



**Contribution à la compréhension de la formation de la porosité dans des revêtements et des particules de verre bioactif élaborés par projection thermique pour des applications biomédicales**

**Contribución a la comprensión de la formación de porosidad en recubrimientos y partículas de vidrios bioactivos elaborados por proyección térmica para aplicaciones biomédicas**

Óscar Iván Rojas Giraldo

Tesis doctoral presentada para optar al título de Doctor en Ingeniería de Materiales

Asesor

Fabio Vargas Galvis, Doctor (PhD) en Ingeniería de Metalúrgica

Asesor

María Esperanza López Gómez, Doctor (PhD) en Ingeniería

Asesor

Hélène Ageorges, Doctor (PhD) en Ingeniería

Universidad de Antioquia

Facultad de Ingeniería

Doctorado en Ingeniería de Materiales

Medellín, Antioquia, Colombia

2022

Cita	Rojas Giraldo [1]
<b>Referencia</b> Estilo IEEE (2020)	[1] O. Rojas Giraldo, “Contribution à la compréhension de la formation de la porosité dans des revêtements et des particules de verre bioactif élaborés par projection thermique pour des applications biomédicales”, Tesis doctoral, Doctorado en Ingeniería de Materiales, Universidad de Antioquia, Medellín, Antioquia, Colombia, 2022.



Doctorado en Ingeniería de Materiales.

Grupo de Investigación Investigaciones Pirometalúrgicas y de Materiales (GIPIMME).

Institut de Recherche sur les Céramiques-IRCER, Limoges, Francia



Centro de Documentación Ingeniería (CENDOI)

**Repositorio Institucional:** <http://bibliotecadigital.udea.edu.co>

Universidad de Antioquia - [www.udea.edu.co](http://www.udea.edu.co)

**Rector:** John Jairo Arboleda Céspedes.

**Decano/Director:** Jesús Francisco Vargas Bonilla.

El contenido de esta obra corresponde al derecho de expresión de los autores y no compromete el pensamiento institucional de la Universidad de Antioquia ni desata su responsabilidad frente a terceros. Los autores asumen la responsabilidad por los derechos de autor y conexos.



## UNIVERSITÉ DE LIMOGES

École doctorale n°609 : Science et Ingénierie des Matériaux, Mécanique, Énergétique–SIMME  
Institut de Recherche sur les Céramiques–IRCER  
Axe 2. Procédés Plasmas et Lasers

## UNIVERSIDAD DE ANTIOQUIA

Facultad de Ingeniería  
Departamento de Materiales  
Grupo de Investigaciones Pirometalúrgicas y de Materiales–GIPIMME

## THÈSE EN COTUTELLE

Présentée et soutenue publiquement par  
**Óscar Iván ROJAS GIRALDO**

Pour obtenir le grade de  
**DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE LIMOGES**  
Matériaux Céramiques et Traitements de Surface

**Contribution à la compréhension de la formation de la porosité  
dans des revêtements et des particules de verre bioactif élaborés  
par projection thermique pour des applications biomédicales**

**Thèse dirigée par : Hélène AGEORGES, Fabio VARGAS et María E. LÓPEZ**

Soutenue le 13 décembre 2021 devant la commission d'examen

### **JURY :**

Président du jury :

**M. Vincent RAT** Directeur de recherche CNRS, Université de Limoges, France

Rapporteurs :

**M. Hassane OUDADESSE** Professeur à l'Université de Rennes 1, France

**Mme Mónica MONSALVE** Maître de conférences HDR à l'Université Nationale de Colombie

**M. Thierry POIRIER** Docteur, Expert en matériaux et procédés, France

Examineurs :

**M. Éric CHAMPION** Professeur à l'Université de Limoges, France

**M. Fabio VARGAS** Professeur à l'Université d'Antioquia, Colombie

**Mme Hélène AGEORGES** Maître de conférences HDR à l'Université de Limoges, France

**Mme María E. LÓPEZ** Professeure à l'Université d'Antioquia, Colombie





## UNIVERSIDAD DE ANTIOQUIA

Facultad de Ingeniería  
Departamento de Materiales  
Grupo de Investigaciones Pirometalúrgicas y de Materiales–GIPIMME

## UNIVERSITÉ DE LIMOGES

École doctorale n°609 : Science et Ingénierie des Matériaux, Mécanique, Énergétique–SIMME  
Institut de Recherche sur les Céramiques–IRCER  
Axe 2. Procédés Plasmas et Lasers

## TESIS EN COTUTELA

Trabajo presentado y defendido públicamente por  
**Óscar Iván ROJAS GIRALDO**

Para obtener el grado de  
**DOCTOR DE LA UNIVERSIDAD DE ANTIOQUIA**  
Ingeniería de Materiales

### **Contribución a la comprensión de la formación de porosidad en recubrimientos y partículas de vidrios bioactivos elaborados por proyección térmica para aplicaciones biomédicas**

**Tesis dirigida por:** Fabio VARGAS, Hélène AGEORGES et María E. LÓPEZ

Sustentada el 13 de diciembre 2021 ante el jurado evaluador

#### **JURADO:**

Presidente del jurado:

**Ph. D. Vincent RAT** Director de investigación CNRS, Universidad de Limoges

Evaluadores:

**Ph. D. Hassane OUDADESSE** Profesor de la Universidad de Rennes 1, Francia

**Ph. D. Mónica MONSALVE** Profesora de la Universidad Nacional de Colombia

**Ph. D. Thierry POIRIER** Experto en materiales y procesos, Francia

Tutores:

**Ph. D. Fabio VARGAS** Profesor de la Universidad de Antioquia, Colombia

**Ph. D. Hélène AGEORGES** Profesora de la Université de Limoges, Francia

**Ph. D. María E. LÓPEZ** Profesora de la Universidad de Antioquia, Colombia

Especialista en biomateriales:

**Ph. D. Éric CHAMPION** Profesor de la Universidad de Limoges, Francia



À ma mère **Dora Elena GIRALDO CHAPARRO** et  
mon frère **Miguel Ángel ROJAS GIRALDO**  
les moteurs de ma vie

À l'amour de ma vie **Lizeth ARBELÁEZ MORALES**



« Si nous voulons un monde de paix et de justice, nous devons  
résolument mettre l'intelligence au service de l'amour »

–**Antoine de Saint-Exupéry**–





# Remerciements

Ces lignes concluent une étape importante et variée en émotions, défis scientifiques/personnels et aventures. Je suis infiniment reconnaissant à la vie et à l'étincelle qui l'a déclenchée, alignant mon destin vers des lieux privilégiés pleins de très belles expériences humaines et de rencontres qui m'ont enrichi en tant que professionnel et surtout en tant que personne. Des échanges qui n'auraient pas été possibles sans le soutien et le travail acharné des équipes de recherche GIPIMME–GIMACYR, Antioquia–Colombie, et du laboratoire IRCER, Limoges–France.

Je remercie Monsieur le président du jury d'avoir accepté de présider le jury de ma thèse de doctorat. J'exprime ma profonde gratitude aux rapporteurs pour avoir accepté d'évaluer mes travaux de thèse de doctorat. Un grand merci également aux examinateurs pour l'intérêt qu'ils ont manifesté à l'égard de ce travail de recherche. Je suis très reconnaissant d'avoir consacré, dans ces conditions particulières, votre temps précieux à la lecture et à l'évaluation des résultats obtenus tout au long de ces années.

Je tiens à remercier particulièrement mes directeurs de thèse de doctorat, les professeurs Hélène Ageorges, M<sup>a</sup> Esperanza López et Fabio Vargas.

Je remercie vivement Hélène Ageorges pour son dévouement infini, sa passion et ses innombrables heures de travail au « hall techno » pour atteindre avec succès nos objectifs. Merci beaucoup pour la grande attention et le temps passé pour me conseiller et corriger mes maladresses tant dans la partie expérimentale que dans celle de la langue française. La confiance en mes qualités et les encouragements que vous avez toujours manifestés m'ont donné des ailes pour croire en moi et améliorer mes compétences professionnelles et personnelles. *“Enseigner, c'est écrire sur le cœur d'un enfant, c'est laisser une marque dans la vie d'une personne”*–**Joel Artigas**–

Je remercie sincèrement María Esperanza López pour son soutien, son accompagnement, sa joie et surtout pour m'avoir donné la confiance et les outils pour réussir chacune de mes idées curieuses. Merci beaucoup pour votre amitié et pour les innombrables rassemblements et aventures que nous avons entrepris et qui ont été précieux pour recharger les batteries dans les moments les plus complexes vécus tout au long de cette thèse. *“I never teach my pupils. I only attempt to provide the conditions in which they can learn”*–**Albert Einstein**–

Je souhaite également remercier chaleureusement Fabio Vargas. Un immense merci de cultiver en moi la rigueur, la persévérance et surtout la passion dans chacun des projets (voir, on peut le dire, aventures) entrepris ensemble depuis 2012, quand je suis tombé amoureux de la recherche à tel point que je voulais vivre pratiquement dans le groupe de recherche GIPIMME et GIMACYR. Merci infiniment pour l'énorme dévouement du lever au coucher du soleil, 7 jours sur 7, ainsi que pour votre patience à m'apprendre, malgré mon esprit un peu têtue de bon poseur de questions, et mes convictions auxquelles je m'accroche. *“A teacher affects eternity; he can never tell where his influence stops”*–**Henry Brooks Adams**–

Je remercie la professeure Sara Robledo et la bactériologiste Victoria Ospina du Programme d'Étude et de Contrôle des Maladies Tropicales–PECET de l'Université d'Antioquia pour leur aimable collaboration dans la réalisation des tests biologiques.



Je remercie également l'ingénieur des matériaux Cristian Álvarez, ainsi que les étudiants du groupe de recherche GIMACYR et génie des matériaux de l'Université d'Antioquia Luisa Fernanda Benítez, Jhaniel Osorio, Carlos Balbín, Katherine Vellilla, Daniela Maya et Alejandro Palacios qui ont collaboré d'une manière ou d'une autre dans la partie expérimentale. Merci à Mathilde Prudent (étudiante de double diplôme Ingénieur et Master à l'ENSIL-ENSCI, Limoges), à Dr Rania Hadj Ali et à Dr Eugeni Cañas avec qui, en plus de partager des rassemblements au laboratoire IRCER, ont été partenaires dans certains des tests effectués tout au long de cette thèse.

J'exprime mes sincères remerciements à mes amis et ingénieurs de matériaux de l'Université d'Antioquia Robin Muñoz et Juan David Holguín pour leurs heures de travail incalculables dans le laboratoire des matériaux céramiques et de projection thermique afin d'obtenir les meilleures conditions dans l'élaboration des particules.

Je m'adresse avec beaucoup de gratitude à tout le personnel du laboratoire IRCER qui m'a formé et/ou accompagné de près ou de loin dans la caractérisation des matériaux de cette thèse. Je remercie tout particulièrement Richard Mayet, Éloïse Hyvernaud, Yann Launay, Julie Cornette et surtout Sandra Blanchet pour leur totale disposition, leur gentillesse, leur bonne humeur et leurs précieux conseils.

Je tiens également à remercier sincèrement les membres du groupe GIPIMME et GIMACYR pour m'avoir ouvert les portes de leur famille pendant toutes ces années. Je remercie particulièrement la professeure et coordinatrice du groupe GIPIMME Claudia Serna et le professeur Ricardo Aristizábal de m'avoir encouragé, conseillé et d'avoir toujours écouté mes questions. Un grand merci à l'ingénieure des matériaux et analyste du laboratoire de microscopie électronique à balayage de l'Université d'Antioquia Dayana Meza pour son amitié et pour être toujours prête à m'aider quand j'en avais le plus besoin. De même, je remercie mon ami doctorant Edwin Cadavid de m'avoir accompagné dans chacune des aventures que j'ai vécues tout au long de ces années.

Je remercie le département administratif de la science, de la technologie et de l'innovation de Colombie-Colciencias (projet 1115745-57862 et bourse 727), le Programme des Bourses d'Excellence « Eiffel », la région Limousin, l'Université de Limoges pour les financements accordés au cours de cette thèse. Les bourses m'ont permis de gravir un nouvel échelon professionnel.

Je suis infiniment reconnaissant à la famille rencontrée en France, loin de ma terre natale. Je remercie tout particulièrement Michel et Michèle Mazet et leurs enfants. Vous êtes de très belles rencontres humaines, merci de m'accueillir chaleureusement et généreusement chez vous, de m'apprenant votre culture française et de me faire vivre de nombreuses aventures... vous avez une place très spéciale dans mon cœur. Un grand merci à Tatiana Tabares, Vanessa Orozco, J. Carlos Pereira, Sébastien Queyroche, Mariana Muñoz, Daniel Villegas, Gloria Blanco, Dayana Suarez, David Chaparro, Dimitri Chimène et tous ceux qui m'ont rendu mon séjour à Limoges très agréable.

Enfin, je tiens à remercier mes amis Sandra Arias, J. David Patiño, Diego Carrillo et ma famille Giraldo et Arbeláez, en particulier ma merveilleuse mère Dora E. Giraldo et mon frère Miguel Á. Rojas, qui malgré la distance ont su me soutenir de bout en bout. Je remercie principalement ma partenaire de vie et d'aventures Lizeth Arbeláez Morales pour son soutien inconditionnel tout au long de ce merveilleux épisode de ma vie.



# Table des matières

Remerciements	III
Table des matières	V
Liste des figures	IX
Liste des tableaux	XV
Acronymes et abréviations	XVII
<b>Introduction Générale</b>	<b>XXI</b>
<b>Chapitre I : Verres bioactifs</b>	<b>3</b>
<b>1.1 Biomatériaux</b>	<b>4</b>
1.1.1 Biomatériaux d'origine naturelle	4
1.1.2 Biomatériaux artificiels	6
<b>1.2 Généralités des verres bioactifs</b>	<b>10</b>
1.2.1 Composition et propriétés physico-chimiques	11
1.2.1.1 Cristallographie des verres silicatés	14
1.2.1.1.1 Cations formateurs de réseau	16
1.2.1.1.2 Cations modificateurs de réseau	17
1.2.1.1.3 Cations intermédiaires	18
1.2.1.2 Propriétés physico-chimiques des verres silicatés	18
1.2.1.2.1 Viscosité des verres silicatés	18
1.2.1.2.2 Stabilité chimique des verres silicatés	20
1.2.2 Propriétés biologiques	21
1.2.3 Propriétés mécaniques	25
1.2.3.1 Module d'élasticité	26
1.2.3.2 Dureté	26
1.2.3.3 Résistance à l'initiation et à la propagation des fissures	26
1.2.4 Méthode d'élaboration des verres bioactifs par fusion	27
<b>1.3 Verres bioactifs développés dans les domaines biomédical et pharmaceutique</b>	<b>28</b>
1.3.1 Verres bioactifs développés	28
1.3.2 Scaffolds de verre bioactif	31
1.3.3 Revêtements en verres bioactifs sur des implants	33
1.3.3.1 Techniques d'élaboration des revêtements en verre bioactif	35
1.3.3.1.1 Émaillage	35
1.3.3.1.2 Pulvérisation par faisceau d'ions	36
1.3.3.1.3 Cataphorèse	36
1.3.3.1.4 Sol-gel	36
1.3.3.1.5 Projection thermique	37
1.3.3.2 Projection plasma à pression atmosphérique	40
1.3.4 Stockage, transport et libération contrôlée des principes actifs	45
1.3.4.1 Contexte de l'élaboration des particules poreuses	47
1.3.4.2 Atomisation par projection thermique à la flamme	49
1.3.4.2.1 Flamme oxyacétylénique	51
1.3.4.2.2 Sphéroidisation des particules	52
1.3.4.3 Formation de gaz dans les magmas volcaniques	53
1.3.4.3.1 Nucléation de la phase vapeur	53
1.3.4.3.2 Croissance des bulles de gaz	54
<b>1.4 Conclusions</b>	<b>55</b>
<b>1.5 Voies de recherche explorées pour augmenter l'usage des verres bioactifs</b>	<b>56</b>
<b>1.6 Références bibliographiques</b>	<b>59</b>



<b>Chapitre II : Méthodes expérimentales</b>	<b>69</b>
<b>2.1 Dispositifs expérimentaux et simulation numérique</b>	<b>70</b>
2.1.1 Projection plasma à pression atmosphérique	70
2.1.1.1 Banc de projection plasma	70
2.1.1.2 Outil de modélisation d'une particule un vol dans un jet de plasma	72
2.1.2 Montage de co-projection plasma de poudres et de suspensions	72
2.1.3 Dispositif expérimental d'atomisation par projection flamme	73
2.1.4 Préparation des poudres par fusion d'oxydes	74
2.1.5 Méthode de fabrication des <i>scaffolds</i> à partir des particules poreuses	76
<b>2.2 Techniques de caractérisation des matériaux</b>	<b>77</b>
2.2.1 Préparation des échantillons pour l'analyse structurale, physico-chimique et mécanique	77
2.2.2 Méthodes et dispositifs d'évaluation des caractéristiques physiques des matériaux	78
2.2.2.1 Fluidité des poudres	78
2.2.2.2 Granulométrie des poudres	79
2.2.2.3 Surface spécifique des particules	79
2.2.2.4 Masse volumique des poudres	80
2.2.2.5 Porosité des particules et des <i>scaffolds</i>	80
2.2.2.6 Caractéristiques structurales et morphologiques des matériaux	80
2.2.2.7 État de surface des substrats et des revêtements	81
2.2.3 Caractérisation des propriétés physico-chimiques des matériaux	82
2.2.3.1 Composition chimique élémentaire des poudres et des revêtements	82
2.2.3.2 Composition chimique des poudres et solutions	82
2.2.3.3 Analyse des liaisons chimiques des matériaux	83
2.2.3.4 Analyse cristallographique des matériaux	83
2.2.4 Moyens de diagnostic des propriétés thermiques des poudres et des propriétés mécaniques des revêtements	85
2.2.4.1 Comportement thermique des poudres préparées	85
2.2.4.2 Microdureté des revêtements	85
2.2.5 Évaluation de la réponse biologique des matériaux	86
2.2.5.1 Test d'immersion dans un fluide physiologique simulé	86
2.2.5.2 Test de libération et d'inhibition bactérienne	87
2.2.5.3 Test de cytotoxicité et d'adhésion cellulaire	88
<b>2.3 Matériaux de départ</b>	<b>89</b>
2.3.1 Poudres de verre bioactif et céramique utilisées	89
2.3.2 Élaboration des suspensions céramiques	89
2.3.3 Substrats utilisés pour la réalisation des revêtements et leur préparation	90
2.3.4 Oxydes utilisés pour la préparation des poudres	91
2.3.5 Principe actif choisi pour fournir l'effet d'inhibition bactérienne aux <i>scaffolds</i>	91
<b>2.4 Conclusions : Méthodes expérimentales</b>	<b>92</b>
<b>2.5 Références bibliographiques</b>	<b>94</b>
<b>Chapitre III : Revêtements par projection plasma à partir de la poudre 45S5 Bioglass®</b>	<b>97</b>
<b>3.1 Introduction aux revêtements en verre bioactif par projection plasma</b>	<b>98</b>
<b>3.2 Matériaux de départ pour l'élaboration de revêtements en verre bioactif</b>	<b>99</b>
3.2.1 Poudre commerciale 45S5 Bioglass®	99
3.2.2 Poudre nanométrique de zircone yttrée	103
<b>3.3 Simulation du traitement thermocinétique d'une particule de bioverre en vol dans un jet de plasma</b>	<b>105</b>
<b>3.4 Revêtements élaborés par projection plasma à partir de la poudre 45S5 Bioglass®</b>	<b>109</b>



3.4.1	Arrangement atomique et liaisons chimiques des revêtements 45B <sub>G</sub>	111
3.4.2	Structure de la surface et de la section transversale des revêtements 45B <sub>G</sub>	115
3.4.3	Effet du jet de plasma sur la structure et la chimie des revêtements 45B <sub>G</sub>	120
<b>3.5</b>	<b>Revêtements en verre bioactif avec un renfort en zircone élaborés par co-projection APS/SPS</b>	<b>125</b>
3.5.1	Cristallographie des revêtements 45B <sub>G</sub> , 45B <sub>G</sub> E <sub>a</sub> et 45B <sub>G</sub> Z <sub>Y</sub>	127
3.5.2	Surface et section transversale des revêtements 45B <sub>G</sub> , 45B <sub>G</sub> E <sub>a</sub> et 45B <sub>G</sub> Z <sub>Y</sub>	128
3.5.3	Microdureté des revêtements 45B <sub>G</sub> et 45B <sub>G</sub> Z <sub>Y</sub>	134
3.5.4	Formation d'une couche apatitique sur les revêtements immergés dans une solution de SBF	135
<b>3.6</b>	<b>Conclusions sur les revêtements en verre bioactif par projection plasma</b>	<b>141</b>
3.6.1	Effet du jet de plasma sur les caractéristiques physico-chimiques des revêtements 45B <sub>G</sub>	141
3.6.2	Revêtements élaborés par co-projection de la poudre 45S5 Bioglass® et d'une suspension de zircone yttrée	142
<b>3.7</b>	<b>Perspectives sur les revêtements en verre bioactif</b>	<b>142</b>
<b>3.8</b>	<b>Références bibliographiques</b>	<b>144</b>
<b>Chapitre IV : Particules poreuses de verre élaborées par atomisation à la flamme oxyacétylénique</b>		<b>149</b>
<b>4.1</b>	<b>Introduction sur les particules poreuses élaborées par projection flamme</b>	<b>150</b>
<b>4.2</b>	<b>Étude de l'atomisation par projection flamme : matériaux de départ et conditions d'atomisation</b>	<b>151</b>
4.2.1	Matériaux de départ élaborés par fusion d'oxydes	151
4.2.1.1	Physico-chimie et cristallographie des poudres préparées	151
4.2.1.2	Comportement thermique des poudres élaborées	155
4.2.2	Poudres atomisées par projection flamme oxyacétylénique	159
4.2.3	Phénomènes intervenant dans la formation de la porosité dans des poudres atomisées	165
<b>4.3</b>	<b>Évolution de la porosité dans des particules de verre atomisées à la flamme oxyacétylénique</b>	<b>169</b>
4.3.1	Physico-chimie, cristallographie et comportement thermique du verre 43S2,5 développé	169
4.3.2	Atomisation des poudres de verre 43S2,5 et 45S5,3 de tailles moyenne et grosse à la flamme oxyacétylénique	173
<b>4.4</b>	<b>Influence d'un agent externe sur la formation de la porosité dans des verres atomisés par projection flamme oxyacétylénique</b>	<b>179</b>
4.4.1	Caractéristiques de l'agent externe et des mélanges des poudres de départ	179
4.4.2	Effet de l'atomisation des mélanges des particules de verre et d'agent externe sur la formation de la porosité	182
4.4.3	Mécanismes de formation de la porosité lors de l'atomisation de mélanges d'un verre avec un agent externe	189
<b>4.5</b>	<b>Conclusions sur les particules poreuses élaborées par atomisation à la flamme oxyacétylénique</b>	<b>192</b>
4.5.1	Effet des matériaux de départ et des conditions d'atomisation dans l'obtention de particules poreuses	193
4.5.2	Effet d'un agent externe sur la formation de particules poreuses de verre par le procédé d'atomisation	194
<b>4.6</b>	<b>Perspectives pour l'obtention de particules poreuses par atomisation par projection flamme</b>	<b>195</b>
<b>4.7</b>	<b>Références bibliographiques</b>	<b>196</b>

<b>Chapitre V : Scaffolds en particules poreuses de verre bioactif infiltrées</b>	<b>201</b>
<b>5.1 Défis des scaffolds en verre bioactif</b>	<b>202</b>
<b>5.2 Particules poreuses de verre bioactif non infiltrées et infiltrées avec un renfort céramique</b>	<b>203</b>
<b>5.3 Scaffolds élaborés à partir des particules poreuses de verre bioactif 51S9</b>	<b>206</b>
<b>5.4 Réponse biologique des scaffolds en particules poreuses de verre 51S9</b>	<b>208</b>
5.4.1 Effet de la libération d'un principe actif dans un scaffold sur l'inhibition bactérienne	209
5.4.1.1 Cinétique de libération du sulfate de gentamicine stocké dans des scaffolds en particules poreuses de 51S9	209
5.4.1.2 Inhibition bactérienne des scaffolds chargés du sulfate de gentamicine	211
5.4.2 Viabilité des ostéoblastes au contact des scaffolds en particules poreuses non infiltrées et infiltrées de YSZ	212
5.4.3 Adhésion d'ostéoblastes au contact des scaffolds en particules poreuses non infiltrées et infiltrées de YSZ	214
5.4.4 Exposition des scaffolds en particules poreuses non infiltrées et infiltrées de YSZ à un fluide SBF	215
<b>5.5 Conclusions sur les scaffolds élaborés avec des particules poreuses de verre 51S9</b>	<b>217</b>
<b>5.6 Perspectives des scaffolds élaborés en particules poreuses de verre bioactif</b>	<b>218</b>
<b>5.7 Références bibliographiques</b>	<b>219</b>
<b>Conclusion Générale</b>	<b>223</b>
<b>Glossaire</b>	<b>227</b>
<b>Productions scientifiques</b>	<b>231</b>
<b>Résumés</b>	<b>233</b>
Résumé en français	233
Résumé en espagnol	234
Résumé en anglais	235



# Liste des figures

## Chapitre I : Verres bioactifs

<b>Figure I–1.</b> Structure hiérarchique d'un tissu osseux.....	5
<b>Figure I–2.</b> Chronologie de la première utilisation ou publication du développement de certains biomatériaux.....	7
<b>Figure I–3.</b> Module de Young ( $E$ ) des biomatériaux par rapport à la résistance à la traction ( $\sigma$ ) ...	8
<b>Figure I–4.</b> Bioactivité de certaines biocéramiques. <b>a)</b> Taux relatif de bioréactivité ; <b>b)</b> Évolution de la formation de la liaison osseuse à l'interface de la biocéramique.....	9
<b>Figure I–5.</b> Évolution de l'enthalpie et du volume en fonction de la température. Température de transition vitreuse* ( $T_v$ ) et de fusion ( $T_f$ ).....	12
<b>Figure I–6.</b> Comportement de la viscosité dynamique des solides cristallins, semi-cristallins et amorphes en fonction de la température .....	13
<b>Figure I–7.</b> Représentation schématique des tétraèdres de silicate et des polyèdres du cation métallique de magnésium (Modificateur de Réseau : MR) dans les unités structurales $Q^n$ . L'espèce $Q^4$ a des lignes courtes esquissées indiquant une extension infinie de la structure .....	14
<b>Figure I–8.</b> Représentation tridimensionnelle du réseau vitreux à base de : <b>a)</b> silicate et <b>b)</b> silicate ayant des cations MR et intermédiaires (réseau vitreux polymérisé en vert).....	16
<b>Figure I–9.</b> Comportement bioactif du système ternaire $SiO_2-CaO-Na_2O$ , en masse, contenant 6% mas. de $P_2O_5$ des verres bioactifs et des vitrocéramiques .....	21
<b>Figure I–10.</b> Conductivité thermique [ $W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$ ] d'un mélange Ar-H <sub>2</sub> à pression atmosphérique en fonction de la température.....	42
<b>Figure I–11.</b> Représentation schématique du procédé de projection plasma à pression atmosphérique (APS) .....	43
<b>Figure I–12.</b> Schéma de la formation du biofilm. <b>1)</b> Adhésion réversible ; <b>2)</b> Adhésion irréversible ; <b>3)</b> Formation de microcolonies ; <b>4)</b> Formation de macrocolonies ; <b>5)</b> Maturation du biofilm et dispersion des bactéries planctoniques*.....	45
<b>Figure I–13.</b> Microsphères poreuses de verre bioactif élaborées par atomisation par projection flamme de méthane-oxygène .....	48
<b>Figure I–14.</b> Particules poreuses élaborées à partir de sous-produits industriels par projection <b>a)</b> plasma et <b>b)</b> flamme de gaz naturel-oxygène .....	49
<b>Figure I–15.</b> Température adiabatique de la flamme à pression atmosphérique en fonction du type de gaz combustible et du rapport volumique combustible/oxygène.....	50
<b>Figure I–16.</b> Vitesse de propagation de la flamme à pression atmosphérique en fonction du type de gaz combustible et du rapport volumique combustible/oxygène.....	50
<b>Figure I–17.</b> Évolution de la température dans une flamme oxyacétylénique.....	51
<b>Figure I–18.</b> Effet de l'écoulement des gaz de combustion sur la sphéroïdisation d'une particule à l'état semi-plastique, semi-fondu ou fondu.....	53
<b>Figure I–19.</b> Voies de recherche pour augmenter l'utilisation des verres bioactifs en améliorant les propriétés mécaniques des revêtements et en utilisant une nouvelle méthode pour élaborer des particules poreuses .....	57

## Chapitre II : Méthodes Expérimentales

<b>Figure II–1.</b> Banc de projection plasma à pression atmosphérique. <b>a)</b> Vue de l'ensemble ; <b>b)</b> La cathode et l'anode ; <b>c)</b> Vue frontale de la torche .....	71
<b>Figure II–2.</b> Montage de co-projection APS/SPS. <b>a)</b> Vue d'ensemble ; <b>b)</b> Vue frontale de la torche et des injecteurs de suspension et de poudre ; <b>c)</b> Injecteur de suspension.....	73



<b>Figure II–3.</b> Dispositif d’atomisation par projection flamme oxyacétylénique. <b>a)</b> Vue d’ensemble ; <b>b)</b> Vue du pistolet et de la flamme ; <b>c)</b> Buses du pistolet flamme .....	74
<b>Figure II–4.</b> Protocole de préparation des poudres.....	75
<b>Figure II–5.</b> Presse uniaxiale hydraulique et matrice d’élaboration des <i>scaffolds</i> .....	76
<b>Figure II–6.</b> Illustration des étapes effectuées pour mesurer la porosité globulaire à l’aide du logiciel Image J. Étape de réglage de : <b>a)</b> la luminosité et le contraste ; <b>b)</b> le seuillage noir/blanc ; <b>c)</b> la circularité des pores et la surface du revêtement. <b>d)</b> Mesure du taux de porosité globulaire..	81
<b>Figure II–7.</b> Bactéries du staphylocoque doré .....	87
<b>Figure II–8.</b> Ostéoblastes Saos–2 (ATCC® HTB–85™).....	88
<b>Figure II–9.</b> Protocole de préparation de la suspension de YSZ.....	90
<b>Figure II–10.</b> La poudre du sulfate de gentamicine. <b>a)</b> Morphologie ; <b>b)</b> Composition élémentaire par EDS ; <b>c)</b> Structure chimique .....	92

### Chapitre III : Revêtements par projection plasma à partir de la poudre 45S5 Bioglass®

<b>Figure III–1.</b> Structure typique d’un revêtement à base de verre bioactif élaborés par APS .....	98
<b>Figure III–2.</b> Micrographies MEB et analyse EDS de la poudre 45S5 Bioglass® de Schott. <b>a)</b> Morphologie ; <b>b)</b> Illustration de la mesure de la taille et de la circularité des particules par le logiciel Image J ; <b>c)</b> Composition chimique élémentaire .....	99
<b>Figure III–3.</b> Distribution granulométrique de la poudre 45S5 Bioglass® de Schott : <b>a)</b> en volume (vol.) et <b>b)</b> en nombre (N).....	100
<b>Figure III–4.</b> Diffractogramme de la poudre 45S5 Bioglass® de Schott .....	101
<b>Figure III–5.</b> Diagramme infrarouge de la poudre 45S5 Bioglass® de Schott .....	101
<b>Figure III–6.</b> Micrographie MEB de la poudre de zircone yttrée de US Research Nanomaterials.....	103
<b>Figure III–7.</b> Diffractogramme DRX de la poudre de zircone yttrée de US Res. Nanom. ....	104
<b>Figure III–8.</b> Simulation d’une particule de bioverre dans la condition plasma <b>SBG 1–2.</b> <b>a)</b> Évolution de son état de fusion et de sa trajectoire ; <b>b)</b> Température et pourcentage volumique de fusion.....	107
<b>Figure III–9.</b> Simulation d’une particule de bioverre dans la condition plasma <b>SBG 8–11.</b> <b>a)</b> Évolution de son état de fusion et de sa trajectoire ; <b>b)</b> Température et pourcentage volumique de fusion.....	108
<b>Figure III–10.</b> Diffractogrammes de la poudre 45S5 Bioglass® et des revêtements 45B <sub>G</sub> élaborés selon les conditions de projection plasma BG 4, BG 5, BG 9 et BG 10, sans ou avec un faible refroidissement des échantillons en cours de projection.....	112
<b>Figure III–11.</b> Diffractogrammes des revêtements 45B <sub>G</sub> élaborés selon les conditions de projection plasma BG 1, BG 2, BG 3, BG 6, BG 7, BG 8, BG 11 et BG 12, avec un refroidissement des échantillons en cours de projection.....	112
<b>Figure III–12.</b> Spectres IRTF de la poudre 45S5 Bioglass® et des poudres obtenues à partir des revêtements 45B <sub>G</sub> élaborés selon les conditions plasma BG 1, BG 2, BG 5, BG 8, BG 9 et BG 11 .....	114
<b>Figure III–13.</b> Surface typique des revêtements élaborés par projection plasma à partir de la poudre commerciale 45S5 Bioglass® .....	116
<b>Figure III–14.</b> Cartographie typique, réalisée par EDS, des éléments de la surface des revêtements 45B <sub>G</sub> élaborés par projection plasma (condition plasma BG 10).....	116
<b>Figure III–15.</b> Sections transversales des revêtements 45B <sub>G</sub> réalisés par APS sur des substrats d’acier 304L selon différentes conditions de projection plasma. <b>a)</b> BG 1 ; <b>b)</b> BG 2 ; <b>c)</b> BG 3 ; <b>d)</b> BG 4 ; <b>e)</b> BG 5 ; <b>f)</b> BG 6 ; <b>g)</b> BG 7 ; <b>h)</b> BG 8 ; <b>i)</b> BG 9 ; <b>j)</b> BG 10 ; <b>k)</b> BG 11 ; <b>l)</b> BG 12 .....	117
<b>Figure III–16.</b> Porosité globulaire dans la section transversale des revêtements 45B <sub>G</sub>	





élaborés par projection plasma APS en fonction de la distance de projection, de l'enthalpie massique du jet de plasma et du refroidissement des échantillons.....	119
<b>Figure III–17.</b> Évolution du taux de fuite des espèces volatilisées dans les particules de 45S5 Bioglass® en vol dans le jet de plasma pendant l'élaboration du revêtement sans refroidissement.....	121
<b>Figure III–18.</b> Étapes de formation du revêtement. Particules de 45S5 Bioglass® : <b>a)</b> en vol ; <b>b)</b> lors de l'impact sur le substrat ; et <b>c)</b> après étalement sous forme de lamelles.....	122
<b>Figure III–19.</b> Évolution du taux de fuite des espèces volatilisées des particules de 45S5 Bioglass® en vol pendant l'élaboration du revêtement <b>avec</b> un refroidissement gainant le jet de plasma .....	123
<b>Figure III–20.</b> Composition chimique élémentaire hétérogène des lamelles composant les revêtements 45B <sub>G</sub> élaborés avec la condition de projection plasma BG 11 .....	123
<b>Figure III–21.</b> Composition chimique élémentaire globale des revêtements 45B <sub>G</sub> élaborés avec la condition enthalpique la plus élevée du jet de plasma (condition plasma BG 12) .....	124
<b>Figure III–22.</b> Diffractogrammes des revêtements : <b>a)</b> 45B <sub>G</sub> et 45B <sub>G</sub> E <sub>a</sub> ; et <b>b)</b> 45B <sub>G</sub> Z <sub>Y</sub> élaborés par projection APS et APS/SPS. $\alpha$ -Ca <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> ( $\nabla$ ; $\nabla$ ) ; SiP <sub>2</sub> ( $\blacksquare$ ) ; T-Zr <sub>0,83</sub> Y <sub>0,16</sub> O <sub>1,91</sub> ( <b>T</b> ) .....	127
<b>Figure III–23.</b> Surface des revêtements élaborés selon les conditions plasma : <b>a)</b> BG 13 ; <b>b)</b> BG 14 ; <b>c)</b> BG 15 ; <b>d)</b> BG 16 ; <b>e)</b> BG 17 ; <b>f)</b> BG 18 ; <b>g)</b> BG 19 ; <b>h)</b> BG 20 ; et <b>i)</b> BG 21 .....	129
<b>Figure III–24.</b> Rugosité (Ra) de surface des revêtements élaborés avec les conditions de projection plasma BG 13 à BG 21.....	130
<b>Figure III–25.</b> Section transversale des revêtements élaborés selon les conditions plasma : <b>a)</b> BG 13 ; <b>b)</b> BG 14 ; <b>c)</b> BG 15 ; <b>d)</b> BG 16 ; <b>e)</b> BG 17 ; <b>f)</b> BG 18 ; <b>g)</b> BG 19 ; <b>h)</b> BG 20 ; et <b>i)</b> BG 21.....	132
<b>Figure III–26.</b> Épaisseur normalisée (N <sup>t</sup> ) à 1 minute, porosité globulaire et défauts des revêtements élaborés selon les conditions de projection plasma BG 13, BG 14, BG 17 et BG 18 ....	134
<b>Figure III–27.</b> Microdureté Vickers et taux de porosité totale des revêtements élaborés selon les conditions de projection plasma BG 13, BG 14, BG 17 et BG 18 .....	134
<b>Figure III–28.</b> Évolution de la surface des revêtements BG 13, BG 14, BG 17 et BG 18 immergés dans une solution SBF en fonction du temps .....	136
<b>Figure III–29.</b> Diffractogrammes des revêtements immergés dans une solution SBF (pendant 0, 1, 3, 7, 14 et 21 jours). <b>a)</b> BG 13 ; <b>b)</b> BG 14 ; <b>c)</b> BG 17 ; <b>d)</b> BG 18. Apatite (( $\clubsuit$ , $\clubsuit$ , $\clubsuit$ , $\clubsuit$ ) ; $\alpha$ -Ca <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> ( $\nabla$ ) ; T-Zr <sub>0,83</sub> Y <sub>0,16</sub> O <sub>1,91</sub> ( <b>T</b> ) .....	138
<b>Figure III–30.</b> Diagramme IRTF de la poudre 45S5 Bioglass® et des revêtements immergés dans une solution SBF (pendant 0, 1, 3, 7, 14 et 21 jours). <b>a)</b> BG 13 ; <b>b)</b> BG 14 ; <b>c)</b> BG 17 ; <b>d)</b> BG 18 .....	139

## Chapitre IV : Particules poreuses de verre élaborées par atomisation à la flamme

<b>Figure IV–1.</b> Poudre 18S1,3 de taille fine. <b>a)</b> Surface ; <b>b)</b> Section transversale .....	152
<b>Figure IV–2.</b> Diffractogrammes DRX des poudres des quatre systèmes obtenus par fusion d'oxydes.....	154
<b>Figure IV–3.</b> Comportement thermique des poudres préparées. Analyse : <b>a)</b> DSC et <b>b)</b> ATG... 156	156
<b>Figure IV–4.</b> Surface et section transversale des particules de taille fine atomisées avec un rapport volumique C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> /O <sub>2</sub> de 1/1,7 et collectées à 23 cm. Poudre : <b>a)</b> et <b>a')</b> 23S1,4 ; <b>b)</b> et <b>b')</b> 18S1,3 ; <b>c)</b> et <b>c')</b> 45S5,3 ; et <b>d)</b> et <b>d')</b> 56S0,5.....	160
<b>Figure IV–5.</b> Poudres 56S0,5 fine et moyenne atomisées avec un rapport volumique C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> /O <sub>2</sub> de 1/1,7 et collectées à 23 cm. <b>a)</b> et <b>b)</b> Surface et <b>a')</b> et <b>b')</b> section transversale des particules .....	163
<b>Figure IV–6.</b> Poudres 56S0,5 fine et moyenne atomisées avec un rapport volumique C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> /O <sub>2</sub> de 1/2,5 et collectées à 23 cm. <b>a)</b> et <b>b)</b> Surface et <b>a')</b> et <b>b')</b> section transversale des particules .....	163

<b>Figure IV–7.</b> Poudre 56S0,5 de taille <b>moyenne</b> atomisée avec un rapport volumique $C_2H_2/O_2$ de <b>1/3,2</b> et collectée à <b>23 cm</b> . <b>a)</b> Surface et <b>a')</b> section transversale des particules .....	<b>164</b>
<b>Figure IV–8.</b> Poudres 56S0,5 de tailles fine et moyenne atomisées avec une flamme oxyacétylénique neutre ( <b>a)</b> et <b>a')</b> ) et super-oxydante ( <b>b)</b> et <b>b')</b> ) collectées à <b>28 cm</b> . <b>a)</b> et <b>b)</b> Surface et <b>a')</b> et <b>b')</b> section transversale des particules .....	<b>165</b>
<b>Figure IV–9.</b> Évolution d'une particule atomisée dans une flamme oxyacétylénique .....	<b>166</b>
<b>Figure IV–10.</b> Phénomènes proposés intervenant dans la formation, la croissance et la migration de bulles de gaz dans des particules atomisées par projection flamme oxyacétylénique.....	<b>167</b>
<b>Figure IV–11.</b> Comportement bioactif selon la composition chimique en masse du verre pour le système ternaire $SiO_2-CaO-Na_2O$ avec 6% mas. de $P_2O_5$ . * représente la composition chimique massique du verre 43S2,5 recalculé pour les oxydes $SiO_2$ , $CaO$ et $Na_2O$ .....	<b>170</b>
<b>Figure IV–12.</b> Diffractogramme du verre 43S2,5 obtenu par fusion d'oxydes suivie d'une trempe .....	<b>171</b>
<b>Figure IV–13.</b> Poudres de verre 43S2,5 de granulométrie : <b>a)</b> et <b>a')</b> 106–75 $\mu m$ ( <b>M</b> ) et <b>b)</b> et <b>b')</b> 125–106 $\mu m$ ( <b>G</b> ) .....	<b>171</b>
<b>Figure IV–14.</b> Comportement thermique de la poudre de verre 43S2,5 analysée par DSC et ATG.....	<b>172</b>
<b>Figure IV–15.</b> Poudre de verre <b>43S2,5</b> de taille 106–75 $\mu m$ ( <b>M</b> ) atomisée avec un rapport volumique $C_2H_2/O_2$ de <b>1/1,7</b> à une distance d'atomisation de : <b>a)</b> et <b>a')</b> 30 cm ; <b>b)</b> et <b>b')</b> 50 cm ; et <b>c)</b> et <b>c')</b> 70 cm. <b>a), b)</b> et <b>c)</b> Surface et <b>a'), b')</b> et <b>c')</b> section transversale des particules.....	<b>174</b>
<b>Figure IV–16.</b> Poudre de verre <b>43S2,5</b> de taille 125–106 $\mu m$ ( <b>G</b> ) atomisée avec un rapport volumique $C_2H_2/O_2$ de <b>1/1,7</b> à une distance d'atomisation de : <b>a)</b> et <b>a')</b> 30 cm ; <b>b)</b> et <b>b')</b> 50 cm ; et <b>c)</b> et <b>c')</b> 70 cm. <b>a), b)</b> et <b>c)</b> Surface et <b>a'), b')</b> et <b>c')</b> section transversale des particules.....	<b>175</b>
<b>Figure IV–17.</b> Poudre de verre <b>43S2,5</b> de taille 125–106 $\mu m$ ( <b>G</b> ) atomisée avec un rapport volumique $C_2H_2/O_2$ de <b>1/3,2</b> à une distance d'atomisation de : <b>a)</b> et <b>a')</b> 50 cm ; <b>b)</b> et <b>b')</b> 70 cm ; et <b>c)</b> et <b>c')</b> 104 cm. <b>a), b)</b> et <b>c)</b> Surface et <b>a'), b')</b> et <b>c')</b> section transversale des particules.....	<b>176</b>
<b>Figure IV–18.</b> Poudre de verre <b>45S5,3</b> de taille 150–75 $\mu m$ ( <b>M<math>\hat{G}</math></b> ) atomisée avec un rapport volumique $C_2H_2/O_2$ de <b>1/1,7</b> à une distance d'atomisation de : <b>a)</b> et <b>a')</b> 30 cm ; <b>b)</b> et <b>b')</b> 50 cm ; et <b>c)</b> et <b>c')</b> 70 cm. <b>a), b)</b> et <b>c)</b> surface et <b>a'), b')</b> et <b>c')</b> section transversale des particules.....	<b>176</b>
<b>Figure IV–19.</b> Schéma de flux de chaleur dans la coupe de particules Fines ( <b>F</b> ), Moyennes ( <b>M</b> ) et Grosses ( <b>G</b> ) de morphologie <b>sphérique</b> et <b>irrégulière</b> . Vues des plans Frontal ( <b>Fr</b> ), Transversal ( <b>Tr</b> ) et Sagittal ( <b>Sa</b> ) .....	<b>178</b>
<b>Figure IV–20.</b> Schématisation de l'évolution de la morphologie des particules en vol lors de leur atomisation dans la flamme oxyacétylénique .....	<b>178</b>
<b>Figure IV–21.</b> Poudre de carbonate de calcium. <b>a)</b> Morphologie, <b>b)</b> Distribution granulométrique ; <b>c)</b> Diffractogramme DRX.....	<b>180</b>
<b>Figure IV–22.</b> Mélanges des poudres <b>43S2,5</b> / $CaCO_3$ de rapport massique : <b>a)</b> 1/1 ; <b>b)</b> 1/2 ; et <b>c)</b> 1/3.....	<b>181</b>
<b>Figure IV–23.</b> Mélange des poudres 43S2,5/ $NaCl$ de rapport massique 1/2 .....	<b>181</b>
<b>Figure IV–24.</b> Poudres des mélanges massiques 1/1 et 1/2 en 43S2,5 <b>M</b> / $CaCO_3$ atomisées en utilisant une flamme de rapport volumique $C_2H_2/O_2$ de 1/1,7 et de 1/3,2 .....	<b>183</b>
<b>Figure IV–25.</b> Particule 43S2,5 <b>M</b> / $CaCO_3$ (rapport massique 1/1) atomisée dans une flamme super-oxydante 1/3,2 de $C_2H_2/O_2$ et nettoyée à l'acide acétique.....	<b>183</b>
<b>Figure IV–26.</b> Particules 43S2,5 <b>M</b> / $CaCO_3$ atomisées dans une flamme super-oxydante 1/3,2 de $C_2H_2/O_2$ et nettoyées dans une solution d'acide acétique, rapport massique : <b>a)</b> 1/1 ; <b>b)</b> 1/2 ; et <b>c)</b> 1/3.....	<b>184</b>



<b>Figure IV–27.</b> Particules 43S2,5M et G atomisées de rapport massique 1/1 et 1/2 en 43S2,5/CaCO <sub>3</sub> et un rapport volumique C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> /O <sub>2</sub> de 1/1,7 et de 1/3,2. Micrographies de la surface et de la section transversale (ST) des particules avant et après de nettoyage à l'acide acétique.....	185
<b>Figure IV–28.</b> Poudre de rapport massique 1/2 en 43S2,5M/NaCl atomisée avec un rapport volumique C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> /O <sub>2</sub> de 1/3,2. Micrographie d'une particule sans nettoyer le NaCl à sa surface....	187
<b>Figure IV–29.</b> Poudre de rapport massique 1/2 en 43S2,5M/NaCl atomisée avec un rapport volumique C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> /O <sub>2</sub> de 1/3,2. Micrographies des particules de verre nettoyées à l'eau. <b>a)</b> et <b>b)</b> surface ; <b>a')</b> et <b>b')</b> section transversale. ....	188
<b>Figure IV–30.</b> Poudre du rapport de mélange 1 / 2 en 45S5,3 M/CaCO <sub>3</sub> atomisée en utilisant une flamme 1/3,2 de C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> /O <sub>2</sub> . <b>a)</b> surface et <b>b)</b> section transversale des particules .....	188
<b>Figure IV–31.</b> Schéma de la pénétration (⇒) et de la diminution de la taille des particules de carbonate de calcium, par décomposition (CaCO <sub>3</sub> →CaO+CO <sub>2</sub> ↑), fixées sur la surface d'une particule de verre en vol au cours du procédé d'atomisation .....	190
<b>Figure IV–32.</b> Représentation de l'évolution du flux de chaleur et de la formation de la porosité dans des particules irrégulières de verre sans et avec un agent externe.....	191

## Chapitre V : Scaffolds en particules poreuses de verre bioactif infiltrées

<b>Figure V–1.</b> Diffractogrammes des microparticules de verre 51S9 non infiltrées (51S9) et infiltrées avec des nanoparticules de YSZ (51S9–10 Z <sub>Y</sub> et 51S9–20 Z <sub>Y</sub> ). T : phase cristalline T–Zr <sub>0,83</sub> Y <sub>0,16</sub> O <sub>1,91</sub> .....	204
<b>Figure V–2.</b> Microparticules poreuses du verre 51S9 après atomisation par flamme oxyacétylénique. <b>a)</b> surface ; <b>b)</b> section transversale .....	205
<b>Figure V–3.</b> Particules poreuses de verre 51S9 infiltrées avec des nanoparticules de YSZ.....	205
<b>Figure V–4.</b> Scaffold formé à partir des particules poreuses de verre 51S9 non infiltrées après solubilisation des microparticules de NaCl et grandissement de la surface .....	206
<b>Figure V–5.</b> Surface de fracture d'un scaffold en particules de verre 51S9 non infiltrées après la solubilisation des particules de l'agent porogène NaCl .....	206
<b>Figure V–6.</b> Surface de fracture typique d'un scaffold en particules poreuses de verre 51S9 infiltrées avec des nanoparticules de YSZ .....	207
<b>Figure V–7.</b> Diffractogrammes des scaffolds en particules de verre 51S9 non infiltrées et infiltrées avec 10 et 20% mas. en nanoparticules de YSZ (51S9–10Z <sub>Y</sub> et 51S9–20 Z <sub>Y</sub> , respectivement). Phases cristallines de T–Zr <sub>0,83</sub> Y <sub>0,16</sub> O <sub>1,91</sub> (T) et de la combéite (Na <sub>2,2</sub> Ca <sub>1,9</sub> Si <sub>3</sub> O <sub>9</sub> ) ..	208
<b>Figure V–8.</b> Évolution de la libération du Sulfate de Gentamicine (SG) dans les scaffolds infiltrés avec une teneur de 5 et 10 mg en SG par gramme de particules poreuses de verre 51S9..	209
<b>Figure V–9.</b> Réponse inhibitrice des disques de sensibilité bactérienne au contact avec une culture de la souche du staphylocoque doré. <b>a)</b> disque sans antibiotique (Sensi–Disc™ sAB) ; <b>b)</b> disque avec l'antibiotique ciprofloxacine (Sensi–Disc™ Cipro).....	211
<b>Figure V–10.</b> Réponse inhibitrice des scaffolds en verre 51S9 <b>a)</b> non infiltré (Scaffold 51S9), <b>b)</b> infiltré à 5 mg·g <sup>-1</sup> (Scaffold 5SG) et <b>c)</b> infiltré à 10 mg·g <sup>-1</sup> (Scaffold 10SG) en SG/verre lors du contact avec une culture de la souche bactérienne du staphylocoque doré.....	212
<b>Figure V–11.</b> Viabilité cellulaire des ostéoblastes Saos–2 au contact de scaffolds en particules de verre 51S9 non infiltrées et infiltrées avec des nanoparticules de YSZ.....	213
<b>Figure V–12.</b> Adhésion des ostéoblastes ensemencés dans des scaffolds constitués des particules poreuses de verre 51S9 <b>a)</b> non infiltrées et <b>b)</b> infiltrées de nanoparticules de YSZ (51S9–10 Z <sub>Y</sub> ) .	214
<b>Figure V–13.</b> Évolution de la formation d'une couche d'apatite sur des scaffolds en particules poreuses de verre 51S9 : <b>a)</b> , <b>b)</b> , <b>c)</b> non infiltrées et <b>d)</b> , <b>e)</b> , <b>f)</b> infiltrées avec des nanoparticules de YSZ. Évaluation à : <b>a)</b> , <b>d)</b> 1 jour, <b>b)</b> , <b>e)</b> 3 jours et <b>c)</b> , <b>f)</b> 7 jours d'immersion dans un SBF.....	216



# Liste des tableaux

## Chapitre I : Verres bioactifs

<b>Tableau I-1.</b> Propriétés des tissus squelettiques humains .....	7
<b>Tableau I-2.</b> Réactions chimiques initiales à la surface du verre bioactif .....	23
<b>Tableau I-3.</b> Mécanismes des liaisons des verres bioactifs avec les tissus osseux en fonction du temps d'implantation .....	24
<b>Tableau I-4.</b> Propriétés des biocéramiques les plus connues .....	29
<b>Tableau I-5.</b> Énergie d'ionisation et de dissociation des principaux gaz plasmagènes utilisés dans le procédé APS et de l'atmosphère environnante du jet de plasma .....	41

## Chapitre II : Méthodes Expérimentales

<b>Tableau II-1.</b> Fluidité d'une poudre selon l'indice de Hausner et l'indice de compressibilité de Carr .....	79
<b>Tableau II-2.</b> Phases cristallines identifiées à partir des diffractogrammes des rayons X .....	84
<b>Tableau II-3.</b> Concentration ionique [mM] de la solution SBF et du plasma sanguin humain....	86
<b>Tableau II-4.</b> Concentration Minimale Inhibitrice des principes actifs.....	92

## Chapitre III : Revêtements par projection plasma à partir de la poudre 45S5 Bioglass®

<b>Tableau III-1.</b> Composition chimique de la poudre commerciale 45S5 Bioglass® de Schott obtenue à partir de l'analyse élémentaire par EDS .....	101
<b>Tableau III-2.</b> Bandes IR de la poudre 45S5 Bioglass® de Schott .....	102
<b>Tableau III-3.</b> Caractéristiques physiques de la poudre YSZ de US Research Nanomaterials...	104
<b>Tableau III-4.</b> Conditions des jets de plasma simulés par Jets&Poudres.....	105
<b>Tableau III-5.</b> Caractéristiques de la particule de bioverre simulée par le logiciel Jets&Poudres .....	105
<b>Tableau III-6.</b> Traitement thermocinétique subi par une particule de bioverre 45S5 en vol dans des jets de plasma simulés par le logiciel Jets&Poudres, conditions du Tableau III-4 .....	106
<b>Tableau III-7.</b> Nombre de Sommerfeld d'une particule de bioverre 45S5 simulée dans des jets de plasma, à partir des conditions du Tableau III-4.....	109
<b>Tableau III-8.</b> Conditions expérimentales de projection plasma pour l'élaboration de revêtements à partir de la poudre 45S5 Bioglass® .....	110
<b>Tableau III-9.</b> Épaisseur, rendement micrométrique et taux de porosité globulaire des revêtements 45B <sub>G</sub> mesurés par analyse d'image .....	119
<b>Tableau III-10.</b> Compositions chimiques locale et globale des lamelles des revêtements élaborés avec les conditions plasma BG 11 et BG 12 .....	125
<b>Tableau III-11.</b> Conditions expérimentales de co-projection APS/SPS pour l'élaboration de revêtements 45B <sub>G</sub> , 45B <sub>G</sub> E <sub>a</sub> et 45B <sub>G</sub> Z <sub>Y</sub> .....	126
<b>Tableau III-12.</b> Épaisseur, rendement micrométrique et taux de porosité totale des revêtements 45B <sub>G</sub> et 45B <sub>G</sub> Z <sub>Y</sub> mesurés à l'aide du logiciel d'Image J .....	133
<b>Tableau III-13.</b> Composition chimique de la poudre commerciale 45S5 Bioglass® et des revêtements 45B <sub>G</sub> et 45B <sub>G</sub> Z <sub>Y</sub> , estimées à partir de l'analyse EDS.....	141

## Chapitre IV : Particules poreuses de verre élaborées par atomisation à la flamme

<b>Tableau IV–1.</b> Pourcentages des oxydes utilisés dans les mélanges pour l'élaboration des quatre systèmes chimiques étudiés.....	<b>152</b>
<b>Tableau IV–2.</b> Composition chimique des poudres des quatre systèmes élaborés par fusion ....	<b>153</b>
<b>Tableau IV–3.</b> Pourcentage massique des phases et de la composition chimique estimée de la phase vitreuse des poudres des quatre systèmes obtenus par fusion d'oxydes.....	<b>154</b>
<b>Tableau IV–4.</b> Propriétés thermiques des poudres des quatre systèmes obtenus par fusion d'oxydes .....	<b>156</b>
<b>Tableau IV–5.</b> Caractéristiques des poudres initiales et conditions d'atomisation .....	<b>159</b>
<b>Tableau IV–6.</b> Composition chimique des poudres préparées, non atomisés et atomisés, analysées par spectrométrie ICP .....	<b>162</b>
<b>Tableau IV–7.</b> Pourcentages massique et molaire des oxydes utilisés dans la préparation du verre 43S2,5 par la méthode de fusion d'oxydes.....	<b>169</b>
<b>Tableau IV–8.</b> Composition chimique du verre 43S2,5 déterminée par spectrométrie ICP .....	<b>170</b>
<b>Tableau IV–9.</b> Conditions d'atomisation des poudres de verre 43S2,5 et 45S5,3 par flamme oxyacétylénique.....	<b>173</b>
<b>Tableau IV–10.</b> Conditions d'atomisation des mélanges massiques des poudres de verre et d'agent externe (AE) par projection flamme oxyacétylénique .....	<b>182</b>

## Chapitre V : *Scaffolds* en particules poreuses de verre bioactif infiltrées

<b>Tableau V–1.</b> Composition chimique, analysée par ICP, des microparticules poreuses du verre 43S2,5 après atomisation par projection flamme oxyacétylénique.....	<b>204</b>
---	------------



# Acronymes et abréviations

## Symboles de l'alphabet latin

<b>a</b>	Angle
<b>b</b>	Bulles
<b>c</b>	Cristal (ou cristaux)
<b>Cr</b>	Indice de compressibilité de Carr
<b>d</b>	Diamètre [m]
<b>E</b>	Module d'élasticité ou de Young [Pa]
<b>f</b>	Fluide
<b>F</b>	Fine
<b>F</b>	Énergie libre de Helmholtz [J]
<b>g</b>	Gaz
<b>G</b>	Grosse
<b><math>h_{ct}</math></b>	Épaisseur critique de rupture du film fondu
<b>H</b>	Enthalpie
<b>Ha</b>	Indice de Hausner
<b><math>H_i</math></b>	Constante de Henry
<b><math>H_v</math></b>	Dureté Vickers [Pa]
<b><math>i, j</math></b>	Gaz $i$ ou $j$
<b><math>I_B</math></b>	Indice de bioactivité
<b><math>I_Q</math></b>	Indice de qualité
<b>K</b>	Constante d'équilibre de volatilité du gaz
<b>l</b>	Liquide
<b>L</b>	Longueur moyenne [m]
<b><math>m_p</math></b>	Masse d'une particule [g]
<b>M</b>	Moyenne
<b>n</b>	Atomes dissociés par molécule de gaz dans le matériau fondu
<b>N</b>	Nombre
<b>p</b>	Particule
<b>P</b>	Pression [Pa]
<b><math>P_v</math></b>	Charge appliquée [N]
<b><math>P_g</math></b>	Pression totale du gaz [Pa]
<b><math>P_l</math></b>	Pression hydrostatique dans le liquide [Pa]
<b><math>P_{ouv}</math></b>	Porosité ouverte
<b>P</b>	Périmètre [m]
<b>r</b>	Rayon [m]
<b><math>r_c</math></b>	Rayon critique de nucléation [m]
<b>Re</b>	Nombre de Reynolds
<b>S</b>	<i>Section transversale</i> [m <sup>2</sup> ]
<b>S</b>	Surface de l'échantillon [mm <sup>2</sup> ]
<b>T</b>	Température [°C ou K]
<b><math>T_c</math></b>	Température de cristallisation [°C ou K]
<b><math>T_f</math></b>	Température de fusion [°C ou K]
<b><math>T'_f</math></b>	Température de fusion partielle [°C ou K]
<b><math>T_p</math></b>	Température de la particule [°C ou K]
<b><math>T_r</math></b>	Température de ramollissement [°C ou K]
<b><math>T_v</math></b>	Température de transition vitreuse [°C ou K]
<b><math>v_p</math></b>	Vitesse de la particule [m·s <sup>-1</sup> ]
<b><math>v_r</math></b>	Vitesse relative [m·s <sup>-1</sup> ]
<b><math>v_f</math></b>	Vitesse du fluide [m·s <sup>-1</sup> ]
<b><math>\tilde{v}</math></b>	Fluctuation de la vitesse du fluide [m·s <sup>-1</sup> ]
<b><math>V_{app}</math></b>	Volume apparent de la poudre [cm <sup>3</sup> ]
<b><math>V_c</math></b>	Volume du noyau critique [cm <sup>3</sup> ]
<b><math>V_{SBF}</math></b>	Volume de solution SBF [mL]
<b><math>V_{tas}</math></b>	Volume de la poudre tassée [cm <sup>3</sup> ]
<b>We</b>	Nombre de Weber
<b>x</b>	Fraction molaire gazeuse



## Symboles grecs et géométriques

$\Delta$	Variation
$\epsilon$	Déformation élastique
$\epsilon$	Émissivité
$\theta$	Angle de mouillabilité
$\kappa$	Nombre de Sommerfeld
$\lambda$	Conductivité thermique [ $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ]
$\lambda_p$	Conductivité thermique des particules [ $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ]
$\mu$	Viscosité dynamique du matériau [ $\text{Pa}\cdot\text{s}$ ]
$\mu_f$	Viscosité dynamique du fluide [ $\text{Pa}\cdot\text{s}^{-1}$ ]
$\rho$	Masse volumique [ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ]
$\rho_{\text{app}}$	Masse volumique apparente de la poudre [ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ]
$\rho_f$	Masse volumique du fluide [ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ]
$\rho_{\text{tas}}$	Masse volumique de la poudre tassée [ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ]
$\sigma$	Contrainte [Pa] ou tension superficielle [ $\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$ ]
$\tau_{0,5\text{lo}}$	Temps requis pour la liaison de plus de la moitié (> 50% surf.) de l'interface du matériau au tissu osseux [jour]
$\tau_f$	Temps de fermeture des pores [ $\mu\text{s}$ ]
$\tau_m$	Temps de migration de l'espèce volatilisée ou des bulles de gaz [ $\mu\text{s}$ ]
$\tau_{\text{ncm}}$	Temps total des phénomènes de nucléation de la phase vapeur, de la croissance et de la migration des bulles de gaz [ $\mu\text{s}$ ]
$\tau_{df}$	Temps de rupture du film du matériau fondu entre les bulles de gaz [ $\mu\text{s}$ ]
$\tau_s$	Temps de récupération de la sphéricité [ $\mu\text{s}$ ]
$\phi$	Facteur de correction
$\zeta$	Circularité
$\Delta$	Coordination tétraédrique

## Abréviations

<b>ar</b>	Arrière
<b>av</b>	Avant
<b>ACP</b>	Phosphate de calcium amorphe ( <i>Amorphous Calcium Phosphate</i> )
<b>AE</b>	Agent Externe
<b>APS</b>	Projection plasma à pression atmosphérique ( <i>Atmospheric Plasma Spraying</i> )
<b>ATR</b>	Mode de réflexion totale atténuée ( <i>Attenuated Total Reflection</i> )
<b>BET</b>	Méthode de Brunauer, Emmett et Teller
<b>BO</b>	Oxygène pontant ( <i>Bridging Oxygen</i> )
<b>CC</b>	Courant Continu
<b>Cipro</b>	Ciprofloxacine
<b>CMF</b>	Microfibrille de cellulose ( <i>Cellulose MicroFibrils</i> )
<b>CMI</b>	Concentration minimale inhibitrice
<b>CR</b>	Connectivité du réseau
<b>CTE</b>	Coefficient de dilatation thermique ( <i>Coefficient of Thermal Expansion</i> )
<b>DMSO</b>	DiMéthylSulfOxy
<b>DRX</b>	Diffraction des rayons X
<b>DSC</b>	Analyse calorimétrique différentielle à balayage ( <i>Differential Scanning Calorimetry</i> )
<b>EDS</b>	Spectroscopie des rayons X à dispersion d'énergie ( <i>Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy</i> )
<b>EL</b>	Énergie de Liaison
<b>Endo</b>	Endothermique
<b>EPD</b>	Cataphorèse ou électrodéposition cationique ( <i>ElectroPhoretic Deposition</i> )
<b>Exo</b>	Exothermique
<b>FCEV</b>	Facteur de Croissance de l'Endothélium Vasculaire
<b>FCF</b>	Facteur de Croissance de Fibroblastes
<b>FDA</b>	<i>Food and Drug Administration</i>
<b>Fr</b>	Frontal
<b>FR</b>	Formateur de réseau
<b>FS</b>	Projection flamme ( <i>Flame Spraying</i> )
<b>HA</b>	HydroxyApatite phosphocalcique



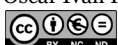


<b>HAC</b>	HydroxyApatite Carbonatée
<b>HVOF</b>	Projection flamme haute vitesse ( <i>High Velocity Oxygen Fuel</i> )
<b>HVSFS</b>	Projection flamme haute vitesse de suspensions ( <i>High-Velocity Suspension Flame Spraying</i> )
<b>IBS</b>	Pulvérisation par faisceau d'ions ( <i>Ion-Beam Sputtering</i> )
<b>ICP</b>	Spectrométrie à plasma à couplage inductif ( <i>Inductively Coupled Plasma</i> )
<b>ICSD</b>	<i>Inorganic Crystal Structure Database</i>
<b>IRTF</b>	Spectroscopie InfraRouge (IR) à Transformée de Fourier
<b>Long.</b>	Longitudinale
<b>mas.</b>	Massique
<b>MEB</b>	Microscope Électronique à Balayage
<b>MEB-EC</b>	Microscope Électronique à Balayage à Émission de Champ
<b>mol.</b>	Molaire
<b>MR</b>	Modificateur de Réseau
<b>MTT</b>	Méthode colorimétrique du sel de bromure MTT
<b>NBO</b>	Oxygène non-pontant ( <i>Non-Bridging Oxygen</i> )
<b>P(3HB)</b>	Poly (3-HydroxyButyrate)
<b>PA</b>	Principe Active
<b>PCL</b>	PolyCaproLactone
<b>PDLLA</b>	Poly (acide D, L-LActique)
<b>PEEK</b>	Polyétheréthercétone ( <i>PolyEtherEtherKetone</i> )
<b>PHBV</b>	Poly (3-HydroxyButyrate-co-3-hydroxyValérate)
<b>PLA</b>	Acide PolyLActique
<b>PLGA</b>	Poly (DL-lactide-co-glycolide) ( <i>Poly(Lactic-co-Glycolic Acid)</i> )
<b>PVA</b>	Alcool polyvinylique ( <i>PolyVinyl Alcohol</i> )
<b>R</b>	Ion alcalin
<b>RAISIN</b>	Réseau d'Alerte, d'Investigation et de Surveillance des Infections Nosocomiales
<b>Ref.</b>	Référence bibliographique
<b>sAB</b>	Sans AntiBiotique
<b>Sa</b>	Sagittal
<b>SBF</b>	Fluide physiologique simulé ( <i>Simulated Body Fluid</i> )
<b>SDH</b>	Succinate DésHydrogénase
<b>SG</b>	Sulfate de Gentamicine
<b>SPS</b>	Projection plasma de suspensions ( <i>Suspension Plasma Spraying</i> )
<b>ST</b>	Section Transversale
<b>STA</b>	Analyses thermiques simultanée ( <i>Simultaneous Thermal Analysis</i> )
<b>surf.</b>	Surfacique
<b>TCP</b>	Phosphate tricalcique ( <i>TriCalcium Phosphate</i> )
<b>TGA</b>	Analyse thermogravimétrique ( <i>ThermoGravimetric Analysis</i> )
<b>Trans.</b>	Transversale
<b>TTCP</b>	Phosphate tétracalcique( <i>TeTraCalcium Phosphate</i> )
<b>u. a.</b>	Unité arbitraire
<b>UFC</b>	Unité Formatrice de Colonie
<b>vol.</b>	Volumique
<b>YSZ</b>	Zircone stabilisée par l'oxyde d'yttrium ou zircone yttrée ( <i>Ytria Stabilized Zirconia</i> )





# Introduction Générale





# Introduction Générale

Le taux d'accroissement démographique, l'espérance de vie et les progrès scientifiques dans le monde ne cessent d'augmenter, menant en parallèle à une augmentation exponentielle des chirurgies orthopédiques et reconstructives, associées aux traumatismes osseux causés par l'accroissement de l'accidentalité routière, des maladies dégénératives et des infections provoquées par des agents pathogènes [1]. Par exemple aux États-Unis entre 2006 et 2015, 1 301 394 arthroplasties\* <sup>1</sup> du genou et de la hanche ont été réalisées [2], alors que 911 000 arthroplasties du genou et 630 000 de la hanche ont été effectuées pour la seule année 2017 [3]. L'Union européenne en 2012 a réalisé plus de 1 200 000 interventions en arthroplastie articulaire [4]. En France, 321 179 interventions ont été identifiées pour 2018 en arthroplastie du genou, ce qui représente dans ce pays une augmentation de plus de 30% entre 2012 et 2018 [5]. Les scénarios statistiques mondiaux suggèrent une augmentation en chirurgie uniquement de remplacement du genou de ~ 30% à 153% entre 2018 et 2050 [5, 6].

Bien que spécifiques à chaque traumatisme osseux, les solutions médicales visent à restaurer l'intégrité structurelle, mécanique et biologique des tissus. Les greffes\*, ayant d'excellentes propriétés mécaniques et biologiques dans l'usage de la résolution de ces problèmes, sont d'origine naturelle (humaine ou animale). Du fait des difficultés d'approvisionnement, de leur prix d'acquisition élevé et des risques de transmission de maladies, ces greffes ont commencé à être substituées par des biomatériaux artificiels.

Au fil des ans, l'industrie biomédicale (orthopédique et tissulaire) a exploré une centaine de matériaux pour le remplacement et la réparation de tissus osseux porteurs. Les premiers remplacements de tissus osseux par des matériaux inorganiques chez l'homme apportaient toutes sortes d'incompatibilités (réactions allergiques, inflammations) et même des infections plus graves que celles qui devaient être résolues. Grâce aux études scientifiques faites dans le domaine des biocéramiques, les réactions négatives des implants synthétiques par le corps humain sont en voie d'être éliminées. Au début, des substituts osseux inertes (alumine, zircone) ont été utilisés, sans réponse négative mais peu efficaces biologiquement [7, 8]. Plus tard, des biomatériaux ayant une réponse biologique modérée au contact des tissus osseux ont été développés, c'est le cas des phosphates de calcium comme l'hydroxyapatite (HA) [9]. De nos jours, les verres bioactifs ont gagné un fort intérêt dans l'industrie biomédicale. Ils ont généralement une excellente réponse biologique similaire à celle présentée par le tissu osseux naturel, en plus de stimuler les facteurs de croissance osseuse et endothéliale vasculaire (FCEV) par échange d'ions au contact des fluides physiologiques [10–12].

Cependant, il n'existe actuellement aucun biomatériau artificiel unique qui regroupe l'ensemble des propriétés mécaniques et biologiques des tissus osseux. Les verres bioactifs ont de faibles propriétés mécaniques qui ont limité leur utilisation dans des applications porteuses, même en tant que revêtements d'implants. Les exigences de l'industrie biomédicale sont également grandissantes. Notamment dans le domaine des implants\*, les biomatériaux artificiels utilisés devraient avoir des propriétés

---

<sup>1</sup> Le symbole « \* » indique les mots mentionnés dans le glossaire de la thèse.

mécaniques et biologiques similaires au tissu osseux et assurer, en plus, d'autres services. Par exemple, l'introduction de médicaments au sein des implants peut améliorer *in situ* l'efficacité du traitement d'inflammations ou de maladies, tout en assurant la prophylaxie des infections nosocomiales\* [13, 14]. Alors que les traitements oraux ou parentéraux peuvent produire des effets secondaires comme la toxicité systémique\* [15] ou une insuffisance du traitement de l'infection osseuse à cause du faible flux sanguin au niveau de l'implant, de l'élimination et/ou de la biotransformation des molécules actives [13], causant un retard dans la cicatrisation, la croissance du tissu, la faible liaison des fractures et le rejet de l'implant [16, 17].

Dans ce contexte, cette thèse vise dans un premier temps à évaluer l'influence des conditions de projection plasma à pression atmosphérique <sup>1</sup> (APS) sur la formation de la porosité globulaire <sup>2</sup> dans des revêtements en verre bioactif. De même, elle cherche à étudier les conditions d'élaboration de revêtements composites à partir de verre bioactif renforcé avec des nanoparticules céramiques. Ces approches permettront de proposer des stratégies pour obtenir des revêtements ayant à la fois une porosité globulaire faible et une meilleure performance mécanique pour leur utilisation dans des applications biomédicales commerciales potentielles.

Dans un second temps, cette thèse porte sur les phénomènes susceptibles d'apporter de nouveaux éléments pour une meilleure compréhension et un meilleur contrôle de la mise en forme de particules poreuses de verre bioactif atomisées par projection flamme oxyacétylénique. La porosité formée dans les particules facilitera l'introduction de médicaments qui assureront l'efficacité du traitement ou la prophylaxie d'infections des tissus osseux, ainsi que l'introduction de matériaux qui renforceront les propriétés mécaniques faibles des verres bioactifs. Ceci permettra de réaliser des biomatériaux aux propriétés fonctionnelles et d'augmenter leur mise en œuvre pour des applications comme biomatériau de remplissage osseux, des *scaffolds* ou des revêtements d'implants souvent demandés par l'industrie biomédicale.

Ce manuscrit de thèse est structuré en 5 chapitres. À la fin de chaque chapitre, diverses perspectives dans le domaine des verres bioactifs sont énoncées afin de proposer plusieurs champs d'études pour la suite de ces travaux.

**Le premier chapitre de ce manuscrit** recense l'ensemble des caractéristiques physico-chimiques et des propriétés biologiques des verres bioactifs qui les positionnent comme les biomatériaux artificiels les plus prometteurs. Un certain nombre de verres bioactifs sous forme de poudres, de *scaffolds* et de revêtements de pièces métalliques, ainsi que les stratégies développées pour promouvoir leurs propriétés mécaniques et biologiques sont présentés. Les connaissances dans l'élaboration de revêtements en verre bioactif par projection thermique et, en particulier, les dernières interrogations relatives aux restrictions de leur utilisation pour une application commerciale sont abordées. L'utilisation de l'atomisation à la flamme pour l'élaboration de particules poreuses de verre bioactif est aussi justifiée.

---

<sup>1</sup> La seule technique approuvée par la FDA pour le dépôt de revêtements d'Hydroxyapatite [18,19].

<sup>2</sup> Défaut structural qui abaisse considérablement la résistance mécanique des revêtements.



**Le deuxième chapitre** est dédié aux méthodes, procédés et protocoles expérimentaux mis en place et utilisés lors de cette thèse. L'outil de simulation de particules en vol dans un jet de plasma, le banc de projection plasma de poudres et de suspensions, le dispositif d'atomisation de poudres par projection flamme mis en œuvre et le procédé d'élaboration des architectures poreuses (*scaffolds*) sont d'abord présentés. Ensuite, les méthodes de caractérisation et les tests *in vitro* pour évaluer la réponse biologique en milieu physiologique et cellulaire, des matériaux obtenus sont également exposés. Enfin, les matériaux, le protocole de préparation des suspensions et les substrats employés dans les divers travaux menés y sont de même décrits.

**Le troisième chapitre** a pour objet l'étude de l'influence du traitement thermocinétique subi par les microparticules du verre commercial 45S5 Bioglass® dans un jet de plasma sur les caractéristiques structurales des revêtements réalisés par le procédé APS. De même, des revêtements composites en verre 45S5 Bioglass® et zircone nanométrique par co-projection APS et projection plasma de suspensions (SPS) sont élaborés. Les revêtements ayant les meilleures caractéristiques structurales ont été évalués à l'aide d'essais de microindentations et de bioactivité *in vitro* dans un fluide physiologique simulé (SBF). Le but est de mieux comprendre les effets de la structure des revêtements, des changements de la composition chimique du verre 45S5 Bioglass® dans le jet de plasma, de l'introduction de nanoparticules de zircone sur la microdureté et l'évolution de la cinétique de formation des couches d'apatite sur leur surface.

**Le quatrième chapitre** se concentre sur l'évolution de la morphologie et la composition chimique nominale des poudres préparées (par fusion d'oxydes) puis atomisées par projection flamme oxyacétylénique. L'étude des caractéristiques des poudres préparées (composition chimique, cristallographie et taille des particules) et des conditions d'atomisation par projection flamme (enthalpie et distance d'atomisation) permettent de mettre en place les conditions les plus prometteuses pour obtenir la porosité souhaitée. Une deuxième partie est focalisée sur l'étude de l'influence d'agents externes (carbonate de calcium et chlorure de sodium) sur la rétention de la porosité interconnectée dans les particules de verre bioactif atomisées.

**Le cinquième et dernier chapitre** aborde l'intérêt des particules poreuses de verre bioactif atomisées dans la mise en forme d'architectures poreuses (*scaffolds*). Les *scaffolds* réalisés en utilisant des particules poreuses, élaborées par projection flamme (FS) avec les meilleures conditions d'atomisation obtenues dans le [Chapitre IV](#), ont été infiltrés avec du sulfate de gentamicine (SG) comme principe actif. La cinétique de libération prolongée du SG en milieu aqueux est d'abord étudiée puis son effet dans les *scaffolds* sur l'inhibition du staphylocoque doré est évalué. Les propriétés biologiques par l'analyse de la cytotoxicité, l'adhésion d'ostéoblastes et l'exposition dans un fluide physiologique simulé (SBF) des *scaffolds* en particules poreuses de verre non infiltrées et infiltrées avec des nanoparticules de zircone yttrée font aussi l'objet de ce chapitre.

Enfin l'ensemble des résultats est synthétisé et rassemblé dans la conclusion générale afin de corrélérer les phénomènes liés à la formation de la porosité, identifiés dans les troisième et quatrième chapitres de ce manuscrit de thèse. L'intérêt de la porosité est finalement présenté avec l'introduction d'un principe actif et d'un renfort mécanique dans les verres bioactifs obtenus (revêtements et *scaffolds*)

## Références bibliographiques

- [1] R.B. Heimann, H.D. Lehmann, Bioceramic coatings for medical implants: Trends and techniques, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, 2015. doi:10.1002/9783527682294.
- [2] B.S. Brockman, J.J. Maupin, S.F. Thompson, K.M. Hollabaugh, R. Thakral, Complication rates in total knee arthroplasty performed for osteoarthritis and post-traumatic arthritis: A comparison study, *J. Arthroplasty*. 35 (2020) 371–374. doi:10.1016/j.arth.2019.09.022.
- [3] M.S. Abdelaal, C. Restrepo, P.F. Sharkey, Global perspectives on arthroplasty of hip and knee joints, *Orthop. Clin. North Am.* 51 (2020) 169–176. doi:10.1016/j.ocl.2019.11.003.
- [4] M. Vallet-Regí, Bioceramics with clinical applications, John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK, 2014. doi:10.1002/9781118406748.
- [5] R. Erivan, A. Tardieu, G. Villatte, M. Ollivier, C. Jacquet, S. Descamps, S. Boisgard, Knee surgery trends and projections in France from 2008 to 2070, *Orthop. Traumatol. Surg. Res.* 106 (2020) 893–902. doi:10.1016/j.otsr.2020.02.018.
- [6] S.M. Kurtz, K.L. Ong, E. Lau, M. Widmer, M. Maravic, E. Gómez-Barrena, M. de Fátima de Pina, V. Manno, M. Torre, W.L. Walter, R. de Steiger, R.G.T. Geesink, M. Peltola, C. Röder, International survey of primary and revision total knee replacement, *Int. Orthop.* 35 (2011) 1783–1789. doi:10.1007/s00264-011-1235-5.
- [7] M. Vallet-Regí, A.L. Doadrio Villarejo, Liberación de fármacos en matrices biocerámicas: Avances y perspectivas, Instituto de España, Real Academia Nacional de Farmacia, Madrid, 2006.
- [8] W. Pan, Y. Wei, L. Zhou, D. Li, Comparative in vivo study of injectable biomaterials combined with BMP for enhancing tendon graft osteointegration for anterior cruciate ligament reconstruction, *J. Orthop. Res.* 29 (2011) 1015–1021. doi:10.1002/jor.21351.
- [9] E.P. Ivanova, K. Bazaka, R.J. Crawford, Advanced bioactive and biodegradable ceramic biomaterials, in: *New Funct. Biomater. Med. Healthc.*, Elsevier, 2014: pp. 187–219. doi:10.1533/9781782422662.187.
- [10] L.L. Hench, An introduction to bioceramics, Second, Imperial College Press, 2013. doi:10.1142/p884.
- [11] A.R. Boccaccini, D.S. Brauer, L. Hupa, Bioactive glasses: Fundamentals, technology and applications, Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2017. doi:10.1039/9781782622017.
- [12] J.R. Jones, A.G. Clare, Bio-glasses: An introduction, John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK, 2012. doi:10.1002/9781118346457.
- [13] M.-P. Ginebra, T. Traykova, J.A. Planell, Calcium phosphate cements: Competitive drug carriers for the musculoskeletal system?<sup>2\*</sup>, *Biomaterials*. 27 (2006) 2171–2177. doi:10.1016/j.biomaterials.2005.11.023.
- [14] L. Simon, O. Ali-Brandmeyer, F. L'Heriteau, P. Astagneau, B. Nkoumazok, C. Bernet, E. Caillat-Vallet, C. Bervas, E. Reyraud, C. Bochaton, S. Malavaud, L. Marty, V. Merle, J.-C. Segulier, P. Baillet, F. Bruyère, R. Kutnahorsky, B. Llagonne, L. Merlo, F. Rongieras, R. Amathieu, A. Berger-Carbonne, S. Maugat, M. Aupée, Étude et enquêtes. Surveillance des infections du site opératoire dans les établissements de santé, Santé Publique France: RAISIN, 2019.
- [15] R.M. Donlan, J.W. Costerton, Biofilms: Survival mechanisms of clinically relevant microorganisms, *Clin. Microbiol. Rev.* 15 (2002) 167–193. doi:10.1128/CMR.15.2.167-193.2002.
- [16] Y. Zhu, S. Kaskel, Comparison of the in vitro bioactivity and drug release property of mesoporous bioactive glasses (MBGs) and bioactive glasses (BGs) scaffolds, *Microporous and Mesoporous Mater.* 118 (2009) 176–182. doi:10.1016/j.micromeso.2008.08.046.
- [17] Y.-Z. Liu, Y. Li, X.-B. Yu, L.-N. Liu, Z.-A. Zhu, Y.-P. Guo, Drug delivery property, bactericidal property and cytocompatibility of magnetic mesoporous bioactive glass, *Mater. Sci. Eng. C*. 41 (2014) 196–205. doi:10.1016/j.msec.2014.04.037.
- [18] M. Al-Amin, A.M. Abdul Rani, A.A. Abdu Aliyu, M.G. Bryant, M. Danish, A. Ahmad, Bio-ceramic coatings adhesion and roughness of biomaterials through PM-EDM: A comprehensive review, *Mater. Manuf. Process.* 35 (2020) 1157–1180. doi:10.1080/10426914.2020.1772483.
- [19] P. Bansal, G. Singh, H.S. Sidhu, Investigation of corrosion behavior and surface properties of plasma sprayed HA/Sr reinforced coatings on CoCr alloys, *Mater. Chem. Phys.* 253 (2020) 123330. doi:10.1016/j.matchemphys.2020.123330.





# Chapitre I

## Verres bioactifs





# 1

## Verres bioactifs

---

« The pursuit of truth and beauty is a sphere of activity in which we are permitted to remain children all our lives »  
–Albert Einstein–

Ce chapitre est d'abord dédié à contextualiser l'intérêt des implants à base de biomatériaux artificiels pour le remplacement ou la réparation des tissus osseux. Parmi les biomatériaux historiquement utilisés, les avantages des verres bioactifs sont mis en évidence. Ensuite, les caractéristiques physico-chimiques et cristallographiques, les propriétés biologiques et mécaniques des verres bioactifs, ainsi que les principales méthodes de synthèse sont abordées. Enfin, l'état de l'art se concentre sur les compositions chimiques de verres bioactifs les plus reconnus. En outre, les avantages et les inconvénients de l'utilisation de verres bioactifs dans des applications biomédicales (comme matériau de remplissage osseux, des *scaffolds*, des revêtements et de transport/libération de principes actifs) sont discutés.

---

<b>1.1</b>	<b>Biomatériaux</b>	<b>4</b>
1.1.1	Biomatériaux d'origine naturelle	4
1.1.2	Biomatériaux artificiels	6
<b>1.2</b>	<b>Généralités des verres bioactifs</b>	<b>10</b>
1.2.1	Composition et propriétés physico-chimiques	11
1.2.2	Propriétés biologiques	21
1.2.3	Propriétés mécaniques	25
1.2.4	Méthode d'élaboration des verres bioactifs par fusion	27
<b>1.3</b>	<b>Verres bioactifs des domaines biomédical et pharmaceutique</b>	<b>28</b>
1.3.1	Verres bioactifs développés	28
1.3.2	<i>Scaffolds</i> de verre bioactif	31
1.3.3	Revêtements en verres bioactifs sur des implants	33
1.3.4	Stockage, transport et libération contrôlée des principes actifs	45
<b>1.4</b>	<b>Conclusions</b>	<b>55</b>
<b>1.5</b>	<b>Voies de recherche explorées pour augmenter l'usage des verres bioactifs</b>	<b>56</b>
<b>1.6</b>	<b>Références bibliographiques</b>	<b>59</b>



## 1.1 Biomatériaux

Depuis des centaines d'années, les chercheurs du domaine biomédical, de la sciences des matériaux et de l'ingénierie tissulaire recherchent des matériaux pour développer des prothèses\*, des implants\* et des greffes\* qui améliorent le confort et la qualité de vie des individus souffrant de déficiences fonctionnelles ou ayant une partie du corps, un organe ou un tissu endommagé. Ces matériaux doivent être dotés de caractéristiques physico-chimiques et de propriétés mécaniques leur permettant d'éviter toute sorte d'incompatibilités telles que des réactions allergiques, des inflammations et des infections. Les matériaux n'ayant aucun risque d'intolérance ou de rejet par l'organisme sont connus sous le nom de biomatériaux. La réparation ou le remplacement des tissus osseux après un traumatisme ou même une chirurgie esthétique ont été réalisés à partir de biomatériaux d'origine naturelle ou artificielle.

### 1.1.1 Biomatériaux d'origine naturelle

Les biomatériaux d'origine naturelle sont depuis longtemps utilisés et, selon l'origine du greffon, ils sont classés comme des greffes autologues\*, isogéniques\*, allogéniques\* et xénogéniques\*. Les autogreffes sont le « *Gold Standard* » pour le traitement des défauts et remplacement osseux. Cependant, leur utilisation a été limitée à cause de la morbidité du site donneur, la double inflammation, la douleur chronique, la perte de sang de l'individu et le capital osseux limité [1–6]. Les isogreffes, les allogreffes et les xénogreffes osseuses sont des alternatives aux autogreffes, mais elles sont coûteuses en raison de la récupération du site donneur et de la stricte stérilisation du greffon. De plus, elles sont soumises à des risques de pénurie du donneur (isogreffes et allogreffes) et de la transmission de maladies (comme les virus et les prions\*) de l'individu donneur au receveur et le possible rejet de la greffe du receveur [5, 6].

Bien que les greffons d'origine naturelle aient des propriétés biologiques et mécaniques proches de celles du tissu à remplacer, l'industrie tissulaire et orthopédique a synthétisé des matériaux d'origine artificielle (cf. § 1.1.2) pour leur fabrication dans le but de les rendre plus accessibles, en termes de coût et de disponibilité. Ce fait a également été motivé par les changements démographiques et l'augmentation de l'espérance de vie dans le monde, par l'effet de l'âge sur la diminution de la densité osseuse, du module d'élasticité et de la résistance osseuse à la rupture, qui augmentent la tendance à la défaillance du tissu osseux [7–9]. En outre, ces dernières années, la demande de greffes osseuses (ou à défaut, implants) a augmenté exponentiellement due à leur utilisation dans des chirurgies orthopédiques associées aux traumatismes osseux causés par l'augmentation de l'accidentalité routière, des maladies dégénératives et des infections provoquées par des bactéries pathogènes [10].

Les propriétés spécifiques recherchées dans les biomatériaux sont celles des tissus osseux. La composition chimique et la structure hiérarchique particulière de ces

---

\* Il s'agit d'un symbole pour indiquer les mots mentionnés dans le glossaire de la thèse



derniers (cf. Figure I-1) en font un système avec des propriétés biomécaniques complexes. Les os sont constitués principalement de 69% mas. de sels minéraux, comme la phase inorganique d'apatite carbonatée non stœchiométrique de la famille des phosphates de calcium. Les composants organiques représentent 22% de leur masse et sont formés par, 85 à 90% mas. en fibres de collagène. Par ailleurs, la matrice cellulaire des tissus osseux contient en général 9% massique d'eau. Ces compositions varient en fonction du type d'os, des facteurs génétiques et environnementaux ainsi que par les apports alimentaires, le vieillissement et le degré de minéralisation [2, 11]. De plus, la composition du tissu peut fluctuer en raison de maladies dégénératives.

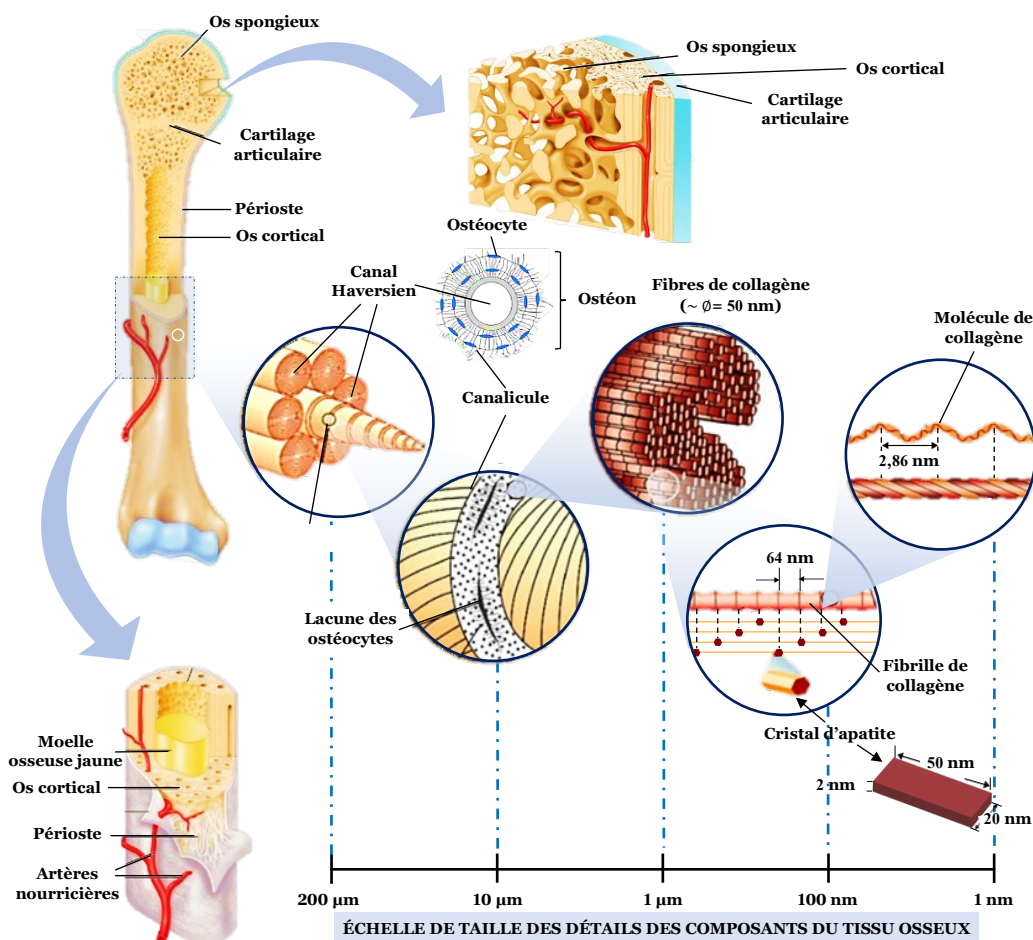


Figure I-1. Structure hiérarchique d'un tissu osseux. Modifiée de [7, 8, 12]

L'os compact (ou os cortical) forme la structure cylindrique de l'os long. Il est constitué de canaux de Havers\* (ostéons) et, macroscopiquement, entouré par une couche mince d'un tissu fibreux, appelée périoste, et composée principalement par des fibres de collagènes et d'élastine alignées le long de l'axe longitudinal de l'os, jouant un rôle important dans les propriétés mécaniques [12, 13]. En plus la structure du tissu osseux est constituée par l'os spongieux (ou os trabéculaire) formé par des lamelles de trabécules osseuses irrégulières et ostéocytes\* connectés par des canalicules\*. L'os compact recouvert du périoste est constitué par des cellules myéloïdes progénitrices\* qui modèlent constamment le tissu osseux pour éliminer et remplacer l'os vieux par un nouvel os qui s'adapte aux forces biomécaniques auxquelles ils sont soumis [7, 8, 12].

Ces caractéristiques chimiques promeuvent leurs propriétés intéressantes. Le remodelage osseux, la plus importante propriété biologique, est réalisé par l'activité coordonnée entre les cellules ostéoclastiques, responsables de la résorption osseuse, et les ostéoblastes (dérivés des cellules souches mésenchymateuses\*) qui génèrent l'os [12]. De plus la structure hiérarchique composée à la fois par des fibrilles de collagène minéralisé, d'os cortical relativement dense (masse volumique de  $\sim 1,8 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ) et d'os spongieux (masse volumique de  $\sim 1,0 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ) génère des propriétés mécaniques intéressantes. Cependant, comme le montre le [Tableau I-1](#), l'os cortical avec une porosité entre 5 et 10% vol. (taille des pores de 1 à 100  $\mu\text{m}$ ) a un module d'élasticité et une résistance à la traction, à la flexion, à la compression et à la fracture plus élevés à ceux de l'os spongieux qui a une porosité de 50 à 90% vol. (taille des pores de 200 à 400  $\mu\text{m}$ ), en raison de leur porosité plus faible et leur structure composée d'ostéons. De même, les propriétés mécaniques des os cortical et trabéculaire diffèrent considérablement de celles du cartilage, des tendons et des ligaments (inclus dans le [Tableau I-1](#) pour la comparaison), car ils ne sont pas minéralisés et la proportion des cellules, des fibres, de la matrice minérale et d'eau est mineure [2, 7, 8, 14].

En cherchant des propriétés biologiques et mécaniques les plus semblables à celles de l'os afin d'optimiser la capacité du corps humain à réparer et régénérer les tissus osseux avec de gros défauts, résultant d'un traumatisme, d'une infection, d'une tumeur, d'une malformation génétique ou d'une maladie dégénérative, les industries biomédicale et orthopédique développent des biomatériaux artificiels pour répondre à la demande des greffes osseuses et cherchent des alternatives aux greffes autologues.

### 1.1.2 Biomatériaux artificiels

La réparation et le remplacement du tissu osseux avec des matériaux artificiels remontent à plusieurs siècles (*cf.* [Figure I-2](#)). Leurs premières utilisations datent du XVI<sup>ème</sup> siècle, où le bois et le cuir (matériaux organiques) ainsi que l'or et le platine (matériaux inorganiques) ont été utilisés pour atténuer les déficiences fonctionnelles des individus. Mais ce n'est qu'au XX<sup>ème</sup> siècle qu'est apparue la diversification de ces matériaux, avec l'évolution de la science des matériaux et l'accès à de nouvelles technologies, dans la conception des matériaux artificiels avec de meilleures propriétés mécaniques et biologiques menant à une durée de vie plus longue (actuellement, plus du 75% des prothèses ont une durée de vie de  $\sim 15$  ans [15]) et sans effets néfastes qui provoquent leur rejet.

Les biomatériaux artificiels peuvent être classés selon leurs composants et la nature de leurs liaisons chimiques en biomatériaux métalliques, à base de polymères de synthèse et céramiques (y compris les verres).

Les biomatériaux métalliques ont été les plus employés dans le domaine de la substitution osseuse, surtout pour les parties de support de charges mécaniques [16], puisque les alliages d'ingénierie peuvent être formulés avec des propriétés mécaniques similaires à celles du tissu osseux cortical (*cf.* [Figure I-3](#)).



Tableau I-1. Propriétés des tissus squelettiques humains. Acquisés de [1, 4, 6, 17, 18]

Tissu squelettique (direction)	Masse volumique [g·cm <sup>-3</sup> ]	Résistance à la compression [MPa] <sup>1</sup>	Résistance à la flexion [MPa] <sup>1</sup>	Résistance à la traction [MPa] <sup>1</sup>	Allongement à la rupture [A%]	Ténacité à la fracture (K <sub>IC</sub> ) [MPa·m <sup>1/2</sup> ]	Module de Young [GPa]	Coefficient de Poisson	Porosité [% vol.]
Cortical (Long.)	1,6–2,1	130–230	135–193	80–150	1–3	2–12	7,0–30	0,2–0,3	5–10
Cortical (Trans.)		100–130		50–60					
Spongieux (Long.)	1,0	2–12	10–20	3,6–9,3	5–7	0,1–0,8	0,26–0,9	–	50–90
Spongieux (Trans.)		0,6–4,9		0,6–4,9					
Cartilage articulaire	–	20–60	10–40	50–225	15–50	–	0,001–0,01	–	–
Tendon	–	–	80–120	–	10	–	1	–	–

<sup>1</sup> Résistance dépendante de la direction et du taux de chargement, ainsi que de la fonction biomécanique du tissu osseux. Mesures longitudinale (Long.) et transversale (Trans.)

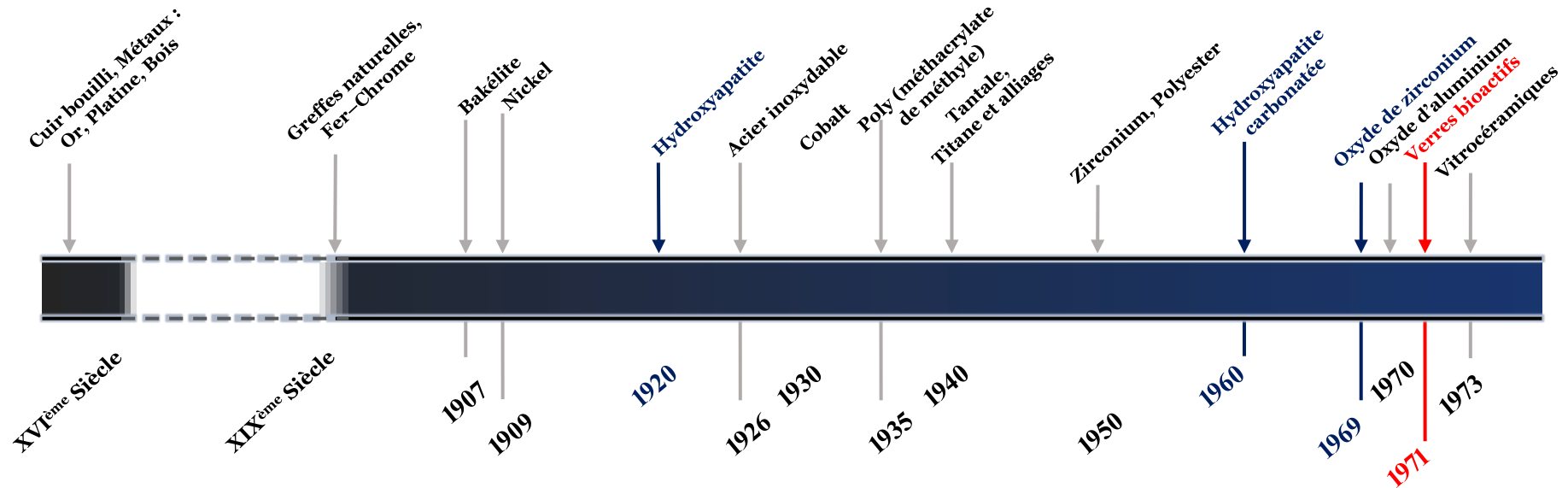


Figure I-2. Chronologie de la première utilisation ou publication du développement de certains biomatériaux. Modifiée de [19–22]

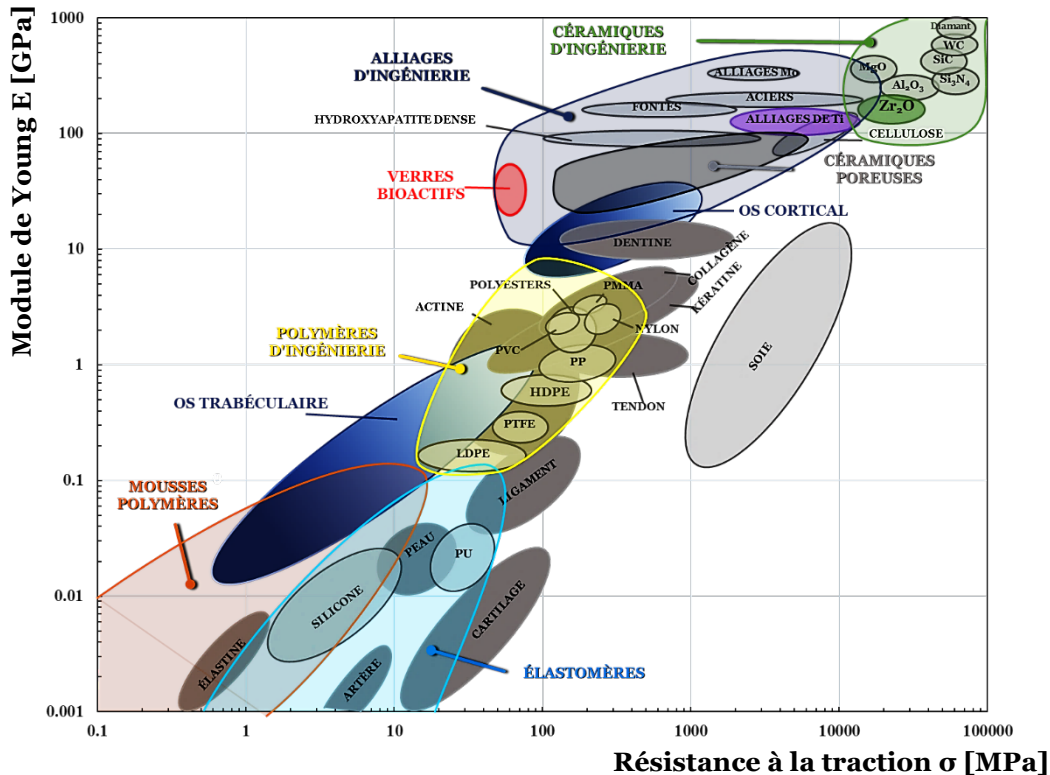
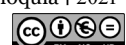


Figure I-3. Module de Young ( $E$ ) des biomatériaux par rapport à la résistance à la traction ( $\sigma$ ). Modifiée de [4, 6, 23, 24]

Cependant, certaines prothèses métalliques sont tombées en désuétude du fait de leurs propriétés mécaniques plus élevées que celles des tissus osseux, entraînant une nécrose, ostéopénie\* ou résorption du tissu en contact, phénomène appelé en anglais *stress shielding* ou *stress protection*. De plus, une couche de tissu fibreux non adhérente se forme souvent autour des prothèses métalliques, compte tenu de ses caractéristiques inertes, limitant l'ostéointégration\* entre la prothèse et l'os hôte. Cette couche non adhérente induit des micromouvements générant des débris d'usure qui provoquent une détérioration mécanique accélérée. Par ailleurs, ces débris d'usure peuvent augmenter les piqûres de corrosion, la fissuration, la desquamation de la prothèse et la libération excessive d'ions métalliques pouvant entraîner des symptômes tels que la douleur locale et l'inflammation, ainsi que, éventuellement, un mauvais alignement mécanique et même, la défaillance clinique de la prothèse [17, 24, 25].

Les polymères d'ingénierie ont des avantages liés à la facilité de leur mise en forme pour diverses géométries et des traitements secondaires, ainsi que leur faible coût par rapport aux propriétés physico-chimiques et mécaniques souhaitées pour des applications biomédicales et orthopédiques. Cependant, les biomatériaux polymères tendent à se déformer à cause de leur faible module de Young (cf. Figure I-3). De plus, leur faible stabilité thermique et chimique empêchent leur stérilisation par les méthodes les plus utilisées, de faible coût et de facilité d'exécution [25].

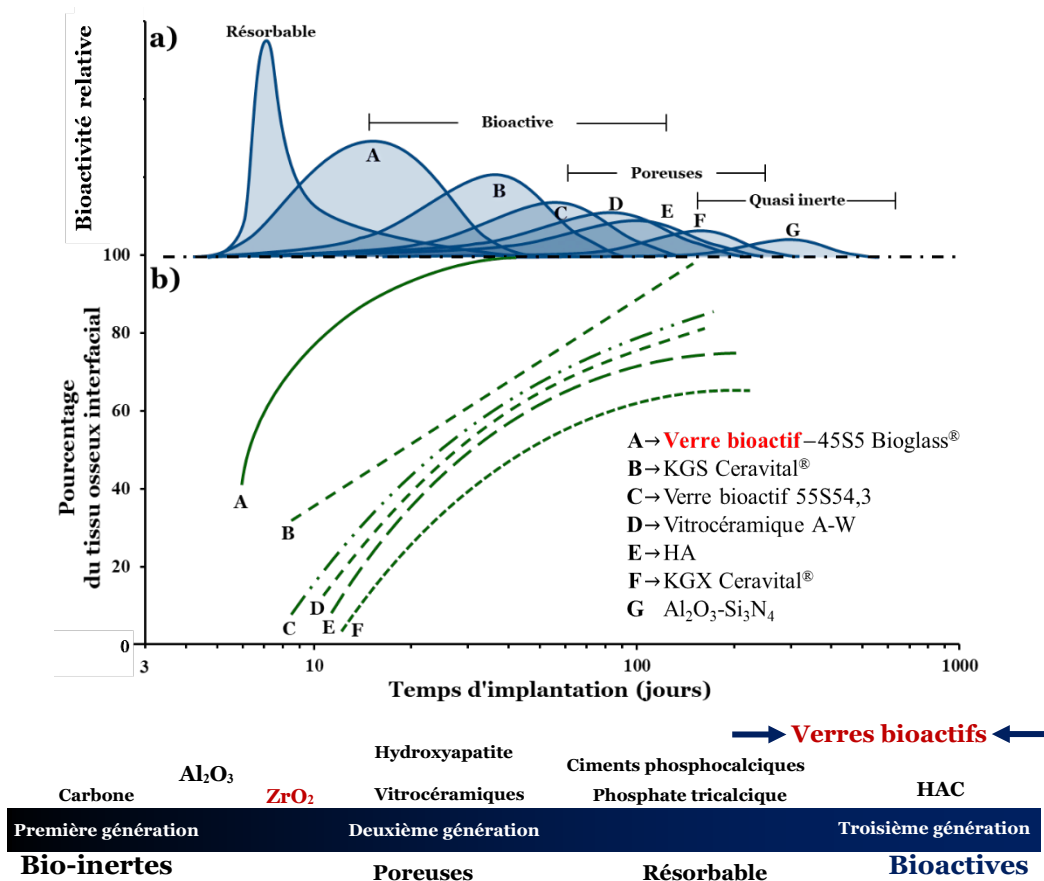
Quant à l'utilisation des biomatériaux céramiques, ils avaient été limités jusqu'à nos jours à des applications orthopédiques en raison de leur faible ténacité à la fracture, et de leur faible résistance à la traction et aux chocs mécaniques et thermiques.





Grâce à l'évolution technologique amorcée au XX<sup>ème</sup> siècle, des technologies se sont développées pour la fabrication de biocéramiques de haute performance ; certaines ayant propriétés mécaniques supérieures à celles des tissus osseux à réparer ou à remplacer (cf. Figure I-3) qui peuvent aussi entraîner les effets causés par le *stress shielding* typique de certains implants métalliques [17, 24, 25]. L'industrie orthopédique a montré un intérêt pour l'utilisation de ces biocéramiques aux propriétés intéressantes lors du contact avec les fluides physiologiques et les tissus osseux.

En fonction de leur réponse bioactive, elles ont été classées en biocéramiques de première, deuxième et troisième générations [26, 27], comme le montre la Figure I-4.



**Figure I-4.** Bioactivité de certaines biocéramiques. **a)** Taux relatif de bioréactivité ; **b)** Évolution de la formation de la liaison osseuse à l'interface de la biocéramique. Modifiée de [4, 28, 29]

Les biocéramiques de première génération (ou quasi bio-inertes) sont celles dont la réponse biologique n'est ni bénigne ni nocive lorsqu'elles sont en contact avec des fluides physiologiques ou des tissus osseux, (cf. Figure I-4a). Les matériaux quasi bio-inertes comme l'alumine et la zircone ont été les premières céramiques utilisées dans le domaine biomédical du fait de leurs propriétés mécaniques élevées (cf. Figure I-3), leur faible coefficient de friction et leur résistance à la corrosion [30, 31].

Les biocéramiques de deuxième génération améliorent les processus biologiques, principalement d'ostéoconduction\* et d'assemblage structural et fonctionnel entre l'implant et le tissu hôte (ostéointégration), ce qui se traduit par un meilleur ancrage mécanique (pas de débris d'usure). La plus connue est l'hydroxyapatite



phosphocalcique (ou hydroxyapatite : HA), qui a des propriétés physico-chimiques proches de celles des tissus osseux [26]. Ces biocéramiques, parfois, sont résorbées en même temps que le tissu osseux naturel croît, comme c'est le cas des ciments phosphocalciques et du phosphate tricalcique.

Par ailleurs, l'ostéointégration et l'ostéoconduction peuvent également être induites dans des matériaux bio-inertes [4], quand ils sont mis en forme avec une porosité de taille et de distribution adéquate, ce qui permet de favoriser la prolifération cellulaire pour la formation osseuse et d'augmenter leur bioactivité (cf. Figure I-4a).

Dernièrement, l'ingénierie tissulaire a utilisé des biocéramiques de troisième génération (cf. Figures I-4a et I-4b), classées parmi les biomatériaux artificiels comme matériaux alloplastiques\* (greffes artificielles). Ce sont des biomatériaux ayant des propriétés physico-chimiques et morphologiques nécessaires pour être résorbées et favorisant, simultanément, une réponse inductive qui entraîne la cristallisation et la croissance d'une matrice osseuse extracellulaire, ainsi que la vascularisation, comme en présence d'os naturel. Alors qu'il y a seulement une croissance des tissus fibreux (cicatrisation) non adhérent dans les biomatériaux inertes. Parmi les biocéramiques présentant ces excellentes propriétés biologiques de résorbabilité, de bioactivité élevée ainsi que de stimulation pour la formation rapide de tissus osseux, figurent les verres bioactifs et l'Hydroxyapatite Carbonatée (HAC) [4, 26, 27, 32].

Cependant, ces céramiques bioactives ont de faibles propriétés mécaniques (notamment la ténacité à la fracture), qui ont limité leur utilisation dans le remplacement osseux. De sorte que l'industrie orthopédique et tissulaire a centré ses efforts à potentialiser les vertus de ces biocéramiques (cf. Figure I-3) par la combinaison de biomatériaux. Ce qui a conduit à trouver des procédés et des techniques pour modifier les verres bioactifs et augmenter leur utilisation dans des applications de remplissage des défauts osseux ainsi que la substitution osseuse par l'élaboration de revêtements sur des substrats métalliques et la mise en forme des greffes artificielles.

## 1.2 Généralités des verres bioactifs

Les verres bioactifs ont été obtenus pour la première fois par Larry L. Hench vers 1969, bien que la première publication scientifique date de 1971 [33, 34]. Dès leur utilisation clinique vers le milieu des années 80, les scientifiques, les biologistes, l'industrie des tissus et, dernièrement, l'industrie pharmaceutique ont vu un fort potentiel de leur utilisation dans diverses applications [24], surtout dans la réparation osseuse, du fait de leurs excellentes propriétés biologiques par rapport à celles des autres biocéramiques (cf. Figure I-4). Les composants des verres bioactifs et leur arrangement atomique favorisent la nucléation de l'hydroxyapatite phosphocalcique (HA) et carbonatée (HAC) lors des échanges ioniques qui se produisent au contact avec des fluides physiologiques [4, 35, 36]. La formation de l'HAC à la surface des verres bioactifs en contact avec les fluides favorise l'ostéoinduction [37], la reconstruction osseuse (ostéogenèse\*) [31, 38], l'ostéoconduction [31, 39], l'ostéointégration [31] et la croissance de nouveaux vaisseaux sanguins (angiogenèse\*) [40, 41] (cf. § 1.2.2).



Le premier verre bioactif de la famille des verres silicatés développés par L. Hench, appelé 45S5 Bioglass® (phosphosilicate de calcium et de sodium) de composition massique : 45% SiO<sub>2</sub>, 24,5% Na<sub>2</sub>O, 24,5% CaO et 6% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (46,1% SiO<sub>2</sub>, 24,4% Na<sub>2</sub>O, 26,9% CaO et 2,6% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> en moles), est actuellement le plus étudié et commercialisé dans le monde pour des applications biomédicales [35, 36, 42]. Ce verre a été nommé par L. Hench 45S5 relatif au 45% mas. de SiO<sub>2</sub> et 5 pour le rapport molaire calcium/phosphore (Ca/P) dans la composition chimique de ce verre. L'arrangement atomique et la composition chimique des verres bioactifs (*cf.* § 1.2.1) influencent fortement leurs propriétés biologiques (*cf.* § 1.2.2) et mécaniques (*cf.* § 1.2.3). Enfin, ces propriétés déterminent les applications dans les domaines du biomédical et pharmaceutique pour lesquelles les verres bioactifs pourraient être utilisées (*cf.* § 1.3).

### 1.2.1 Composition et propriétés physico-chimiques

Les solides peuvent en général être classés en trois groupes selon l'arrangement atomique : les solides cristallins, les solides semi-cristallins et les solides amorphes [43]. Les solides cristallins sont constitués d'arrangements périodiques d'atomes répondant à certaines règles de regroupement. Au contraire, au sens strict de la définition, les solides amorphes présentent un arrangement atomique désordonné à l'état solide semblable à celui de l'état liquide ; ce n'est qu'à une très petite échelle qu'un certain degré d'arrangements atomiques ordonnés pourrait être trouvé [24, 43]. Par ailleurs, les matériaux classés comme solides semi-cristallins sont ceux ayant des plages d'arrangements ordonnés plus courtes que celles des solides cristallins, ce qui fait que leur structure atomique est composée de zones cristallisées et vitreuses qui varient en fonction du matériau et du processus de synthèse. Parmi les solides amorphes, il existe une sous-catégorie, appelée verres [43]. Les verres sont des matériaux d'arrangements atomiques non cristallins (hautement vitreux) composés principalement d'un mélange d'oxydes : alcalins, alcalino-terreux, d'aluminium, de bore, de silicium, de phosphore. Les plus connus sont les verres silicatés. En raison de leur arrangement atomique, les verres possèdent plusieurs caractéristiques qui en font un matériau de choix pour de multiples applications industrielles [24]. Tous les verres, qu'ils soient fabriqués par trempe de l'état fondu (*cf.* § 1.2.4) ou par la méthode sol-gel, possèdent trois caractéristiques communes : l'arrangement atomique, le changement progressif des propriétés avec la température (transition de l'état solide à l'état liquide, ou vice versa), ainsi qu'une transition vitreuse qui a lieu à des températures plus basses que les températures de cristallisation des verres pour la montée en température, en raison d'un excès d'énergie interne qui entraîne cette état de pseudo-transition [24, 43, 44].

Le comportement en température des matériaux doit être connu, soit car ils sont souvent soumis à des traitements thermiques pour relâcher les contraintes, soit pour leur mise en forme par frittage ou écoulement visqueux selon l'application ciblée. Les matériaux peuvent passer facilement de l'état solide à l'état liquide dans ces processus. Le comportement visqueux, fonction de la température et de la composition, fait partie des propriétés à connaître et à contrôler. Ce comportement visqueux est fortement dépendant de l'arrangement atomique du matériau de départ. Dans le cas des

solides cristallins (ou solides ayant une phase vitreuse très faible), l'enthalpie et le volume (cf. Figure I-5) ainsi que la viscosité (cf. Figure I-6) ont un changement abrupt de l'état solide (mobilité atomique réduite) à l'état liquide (mobilité atomique élevée) à la température de fusion ( $T_f$ ) ; leur résistance au mouvement atomique change respectivement d'une résistance trop élevée à une résistance trop faible [45, 46].

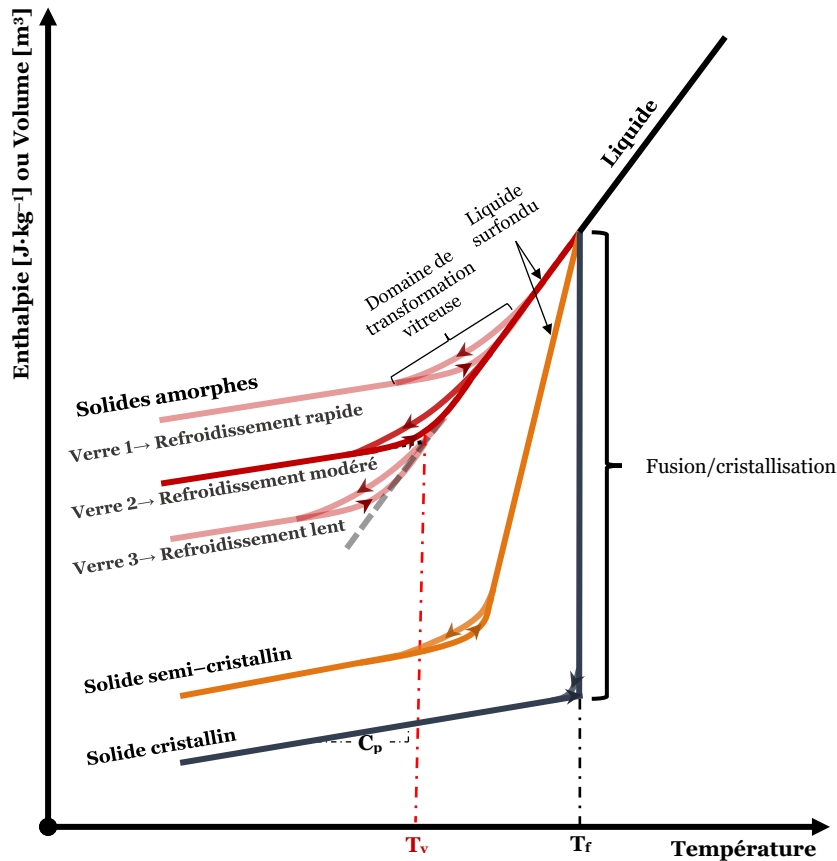
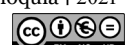
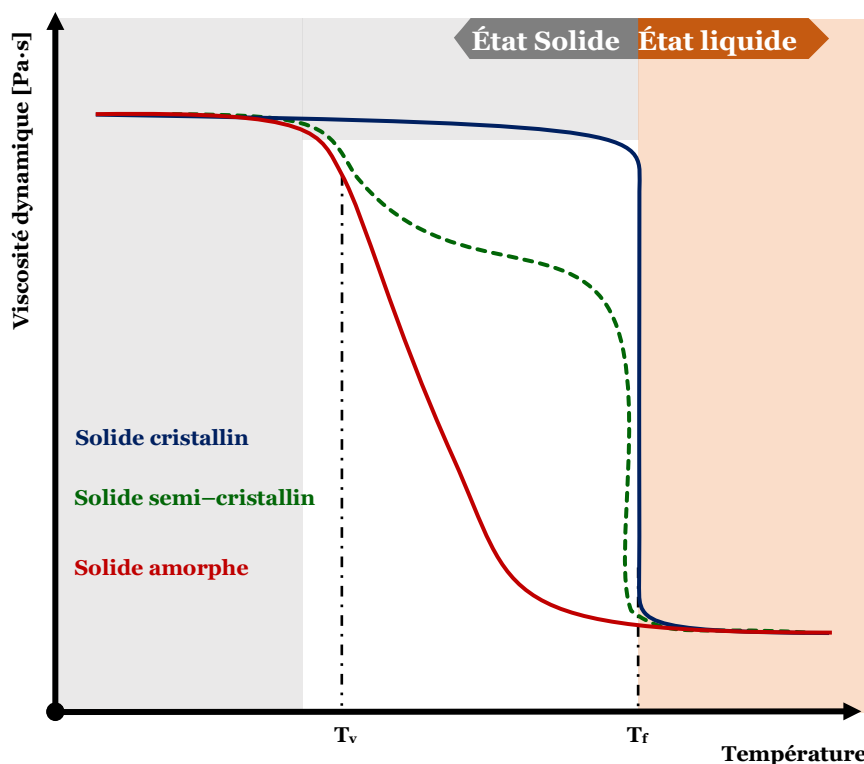


Figure I-5. Évolution de l'enthalpie et du volume en fonction de la température. Température de transition vitreuse\* ( $T_v$ ) et de fusion ( $T_f$ ). Modifiée de [43-45]

En revanche, les matériaux classés parmi les solides semi-cristallins et les solides amorphes sont dans un état d'équilibre métastable (énergie interne excessive), ce qui fait que le gain d'énergie sous forme de chaleur provoque des changements dans l'arrangement atomique qui influencent leurs propriétés physiques, même sans atteindre leur température de fusion. Lorsque l'arrangement atomique des solides devient plus désordonné, les changements de l'enthalpie ( $H$ ) et de la viscosité sont plus modérés en atteignant leur température de transition vitreuse ( $T_v$ ). Par conséquent, un comportement appelé état visqueux (ou semi-plastique) a lieu entre l'état solide (non fondu) et l'état liquide (fondu) (cf. Figure I-6). Ce comportement intermédiaire est dû à un ramollissement des solides qui se comportent comme des liquides visqueux à partir de leur température de transition vitreuse [43, 45, 46]. Le ramollissement et les changements de viscosité peuvent se produire en plusieurs étapes, car un solide peut être composé de plusieurs phases cristallines et/ou vitreuses (comme dans les solides semi-cristallins : cf. Figure I-6). Pour cette raison, un solide peut contenir autant de températures de  $T_v$  que de phases vitreuses dans sa structure ; même si une seule a un effet prédominant sur les propriétés thermiques [47-49].





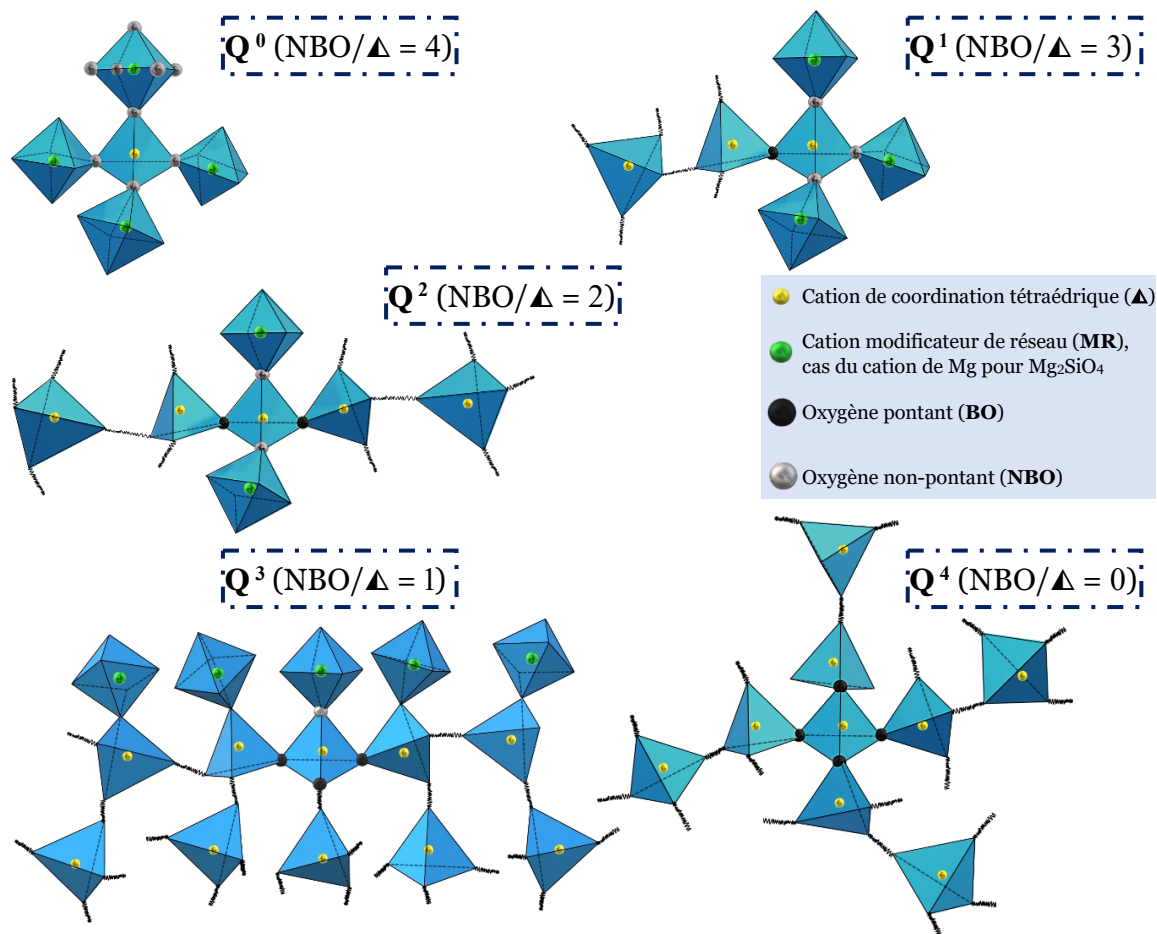
**Figure I–6.** Comportement de la viscosité dynamique des solides cristallins, semi-cristallins et amorphes en fonction de la température. Modifiée de [47–49]

D'autre part, entre l'état liquide et l'état solide, en plus des changements d'enthalpie et de viscosité, les solides ont tendance à se cristalliser, sous une cinétique qui dépend de la stabilité (ou rigidité à la mobilité atomique) des phases vitreuses du système, lorsqu'ils atteignent leur température de déstabilisation ( $T_v$ ) [50]. De même, lorsqu'un matériau est à l'état fondu, l'arrangement atomique essentiellement aléatoire de cet état peut être conservé sous forme de liquide surfondu en dessous de la température de fusion (*cf.* Figure I–5), lorsque la vitesse de refroidissement dépasse la vitesse de nucléation (ou germination) de cristaux [51]. Les vitesses de nucléation et de croissance des cristaux sont fortement dépendantes de la viscosité et des constituants de la matière fondue [52] (*cf.* § 1.2.1.1 et 1.2.1.2). De sorte que des solides amorphes, semi-cristallins et cristallins peuvent être obtenus à une vitesse de refroidissement respectivement supérieure, approximativement égale et inférieure à celles de la germination et la croissance des cristaux.

La structure du verre a lieu dans le domaine de la transition vitreuse qui suit l'état de liquide surfondu (état visqueux). Cette transition vitreuse (état hors d'équilibre) est de nature cinétique (pas à un point fixe), car elle dépend de l'histoire thermique, en plus de la composition chimique du matériau : plus le refroidissement de l'état fondu à l'état solide est effectué lentement, plus la capacité thermique est élevée et plus la température de transition vitreuse est faible. La transition vitreuse dépend non seulement de la nature du verre ou du liquide, mais aussi de la température et de la cinétique de refroidissement ou de chauffage du matériau [43–45]. L'intérêt de connaître la transition vitreuse est que dans cette plage de température, la structure du solide se détend à une vitesse mesurable et, par conséquent, différentes propriétés peuvent être mesurées, contrairement à ce qui se passe à l'état solide [46].

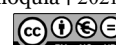
### 1.2.1.1 Cristallographie des verres silicatés

La cristallographie et les propriétés physico-chimiques et thermiques des verres silicatés comme systèmes binaires et ternaires avec des oxydes alcalins, alcalino-terreux ou métalliques de transition sont largement étudiées pour leur importante utilisation dans l'industrie [44, 53, 54]. L'arrangement atomique des silicates, que ce soit dans des verres, des matériaux cristallins ou des liquides, est constitué principalement de tétraèdres de silicate, où de 0 à 4 anions d'oxygène du tétraèdre forment des ponts entre eux ainsi qu'avec des ions oxygènes d'autres tétraèdres de silicate (cf. Figure I-7).



**Figure I-7.** Représentation schématique des tétraèdres de silicate et des polyèdres du cation métallique de magnésium (Modificateur de Réseau : MR) dans les unités structurales Q<sup>n</sup>. L'espèce Q<sup>4</sup> a des lignes courtes esquissées indiquant une extension infinie de la structure. Modifiée de [53]

Ces réseaux silicatés peuvent être aussi constitués d'unités atomiques (configurées sous forme de polyèdres dans le cas du Mg), dont la quantité varie selon les cations métalliques modificateurs de réseau (MR) dans l'arrangement atomique globale. Ces unités structurales tétraédriques sont généralement regroupées en espèces Q en fonction des liaisons de leurs oxygènes avec les cations des unités structurales adjacentes. Les tétraèdres Q<sup>n</sup> (où « n » peut varier entre 0 et 4) constituant la structure du verre silicaté permettent d'identifier leur degré de polymérisation. Les structures Q<sup>4</sup> ont le degré de polymérisation le plus élevé, celui-ci diminue lorsque les « n » anions



d'oxygène pontant (en anglais, *Bridging Oxygen* : BO) sont substitués par des oxygènes non-pontants (en anglais, *Non-Bridging Oxygen* : NBO =  $4 - n$ ). Les unités structurales d'espèce  $Q^4$  sont celles constituées uniquement par des oxygènes pontants (cf. Figure I-7), comme c'est le cas dans l'arrangement atomique de la silice pure. Cependant, les solides amorphes tels que les verres et les verres fondus ont plusieurs formes tétraédriques des espèces Q, qui coexistent [44, 53].

Les verres silicatés peuvent, en général, être considérés comme des substances ioniques dans lesquelles un seul anion, l'oxygène, forme des liaisons chimiques avec des cations de taille et de charge électrique différentes. Sa principale distinction par rapport à celle des solides cristallins est que la structure atomique des verres manque de périodicité et de symétrie. Leur structure globale et leurs propriétés physico-chimiques et thermomécaniques à l'état solide, visqueux et liquide ont une forte dépendance des constituants, dont la longueur, l'angle et l'énergie de liaison des atomes varient. L'énergie de liaison des verres silicatés est régie par les caractéristiques des tétraèdres d'oxygène, leurs liaisons et la façon d'interagir entre eux dans leur structure [44].

Des théories ont été établies pour expliquer l'arrangement atomique, ainsi que les propriétés des verres. Adolf Smekal a estimé que les solides ioniques et covalents purs ne forment pas des arrangements atomiques non périodiques (solides amorphes) car les liaisons hautement ioniques forment des liaisons atomiques que par attraction non directionnelle; tandis que celles hautement covalentes sont fortement directionnelles et tendent à adopter des angles de liaison parfaitement définis [46]. Victor Moritz Goldschmidt a établi que la vitrification en oxydes simples  $A_mO_n$  n'est possible que si le rapport entre les rayons cationique et anionique est compris entre 0,2 et 0,4 (relation tétraédrique) [44, 46], mais n'a pas expliqué pourquoi certains nombres de coordinations sont favorisés pour la formation du verre. En revanche, la théorie du réseau aléatoire de William Zachariasen établit les quatre (4) règles générales suivantes pour la formation de solides d'arrangement atomique non périodique [46, 55] :

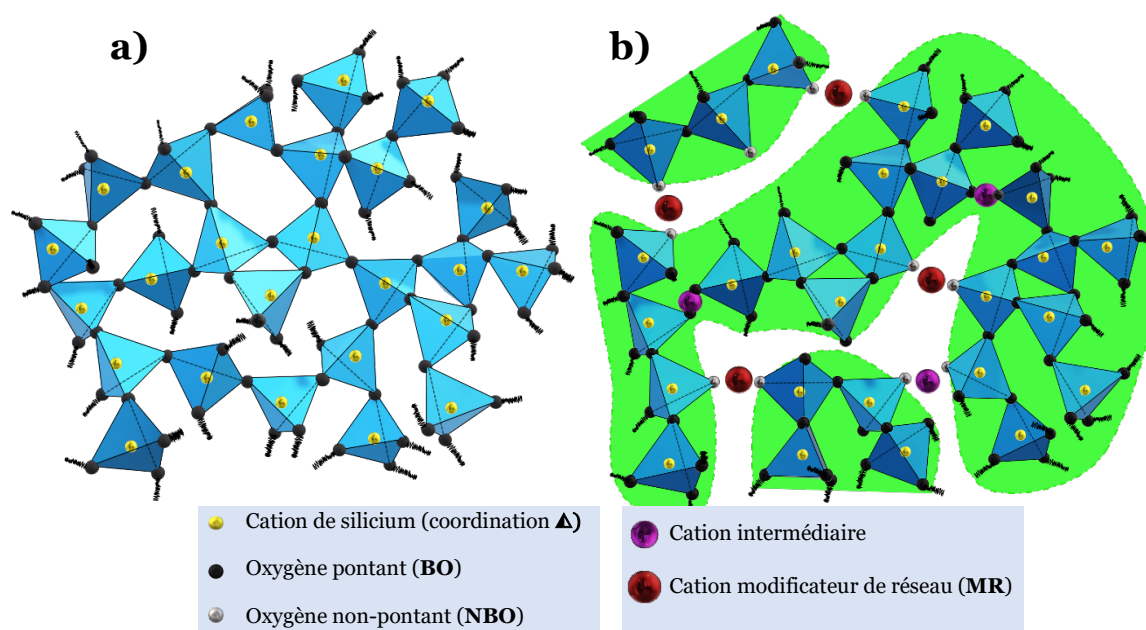
1. Chaque atome d'oxygène ne peut être lié au maximum qu'à deux cations.
2. Le numéro de coordination atomique du cation doit être petit, soit 3, soit 4. La coordination est tétraédrique pour les verres silicatés et phosphates, alors qu'elle est triédrique pour les verres à base de borate.
3. Les polyèdres d'oxygène ne peuvent partager que des sommets, mais pas des arêtes ou des faces. Ceci explique la structure principalement ouverte des verres et la large séparation entre les cations qui la composent.
4. Un réseau 3D est composé de polyèdres d'oxygènes qui partagent au moins trois (3) sommets.

Ces règles générales sont devenues les règles couramment utilisées dans l'analyse de la structure formée des verres. Cependant, certaines règles ne sont pas valables dans tous les cas, car la formation de verre dans les systèmes non oxydes et dans certains systèmes oxydes n'est pas expliquée; par exemple, l'existence de triclusters d'oxygènes\* [56–59]. D'autre part, les oxygènes supplémentaires, par exemple, lors de l'introduction d'oxydes alcalins et alcalino-terreux dans le réseau des verres, conduisent à la formation d'oxygènes NBO à extrémités libres [55].

L'addition de cations dans le réseau atomique des verres provoque des changements dans leur arrangement atomique, en conséquence, leurs propriétés de transport (viscosité, conductivité thermique et coefficient de diffusion) sont également affectées. Pour cette raison, connaître les types de cations formant le réseau atomique global du verre et le rapport atomique d'oxygènes non-pontants/cation de coordination tétraédrique (NBO/ $\Delta$ ) ou l'unité structurale  $Q^n$  (où  $n = 4 - \text{NBO}/\Delta$ ) permettent d'estimer qualitativement la viscosité, surtout dans des verres fondus binaires (oxyde métallique/silicium). Cependant, une variation élevée des cations dans le réseau atomique du verre influence les propriétés de transport, donc les estimations sont considérablement dispersées [44, 53]. Les cations (ou les oxydes de ces cations) sont classés essentiellement comme des cations formateurs de réseau (FR), des cations modificateurs de réseau (MR) et des cations intermédiaires.

### 1.2.1.1.1 Cations formateurs de réseau

Les cations, qui forment des liaisons avec l'oxygène, avec un caractère ionique fractionnaire proche de 50% devraient agir comme des formateurs de réseau (FR). Ces types de cations sont capables d'entraîner une polymérisation résultant dans la formation d'un réseau atomique (Énergie de Liaison, EL,  $> 335 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) composé de tétraèdres et/ou de triangles d'oxygènes, appelés unités de réseau. Les matériaux formateurs de réseau sont des composants dont la vitesse maximale de cristallisation est très faible, tels que le dioxyde de silicium ( $\text{SiO}_2$ ), le dioxyde de germanium ( $\text{GeO}_2$ ), le trioxyde de bore ( $\text{B}_2\text{O}_3$ ), le dioxyde de tellure ( $\text{TeO}_2$ ), le pentoxyde d'arsenic ( $\text{As}_2\text{O}_5$ ), le pentoxyde de vanadium ( $\text{V}_2\text{O}_5$ ) et le pentoxyde de phosphore ( $\text{P}_2\text{O}_5$ ) [44, 46, 51, 60]. Ces cations formateurs de réseau sont les composants essentiels des verres pour former un réseau 3D asymétrique ; également décrit comme un réseau 3D symétrique de cellule unitaire de taille infinie (cf. Figure I–8a). Cette absence de périodicité préférentielle donne les propriétés typiques des verres isotropes [46, 55].





Dans le cas d'un réseau atomique de verre à base de tétraèdres de silicates, d'autres cations peuvent réaliser une coordination tétraédrique quand leurs rayons ioniques ( $r$ ) sont proches de ceux de  $\text{Si}^{4+}$  et leur charge électrique formelle\* ( $Z$ ) est d'environ 4 ou leur décalage de  $Z$  peut être compensé dans la charge globale du réseau atomique [45]. Par exemple, les cations de phosphore  $\text{P}^{5+}$ , généralement apportés par l'oxyde de phosphore  $\text{P}_2\text{O}_5$ , servent de support au réseau vitreux dans les verres silicatés avec la présence d'oxydes alcalins ou alcalino-terreux, grâce à leur caractère formateur de réseau. Malgré la différence de rayon ionique de coordination IV des cations  $\text{Si}^{4+}$  ( $r = 0,40 \text{ \AA}$ ) par rapport aux  $\text{P}^{5+}$  ( $r = 0,29 \text{ \AA}$ ), les cations  $\text{P}^{5+}$  forment un réseau tridimensionnel de tétraèdres de phosphate comprenant trois oxygènes pontants (BO) et un seul oxygène terminal qui est doublement lié au cation  $\text{P}^{5+}$ .

Le  $\text{P}_2\text{O}_5$  cause une diminution du coefficient d'activité du  $\text{SiO}_2$ , liée à la liaison entre  $\text{Si}^{4+}$  dans les espèces  $\text{Q}^4$  et  $\text{P}^{5+}$  sur les groupes  $\text{Q}^3$  (P) avec une liaison  $\text{P}=\text{O}$  terminale, où la compensation de charge de  $\text{P}^{5+}$  est réalisée avec un cation métallique voisin. Ce processus perturbe efficacement le réseau de silicate interconnecté en trois dimensions, abaissant ainsi la concentration des espèces  $\text{Q}^4$  [61]. D'autre part, l'oxyde de phosphore joue un rôle intéressant dans la fabrication des céramiques et des verres, particulièrement, dans le domaine des biocéramiques et des verres bioactifs [4], du fait de ses propriétés biologiques apportées par le cation phosphore (cf. § 1.2.2).

D'autre part, les verres basés sur un réseau d'unités phosphate tétraédriques, contrairement à ceux à base de silicates qui relient jusqu'à un maximum de 4 tétraèdres  $\text{SiO}_4$  (liaisons covalentes :  $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$ ), assemblent jusqu'à un maximum de trois unités tétraédriques par des liaisons  $\equiv\text{P}-\text{O}-\text{P}\equiv$  covalentes. L'incorporation d'oxydes modificateurs de réseau (MR) a un effet similaire à celui provoqué dans les verres silicatés (cf. § 1.2.1.1.2). Cependant, contrairement aux verres silicatés, lorsque le verre contient plus de MR que de phosphates, ils sont appelés *phosphate invert glass*. Par conséquent, les propriétés du verre sont dominées par les liaisons ioniques entre les oxygènes non-pontants et les types de cations modificateurs de réseau [55].

#### 1.2.1.1.2 Cations modificateurs de réseau

Les oxydes alcalins et alcalino-terreux fournissent des cations de faible électronégativité, formant généralement des liaisons hautement ioniques avec l'oxygène de sorte qu'ils n'agissent jamais en réseau. Comme ces ions ne servent qu'à modifier le réseau vitreux créé par la rupture du réseau conduisant à la création d'oxygènes non-pontants (NBO), ils sont appelés cations modificateurs de réseau (MR) [43, 44, 51]. Ces cations, dont l'énergie de liaison (EL) est de 125 à 251  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , occupent des positions aléatoires dans le réseau atomique du verre et le modifient, fournissant des ions d'oxygène supplémentaires[46]. En conséquence, l'introduction d'oxydes alcalino-terreux et alcalins dans un verre fondu, par exemple, celle constituée par un réseau du  $\text{SiO}_4$ , entraîne une dépolymérisation du réseau vitreux provoquant la rupture de la chaîne  $-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-$ , constituée que d'oxygène pontant (BO). Cette rupture cause une diminution du rapport des liaisons silicium/oxygène ( $\text{Si}/\text{O} : \text{BO}$ ) et par conséquent la diminution de la Connectivité du Réseau (CR) par la formation de deux ou plus de chaînes de réseau constituées des BO et NBO (cf. Figure I-8b).

### 1.2.1.1.3 Cations intermédiaires

Parmi les cations formateurs et modificateurs de réseau vitreux, en fonction de la composition atomique du verre, certains peuvent à la fois remplacer partiellement les cations formateurs de réseau (FR) ou jouer le rôle de modificateur de réseau (MR, cf. Figure I–8b : cations violets), c'est pourquoi ils sont appelés cations intermédiaires [43, 44]. De même, l'énergie de liaison de ces cations se place entre celles des cations FR et MR (251–335 kJ·mol<sup>-1</sup>). Ainsi la faible teneur d'ions comme Be<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup> et Zn<sup>2+</sup> dans le verre entraîne un rôle de MR créant deux oxygènes non-pontants (NBO). En revanche, une teneur suffisante de ces cations composant le verre provoque leur disposition sous forme polyédrique et ils jouent donc le rôle de formateurs de réseau, dû aux deux ions alcalins qui apportent l'équilibre des valences [43, 62].

### 1.2.1.2 Propriétés physico-chimiques des verres silicatés

Parmi les propriétés physico-chimiques des verres silicatés, la densité, la durabilité chimique et les propriétés de transport comme la viscosité et la conductivité électrique ont une importance pratique. La densité est le résultat direct des rayons ioniques et le tassement atomique, tandis que la viscosité, fortement influencée par la composition chimique et la température du verre, décrit le débit d'écoulement par rapport à l'application d'une force externe [60]. Une difficulté pour prédire les propriétés physico-chimiques des verres réside dans les changements de leur composition chimique causés par la vaporisation des composants lors de la fabrication, la mise en forme ou les procédés à haute température auxquels ils sont soumis [60]. Les pertes sont particulièrement importantes pour les cations alcalins, le plomb, le bore, le phosphore, les halogénures et d'autres composants qui ont des pressions de vapeur élevées à haute température. Le taux de perte d'alcali augmente rapidement selon l'ordre Li < Na < K < Rb < Cs. Pourtant, la volatilisation est réduite en augmentant la concentration de la ou des espèces volatilisées dans l'atmosphère environnante ou en la diminuant dans le réseau atomique du verre fondu [44].

#### 1.2.1.2.1 Viscosité des verres silicatés

Les verres agissent comme des liquides visqueux à haute température, même avant leur température de fusion, puis comme solides au refroidissement. La formation du verre dépend de la viscosité de la masse fondue à haute température ; le phénomène de vitrification ne se produit que grâce à la barrière cinétique qui empêche l'arrangement atomique. Une plus haute barrière cinétique est principalement favorisée par une viscosité suffisamment élevée à haute température du verre fondu qui, lors du refroidissement, s'accroît sensiblement avec l'abaissement de la température [43, 44]. La viscosité élevée rencontrée dans la gamme des transformations du verre fondu conduit à un comportement viscoélastique lorsque le verre est entre la température T<sub>v</sub> et T<sub>f</sub>, et dépend de la vitesse du refroidissement [44]. La transition vitreuse principale d'un système se produit à une viscosité d'environ 10<sup>12</sup> Pa·s à une échelle de temps de la mesure de 10<sup>2</sup> à 10<sup>3</sup> s ; typique des analyses thermiques par calorimétrie différentielle à balayage (en anglais, *Differential Scanning Calorimetry* : DSC) et dilatométrie [45].



La viscosité en fonction de la température dépend fortement de la composition chimique et de la connectivité du réseau (CR) du verre, car elle est fortement affectée par le potentiel d'ionisation des cations [44, 45]. Les changements de composition ayant une influence sur la réduction de la CR diminuent la viscosité, tandis que l'augmentation de la CR conduit à une viscosité plus élevée. Par exemple, la silice fondue est une des plus visqueuse et sa viscosité varie lentement avec la température. Cependant, la formation de NBO par l'addition supérieure à 2% mas. d'oxydes alcalins provoque une réduction de la viscosité à cause de la diminution de la CR (*cf.* § 1.2.1.1.2), mais la diminution devient faible pour des teneurs dépassant 10 à 20% mas. en  $M_2O$  (où M est un métal alcalin). L'effet sur la viscosité isotherme diminue selon l'ordre  $Cs > K > Na > Li$ . De même, la viscosité d'un verre fondu contenant deux ou plusieurs cations alcalins est inférieure à celle des verres avec un seul cation alcalin [44, 53, 63].

La viscosité des verres silicatés fondus contenant des cations alcalino-terreux est typiquement supérieure à celle des cations alcalins. En conséquence, l'ajout d'oxydes alcalino-terreux dans les verres silicatés alcalins entraîne une faible augmentation de la viscosité en raison des changements dans l'intensité du champ de l'ion modificateur ; c'est ainsi que le CaO substituant équimolairement le  $Na_2O$  ne modifie pas la concentration de NBO, mais le calcium divalent augmente légèrement la force du réseau grâce au renfort de la liaison avec les oxygènes voisins [44, 64]. La substitution de CaO par MgO, même si le cation  $Mg^{2+}$  est intermédiaire, entraîne une diminution de la température de transition vitreuse et de la viscosité à cause de la plus faible énergie de liaison Mg–O par rapport à celle du Si–O, et affaiblit le réseau atomique global [65].

Les verres silicatés fondus contenant des cations de phosphore (P) ont une évolution complexe de la viscosité (et probablement des autres propriétés de transport) et de la polymérisation du réseau. Ce comportement spécifique est attribué au moins à trois facteurs structuraux : **a)** les cations du phosphore dans des verres silicatés dépolymérisés provoquent une polymérisation, ce qui entraîne qualitativement une augmentation de la viscosité ; **b)** les cations  $P^{5+}$  constituent des unités structurales d'espèce  $Q^3$ , formant des liaisons terminales P–O, qui brisent le réseau silicaté dans les réseaux hautement polymérisés contenant des liaisons  $Si^{4+}$  d'unités d'espèce  $Q^4$ . Ainsi, ce mécanisme devrait entraîner une diminution de la viscosité à mesure que le phosphore se dissout dans les verres silicatés fondus hautement polymérisés ; **c)** la présence de  $P^{5+}$  dans les verres silicatés est énergétiquement défavorable causant une diminution de la viscosité de la masse fondue avec un taux élevé de Na et d'Al. Cependant, leur effet est contraire dans un verre silicaté dépolymérisé à base de fer [61].

De surcroît, les verres silicatés fondus dont le réseau atomique n'est pas homogène avec un certain degré de cristallisation peuvent présenter un comportement visqueux double ou multiple. Si le matériau est constitué d'une phase d'un seul arrangement atomique, l'évolution de la viscosité est unique depuis l'état solide à l'état liquide, en conséquence les températures de transition vitreuse et de fusion ne varient pas dans les mêmes conditions d'évaluation. En revanche, si le verre est constitué de plusieurs phases, la viscosité globale dépend de la répartition homogène (effet important) ou inhomogène (effet faible) des phases dans le verre fondu ; de sorte qu'un traitement

thermique qui altère la connectivité de la phase la plus visqueuse peut modifier radicalement la viscosité globale [44].

### 1.2.1.2.2 Stabilité chimique des verres silicatés

La stabilité chimique est liée à la résistance de la surface aux attaques chimiques. Bien que le verre, en général, soit considéré comme un matériau à haute résistance aux attaques chimiques, des observations ont montré qu'une exposition constante du verre à des fluides, y compris des fluides apparemment inoffensifs comme l'eau, provoque la dissolution de certains verres ou la formation de dépôts [44, 66] ; caractéristiques qui régissent la réponse biologique *in vivo/in vitro* des verres bioactifs (cf. 1.2.2).

Les verres silicatés ont une très bonne stabilité chimique par rapport à d'autres verres. Cependant, la dépolymérisation du réseau vitreux (cf. Figure I-8b) et la présence d'ions très mobiles, notamment les ions alcalins ( $M^+$ ), conduisent à deux mécanismes d'attaque classés en lixiviation ionique du verre et dissolution du réseau vitreux [44, 66]. Lors de la lixiviation, certaines espèces de protons du fluide avec lesquelles la surface du verre est en contact pénètrent dans sa structure sans transfert de charge électrique nette. En même temps, les ions hôtes du réseau migrent à la surface du verre (processus de lixiviation). La lixiviation des ions alcalins se produit sous la diffusion d'espèces qui conduisent à des modifications localisées de certaines liaisons du réseau vitreux. D'autre part, le liquide avec lequel la surface est en contact peut également attaquer directement les liaisons du réseau vitreux, cherchant à établir un équilibre des concentrations ioniques entre le milieu liquide et le verre.

Les deux mécanismes d'attaque se produisent typiquement simultanément. En général, la dissolution a tendance à dominer le processus dans les temps d'exposition longs, car la vitesse de dissolution est constante tandis que l'échange d'ions est proportionnel à la racine carrée du temps. En plus de la concentration d'ions mobiles et de la dépolymérisation du réseau de verre, les conditions de la solution influencent la vitesse de dissolution. Les pH extrêmes (supérieur à 9 ou proche de 1) provoquent une dissolution accélérée des verres. Si la vitesse de dissolution est très élevée, la lixiviation devient négligeable, compte tenu de l'attaque directe des liaisons Si-O [44].

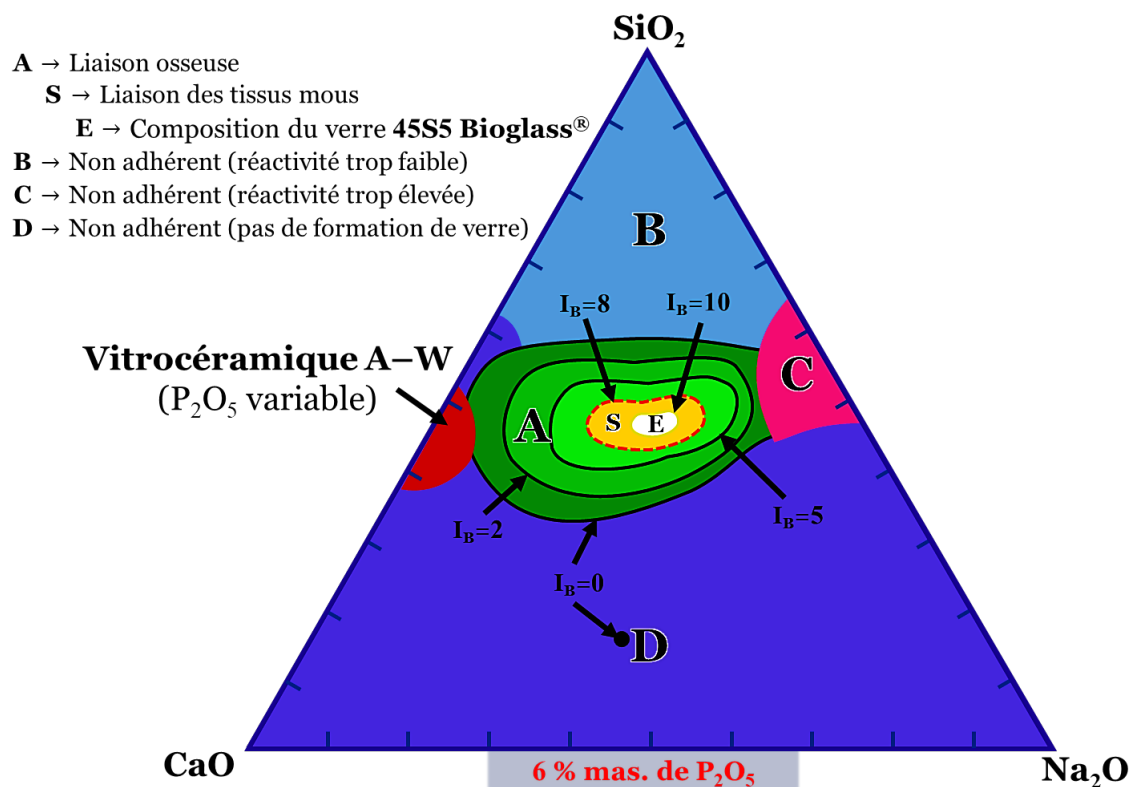
Par ailleurs, les surfaces en verre peuvent subir des processus de météorisation (en anglais, *weathering*) ; phénomène qui peut décrire l'interaction verre/agent externe du Chapitre IV (cf. § 4.4.2). Ce processus fait seulement référence à la lixiviation produite avec la vapeur d'eau, car l'insuffisante quantité d'eau disponible n'entraîne pas le brisement du réseau vitreux par le processus de dissolution. La météorisation provoque des échanges ioniques qui conduisent à la formation d'hydroxydes alcalins et alcalino-terreux. Ces hydroxydes peuvent à leur tour former des liaisons avec des carbonates, ou réagir avec le dioxyde de carbone ( $CO_2$ ) de l'atmosphère pour former des carbonates. Cela conduit à l'adhésion ou à la formation de particules fines adhérant fortement à la surface du verre et les tentatives pour les supprimer entraînent des dommages permanents à la surface du verre [44].



## 1.2.2 Propriétés biologiques

Les verres bioactifs dans des milieux aqueux tendent à échanger des ions et à se dissoudre à des taux significativement plus élevés que, par exemple, les verres sodocalciques. Leur capacité à échanger des ions avec des milieux aqueux leur fournit la probabilité d'avoir une réponse biologique particulière, stimulant la prolifération cellulaire, la réponse de gènes et la formation de liaisons entre le matériau implanté et les tissus vivants. Les verres sont considérés bioactifs si, en plus de favoriser une réponse biologique, le taux de dissolution est comparable aux processus cellulaires pour soutenir et améliorer la régénération et la croissance du tissu osseux [24].

Les premiers verres bioactifs étudiés et actuellement les plus utilisés pour des applications biomédicales sont ceux dérivés du système  $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-CaO-P}_2\text{O}_5$ . Selon leur bioactivité, dépendant principalement des propriétés physico-chimiques, les verres bioactifs et les vitrocéramiques appartenant à ce système peuvent être classés en corrélant le type et le taux de liaisons osseuses produit lors de leur interaction avec des fluides physiologiques et tissus osseux chez l'individu, comme le montre la Figure I-9.



**Figure I-9.** Comportement bioactif du système ternaire  $\text{SiO}_2\text{-CaO-Na}_2\text{O}$ , en masse, contenant 6% mas. de  $\text{P}_2\text{O}_5$  des verres bioactifs et des vitrocéramiques. Modifiée de [28, 31, 67]

Les biocéramiques de classe A (notamment, le verre 45S5 Bioglass® de la sous-classe E) sont celles ayant la bioactivité la plus élevée, grâce à l'ostéostimulation\* (ostéoinduction et ostéogenèse) et l'ostéoconduction générées, qui entraînent la formation de liaisons avec les tissus osseux. Certaines compositions (les biomatériaux de la sous-classe S) forment également des liaisons avec des tissus mous chez l'individu.

Les biomatériaux riches en silice, connus sous la classe B, ont des échanges ioniques faibles (réactivité trop faible) ce qui entraîne une vitesse de liaison trop lente et ne se lie au tissu osseux que par un processus d'ostéoconduction. Ceux ayant une composition entre 45 et 65% mas. de SiO<sub>2</sub>, 35 et 55% mas. de Na<sub>2</sub>O et 0 et 20% mas. de CaO (biomatériaux de classe C) se résorbent et disparaissent dans une période de 10 à 30 jours suivants l'implantation, sans formation de liaison osseuse, en raison d'une réactivité trop élevée. Les matériaux ayant une composition chimique de la région D ont peu d'intérêt en tant que verre bioactif silicaté (avec 6% mas. de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), puisque la formation de verre n'est pas totale (soit partielle ou nulle) et donc, en fonction, de la phase vitreuse et des caractéristiques bioactives des phases cristallines, les liaisons osseuses tendent à être pratiquement inexistantes [4, 17, 46, 68]. Les verres formant des liaisons osseuses (classe A) ont fait l'objet de plusieurs études *in vitro* et *in vivo* qui ont permis de connaître le niveau de bioactivité et les mécanismes de formation des liaisons entre la surface des verres bioactifs et les tissus osseux.

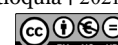
Le niveau de bioactivité de tout matériau, y compris ceux des verres, est mesuré par l'indice de bioactivité (I<sub>B</sub>) [4, 24, 69]. Cet indice I<sub>B</sub> est calculé par l'Équation I-1. Par exemple, un I<sub>B</sub> = 3 signifie qu'il a fallu ~ 33 jours pour qu'au moins 50% de la surface du biomatériau se lie au tissu osseux (cas de l'hydroxyapatite synthétique, HA) [69]. Un indice de bioactivité des plus élevés en biocéramiques, compris entre 12,5 et 13, a été obtenu pour le verre 45S5 Bioglass® [12, 68, 70] correspondant autour de 7,7 à 8 jours pour qu'au moins la moitié de leur surface soit liée au tissu osseux.

$$I_B = \frac{100}{\tau_{0,510}} \quad \text{Équation I-1}$$

Où  $\tau_{0,510}$  [jour] est le temps requis pour une liaison de plus de la moitié (> 50% surf.) de l'interface du matériau au tissu osseux

Les mécanismes de liaison des verres bioactifs avec les tissus osseux sont classés en 11 étapes décrites par L. Hench et *al.* [29, 33]. Les 5 premières étapes, résumées dans le Tableau I-2, sont des réactions de lixiviation, dissolution et précipitation produites à la surface de la plupart des verres bioactifs lorsqu'ils sont en contact avec des fluides physiologiques (plasma sanguin) ou des fluides corporels simulés (SBF : *Simulated body fluids*) [71]. Tout d'abord la lixiviation est caractérisée par des échanges ioniques rapides entre des ions alcalins (Na<sup>+</sup> ou K<sup>+</sup> de type M<sup>+</sup>) du verre avec les ions hydrogène (H<sup>+</sup>) ou hydronium (H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>) des fluides environnants. Ces échanges ioniques modifient le réseau silicaté à la surface du verre formant des liaisons NBO de Si-OH<sup>+</sup>. En conséquence, les liaisons -O-Si-O- brisées, à cause de l'attaque alcaline, produite par l'augmentation localisée du pH, et la formation de silanols (-Si-O-H ou SiOH) dans l'interface entre le fluide physiologique (ou SBF) et la surface du verre, provoquent la dissolution du SiO<sub>2</sub> due à la libération d'hydroxyde de silicium, Si(OH)<sub>4</sub>.

Ensuite, une haute concentration de silanols (-Si-O-H + H-O-Si-) et un pH inférieur à 9,5 à la surface du verre entraînent une réaction de condensation et de repolymérisation (ou polycondensation) formant une couche de gel riche en silice (SiO<sub>2</sub> : -Si-O-Si-), appauvrie en cations alcalins et alcalino-terreux, de surface



spécifique élevée et très réactive. Puis, les ions calcium ( $\text{Ca}^{2+}$ ) et phosphates ( $\text{PO}_4^{3-}$ ) migrent du réseau du verre bioactif vers sa surface, au travers de la structure ouverte de la couche de gel formant un film amorphe riche en  $\text{CaO-P}_2\text{O}_5$  (phosphate de calcium amorphe). Par la suite, l'épaisseur des couches, du gel riche en silice et du phosphate de calcium amorphe, augmente par l'échange ionique en continu et l'incorporation de calcium et des phosphates solubles issus du fluide physiologique (précipitation). Alors, les ions  $\text{OH}^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$  et/ou  $\text{F}^-$  du fluide diffusent vers la couche amorphe de  $\text{CaO-P}_2\text{O}_5$  entraînant la cristallisation hétérogène d'un mélange d'hydroxyapatite (HA), d'hydroxyapatite carbonatée (HAC) ou, éventuellement, de fluorapatite (en fonction de la concentration d'anions de  $\text{F}^-$  dans le fluide) biologiquement réactives équivalent à la phase minérale inorganique du tissu osseux [4, 29, 33, 68].

**Tableau I-2.** Réactions chimiques initiales à la surface du verre bioactif. Modifié de [15, 28, 72]

Étape	Réactions
1	Échange rapide de $\text{Na}^+$ ou de $\text{K}^+$ ( $\text{M}^+$ ) avec $\text{H}^+$ ou $\text{H}_3\text{O}^+$ de la solution : $-\text{Si}-\text{O}-\text{M}^+ + \text{H}^+ + \text{OH}^- \rightarrow -\text{Si}-\text{OH} + \text{M}^+(\text{en solution}) + \text{OH}^-(\text{en solution})$
2	Étape contrôlée par la diffusion ionique et dépendant de $t^{1/2}$ Rupture des liaisons $-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-$ et formation de $-\text{Si}-\text{O}-\text{H}-$ entraînant la migration du $\text{SiO}_2$ soluble sous forme de $\text{Si}(\text{OH})_4$ vers la solution : $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow -\text{Si}-\text{OH} + \text{HO}-\text{Si}-$
3	Étape contrôlée par des réactions interfaciales et dépendant de $t^{1.0}$ Échange rapide des ions $\text{Na}^+$ ou $\text{K}^+$ avec des ions $\text{H}^+$ ou $\text{H}_3\text{O}^+$ du fluide physiologique : $\begin{array}{c} \text{O} \\   \\ \text{O}-\text{Si}-\text{O}-\text{H} \\   \\ \text{O} \end{array} + \text{H}-\begin{array}{c} \text{O} \\   \\ \text{O}-\text{Si}-\text{O} \\   \\ \text{O} \end{array} \rightarrow \begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\   \quad   \\ -\text{O}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{O} \\   \quad   \\ \text{O} \quad \text{O} \end{array} + \text{H}_2\text{O}$
4	Formation d'une couche amorphe de $\text{CaO-P}_2\text{O}_5$ due à la migration des ions $\text{Ca}^{2+}$ et $\text{PO}_4^{3-}$ , vers la surface de la couche de gel riche en $\text{SiO}_2$ , et incorporation du calcium et des phosphates solubles du fluide physiologique
5	Cristallisation de la couche amorphe par l'incorporation des anions $\text{OH}^-$ et $\text{CO}_3^{2-}$ ou $\text{F}^-$ du fluide physiologique pour former un mélange de HA et HAC ou de fluorapatite

Les couches du mélange HA et HAC sur la surface du verre sont généralement considérées comme une indication de la bioactivité [24] puisqu'elles peuvent cristalliser en une matrice osseuse extracellulaire lors de leur interaction avec des cellules souches/ostéoblastiques, suivant les étapes temporelles décrites dans le Tableau I-3. Lorsque la couche d'hydroxyapatite carbonatée (HAC) est formée à la surface des verres bioactifs (étapes 1 à 5 décrites dans le Tableau I-2), en test cellulaire *in vitro* ou *in vivo* (incorporé chez l'individu), les réactions d'échanges ioniques conduisent à l'activation de plusieurs familles de gènes qui régulent l'ostéogenèse et la production de facteurs de croissance\* [24]. Ces activations provoquent en premier lieu l'adsorption biochimique des facteurs de croissance (étape 6), puis des mécanismes cellulaires comprenant l'action de macrophages\* (étape 7), la colonisation de la couche HAC par les cellules souches (étape 8) suivie de la différenciation de celles-ci en ostéoblastes (ostéoinduction). Les ostéoblastes subissent alors une prolifération continue (étape 9-ostéoconduction). Enfin, ces cellules prolifèrent dans la couche HAC



produisent une matrice osseuse extracellulaire qui se cristallise (ostéogénèse : étape 10 et 11) [29, 33]. Cependant, les étapes cellulaires, étapes 6 à 11, ne se produisent sur la surface des verres bioactifs que si les 5 premières réactions (cf. Tableau I–2) progressent rapidement en quelques heures (cf. Tableau I–3). Dans le cas contraire, lorsque la surface réagit lentement, il n’y a pas production ni cristallisation de tissu osseux et, si le verre bioactif est en contact avec l’os hôte, une liaison par ostéoconduction pourrait se produire due aux mécanismes cellulaires retardés [33].

**Tableau I–3.** Mécanismes des liaisons des verres bioactifs avec les tissus osseux en fonction du temps d’implantation. Modifié de [28, 33]

		Étapes		Réactions dans les verres bioactifs	
Log temps (heures) ↓	1 h 2 h 10 h 20 h 100 h	↑ ↓ ↑ ↓	1 & 2	3	Formation de liaisons SiOH et libération de Si(OH) <sub>4</sub>
			4	5	Polycondensation de SiOH + SiOH en gel hydraté de –Si–O–Si–
			6	7	Adsorption de Ca <sup>2+</sup> + PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> + CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> amorphe
			8	9	<b>Cristallisation de l’Hydroxyapatite Carbonatée (HAC)</b>
			10	11	Adsorption de fractions biologiques dans la couche HAC
			11	12	Action des macrophages
			12	13	Union des cellules souches
			13	14	Différenciation des cellules souches en ostéoblastes et prolifération
			14	15	Production de la matrice osseuse
			15	16	Cristallisation de la matrice osseuse et croissance osseuse

Ces mécanismes réactifs d’échanges ioniques (étapes 1 à 11) ayant lieu sur la surface des verre bioactifs se produisent dans une période relativement courte, ≈ 20 jours, pour des compositions chimiques du système SiO<sub>2</sub>–Na<sub>2</sub>O–CaO de la région A contenant 6% mas. de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (cf. Figure I–9) et encore plus courte (de 6 à 10 jours) pour celles proches de la composition du 45S5 Bioglass® (cf. Figures I–4 a et I–4 b). Cependant, lorsque la teneur en SiO<sub>2</sub> dans la composition du verre bioactif dépasse ~ 55% mas., le taux d’échanges ioniques ralentit considérablement [29, 33].

De surcroît, les verres bioactifs peuvent, selon leur composition (largement cité dans la littérature pour le 45S5 Bioglass®) [4, 24, 46, 73], entraîner la formation et la croissance de nouveaux réseaux sanguins à partir de ceux déjà existants (angiogénèse), qui est la base de l’ingénierie tissulaire. Ces nouveaux réseaux sanguins favorisent les processus de croissance et de régénération osseuse. Les verres bioactifs, grâce à leurs caractéristiques physico-chimiques, stimulent la prolifération des cellules endothéliales\* et le facteurs de croissance de l’endothélium vasculaire (FCEV) et de croissance de fibroblastes\*(FCF). Par la suite, des tubules capillaires primitifs imitent les étapes de l’angiogénèse, impliquant la migration et la prolifération cellulaire ainsi que l’anastomose\* et la ramification des vaisseaux sanguins (néovascularisation). Cette néovascularisation favorise la prolifération rapide des cellules osseuses grâce à l’apport efficace d’oxygène et de nutriments à ces cellules [46].

L’un des principaux inconvénients de la bioactivité est que la plupart des ions libérés pourraient être transportés loin de l’environnement du site d’implantation par le fluide corporel avant la formation du tissu osseux, de sorte que des oxydes sont ajoutés pour augmenter le taux de réaction et diminuer la dégradation du verre [4, 65].





Parmi les oxydes ajoutés, le MgO a été utilisé pour remplacer une partie du CaO car le magnésium (Mg) fait partie des minéraux les plus importants de la matrice osseuse ainsi il est essentiel dans le métabolisme humain. L'émail, la dentine et les os contiennent respectivement 0,44, 1,23 et 0,72% mas. de Mg. En effet, des chercheurs ont cité que le MgO contenu dans les verres bioactifs améliore la réactivité superficielle et la cinétique de formation du gel riche en SiO<sub>2</sub>, ce qui favorise indirectement la minéralisation précoce et diminue leur dégradation [42, 74–76]. Cependant, le taux de formation d'apatite ralentit avec des teneurs en MgO supérieures à 7% mol. [76].

De même, des études sur les verres bioactifs ont révélé que, contrairement à ce que l'on pensait, le P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> n'est pas toujours nécessaire. Des systèmes tels que CaO–SiO<sub>2</sub> et Na<sub>2</sub>O–CaO–SiO<sub>2</sub>, ayant des teneurs en silice respectivement jusqu'à 60 et 85% mol., présentent une bioactivité. Celle-ci dans cette sorte de systèmes chimiques de verres bioactifs est due à l'adsorption des ions calcium et phosphate lorsque ceux-ci sont en contact avec des fluides environnants. En effet, le rôle principal de PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> est de potentialiser la nucléation de la phase du phosphate de calcium à la surface de certains systèmes de verre bioactif [4] et, en conséquence, les réactions chimiques et l'évolution de la cristallisation d'une matrice osseuse extracellulaire (cf. Tableaux I–2 et I–3). Cependant, l'augmentation excessive de l'oxyde de phosphore entraîne une augmentation de la dégradation du verre ce qui a ouvert une nouvelle possibilité d'utilisation de ce verre dans d'autres domaines ; par exemple, dans l'industrie pharmaceutique (cf. § 1.3.4) pour la libération contrôlée des principes actifs [24].

Ces dernières années, le développement de verres bioactifs différents de ceux à base de silicates s'est accru. Parmi ces types de verres bioactifs, on trouve ceux à base de phosphates, qui peuvent se dégrader complètement à un taux constant pour la libération contrôlée des ions souhaités tout au long de la vie de l'implant ou pour leur utilisation dans des applications pharmaceutiques. Par ailleurs, les verres bioactifs à base de borates sont jugés faisables, car ils se convertissent plus rapidement en HA que les compositions à base de silicate. Cependant à ce jour les verres bioactifs silicatés sont les seuls disponibles sur le marché pour des applications cliniques de réparation ou de remplacement osseux, car les réactions et les mécanismes de liaisons osseuses sont bien connus par rapport à d'autres types de verres bioactifs développés [17].

### 1.2.3 Propriétés mécaniques

Les verres sont réputés pour leur grande fragilité à température ambiante. Ils cassent en élasticité pure, c'est-à-dire, ils se fracturent dès que leur limite d'élasticité est dépassée sans presque aucune déformation plastique. Leur ténacité est relativement très faible (matériaux fragiles) comparé à d'autres matériaux, y compris les matériaux céramiques. Ses caractéristiques sont très sensibles aux traitements thermiques du massif ou de la surface du verre ainsi qu'à l'environnement chimique et à la méthode utilisée pour mesurer ses propriétés. D'autres propriétés mécaniques des verres comme le module d'élasticité (Module de Young, E) et la dureté dépendent étroitement des liaisons individuelles et de la densité de configuration des atomes dans le réseau atomique du matériau, ainsi que des défauts dans le réseau vitreux [44].

### 1.2.3.1 Module d'élasticité

En tant que matériaux fragiles classiques, les verres présentent en général un comportement Hookéen presque parfait sous une contrainte mécanique. La constante permettant de décrire ce comportement est le module d'élasticité ( $E$ ), dont l'unité internationale est le pascal (Pa) [44]. Cette propriété est liée à l'allongement relatif, ou la déformation élastique ( $\varepsilon$ , nombre adimensionnel), résultant de l'application d'une contrainte ( $\sigma$ ), selon la loi de Hooke (loi d'élasticité), donnée par l'Équation I-2.

$$\sigma = E \cdot \varepsilon = E \frac{\ell - \ell_0}{\ell_0} \quad \text{Équation I-2}$$

Où  $\ell_0$  et  $\ell$  sont respectivement les dimensions longitudinales initiale et finale du matériau sous l'action d'une contrainte

Le module d'élasticité des verres dépend fortement de la dimension, des forces de liaison et de la connectivité du réseau (CR), notamment les caractéristiques du réseau vitreux. Les ruptures du réseau vitreux, par l'addition de cations modificateurs entraînant la formation de NBO, permettent des déplacements plus faciles des atomes réduisant le module d'élasticité. Le module d'élasticité des verres étant lié à l'énergie de liaison atomique, les cations modificateurs provenant d'oxydes alcalino-terreux conduisent à des modules plus élevés par rapport à ceux d'oxydes alcalins. Un module de Young élevé a été constaté dans des verres ayant une température  $T_v$  élevée [44], il est influencé par les cations modificateurs de réseau (cf. § 1.2.1.1.2). Le module de Young dans le cas de verres bioactifs silicatés est compris entre 30 et 50 GPa [24].

### 1.2.3.2 Dureté

La dureté est l'une des propriétés les plus importantes des céramiques, des minéraux et des verres. La dureté d'un matériau représente sa résistance à une action mécanique externe sur sa surface, s'efforçant de la rayer, de l'abraser ou de l'indenter. La dureté traduit la résistance à la rayure, selon l'échelle de Mohs, ou la résistance à la déformation plastique par indentation, dont la méthode typiquement utilisée est l'indentation Vickers [77]. Les verres d'oxydes ont une dureté Mohs de 5 à 7, tandis que leur dureté Vickers varie de 2 à 9,5 GPa, avec des valeurs supérieures à 11 GPa pour les verres nitrurés [44, 54]. En général, les effets de la composition chimique du verre sur la dureté sont similaires à ceux trouvés pour le module d'élasticité [44].

### 1.2.3.3 Résistance à l'initiation et à la propagation des fissures

La fracture d'un matériau représente sa séparation en deux ou plusieurs parties sous des contraintes de compression, de traction, de cisaillement ou de torsion. Les fractures peuvent être classées comme des ruptures ductile et/ou fragile. La rupture ductile est typique des matériaux ayant une déformation plastique, souvent stable, avant et pendant la propagation de la fissure. Au contraire, dans la rupture fragile, les fissures se propagent rapidement et de façon instable entraînant une défaillance



soudaine et catastrophique du matériau. La rupture fragile est généralement observée dans les verres qui présentent des fractures cassantes très instables [46].

La résistance à la rupture est l'une des propriétés fortement influencée par les liaisons constituant le réseau vitreux (notamment la composition chimique), mais surtout par les défauts à la surface et dans la microstructure qui affaiblissent considérablement leur résistance. Les caractéristiques des liaisons atomiques à la surface du verre reliées à la dureté ont une forte influence dans la tendance à la formation de ces défauts à la surface. Bien qu'une dureté plus élevée entraîne une plus grande résistance à former des défauts de surface, elle fait chuter la résistance à la fracture. De même, la résistance à la formation de ces défauts est affectée par la stabilité chimique (attaque chimique à la surface du verre, cf. § 1.2.1.2.2), les contraintes thermiques pendant le refroidissement rapide des verres ainsi que par la formation de cristaux à la surface des verres lors d'un échauffement prolongé [44, 46].

## 1.2.4 Méthode d'élaboration des verres bioactifs par fusion

La méthode de fabrication des verres a un impact sur les propriétés structurales du biomatériau. Les verres traditionnels et les verres bioactifs sont fabriqués principalement par trempe à l'état fondu ou par la procédé sol-gel. Les deux techniques produisent une porosité, des propriétés mécaniques, une uniformité chimique et surtout des propriétés bioactives différentes. Les verres fabriqués par sol-gel ont généralement une nanoporosité de diamètre entre 2 et 50 nm. Les verres trempés à l'état fondu ont, quant à eux, des propriétés mécaniques (dureté et résistance à la flexion) améliorées grâce à leur très faible porosité [46].

L'élaboration de verres par fusion est la technique la plus utilisée du fait de sa simplicité et de son faible coût [24]. Le verre est obtenu par fusion du mélange des composants de la matière première suivie de sa solidification par refroidissement rapide. Le mélange est préparé en prenant les quantités stœchiométriques requises des composants sous forme d'oxydes ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{MgO}$ ), des hydroxydes ( $\text{NaOH}$ ,  $\text{KOH}$ ,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  [78, 79]), des carbonates ( $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{MgCO}_3$ ) et des métaux en poudre, qui doivent être de haute pureté ( $\geq 99,9\%$  mas.) pour obtenir des verres bioactifs pour des applications biomédicales [44]. Parfois avant la fusion, les mélanges homogènes sont calcinés ou chauffés pour libérer l'eau stockée par hydratation et/ou provoquer une réaction de réduction ou de décomposition des composants. Ensuite, ces mélanges sont fondus dans un creuset en platine dans la plage de température typiquement entre 1 100 et 1 600°C [44, 46, 80].

Le bain fondu est souvent refroidi à l'air, l'eau ou l'azote liquide, de sorte que la cinétique de refroidissement dépasse la cinétique de germination et de croissance cristalline. Le refroidissement par trempe est généralement utilisé pour l'obtention d'un matériau granulaire, appelé fritté, qui est ensuite broyé et tamisé en une poudre de granulométrie souhaitée. Si le fritté est destiné à des applications biomédicales, la trempe dans l'eau doit être suivie d'un séchage pour éviter leur corrosion (phénomènes de dissolution et/ou lixiviation : cf. § 1.2.1.2.2). Par ailleurs, la fabrication des pièces en volume est faite par coulage dans un moule en graphite ou en acier. Après le coulage,

un recuit est réalisé à  $\sim 450\text{--}550^\circ\text{C}$  pour réduire les contraintes internes produites pendant leur refroidissement, qui conduisent souvent à des fractures lorsque les pièces sont chauffées, à cause de leur coefficient de dilatation thermique élevé [24, 51].

Dans ce procédé de fabrication des verres, les températures et les temps des différentes étapes sont fonction des caractéristiques physico-chimiques et de la taille des particules du mélange des matières premières, ainsi que de la teneur et du rapport des composés afin de garantir la fusion de tous les composants et leur homogénéisation. Par exemple, les verres contenant plus de 60% mol. de silice sont difficiles à fondre et à homogénéiser en raison de leur température de fusion et de leur viscosité élevées ; bien que la teneur en oxydes alcalins et alcalino-terreux aide à faire fondre le mélange et contrôler leur viscosité (cf. 1.2.1.2.1). Tandis que, par exemple, la fusion du mélange massique d'oxydes : 45%  $\text{SiO}_2$ –24,5%  $\text{Na}_2\text{O}$ –24,5%  $\text{CaO}$ –6%  $\text{P}_2\text{O}_5$ , pour fabriquer le verre 45S5 Bioglass® est relativement facile, car la composition chimique est proche de celle de l'eutectique ternaire  $\text{SiO}_2$ – $\text{Na}_2\text{O}$ – $\text{CaO}$  [24, 46].

## 1.3 Verres bioactifs développés dans les domaines biomédical et pharmaceutique

Les avantages biologiques des verres bioactifs ont suscité un intérêt particulier pour leur utilisation comme matériau de remplissage osseux et pour des applications porteuses de charges en tant que pièce dense ou poreuse, ou bien encore comme revêtement de matériaux inertes pour leur conférer des propriétés de surface bioactives qui améliorent la stabilité biomécanique de la prothèse. Ces dernières années, l'industrie pharmaceutique a commencé à les utiliser de plus en plus pour des applications spécifiques comme la libération contrôlée de médicaments.

### 1.3.1 Verres bioactifs développés

Le 45S5 Bioglass® [33, 34] est employé en tant que biomatériau de remplissage de défauts osseux du fait de leur cinétique de réparation osseuse élevée (cf. § 1.2.2). Il peut être utilisé dans la réparation osseuse non porteuse ou de faible charge de service (par exemple, dans le domaine dentaire) [4, 73, 81] du fait de ses faibles propriétés mécaniques par rapport aux tissus osseux, notamment la ténacité (cf. Tableau I–4).

Ces dernières années, ce verre bioactif a été commercialisée dans plus de 20 pays sous forme d'ingrédient actif et de greffe osseuse synthétique (mastic, particules et morceaux) pour augmenter la croissance osseuse et la réparation de défauts dans des applications orthopédiques, dentaires, parodontales\*, maxillo-faciales et crâniofaciales. Parmi les produits commercialisés contenant le verre 45S5 Bioglass®, le dentifrice Sensodyne Repère & Protège (GSK, UK) en a comme ingrédient actif (NovaMin®). D'autre part, des greffes osseuses synthétiques de 45S5 Bioglass® sont commercialisées sous le nom de NovaBone® et de PerioGlas® par la société Novabone Product LLC (USA) [4, 24, 73, 82], et sous le nom de BioGran® par Orthovita (USA) [12, 83].



Tableau I-4. Propriétés des biocéramiques les plus connues

Biomatériaux	I <sub>B</sub>	I <sub>Q</sub> <sup>1</sup> [70]	Masse volumique [g·cm <sup>-3</sup> ]	Résistance à la compression [MPa]	Résistance à la flexion [MPa]	Résistance à la traction [MPa]	Ténacité (K <sub>IC</sub> ) [MPa·m <sup>1/2</sup> ]	Module de Young [GPa]	Dureté Vickers [GPa]	Références
45S5 Bioglass®	12,5		2,70	–	40–60		0,6	30–35	5,75	[73, 83]
		9	2,66	400–450	42	42	0,6	32–36	4,4–4,58	[4, 29, 46, 70]
	13		–	500	70–75		0,5	30–50	–	[12, 24, 68]
52S4,6 Bioglass®	10,5	–	–	–	40	–	–	60	–	[68]
Ceravital®	5,6	67–107	–	500	100–150	–	–	100–160	–	[12, 24, 29, 68]
	–		–		–	400	4,5–4,8		2,89	[46]
Bioverit®	< 8	–	2,8	500	140–180	–	1,2–2,1	70–90	4,9–5	
Bioverit® II	–	–	2,5	150–450	90–160	–	1,2–1,8	70	≤ 8	[4, 12, 24, 29, 68, 84]
Bioverit® III	–	–	2,7–2,9	–	60–90	–	0,6	45	–	
Vitrocéramique	6	20	3,07	1 080	215	–	2	118–120	6,80	[24, 68, 84]
Cerabone® A–W	3,2		–	1 020–1 100	215–680	–	2,0–3,34	80–218	6,67	[12, 29, 46]
Biosilicate®	≥ 8	–	–	–	75–210	–	1	60–80	–	[24, 68]
Hydroxyapatite	3,1	3	3,18	100–500	50–200	–	0,9–1,9	80–110	7,06–7,8	[68, 85]
Os Cortical	13	≈500	1,6–2,1	100–230	50–193	50–150	2–12	6–30	–	
Os Spongieux	13	≈8	1	0,6–12	10–20	0,6–9,3	0,1–0,8	0,01–0,9	–	[4, 6, 17, 18, 24, 70]

<sup>1</sup> L'Indice de qualité (I<sub>Q</sub>) pour évaluer la performance du biomatériau artificiel représente le produit de la résistance à la fracture, de la résistance à la traction et de l'indice de bioactivité (I<sub>B</sub>) par rapport au module de Young [70].

D'autres compositions chimiques ont été dérivées de celle du verre 45S5 Bioglass® découvert par Larry Hench. Le verre bioactif BonAlive® (appelé aussi AbminDent1® ou S53P4 contenant 53% SiO<sub>2</sub>–23% Na<sub>2</sub>O–20% CaO–4% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> mas.), développé en 1990 par Anderson et *al.* [86] et commercialisé par Vivoxid Ltd. (Turku, Finlande), présente principalement un intérêt dans la substitution de greffes osseuses et dans le traitement des infections chroniques telles que l'ostéomyélite, l'infection mastoïde et la sinusite frontale [87–91]. Le verre bioactif 13–93 développé par Brink et *al.* [92, 93], ayant une composition chimique de 53% SiO<sub>2</sub>–12% K<sub>2</sub>O–6% Na<sub>2</sub>O–20% CaO–5% MgO–4% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> en masse, a été fabriqué pour permettre la mise en forme de fibres continues ou de *scaffolds* poreux frittés [24]. Le StronBone™ (RepRegen, Royaume-Uni : UK), dont sa composition chimique diffère du 45S5 Bioglass® par la présence de strontium (41,49% SiO<sub>2</sub>–26,24% Na<sub>2</sub>O–18,70% CaO–9,74% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>–3,83% SrO molaire) qui en faibles pourcentages est censé stimuler les ostéoblastes (ou le métabolisme osseux) et diminuer la raréfaction pathologique\* du tissu osseux (l'ostéoporose) [4, 73, 94, 95].

La recherche se poursuit sur ces verres bioactifs en faisant varier la composition chimique pour obtenir des propriétés mécaniques plus proches de celles du tissu osseux, rassemblées dans les Tableaux I–1 et I–4, et pour leur conférer d'autres services ou modifier certaines propriétés biologiques. Des oxydes comme l'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, le B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, le BaO, le ZnO, le TiO<sub>2</sub>, le CoO et le SrO ont été ajoutés ou ont remplacé des oxydes du système SiO<sub>2</sub>–Na<sub>2</sub>O–CaO–P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Ces oxydes peuvent provoquer une augmentation de leurs densité, résistance à la flexion, résistance à la compression, module d'élasticité, module de cisaillement et microdureté, ainsi qu'une amélioration de la résistance du tissu osseux formé et de l'adhérence à la surface de l'implant avec le tissu hôte [96–100].

De même il a été cité que l'ajout de SrO, ZnO et TiO<sub>2</sub>, à faibles pourcentages, entraîne une augmentation de la biocompatibilité favorisant la prolifération et l'adhésion des ostéoblastes ainsi que la différenciation des cellules souches en ostéoblastes grâce à une diminution de la réactivité de la phase vitreuse qui conduit à un environnement plus favorable [96, 97, 100–102]. Le pH légèrement alcalin, entre 7,2 et 8,4, favorise la prolifération des cellules et la minéralisation osseuse [103].

Malgré les nombreuses recherches, les propriétés mécaniques des verres bioactifs, notamment leur résistance à la rupture y compris la ténacité à la fracture, n'ont été que légèrement améliorées et le changement de composition chimique entraîne parfois des réductions de l'indice de bioactivité (I<sub>B</sub>). Pour ces raisons, le grand défi porte sur le développement des biomatériaux ayant une bioactivité élevée, comme celle observée dans le verre 45S5 Bioglass®, et une résistance mécanique et une ténacité à la fracture élevées comparables à celles de certaines vitrocéramiques.

Les stratégies employées pour améliorer la résistance mécanique du 45S5 Bioglass® ou de tout autre verre bioactif, s'appuient sur les propriétés des vitrocéramiques\* traitées thermiquement afin de promouvoir une cristallisation contrôlée du réseau vitreux, dans le but d'augmenter surtout leur résistance à la rupture.

Parmi ces vitrocéramiques, le verre-céramique bioactif Ceravital® a été introduit par Brömer, puis affiné par Gross et *al.* [104, 105], cherchant à améliorer les propriétés mécaniques (*cf.* Tableau I–4). La vitrocéramique bioactive Cerabone® A–W a des



propriétés mécaniques supérieures à celle du 45S5 Bioglass® et, en général, du tissu osseux, exceptée la ténacité (cf. Tableau I–4). Ce verre-céramique bioactif, développé par Kokubo et al. [106, 107] dans les années 80, a été utilisé comme espaceurs intervertébraux dans la réparation vertébrale pour sa résistance à la compression nécessaire dans cette application [17, 46]. Bien que les phases cristallines intégrées à la matrice augmentent la résistance à la rupture du verre, elles entraînent aussi une forte diminution de leur bioactivité [46]. Le Bioverit®, le Bioverit® II et le Bioverit® III, développés par Höland et Vogel, sont des verres-céramiques bioactifs ayant une excellente usinabilité ainsi que des propriétés chimiques (stabilité hydrolytique\*) et mécaniques modérées (cf. Tableau I–4) [84]. Pour ces raisons, elles sont utilisées en stomatologie\* (pour la réparation de la racine des dents) et en chirurgie cervico-faciale (comme entretoises intervertébrales et en chirurgie osseuse de la tête) [46, 68, 83, 84].

La cristallisation des verres bioactifs en verres-céramiques bioactifs provoque généralement une augmentation des propriétés mécaniques (cf. Tableau I–4). Cependant, elle entraîne une forte diminution des propriétés biologiques lorsque la quantité des phases vitreuses diminue. Cet impact négatif des phases cristallisées sur les propriétés biologiques diminue lorsque les phases sont solubles et que certains ions favorisent la formation d'apatite [46, 68]; cas du Biosilicate® développé par O. Peitl et al. [108, 109]. Le Biosilicate® a de bonnes propriétés mécaniques et un  $I_B \geq 8$ , avec une forte cristallisation du silicate de sodium et de calcium ( $\text{Na}_2\text{CaSi}_2\text{O}_6$ ) et/ou du phosphate de sodium et de calcium ( $\text{NaCaPO}_4$ ) [24, 68].

Bien que les phases cristallines solubles (comme celles présentes dans le Biosilicate®) dans les verres-céramiques bioactifs conduisent à une augmentation des propriétés mécaniques et de la cinétique de liaison entre la surface du matériau et le tissu osseux hôte, la cristallisation partielle entraîne une instabilité du matériau au contact des fluides physiologiques, car les régions amorphes résiduelles subissent une dissolution préférentielle [4, 17, 108]. Malgré des propriétés mécaniques des verres-céramiques bioactifs supérieures, le verre 45S5 Bioglass® reste à ce jour le matériau ayant l'indice de bioactivité ( $I_B = 12,5-13$ ) et le taux de liaisons bioactives les plus élevés, connu comme le « *gold standard* » pour des applications de biomatériaux artificiels [4, 24, 68, 73]. Outre l'ostéoconduction et l'ostéointégration, les verres bioactifs présentent d'autres propriétés intéressantes comme l'ostéoinduction, l'ostéogenèse et l'angiogenèse, qui favorisent la cristallisation d'une matrice osseuse extracellulaire avec des caractéristiques très proches de celles du tissu naturel.

### 1.3.2 Scaffolds de verre bioactif

La tendance de la recherche en ingénierie tissulaire porte sur la fabrication d'architectures poreuses, appelées *scaffolds*, imitant la porosité interconnectée tridimensionnelle de l'os spongieux (cf. Figure I–1). Ces structures hautement poreuses et à porosité interconnectée favorisent la prolifération cellulaire, la néovascularisation (angiogenèse) et la néoformation osseuse (ostéogenèse). La combinaison de l'architecture poreuse et des propriétés bioactives des biomatériaux optimisent la régénération osseuse et la dégradation de l'implant à un rythme correspondant au taux

de croissance du tissu osseux, contrôlé par la surface spécifique d'échange ionique des biomatériaux avec les milieux physiologiques [24, 46].

Bien que les verres bioactifs soient principalement utilisés pour combler les défauts osseux, ils sont, parmi les matériaux bioactifs synthétiques, les candidats biologiquement appropriés pour la fabrication de *scaffolds* due à leur capacité à stimuler la revascularisation, l'adhésion des ostéoblastes, l'activité enzymatique et la différenciation des cellules souches mésenchymateuses/ostéoprogénitrices [46].

Des *scaffolds* à base de verre bioactif 13–93 élaborés par Robocasting ont montré une résistance à la compression, à la flexion et un module de Young respectivement de  $86 \pm 9$  MPa,  $11 \pm 3$  MPa et  $13 \pm 2$  GPa [46]. La méthode de réplique d'éponge polymère a donné une résistance à la compression des *scaffolds* de verre bioactif 13–93 de 11 MPa, alors que ceux à base de 45S5 Bioglass® ont une résistance de 0,5 MPa [6]. Le Robocasting, plus coûteuse et plus complexe par rapport la réplique d'éponge polymère, permet de contrôler la taille et la morphologie, ainsi que l'orientation des pores dans l'architecture, entraînant une amélioration des propriétés mécaniques. Concernant la résistance à la compression des *scaffolds* de verre bioactif 13–93 et ceux de verre 45S5 Bioglass®, leur différence a été principalement associée à la cristallisation élevée du 45S5 Bioglass® qui réduit la densification par frittage par écoulement visqueux [6]. Cette tendance des verres bioactifs à cristalliser, défavorise la cinétique de formation d'apatite et la bioactivité est donc impactée négativement [109–112].

Par ailleurs, Bellucci et al. [113] ont fabriqué, par la méthode de pressage uniaxiale en utilisant NaCl comme agent porogène (ou moussant), des *scaffolds* de verre bioactif BioK (46,1% SiO<sub>2</sub>–26,9% CaO–24,4% K<sub>2</sub>O–2,6% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> molaire [114]) avec une porosité de 70 à 78% vol. et un module de Young entre 3,2–3,7 GPa.

Cependant, la mise en forme de ces architectures poreuses de verre bioactif entraîne en général, une diminution de la résistance mécanique et de la ténacité à la fracture, qui sont initialement faibles pour ces types de verres (cf. Tableau I–4), ce qui rend leur usage difficile pour des applications biomédicales porteuses de charges [6].

En dépit de la réduction des propriétés mécaniques avec une porosité croissante, des études ont montré la capacité d'améliorer légèrement la réponse mécanique lorsque les *scaffolds* des verres bioactifs sont combinés, revêtus ou leur porosité infiltrée avec des polymères naturels ou synthétiques biodégradables comme la microfibrille de cellulose\* (CMF), l'acide polylactique (PLA), la polycaprolactone (PCL), le poly DL–lactide–co–glycolide (PLGA), le polyacide D, L–lactique (PDLA), le poly 3hydroxybutyrate (P3HB), ou l'alcool polyvinylique (PVA) [115, 116, 125, 117–124].

D'autres études ont évalué des *scaffolds* de verre bioactif recouverts/infiltrés avec des polymères et ont montré une augmentation des propriétés mécaniques par rapport à celles des *scaffolds* bruts. Des particules polymériques de PCL ont augmenté de 7 à 13 fois l'énergie de fracture apparente et la densité d'énergie de déformation, principalement due au pontage des fissures\* [126, 127]. Le P3HB et le PDLA ont augmenté respectivement de 2 et 20 fois la résistance à la fracture [6, 125]. De même, des particules de poly 3hydroxybutyrate–co–3hydroxyvalérate (PHBV) et de P3HB ont





provoqué une légère augmentation de la résistance à la compression [128, 129]. Tandis que le polymère PVA/CMF a augmenté d'environ 13 fois la résistance à la compression, et de 24 fois la résistance à la traction des *scaffolds* de verre bioactif recouverts [130].

Des *scaffolds* à base de biomatériaux de résistance mécanique élevée comme la zircone et certains polymères ont été considérés comme des candidats potentiels pour des applications biomédicales porteuses de charges avec un revêtement bioactifs (par exemple : des particules de verre bioactif), pour leur conférer les propriétés biologiques manquantes d'ostéoinduction, d'ostéogenèse et d'angiogenèse [17, 131–133].

Pour remédier aux inconvénients liés à la faible résistance mécanique des *scaffolds* des verres bioactifs, des études sur l'influence de la variation de la composition chimique et de la cristallisation des verres bioactifs sur le flux visqueux de frittage sous de différentes conditions de traitement thermique (en fonction de la température et du temps) ont été réalisées. Du point de vue de l'architecture poreuse, des méthodes de mises en forme, telles que le moulage par compression/lixiviation d'agent porogène [6], le prototypage rapide [134], la réplique de mousse [118, 128], le moulage sol-gel [6, 135], le *freeze casting*/lyophilisation des suspensions [6, 136, 137], la séparation de phases [138, 139] et l'électrofilage [138, 140], ont été également étudiés pour favoriser une meilleure répartition des contraintes mécaniques en fonction de l'orientation, la taille, la morphologie et la distribution des pores [17, 24].

Malgré toutes les stratégies pour améliorer les propriétés mécaniques des *scaffolds*, celles-ci conduisent généralement à des résultats partiellement satisfaisants (notamment en termes de résistance à la rupture [17, 41, 141, 142]), avec des propriétés biologiques qui ont diminué en raison de la limitation de la surface spécifique d'échange ionique une fois revêtus ou de la cristallisation du réseau vitreux. Par ailleurs, les revêtements de verre bioactifs sur des *scaffolds* de biomatériaux inertes, ayant d'excellentes propriétés mécaniques, n'ont que partiellement amélioré leurs propriétés biologiques, car la faible adhérence a limité la stabilité biomécanique qui permettrait de fournir une réponse biologique adéquate.

### 1.3.3 Revêtements en verres bioactifs sur des implants

Les biomatériaux recherchés dans les domaines de l'orthopédie, de la dentisterie, de la médecine vétérinaire et de la pharmacie nécessitent des propriétés mécaniques appropriées, une bonne résistance à la corrosion et une compatibilité élevée avec l'organisme [17, 25]. Malgré les avantages biologiques de certaines biocéramiques bioactives, pour le remplacement ou la réparation des tissus osseux porteurs de charges, l'industrie orthopédique privilégie la résistance mécanique et la ténacité à la fracture des matériaux biocompatibles par rapport à la bioactivité des biocéramiques en service en raison de leurs propriétés mécaniques limitées [24, 73, 143].

Parmi les alternatives les plus économiques et mécaniquement viables pour la fabrication de prothèses porteuses de charges, on trouve certains matériaux quasi inertes ou inertes qui garantissent une biocompatibilité adéquate, ainsi qu'une résistance à l'usure, une ténacité à la rupture et une résistance à la compression

élevées [73]. Les matériaux largement utilisés dans les applications orthopédiques et maxillo-faciales sont l'alumine, la zircone stabilisée et des alliages métalliques, tels que les alliages de titane (Ti-6Al-4V), les alliages de cobalt (Co-Cr) et l'acier inoxydable (AISI 316L). Cependant, la faible ostéointégration implant/tissu hôte et/ou la libération d'ions corrosifs favorisent à la fois les micromouvements, l'usure et/ou les phénomènes de corrosion qui déclenchent généralement des problèmes de douleur, d'inflammation et, éventuellement, la défaillance clinique de la prothèse [17, 24, 73, 144, 145], ce qui implique des dépenses supplémentaires dues aux interventions chirurgicales orthopédiques pour le nouveau rétablissement et le traitement clinique du patient.

Pour cette raison, l'ingénierie de surface est devenue prometteuse pour réduire la corrosion et les réactions indésirables, ainsi que pour améliorer l'ostéointégration et la bioactivité des matériaux de propriétés biologiques quasi nulles couramment utilisés en orthopédie. Parmi les stratégies utilisées par différents chercheurs figure la modification de surface. L'élaboration de revêtements à partir de matériaux bioactifs a été proposée comme la solution la plus prometteuse pour [3, 12, 73, 146, 147] :

- diminuer la libération d'ions métalliques et les phénomènes de corrosion, en servant de barrières protectrices à la surface de la prothèse ;
- privilégier principalement les mécanismes d'ostéointégration (fixation bioactive entre les tissus vivants et la prothèse), ce qui améliore l'échange de charges mécaniques réduisant l'usure ;
- favoriser d'autres phénomènes bioactifs tels que l'ostéoconduction, l'ostéoinduction, l'ostéogenèse et l'angiogenèse qui améliorent l'acceptation et la récupération efficaces du tissu affecté ;
- fournir d'autres services axés sur le contrôle de la croissance bactérienne et/ou la stimulation biologique privilégiant la croissance osseuse par la libération lente et contrôlée d'ions ou de substances biologiquement actives (médicaments ou facteurs de croissance) sur le site d'implantation.

L'exigence fondamentale des revêtements, pour résoudre la formation du tissu fibreux non adhérent entre les tissus osseux vivants et la prothèse biologiquement inerte, est la capacité à former une couche d'apatite biologiquement active qui privilégie la liaison chimique entre les tissus osseux environnants et sa surface [73]. Par exemple, des études du comportement *in vitro* et *in vivo* de revêtements à base de verre bioactif ont montré la capacité à induire la formation d'apatite carbonatée (HAC) similaire au tissu osseux (*cf.* § 1.2.2) à la surface des prothèses. Cette formation de HAC favorise l'union prothèse/tissu osseux vivant sans la présence d'un tissu conjonctif fibreux qui nuit à la stabilité biomécanique des prothèses inertes à base d'alliages métalliques ou de certains matériaux céramiques [12, 81, 144, 147–150].

Les revêtements à base de verre bioactif élaborés sur des prothèses utilisées dans les domaines de la dentisterie et de l'orthopédie doivent posséder [24, 151] :

- une densité suffisamment élevée (porosité maximale entre 5 et 10% vol.) pour avoir une résistance mécanique permettant un transfert adéquat des contraintes mécaniques en service entre l'implant et les tissus hôtes ;
- une adhérence revêtement/substrat forte pour empêcher la délamination dans l'environnement physiologique sans transformation du substrat qui



- conduirait à des modifications indésirables des propriétés mécaniques ;
- des propriétés biologiques stables au cours de leur élaboration ;
- et une ténacité à la fracture adéquate pour éviter la délamination en service.

Cependant, la combinaison souhaitable dans des caractéristiques du revêtement/substrat a été limitée par des problèmes d'adhésion, de dégradation et de cristallisation des revêtements qui conduisent à des propriétés mécaniques et biologiques insatisfaisantes. Les difficultés dépendent en grande partie de la composition chimique du verre bioactif, du type de substrat et de la technique de fabrication du revêtement. Pour ces raisons, l'optimisation des compositions chimiques et des procédés d'élaboration a été étudiée pour diminuer les limitations, ainsi que pour mieux contrôler les vitesses de dissolution du revêtement en milieu physiologique dans le but de garantir une meilleure stabilité de la prothèse en service [12, 17, 24].

En fonction de la technique utilisée pour fabriquer le revêtement, les principales propriétés physico-chimiques, la microstructure, l'épaisseur, la porosité et l'adhérence peuvent varier, ce qui influence la stabilité biomécanique de la prothèse revêtue [17].

### 1.3.3.1 Techniques d'élaboration des revêtements en verre bioactif

Les techniques souvent utilisées pour fabriquer des revêtements de prothèses orthopédiques à partir des verres bioactifs sont ensuite décrites.

#### 1.3.3.1.1 Émaillage

La technique d'émaillage est une méthode largement utilisée depuis des décennies, car elle permet de fabriquer à faible coût des revêtements épais (plusieurs dizaines de microns) et fins (quelques microns). Cependant, cette technique nécessite un contrôle strict à la fois de l'atmosphère et du traitement thermique (température et temps) du revêtement qui [3, 12, 24, 73] :

- favorise le frittage des verres bioactifs déposés (température de traitement thermique supérieure à  $T_v$ ) sans altérer leurs propriétés bioactives ;
- assure la moindre dégradation des propriétés mécaniques du substrat. Par exemple, sur des substrats émaillés de titane non allié et de Ti-6Al-4V, les températures de traitement thermique doivent être inférieures à la température de transformation cristallographique  $\alpha \rightarrow \beta$  du Ti (885–950°C pour le titane non allié et 955–1 010°C pour le Ti-6Al-4V), afin de ne pas réduire leurs propriétés mécaniques ;
- minimise la tendance à la croissance des couches de réaction interfaciale revêtement/substrat, car ces couches entraînent une diminution de l'adhérence et favorisent la délamination du revêtement.

Des études sur les revêtements de verre bioactif obtenus par la technique d'émaillage ont montré à la fois la cristallisation du verre et la dégradation du substrat lors de traitements thermiques supérieurs à 600°C. Ces changements compromettent la stabilité biomécanique du revêtement et son adhérence sur le substrat (affecté aussi pour l'incompatibilité entre les coefficients de dilatation thermique, CTE : *Coefficient of*

*Thermal Expansion*). Le réseau atomique très ouvert des verres bioactifs facilite la forte diffusion des ions (tels que les ions Al, Fe, Cr, Mo, Ti et Ta) du substrat, ce qui peut affecter négativement les propriétés biologiques [17, 24, 81].

### 1.3.3.1.2 Pulvérisation par faisceau d'ions

Parmi les techniques des couches minces, la pulvérisation par faisceau d'ions (en anglais, *Ion Beam Sputtering* : IBS) a été la plus largement utilisée dans l'élaboration de revêtements en verre bioactif. Les revêtements fabriqués par cette technique ont montré une tendance à se cristalliser, bien que cela n'ait pas inhibé complètement la réponse biologique typique de ces verres lors des essais biologiques *in vitro*. En outre, les technologies des couches minces sont limitées à des applications spécifiques, car elles sont généralement coûteuses et le taux de dépôt est relativement faible. Ces procédés ne permettent que de fabriquer des revêtements de très faible épaisseur, ce qui limite leur application dans l'industrie biomédicale [81].

### 1.3.3.1.3 Cataphorèse

La fabrication de revêtements par cataphorèse ou électrodéposition cationique (en anglais, *Electrophoretic deposition* : EPD) implique l'application d'un champ électrique dans une cellule qui contient des particules chargées en suspension dans un milieu liquide, qui migrent vers la surface du substrat (cathode ; d'où le nom de cataphorèse) par l'action du phénomène d'attraction de charges opposées. Le grand avantage de cette technique est la facilité de fabriquer des revêtements sur des pièces de géométrie complexe avec une vitesse de dépôt relativement élevée. La formation de revêtements par cette technique a été présentée comme une alternative intéressante aux autres méthodes de fabrication, car elle permet un meilleur contrôle de l'épaisseur, ainsi que de structure nanométrique et micrométrique du revêtement. Cependant, la fabrication de revêtements n'est possible que si les substrats sont intrinsèquement conducteurs ou sont recouverts d'un film conducteur [24, 81]. Par exemple, J. Enciso [152] a élaboré des revêtements de verre bioactif sur du Ti-6Al-4V anodisé. D'autre part, Boccaccini et al. [153] ont fabriqué un revêtement composite de verre bioactif et de polyétheréthercétone (PEEK) sur un alliage Ni-Ti à mémoire de forme.

Les limitations de la cataphorèse sont également associées à celles indiquées pour le processus d'émaillage. Généralement, les revêtements nécessitent un traitement thermique ultérieur pour le frittage, de sorte que les conditions de traitement thermique doivent être contrôlées pour éviter la cristallisation du revêtement et/ou la dégradation du substrat. De même, les coefficients de dilatation thermique verre/substrat doivent être ajustés pour éviter la fissuration ou la délamination du revêtement [24, 81].

### 1.3.3.1.4 Sol-gel

La méthode sol-gel est présentée comme une alternative prometteuse en raison de la possibilité de synthétiser des verres bioactifs dans une plus large gamme de compositions chimiques avec une meilleure homogénéité que ceux fabriqués par fusion. La basse température du procédé permet la fabrication de revêtements en verre bioactif hautement amorphe [17, 24, 81]. Le verre bioactif élaboré par ce procédé peut avoir une



surface spécifique élevée qui favorise l'absorption et l'adhésion des protéines, ainsi que l'évolution des propriétés biologiques dans un milieu physiologique. Par rapport à l'émaillage, la méthode sol-gel permet de contrôler l'épaisseur et de fabriquer plus facilement des revêtements multicouches et/ou hybrides organiques-inorganiques. En particulier, ces derniers ont montré une meilleure ténacité à la fracture, en plus de réduire notamment la tendance des revêtements à une rupture catastrophique [17, 81].

Cependant, la méthode sol-gel nécessite des temps longs pour la fabrication des revêtements. De plus, le procédé est très sensible à la composition chimique des précurseurs, de sorte que des réactifs de haute pureté, généralement coûteux, sont nécessaires. Enfin, les revêtements souffrent souvent de retrait et de fissuration pendant le séchage en raison de l'élimination des matières organiques [17, 81].

### 1.3.3.1.5 Projection thermique

La projection thermique est une famille de technologies qui se sont positionnées comme l'une des meilleures alternatives dans la fabrication de revêtements. Ces technologies sont de plus en plus utilisées compte tenu des connaissances technologiques et fondamentales des phénomènes physico-chimiques et thermodynamiques de ces procédés. De même, ces technologies ont suscité un intérêt scientifique et industriel pour améliorer et étendre leur utilisation grâce à la facilité de contrôle des paramètres du procédé et de la dégradation du substrat (sans altération microstructurale et mécanique indésirable), leur rendement élevé et leur polyvalence pour adapter les caractéristiques des revêtements et la faisabilité économique pour leur utilisation dans diverses applications, y compris les biomédicales [73, 81, 144, 154, 155].

Les différentes technologies de la projection thermique dépendent de la source d'énergie utilisée ; parmi ces technologies, la projection plasma à pression atmosphérique (en anglais, *Atmospheric Plasma Spraying* : APS) et la projection flamme haute vitesse (en anglais, *High Velocity Oxy-Fuel* : HVOF) sont les plus utilisées dans la fabrication de revêtements de verres bioactifs [73, 81].

L. Hench et al. [156] en 1975 ont fait la première tentative de dépôt de verre bioactif sur des substrats en acier inoxydable 316L par projection flamme (en anglais, *Flame Spraying* : FS). Bien que ce procédé permette de contrôler l'énergie apportée au substrat, une meilleure adhérence revêtement/substrat a été obtenue en modifiant la composition chimique du verre 45S5 Bioglass® pour obtenir du 45B15S5 (15% mas. de SiO<sub>2</sub> remplacé par B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) et 45S5F (la moitié du CaO et 2% mas. de SiO<sub>2</sub> remplacés par CaF<sub>2</sub>). Cependant, la porosité globulaire non contrôlée dans le revêtement était considérée comme un problème encore plus important que la différence des coefficients de dilatation thermique revêtement/substrat, car en plus de réduire la ténacité, elle avait aussi une influence importante sur l'adhérence et la cohésion des revêtements.

Vingt ans plus tard, C. Gabbi et al. [157] ont fabriqué des revêtements sur des prothèses de Ti-6Al-4V par projection plasma en utilisant le verre bioactif Biovetro® (46-53% SiO<sub>2</sub>, 7-24% Na<sub>2</sub>O, 9-20% CaO, 2-8% K<sub>2</sub>O, 4-8% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 0,1-2% MgO, 0,1-2% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mas.). Les revêtements obtenus ont montré des adhérences inhomogènes, des couches très poreuses, des modifications chimiques liées à la volatilisation des Na<sub>2</sub>O et P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> et des changements dans la phase vitreuse.

Par la suite, T.M. Lee et *al.* [158] ont amélioré l'adhérence des revêtements élaborés avec de la poudre de verre 45S5 Bioglass® par projection plasma APS en utilisant une couche intermédiaire d'adaptation de titane pur, et ceci, même avec une porosité globulaire élevée. En utilisant une sous-couche d'alumine-oxyde de titane (Amdry6250, 60% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–40% TiO<sub>2</sub>mas) sur des substrats de titane, Goller [159] a multiplié par 3 l'adhérence revêtement/substrat.

Récemment, d'autres auteurs ont évalué l'influence de la taille des particules du verre 45S5 Bioglass® et de l'enthalpie du jet de plasma APS sur les caractéristiques microstructurales et d'adhérence des revêtements. Ces derniers ont montré une présence significative de défauts microstructuraux, tels que des fissures, une porosité globulaire élevée et des particules partiellement fondues, ainsi que des problèmes d'adhérence revêtement/substrat [159–161].

M. Monsalve et *al.* [42, 162, 163] ont élaboré par le procédé de fusion et déposé par projection thermique des poudres de verre bioactives du système 31SiO<sub>2</sub>–11P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>–(58–*x*) CaO–*x*MgO pour lesquels la teneur en MgO variait entre 0 et 2% mol. Ces verres bioactifs déposés par projection flamme oxyacétylénique et par projection plasma sur des substrats en acier inoxydable AISI 316L et en Ti–6Al–4V ont présenté une diminution des défauts liés aux porosités par rapport aux revêtements obtenus à partir de la poudre 45S5 Bioglass®. Cependant, avec les paramètres de projection utilisés, une formation importante de fissures à la fois perpendiculaires et parallèles a été mise en évidence dans les revêtements. Ces fissures sont associées, respectivement, aux contraintes résiduelles de refroidissement et à la cohésion des lamelles, qui finissent par favoriser une délamination en milieu hydrolytique.

D'autre part, G. Bolelli et *al.* [164] et L. Altomare et *al.* [144] ont réalisé des revêtements en verre bioactifs par projection flamme haute vitesse de suspensions de nanoparticules (en anglais, *High Velocity Suspension Flame Spraying* : HVSFS). Les revêtements obtenus ont montré une structure relativement plus dense, ainsi qu'une plus forte cohésion des lamelles, que celles réalisées par HVOF à partir de microparticules. Bien que les revêtements élaborés par HVSFS soient plus denses, ils ont mis en évidence une forte porosité globulaire, typique des revêtements de verre bioactif élaborés par projection thermique [165].

De même, des revêtements en verre bioactif ont été réalisés par projection plasma de suspensions (en anglais, *Suspension Plasma Spraying* : SPS) par Cattini et *al.* [166]. La structure des revêtements a varié en fonction du débit de dihydrogène, de la distance de projection et de l'enthalpie du jet de plasma. Bien que les revêtements aient montré une faible porosité, leur structure était hétérogène et présentait un mauvais empilement des lamelles, ce qui a un impact négatif sur les propriétés mécaniques.

En général, les principaux inconvénients de ces techniques pour la fabrication de revêtements à base de biomatériaux sont liés aux altérations de la composition chimique et à la présence de défauts structuraux (macro ou microporosité résiduelle et fissuration provoquée par des contraintes thermiques résiduelles). De plus, la fabrication de revêtements minces (moins de 10 µm) de qualité suffisante à l'aide de ces technologies nécessite un contrôle complexe des conditions de fonctionnement du procédé pour, entre autres, favoriser une meilleure adhérence et une plus grande stabilité



mécanique [10, 73, 167]. Particulièrement dans la fabrication de revêtements de verre bioactif, les principaux désavantages sont liés à la volatilisation des composants, à la cristallisation de phases [157] et à la forte porosité globulaire formée dans les couches déposées. Des changements dans la composition chimique et dans les caractéristiques intrinsèques de la matière de départ peuvent conduire à des taux de dissolution élevés dans les revêtements, qui réduisent la stabilité de la prothèse dans le temps [17, 24]. Bien que la cristallisation améliore les propriétés mécaniques, elle affecte les propriétés biologiques et conduit à une dissolution hétérogène du revêtement pouvant induire son délaminage en service, ce qui à son tour provoque une déstabilisation biomécanique de la prothèse [24, 168]. Par ailleurs, la structure hautement poreuse (associée principalement à la porosité globulaire) provoque une diminution des propriétés mécaniques qui pourrait entraîner une délamination et/ou une défaillance du revêtement conduisant à libération de particules indésirables, ce qui rendrait son utilisation dans des applications orthopédiques non viables [167].

Pour ces raisons, des solutions ont été proposées pour améliorer les revêtements de verre bioactif élaborés par projection thermique. La vitesse de dissolution a été contrôlée en ajustant la composition chimique (augmentation ou ajout de Si, Al, Ca, P, Mg, Na et K) [73, 114, 169], ainsi que par la formation de revêtements composites, par exemple, verre bioactif/hydroxyapatite [12, 81, 170]. L'adhésion et la cohésion du revêtement ont été améliorées avec la limitation de l'épaisseur aux environs de 50  $\mu\text{m}$  [162]. D'autre part, la différence des coefficients de dilatation thermique (CTE) revêtement/substrat a été contrôlée en [159, 161, 171, 172] :

- modifiant la composition chimique globale du verre. Par exemple, en faisant varier la teneur en  $\text{SiO}_2$ , en substituant partiellement le  $\text{CaO}$  par du  $\text{MgO}$ , le  $\text{Na}_2\text{O}$  par du  $\text{K}_2\text{O}$  et/ou en diminuant la teneur en alcali dans le verre ;
- réalisant de revêtements composites de biomatériaux ou des multicouches de verres bioactifs de composition chimique variée ;
- déposant une couche intermédiaire d'adaptation (en anglais, *bond coat*).

Cependant, les stratégies adoptées doivent être combinées entre elles et nécessitent d'autres connaissances pour faire face aux difficultés supplémentaires qui sont présentées. Par exemple, des changements de composition chimique pour adapter les CTE entraînent une diminution de la bioactivité (lors d'une augmentation du  $\text{SiO}_2$ ) ou une augmentation de la cinétique de dissolution (lors d'une diminution du  $\text{SiO}_2$ ) [73, 81]. Par ailleurs, des renforts de Ti et de HA ajoutés aux revêtements en verre bioactif, pour augmenter respectivement l'adhérence sur les substrats Ti-6Al-4V et contrôler la vitesse de dissolution en milieu physiologique, peuvent affecter les propriétés mécaniques s'ils n'ont pas une répartition homogène [10, 12, 73].

Bien qu'il existe une grande variété de techniques d'élaboration des revêtements et que des efforts aient été faits pour résoudre leurs inconvénients, la seule technique actuellement acceptée et utilisée commercialement depuis plus de 25 ans pour réaliser des revêtements d'hydroxyapatite (HA) destinés à des applications dentaires et orthopédiques est le procédé de projection plasma (APS) [24, 73, 81, 173]. En plus des avantages économiques, de son rendement élevé et de son faible impact thermique sur le substrat, cette technique présente une excellente flexibilité (adaptation aisée à la taille

des pièces biomédicales utilisées, à la taille des particules de la matière première et des paramètres du procédé) qui la rend viable en production industrielle [144, 154, 155].

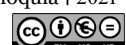
De bons résultats ont été cités pour les revêtements de HA élaborés par projection plasma APS, à la fois dans la croissance du nouveau tissu osseux et la fixation prothèse/tissu osseux hôte, ainsi que dans l'ancrage revêtement/substrat avec une qualité modérée pour résister aux contraintes mécaniques *in vivo*. Cependant, les particules de HA subissent des altérations chimiques et structurales dans le jet de plasma, dues à la fusion incongruente de ce composé. Ceci provoque fréquemment lors de leur traitement thermocinétique à l'intérieur du plasma, la déshydroxylation\* de HA suivie d'une décomposition en alpha et Beta du phosphate tricalcique ( $\alpha$  et  $\beta$ -TCP), en phosphate de calcium amorphe (ACP) et/ou en phosphate tétracalcique (TTCP) et, même, la formation du CaO si le  $P_2O_5$  est volatilisé. Pour cette raison, les conditions de projection doivent être ajustées avec précision afin de ne pas affecter la cohésion interlamellaire et l'adhésion au substrat, ainsi que garantir une cristallinité élevée (qui contrôle la bioactivité et le taux de réabsorption de la HA). Dans le cas de la décomposition de HA, des traitements thermiques sont nécessaires pour améliorer ses propriétés biomécaniques, cependant cela pourrait dégrader les propriétés du substrat [10, 144, 155]. De même, la stabilité modérée à long terme des revêtements de HA, couplée à la difficulté à modifier la cinétique de la réponse biologique, est une préoccupation constante de l'industrie biomédicale [81, 150].

En conséquence, les revêtements à base de verre bioactifs ont été présentés comme l'une des meilleures alternatives. Les revêtements de ces verres, bien qu'ils aient une tendance marquée à la cristallisation lorsqu'ils sont élaborés par des procédés à haute température, ne se décomposent pas comme la HA dans des phases qui affectent la stabilité biomécanique de la prothèse. De plus, grâce à leur bioactivité élevée, les revêtements de verre bioactif induisent une néovascularisation et favorisent la différenciation des cellules souches en ostéoblastes [24, 144, 157, 174]. Bien qu'il s'agisse d'une alternative très intéressante pour remplacer les revêtements de HA, plus de 40 ans de recherche n'ont pas conduit à une seule application clinique de prothèses revêtues à base de verres bioactifs [24, 81, 150], à cause du taux de défauts structuraux des couches élevé, en particulier la porosité globulaire qui conduit à une diminution de la résistance mécanique [81, 167]. Par conséquent, la recherche pour améliorer ce type de revêtements est en constante évolution. Ce type de revêtements élaborés par le procédé de projection plasma APS, feront l'objet d'étude dans cette thèse de doctorat.

### 1.3.3.2 Projection plasma à pression atmosphérique

Le procédé de projection plasma à pression atmosphérique (APS) utilise un jet de plasma, produit dès que les gaz plasmagènes atteignent une température  $\geq 8\ 000\ K$ , pour le traitement thermocinétique des particules formant le revêtement [154,175,176].

Les torches à plasma à courant continu génèrent un jet de plasma (électriquement neutre) composé d'électrons ( $e^-$ ), d'ions, d'atomes et de molécules à l'état fondamental





ou excité. Ces constituants sont formés par la dissociation des molécules ( $X_2 \rightarrow 2X^1$ ) puis l'ionisation des atomes ( $X \rightarrow X^+ + e^-$ ) des gaz plasmagènes lors de leur passage à travers l'arc électrique formé entre l'anode (buse) et la cathode [154, 175]. Les énergies de dissociation\* et d'ionisation\* des principaux gaz plasmagènes et celles de l'atmosphère environnante du jet de plasma sont regroupées dans le Tableau I-5.

**Tableau I-5.** Énergies d'ionisation et de dissociation des principaux gaz plasmagènes utilisés dans le procédé APS et de l'atmosphère environnante du jet de plasma. Modifié de [154, 175, 177, 178]

Énergie [kJ·mol <sup>-1</sup> ]	Espèces monoatomiques					Espèces diatomiques		
	Ar	He	H	N	O	H <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>
<b>Ionisation</b>	1 521	2 372	1 312	1 402	1 314	1 488	1 503	1 205
<b>Dissociation</b>	–	–	–	–	–	458	956	498

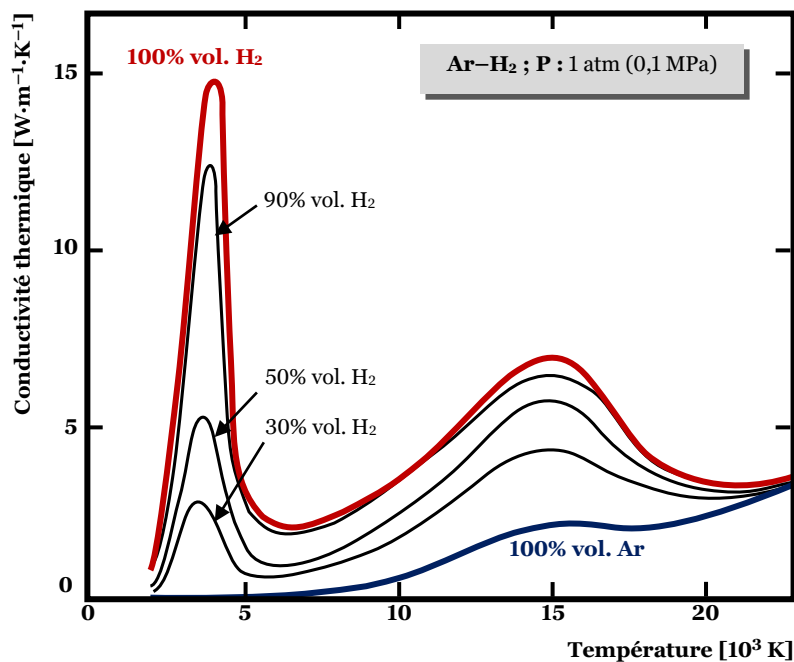
Le gaz plasmagène peut être de l'argon (Ar), le diazote (N<sub>2</sub>) ou un mélange de gaz plasmagènes Ar–H<sub>2</sub>, Ar–He, Ar–He–H<sub>2</sub> et N<sub>2</sub>–H<sub>2</sub>, qui donnent des températures du jet de plasma entre 8 000 et 14 000 K et des vitesses entre 500 et 2 800 m·s<sup>-1</sup>. Ces gaz plasmagènes contiennent généralement un gaz lourd primaire (Ar, N<sub>2</sub>), responsable principalement de l'écoulement et de l'entraînement des particules (transfert d'énergie cinétique), et un gaz léger secondaire (H<sub>2</sub>, He) qui augmente le transfert d'énergie thermique et la viscosité du plasma formé [154, 175].

Les fortes variations d'enthalpie du plasma résultent de la chaleur de réaction dégagée par la dissociation moléculaire et l'ionisation atomique des gaz plasmagènes. L'enthalpie libérée a une forte anti-corrélation avec le rayon atomique et la stabilité électronique du gaz plasmagène [154, 175, 179, 180], ce qui explique la chaleur spécifique plus élevée dégagée par H<sub>2</sub>. Cependant, la propriété essentielle à contrôler dans l'élaboration de revêtements est la conductivité thermique du jet de plasma. Cette propriété, en plus de contrôler les pertes d'énergie fournie par l'arc électrique, détermine la capacité du jet de plasma à transférer la chaleur des gaz chauds vers les particules (suspension ou solution) projetées [154, 175].

La conductivité thermique montre l'intérêt lié à l'ajout d'hydrogène au jet de plasma d'Ar–H<sub>2</sub>, améliorant le transfert d'énergie à des températures supérieures à 3 000 K où commence la dissociation des molécules de H<sub>2</sub> (cf. Figure I-10). Par exemple, cette propriété est améliorée d'un facteur d'environ quatre et dix dans les jets de plasma d'Ar contenant respectivement 11 et 26% vol. de H<sub>2</sub> [154, 175, 180].

Le matériau de départ traité thermocinétiquement dans le jet de plasma est principalement alimenté sous forme de poudre. Dans ce cas, le jet de plasma fournit aux particules en vol les énergies thermique et cinétique, permettant d'avoir des températures et vitesses de particules respectivement de 1 200 à 4 500 K et de 30 à 500 m·s<sup>-1</sup> avant l'impact sur le substrat. Néanmoins, l'élaboration de revêtements à base de précurseurs injectés sous forme de suspension ou de solution est de plus en plus utilisée en ingénierie de surfaces [154, 155, 175, 176].

<sup>1</sup> Cas des gaz plasmagènes moléculaires. Par exemple, le H<sub>2</sub> et N<sub>2</sub>

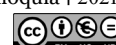


**Figure I–10.** Conductivité thermique [ $W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$ ] d'un mélange Ar–H<sub>2</sub> à pression atmosphérique en fonction de la température. Modifiée de [154, 175]

Les tailles des particules généralement utilisées sont comprises entre 10–110  $\mu m$  ou submicrométriques, voire nanométriques pour celles injectées via une suspension. Une granulométrie étroite favorise des revêtements de meilleure qualité, car la trajectoire divergente des particules est minimisée à la sortie de l'injecteur de poudre (cf. Figure I–11) et dans le jet de plasma [154, 181]. La dispersion des particules, en plus des profils de température du jet de plasma, fait que chacune d'elles a un traitement thermocinétique unique et donc leur impact sur le substrat se fait à différentes vitesses, températures et positions, diminuant la qualité des revêtements. Cependant, un débit et une pression appropriés du gaz porteur des particules ou de la suspension/solution peuvent conduire à une trajectoire moyenne optimale <sup>1</sup> des particules en vol [154].

Les particules en vol échangent de l'énergie thermique par convection du jet de plasma et en perdent une quantité par rayonnement de leur surface. L'énergie thermique totale (gain + perte de chaleur) échangée peut les faire fondre tant que la chaleur totale est égale ou supérieure à leur chaleur de fusion. L'état solide, liquide et même gazeux (nuage de vapeur : cf. Figure I–11) peuvent coexister en même temps dans les particules en vol dépendant du rapport entre l'énergie thermique, la conductivité thermique, la viscosité et la vitesse du jet de plasma et la capacité thermique massique et la conductivité thermique du matériau des particules. Les caractéristiques des particules en vol, qui impliquent le gradient de température (température moyenne/état de la matière), l'oxydation, la vitesse et l'angle d'impact (meilleurs résultats à 90°), ainsi que l'état de surface, la température et le type de substrat influencent les caractéristiques du revêtement [154, 175].

<sup>1</sup> Écart entre 3,5 et 4° des particules par rapport à l'axe du jet de plasma lors de l'injection radiale.



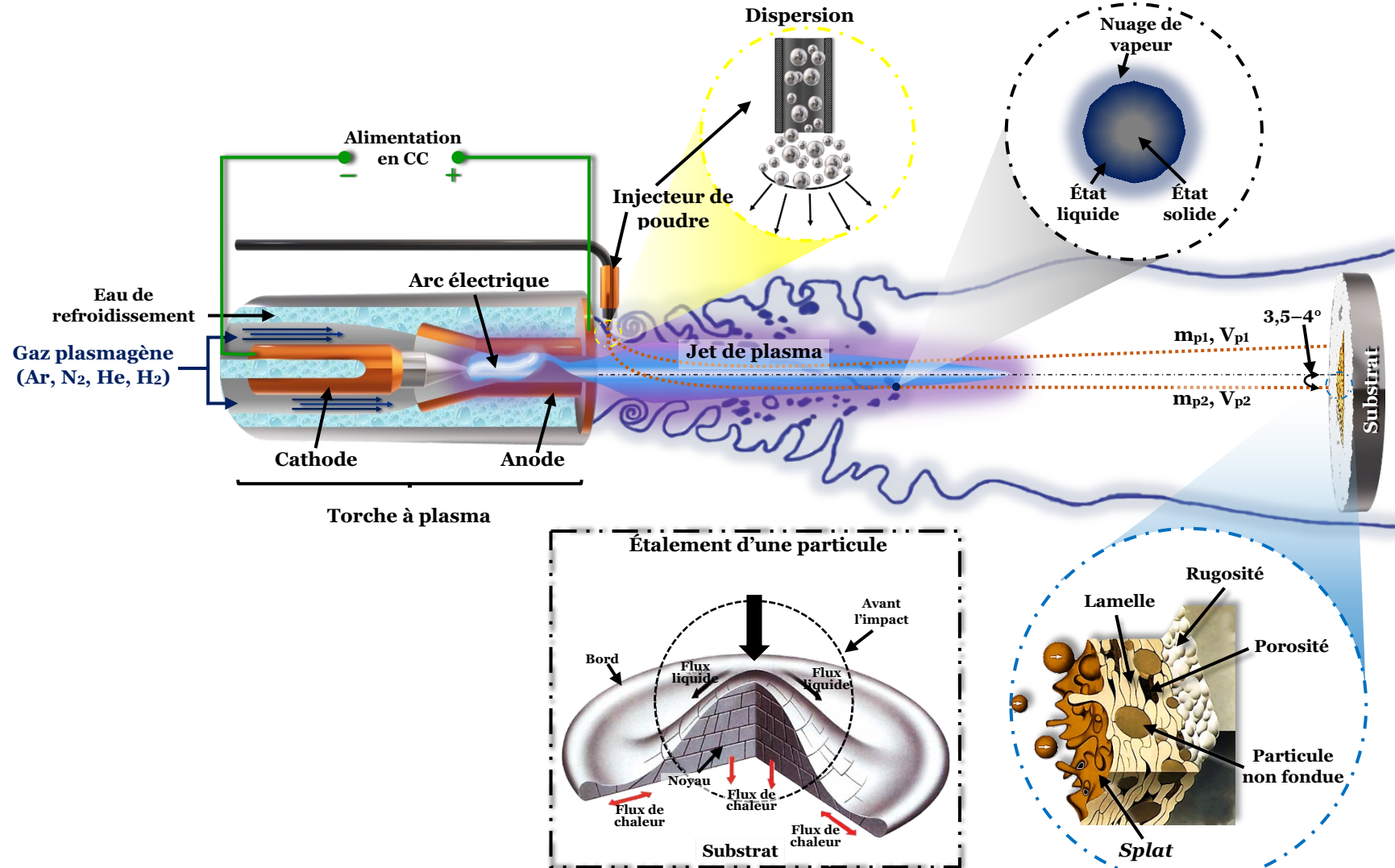


Figure I-11. Représentation schématique du procédé de projection plasma à pression atmosphérique (APS)

Les particules fondues ou dans un état semi-plastique, impactant sur la pièce à revêtir, s'étalent (*cf.* Figure I-11 : étalement d'une particule) sous forme de lamelles (vue transversale), ou « splats » (vue superficielle). L'étalement résulte de l'énergie cinétique qui entraîne une déformation visqueuse et l'évolution de l'énergie de surface [182–184]. Les étapes de l'impact initial, l'étalement et la solidification ont lieu généralement avant l'impact d'une nouvelle particule au même endroit [176].

Le traitement thermocinétique des particules en vol régit leur comportement viscoélastique lors de l'impact sur le substrat (de l'ordre de quelques nanosecondes) et, par conséquent, les caractéristiques structurales du revêtement, liées à leur étalement [176, 182, 183]. L'effet du comportement viscoélastique sur le type de couches en cours de formation avec les procédés de projection thermique [154, 185, 186] a été prédit avec succès par le nombre de Sommerfeld ( $\kappa$  : *cf.* Équation I-3).

$$\kappa = We^{0,5} \cdot Re_p^{0,25} = \left[ \frac{\rho \mu^2 d}{\sigma} \right]^{0,5} \cdot \left[ \frac{\rho v_r d}{\mu} \right]^{0,25} \quad \text{Équation I-3}$$

Où le  $We$  et  $Re_p$  représentent respectivement les nombres de Weber (rapport des forces hydrodynamiques perturbatrices à la force de tension superficielle stabilisatrice) et de Reynolds de la particule (rapport de la force d'inertie à la force de viscosité du jet) au moment de l'impact sur le substrat. Ces nombres adimensionnels dépendent de  $\rho$ ,  $d$ ,  $\mu$  et  $\sigma$  que symbolisent respectivement la masse volumique [ $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ], le diamètre [ $\text{m}$ ], la viscosité dynamique [ $\text{Pa}\cdot\text{s}^{-1}$ ] et la tension superficielle [ $\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$ ] de la goutte ou la particule à l'impact sur le substrat, et, de la vitesse relative ( $v_r$  [ $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ ]) entre la particule ( $p$ ) et les gaz environnants.

Le nombre adimensionnel  $\kappa$ , proposé par CHR. Mundo *et al.* [187] permet de prédire si les particules (ou gouttes) lors de l'impact rebondissent ou éclaboussent respectivement lorsque  $\kappa < 3$  et  $\kappa > 57,7$ , alors qu'elles se déposent sur le substrat et s'étalent lorsque  $3 < \kappa < 57,7$  [154, 175]. Les phénomènes impliqués dans l'étalement des particules sur le substrat (étape de l'ordre de quelques microsecondes :  $< 5 \mu\text{s}$ ) sont complexes, car l'étape de solidification commence avant même que l'étalement de la particule soit total pour former la lamelle/splat [154, 176]. Ces phénomènes sont régis à la fois par les propriétés physico-chimiques et thermocinétiques de la particule à l'impact (morphologie, taille, vitesse, composition chimique, état viscoélastique) et par l'état de surface du substrat ou de la pièce de travail (rugosité, température, propreté, propriétés physico-chimiques et thermiques) [154, 155, 188–190].

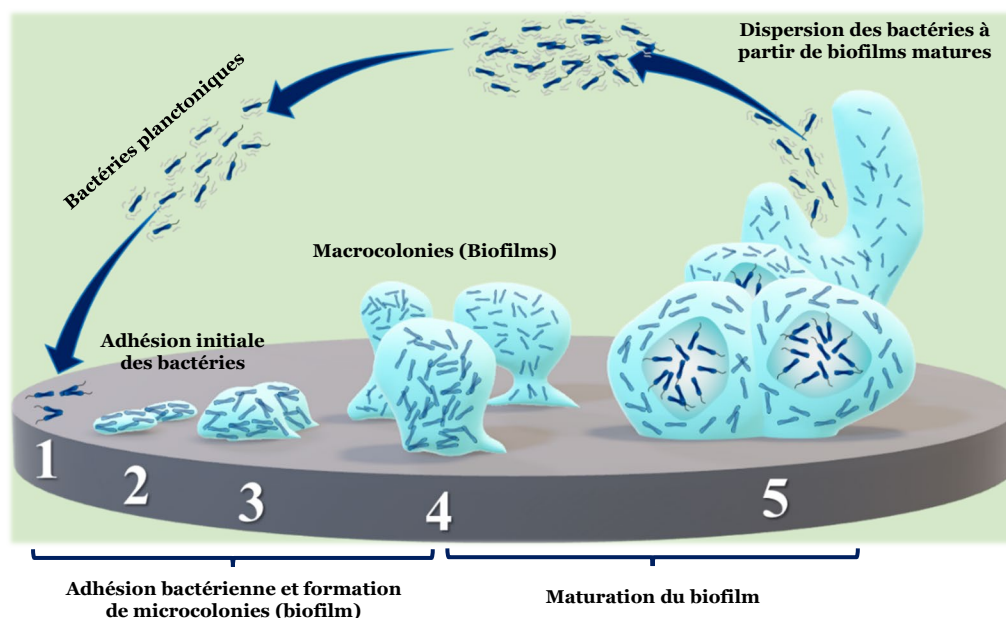
La cinétique de solidification à l'impact dans la formation des lamelles (étape de l'ordre de la microseconde :  $0,8\text{--}10 \mu\text{s}$ ) est régie par le flux de chaleur (*cf.* Figure I-11) des particules impactées sur le substrat. Ce flux thermique dépend à la fois du contact lamelle/substrat ou lamelle/lamelle des propriétés thermiques de la particule et le substrat ou du dépôt en construction. L'efficacité de l'échange thermique est liée au traitement thermocinétique de la particule en vol, de la mouillabilité du matériau de la particule sur le substrat, ainsi que de la porosité et la rugosité de la surface (substrat ou couche préalablement empilée) [184, 189, 190].



### 1.3.4 Stockage, transport et libération contrôlée des principes actifs

Bien que diverses stratégies aient été développées et mises en œuvre pour améliorer les propriétés mécaniques limitées des verres bioactifs, en les rapprochant de plus en plus de celles des tissus osseux, ces dernières années, l'industrie biomédicale et pharmaceutique sont à la recherche de biomatériaux qui, en plus d'apporter une réparation rapide, stable et durable, fournissent d'autres services tels que le stockage, le transport et la libération contrôlée de protéines, d'anti-inflammatoires, de myorelaxants, d'antibiotiques et de facteurs de croissance qui provoquent une stimulation plus grande de l'ostéoinduction, l'ostéogenèse et l'angiogenèse.

Ces nouveaux services demandés aux biomatériaux bioactifs ont été motivés afin de promouvoir la prophylaxie et d'augmenter l'efficacité des médicaments dans le traitement des infections du site chirurgical-orthopédique\*. Généralement lors de ces interventions, les plaies sécrètent des substances (collagène, fibronectine\*, cytokines\* et facteurs de croissance) qui favorisent à la fois la coagulation et la guérison, mais aussi constituent un environnement favorable pour l'adhésion et la reproduction des bactéries et des micro-organismes qui ont tendance à former des biofilms (communautés multicellulaires ; cf. Figure I-12 : étapes de formation) protégés par une matrice exopolymérique\* responsable de la forte adhérence entre eux et à la surface des dispositifs médicaux, des implants artificiels et/ou des tissus vivants [191-194].



**Figure I-12.** Schéma de la formation du biofilm. **1)** Adhésion réversible ; **2)** Adhésion irréversible ; **3)** Formation de microcolonies ; **4)** Formation de macrocolonies ; **5)** Maturation du biofilm et dispersion des bactéries planctoniques\*. Modifiée de [192, 193]

Les biofilms formés sont à l'origine d'infections chroniques et/ou récidivantes, tant chez les humains que chez les animaux, très résistantes aux principes actifs ou aux substances antibactériennes [193]. De plus, les principes actifs ou substances antibactériennes fournis par voie orale ou parentérale\* peuvent ne pas avoir une

efficacité suffisante, car ils peuvent être éliminés ou biotransformés au cours du processus d'absorption et de distribution [27, 195]. De même, les niveaux de biodisponibilité nécessaires dans certaines régions affectées, en fonction des infections ou des maladies, peuvent être déficients à cause du faible apport sanguin au site (cas des tissus osseux) entraînant un mauvais traitement. Par conséquent, dans ces cas, les traitements conventionnels comprennent le débridement\*, le drainage des plaies et/ou l'administration systématique de fortes doses de principes actifs. Ce dernier type de traitement est fait pour atteindre les concentrations thérapeutiques nécessaires dans les tissus mal irrigués, ce qui conduit généralement à des problèmes de toxicité systémique\* résultant une atteinte à divers organes chez l'individu [27, 128, 196, 197].

Les infections du site chirurgical-orthopédique sont un grave problème de santé publique, affectant négativement la fonction l'implant en service [12, 191, 198]. Par exemple en France, le Réseau d'Alerte, d'Investigation et de Surveillance des Infections Nosocomiales (RAISIN) a été fondé, car, comme annoncé en 2019, entre 0,9% et 5,5% d'infections du site opératoire orthopédique correspondent à la troisième cause des infections nosocomiales\* dans ce pays [199].

Dans les années 1990, différentes études ont montré que les matériaux bioactifs poreux pouvaient être utilisés comme systèmes multifonctionnels combinant l'ostéostimulation et l'angiostimulation\*, avec la libération locale personnalisée de médicaments directement sur le site affecté afin de favoriser une meilleure biodisponibilité\* et une libération ciblée de manière à réduire les effets secondaires et améliorer l'efficacité thérapeutique [27, 197, 200, 201].

Dans l'utilisation de biomatériaux poreux, les facteurs qui ont un impact direct sur les processus d'adsorption (charge) et de libération des substances sont divers.

D'une part, le type de porosité (morphologie, volume, distribution et interconnectivité) et les liaisons physico-chimiques formées avec la surface du biomatériau et les substances déterminent ensemble la cinétique de dissolution lorsqu'ils sont en contact avec des fluides physiologiques [200–202]. Par exemple, une plus grande taille et connectivité des pores entraînent une cinétique de diffusion plus importante des substances en contact avec un milieu physique [202]. En particulier, la cinétique de libération de la tétracycline diminue avec l'augmentation de la teneur en CaO dans le matériau, car elle agit comme un chélateur\* [195, 203, 204]. Le sulfate de gentamicine (SG), pour sa part, a des mécanismes plus complexes à cause de sa capillarité. De même, des interactions hydrogène-gentamicine, l'absorption du SG à l'extérieur du biomatériau et des interactions gentamicine-gentamicine, provoquent ensemble une cinétique du taux de libération atypique (non uniforme) [27, 205].

D'autre part, le taux de dégradation du biomatériau, déterminé par sa composition chimique et son arrangement atomique, favorise la libération de substances qui, en raison des effets de capillarité ou de la faible interconnectivité des pores où elles sont stockées, ont un contact réduit avec le milieu physiologique [200–202]. Lorsque la libération est principalement régie par la dégradation du biomatériau, la cinétique de dégradation doit être régulée à partir des caractéristiques physico-chimiques du matériau afin qu'elle libère les composants au bon endroit et au bon moment [200].



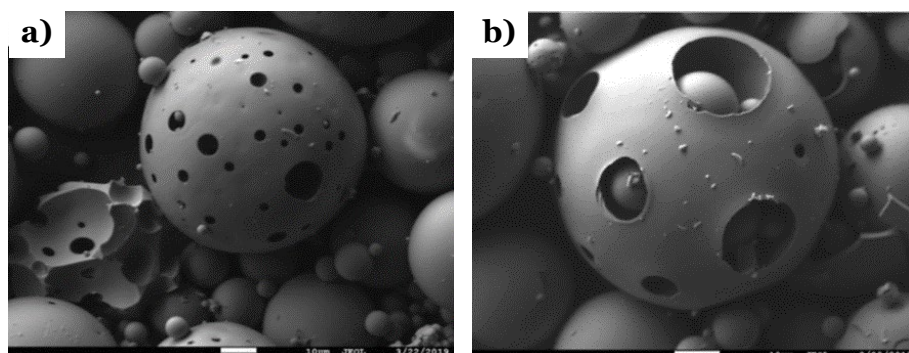
Compte tenu de la conformité et de la polyvalence dans l'adaptation de la cinétique de dégradation en modifiant la composition chimique (cf. § 1.2.1 et 1.2.2), le développement de verres bioactifs poreux a montré un intérêt croissant pour cette utilisation ; en particulier pour traiter les maladies liées aux thérapies anticancéreuses où les cellules se divisent rapidement et nécessitent une administration élevée ou plus fréquente de médicaments pour les combattre [27, 200, 205–207]. De même, la porosité a ouvert un éventail de possibilités, y compris dans le transport de gènes qui stimulent l'activité biologique par un effet combiné avec les propriétés biologiques de ces verres, et peut favoriser une réparation tissulaire encore plus efficace [200].

Bien que les *scaffolds* aient été initialement destinés à cette utilisation, les particules de porosité hiérarchique en verre bioactif ont montré un plus large domaine d'utilisations en tant que supports de protéines et/ou de médicaments, et, des propriétés multifonctionnelles dans des applications pharmaceutiques et biomédicales. Le grand intérêt pour le verre bioactif a été motivé par le potentiel dans la formation de particules avec une morphologie et une taille uniformes, et une porosité réglable en volume, taille, distribution et interconnectivité, qui permettent d'adapter la capacité de stockage et la libération contrôlée et prolongée des médicaments pour les traitements spécialisés, en plus des propriétés biologiques, de biocompatibilité et de biodégradation satisfaisantes de ces verres [197, 202, 206, 208]. À cela s'ajoute la facilité avec laquelle il est possible d'incorporer des éléments dans le réseau atomique des verres pour fournir des effets thérapeutiques, tels que la remyélinisation\* [96, 197], et/ou l'effet radiopathique\* et luminescent\* par l'incorporation d'éléments respectivement du bismuth et de la zircone [209–211]. Les particules poreuses de verre bioactif contenant du fer (Fe) montrent un potentiel élevé pour être guidées vers le lieu d'intérêt en utilisant les propriétés magnétiques de cet élément, facilitant ainsi une plus grande efficacité thérapeutique qui évite la toxicité systémique [202, 212, 213].

### 1.3.4.1 Contexte de l'élaboration des particules poreuses

L'élaboration des biomatériaux multifonctionnels avec un contrôle adéquat de la porosité, de manière simple et à faible coût représente actuellement un grand défi pour l'ingénierie. Des microsphères céramiques sont obtenues par des procédés de gélification, d'évaporation de solvant [201], de synthèse hydrothermale (en anglais, *hydrothermal process*) [214, 215], de séchage par atomisation (en anglais, *spray drying*) [216], de spray pyrolyse [217–219] et de séparation de phases [208]. Alors que les microsphères des verres bioactifs denses et poreuses sont principalement fabriquées par sol-gel [135, 220, 221]. Malgré la variété de procédés, leur utilisation pour l'obtention de ces verres est limitée, car la plupart de ces procédés nécessitent des étapes multiples et complexes et présentent de faibles performances et/ou une forte consommation d'énergie. Certains d'entre eux conduisent également à des porosités superficielles avec des pores de faible taille qui limitent leur application aux systèmes de délivrance de médicaments à cinétique variable et prolongée [222, 223]. Des étapes d'élimination des supports et/ou d'agents porogènes sont souvent nécessaires, ce qui peut entraîner une contamination, ainsi que la dissolution et la lixiviation partielle du matériau et en conséquence de faibles propriétés biologiques [194, 222].

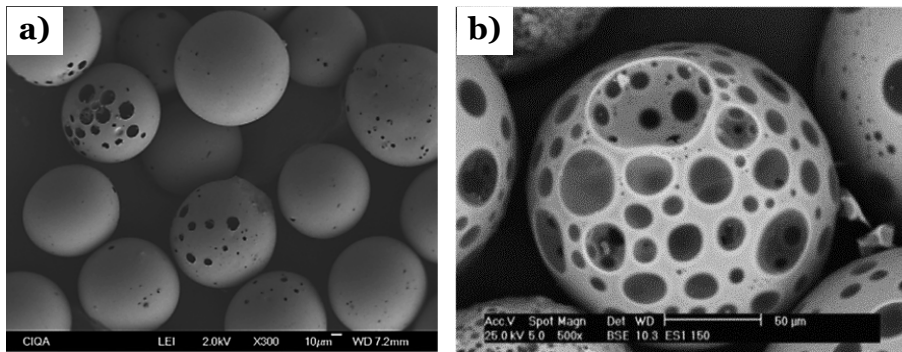
En plus des méthodes traditionnelles de modification morphologique des verres bioactifs, la projection thermique a été proposée ces dernières années comme une méthode simple et performante pour l'obtention de particules poreuses [194, 224–226]. Par exemple, D. Gupta et al. [227], L. M<sup>c</sup>Laren et al. [225] et K. M. Hossain et al. [194] ont utilisé la projection thermique par flamme oxyacétylénique pour l'élaboration de particules poreuses par atomisation d'un mélange de particules de verre irrégulières à base de phosphate et des microparticules de carbonate de calcium ( $\text{CaCO}_3$ ), pour son effet en tant qu'agent « porogène ». Les particules poreuses avec la porosité la plus élevée ont été obtenues en utilisant une taille de particules de verre phosphaté compris entre 200–300  $\mu\text{m}$ , un rapport pondéral de 1/3 en verre/ $\text{CaCO}_3$  et un mélange de gaz acétylène/oxygène équimolaire. J. Kraxner et al. [226] ont réalisé par projection flamme de méthane-oxygène, des microsphères poreuses de particules de verre 45S5 Bioglass<sup>®</sup> entre 45–75  $\mu\text{m}$  (cf. Figure I–13). Ils expliquent ce résultat par une activation alcaline des particules à l'aide de NaOH, contrairement à la méthode de K. M. Hossain et al. [194]. Les études affirment que la formation de porosité superficielle et interne est due au  $\text{CO}_2$  (de la décomposition de  $\text{CaCO}_3$ ) et aux hydrates de silicate de calcium (C–S–H) et de carbonate de sodium anhydre ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) qui pénètrent à la surface des particules sous forme gazeuse. Bien qu'il y ait eu des changements dans la composition des verres bioactifs, ceux-ci n'ont pas été pris en compte dans les hypothèses proposées des mécanismes de formation de la porosité.



**Figure I–13.** Microsphères poreuses de verre bioactif élaborées par atomisation par projection flamme de méthane-oxygène [226]

Sans l'addition d'agents porogènes, ni d'activation alcaline, E. Saucedo et al. [228] ont transformé des sous-produits industriels par projection plasma (avec un gaz plasmagène  $\text{Ar}/\text{H}_2$ ), en microparticules sphériques denses et poreuses de vitrocéramiques (cf. Figure I–14a), de composition chimique massique 32–48% de  $\text{CaO}$ , 32–42% de  $\text{SiO}_2$ , 7–16% de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 1–1,5% de  $\text{MgO}$  et 1–2% d'oxydes de fer et de soufre. De même, T. Poirier et al. [224], ont utilisé des scories de composition chimique similaire, pour étudier la formation de microparticules poreuses (cf. Figure I–14b) par atomisation en utilisant le procédé de projection flamme de gaz naturel/oxygène. Les deux études affirment que la porosité est produite par les gaz de volatilisation libérés à l'intérieur des particules en vol et que la distribution de la porosité dépend des distributions granulométriques initiales et du temps de vol des particules dans la source d'énergie [224, 228]. En outre, T. Poirier et al. [224] ont montré que la phase vitreuse et la viscosité des particules à haute température étaient les caractéristiques essentielles pour générer de la porosité.





**Figure I–14.** Particules poreuses élaborées à partir de sous-produits industriels par projection **a)** plasma et **b)** flamme de gaz naturel-oxygène [224, 228]

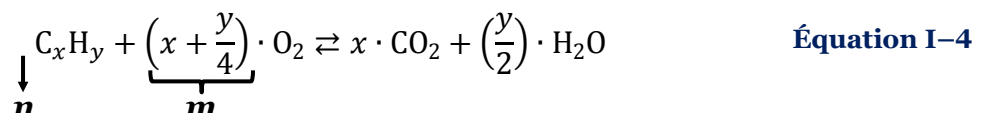
La projection thermique est une technique largement étudiée et utilisée dans la formation de revêtements et, en raison des résultats performants, elle est proposée comme une méthode alternative pour l’élaboration de particules poreuses de verres bioactifs pour divers produits pharmaceutiques et biomédicaux. Cependant, elle nécessite une plus grande compréhension des phénomènes impliqués dans la formation de la porosité dans les particules en vol dans la source d’énergie. Comprendre ces phénomènes permettrait de clarifier les contradictions entre les différents auteurs qui ont abordé cette technique et, peut-être, de définir à la fois les caractéristiques de la matière première et des conditions d’atomisation qui conduisent à un meilleur contrôle de la taille, du volume, de la distribution et de l’interconnectivité des pores.

Parmi les méthodes développées, la projection flamme a été citée comme un procédé présentant un potentiel élevé dans la modification morphologique de particules anguleuses et irrégulières pour les rendre sphériques et poreuses [194, 224–227]. C’est pour cela que le procédé de projection flamme oxyacétylénique a été choisi pour cette étude. Ce procédé permettra de corrélérer l’évolution de la porosité dans des particules atomisées dans une flamme avec les phénomènes de formation des bulles de gaz dans les magmas volcaniques, et présenter les phénomènes associés à la formation de celle-ci dans les particules de verre bioactif en vol.

#### 1.3.4.2 Atomisation par projection thermique à la flamme

Cette technique utilise l’énergie thermique et cinétique produite par la combustion de gaz (réaction chimique exothermique d’oxydoréduction) pour traiter thermocinétiquement des particules injectées dans la flamme. La combustion résulte de l’énergie thermique fournie par un activateur (p. ex. une étincelle, une flamme...) qui déclenche la réaction chimique entre un gaz comburant (fréquemment l’air ou le dioxygène) et un gaz combustible, composé d’hydrocarbures ( $C_xH_y$  : butane, méthane, propane, acétylène...) ou, parfois, uniquement du dihydrogène ( $H_2$ ) [154].

La température (*cf.* Figure I–15) et la vitesse de propagation (*cf.* Figure I–16) de la flamme de combustion dépendent du gaz combustible et du rapport molaire ( $n/m$ ) combustible/comburant. La plus haute énergie thermocinétique est atteinte lorsque le rapport molaire gazeux est celui de la réaction stœchiométrique selon l’Équation I–4.



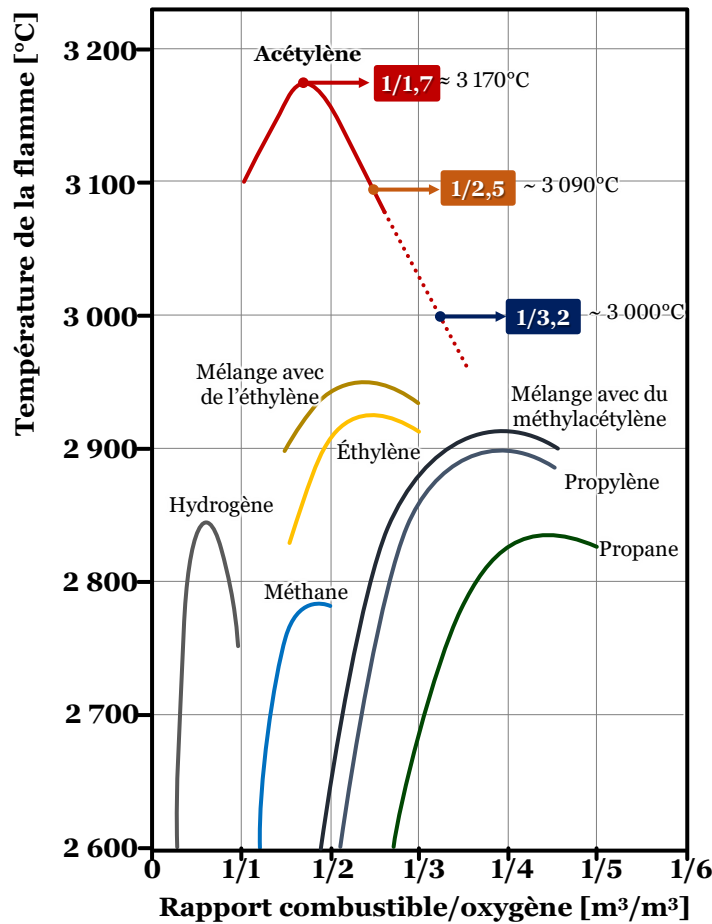


Figure I-15. Température adiabatique de la flamme à pression atmosphérique en fonction du type de gaz combustible et du rapport volumique combustible/oxygène. Modifiée de [229, 230]

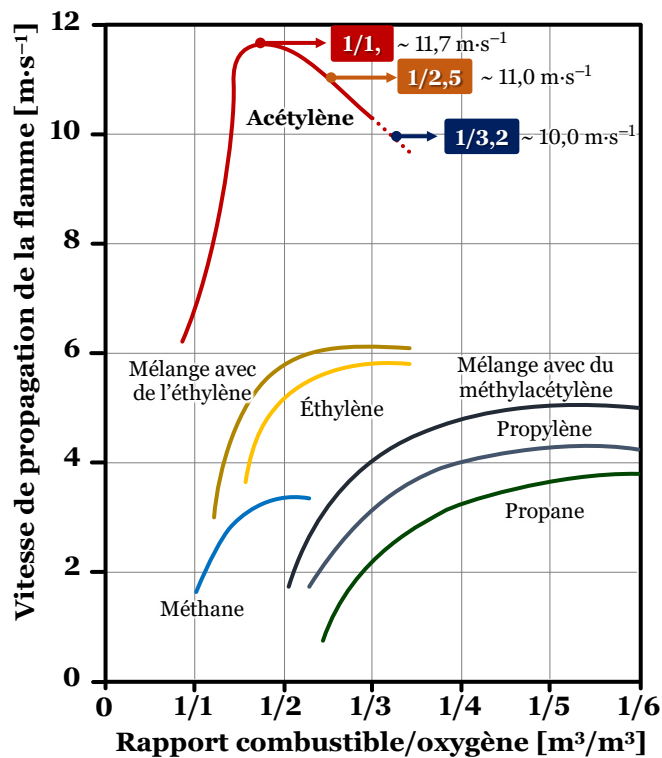


Figure I-16. Vitesse de propagation de la flamme à pression atmosphérique en fonction du type de gaz combustible et du rapport volumique combustible/oxygène. Modifiée de [230]



Dans un mélange de gaz ayant un excès soit du gaz comburant ( $m > (x + y/4)$ ) soit du gaz combustible ( $C_xH_y$ ), ou avec d'autres composants (tel que  $N_2$  fourni par l'air lorsqu'il est utilisé en tant que comburant), la température de la flamme de combustion a tendance à diminuer (cf. Figure I-15). Ce comportement est dû au fait qu'une partie de la chaleur libérée dans la réaction de combustion est consommée pour chauffer les gaz en excès qui ne réagissent pas ou les gaz qui déclenchent d'autres réactions d'oxydation (par exemple des  $NO_x$  :  $aN_2 + bO_2 \rightleftharpoons 2N_aO_b$  ; où  $a, b=1$  ou  $2$ ) qui n'ont pas un apport thermique significatif [154, 231]. Étant donné que l'excès de gaz est chauffé et ne contribue pas à la génération de chaleur, la température de la flamme diminue lorsque le volume de gaz qui ne réagit pas chimiquement augmente (cf. Figure I-15).

### 1.3.4.2.1 Flamme oxyacétylénique

La flamme *oxyacétylénique*, dont l'enthalpie peut atteindre  $1\,300\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , est produite par la réaction chimique de combustion (cf. Équation I-5) des gaz ayant un rapport molaire de 1/2,5 en acétylène/oxygène ( $C_2H_2/O_2$ ), préalablement mélangés à l'intérieur ou juste à la sortie de la torche (cf. Figure I-17 : zone de mélange des gaz).

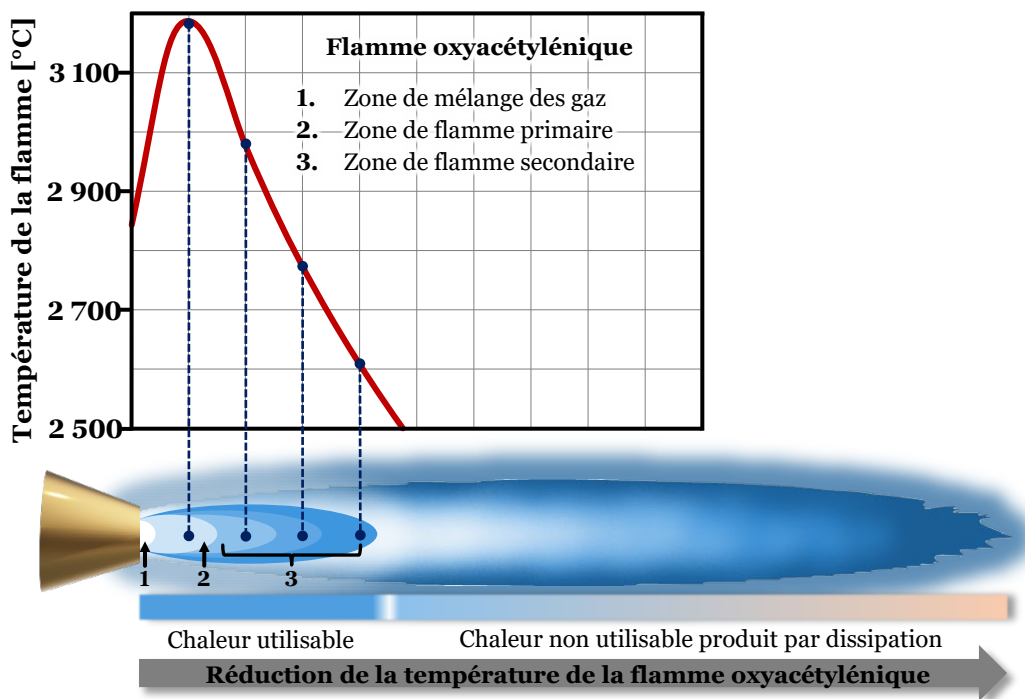
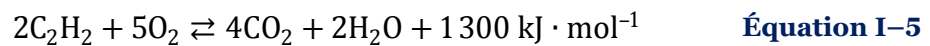
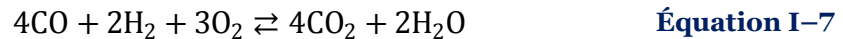


Figure I-17. Évolution de la température dans une flamme oxyacétylénique. Modifiée de [229, 230]

La cinétique de réaction de la combustion de l'acétylène à pression atmosphérique provoque la réaction stœchiométrique en deux étapes : une réaction de combustion primaire (cf. Équation I-6) et une réaction secondaire (cf. Équation I-7), ce qui résulte en une flamme neutre (flamme stœchiométrique) formée par deux zones [232]. Dans cette flamme neutre, la température de la flamme primaire atteint  $3\,170^\circ\text{C}$ , et celle de la zone secondaire environ  $2\,800^\circ\text{C}$  (cf. Figure I-17).



Bien que le rapport volumique théorique de 1/2,5 de  $\text{C}_2\text{H}_2/\text{O}_2$  est nécessaire pour former une flamme stœchiométrique d'oxyacétylène, dans la pratique, le volume d'oxygène à fournir est seulement 1,7 fois celui de l'acétylène (cf. Figure I-15), tandis que l'oxygène supplémentaire est extrait de l'air entourant la flamme [154, 232].

L'excès volumique d'oxygène, en plus de réduire la température ( $\sim 3\,090$  et  $3\,000^\circ\text{C}$  respectivement pour 1/2,5 et 1/3,2 de  $\text{C}_2\text{H}_2/\text{O}_2$  ; cf. Figure I-15) et la vitesse de la flamme primaire d'oxyacétylène (cf. Figure I-16), entraîne un allongement de celle-ci [233]. Par conséquent, la diminution de l'énergie cinétique et l'allongement de la flamme primaire permettent un temps des particules en vol plus long dans la zone la plus chaude de la flamme oxydante par rapport au temps de vol dans une flamme neutre. Ce temps de vol plus long favorise l'échange thermique des particules à traiter avec l'augmentation du rapport volumique  $\text{C}_2\text{H}_2/\text{O}_2$  de 1/1,7 à 1/3,2, et ceci, même si la température maximale de la flamme oxydante (1/2,5) et super-oxydante (1/3,2) est inférieure à celle de la flamme neutre d'oxyacétylène (1/1,7) [233, 234].

#### 1.3.4.2.2 Sphéroïdisation des particules

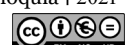
L'atomisation par projection thermique implique un traitement thermocinétique des particules en vol dans la source d'énergie thermique qui peuvent atteindre un état semi-plastique visqueux, semi-fondu ou fondu. La température des particules est régulée par l'équilibre des transferts de chaleur par conduction et par convection de la source de chaleur à la particule, ainsi que par les pertes de chaleur par radiation de la particule vers son environnement [154, 155]. La chaleur échangée pendant l'atomisation est transférée par conduction de la surface au cœur des particules, tandis que dans les particules poreuses, le transfert de la chaleur se produit à la fois par conduction et par convection. Cependant, l'équilibre thermique entre la surface et le cœur de la particule nécessite un temps qui dépend de sa taille [224], de sa composition et de sa morphologie, car la conductivité thermique est faible dans le cas de verres [235].

L'état cinétique de la particule en vol a été défini en fonction des différents régimes d'écoulement donnés par le nombre de Reynolds ( $Re$ ) selon l'Équation I-8 [154, 155] et l'Équation I-9 défini par Zhang et al. [236].

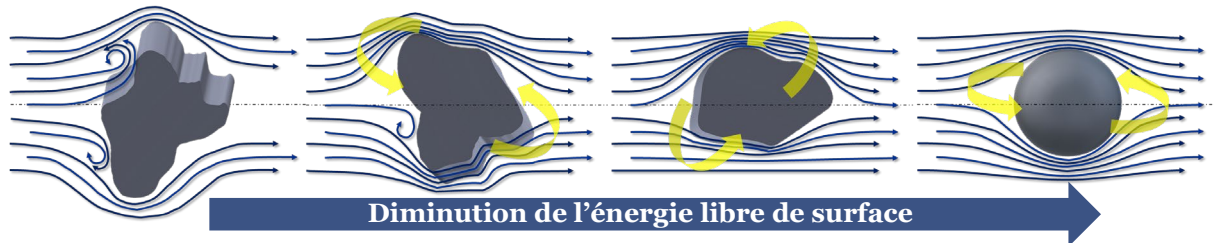
$$Re_p = \frac{\rho_f \cdot v_r \cdot d_p}{\mu_f} \quad \text{Équation I-8}$$

$$Re_f = \frac{\rho_f \cdot |v_f + \tilde{v} - v_p| \cdot d_p}{\mu_f} \quad \text{Équation I-9}$$

Où  $\rho_f$ ,  $\mu_f$  et  $\tilde{v}$  représentent respectivement la masse volumique [ $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ], la viscosité dynamique\* [ $\text{Pa}\cdot\text{s}$ ] et la fluctuation de la vitesse du fluide autour de la particule en vol [ $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ ].  $d_p$  est le diamètre de la particule [ $\text{m}$ ] et  $v_r$  est la vitesse relative [ $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ ] entre la vitesse de la particule ( $v_p$  : [ $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ ]) et celle du fluide ( $v_f$  : [ $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ ]).



Le régime d'écoulement a un effet direct sur la force de traînée qui provoque la rotation des particules en vol par l'action de la contrainte de cisaillement résultant de l'écoulement du gaz à grande vitesse autour d'elles [155]. Lorsque les particules ont atteint l'état visqueux, la contrainte de cisaillement les transforme en gouttelettes sphériques grâce à l'action de la tension superficielle, ce qui conduit à minimiser leur surface à la plus faible énergie libre de surface [154, 155, 224], (cf. Figure I–18).



**Figure I–18.** Effet de l'écoulement des gaz de combustion sur la sphéroïdisation d'une particule à l'état semi-plastique, semi-fondu ou fondu

### 1.3.4.3 Formation de gaz dans les magmas volcaniques

Les bulles de gaz au sein d'un matériau, soit à l'état fondu ou visqueux, sont provoquées par les espèces volatilisées (tels que l'eau, les carbonates, les sulfates et autres), dont la pression de vapeur augmente avec la température. La nucléation et la croissance ont été décrites comme les principaux phénomènes pour comprendre la formation des bulles de gaz dans le magma rhyolitique (roche volcanique fondue) [237].

#### 1.3.4.3.1 Nucléation de la phase vapeur

La nucléation de la phase vapeur résulte de la sursaturation des composants volatils dissous dans le matériau, qui sont finalement séparés de la phase liquide ( $l$ , ou visqueuse). La théorie de la nucléation établit que les noyaux formés sont initialement instables et cherchent ensuite à atteindre l'équilibre chimique et mécanique dans la phase [238, 239]. L'énergie de formation des noyaux est compensée par la diffusion des espèces volatilisées à travers l'interface de la phase liquide à la phase gazeuse. Par la suite, une compensation d'énergie est produite par la formation d'un noyau de taille critique [240, 241]. La taille critique de nucléation peut être établie par [238, 239, 242]:

- 1) l'équilibre chimique, donné par l'Équation I–10 utilisant la constante de Henry ( $H_i$ ). La pression partielle exercée par un gaz  $i$  ( $P_i$ ) est proportionnelle à la constante d'équilibre de volatilité du gaz ( $K_i = 1/H_i$ ) et à la fraction molaire du gaz  $i$  dans la phase liquide ( $x_i$ ) :

$$(P_i)_g = K_i(x_i)_l^{n_i} \quad \text{Équation I–10}$$

- 2) l'équilibre mécanique, défini par la tension superficielle ( $\sigma$ ) selon la loi de Laplace (cf. Équation I–11). La pression d'équilibre pour un noyau stationnaire est supérieure à la pression capillaire dans le matériau fondu.

$$\Delta P_{gl} = (P_g - P_l) = \frac{2\sigma}{r_c} \quad \text{Équation I–11}$$

où,  $n_i$  représente les atomes dissociés par molécule de gaz dans le matériau fondu ;  $n=1$  pour de nombreuses combinaisons gaz-liquide (appelée loi de Henry) et  $n=2$  pour les gaz diatomiques dans les métaux et le cas de l'eau dans un silicate fondu.  $P_l$  est la pression hydrostatique dans le liquide [Pa] au point de formation du noyau.  $r_c$  représente le rayon critique de nucléation [m].  $\sigma$  symbolise le coefficient de tension superficielle [ $\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$ ]. La pression totale du gaz,  $P_g$ , est la somme des pressions partielles exercées par chaque gaz.

De ce fait l'énergie libre de Helmholtz ( $\Delta F$ ), qui évolue au cours de la nucléation homogène, peut être exprimée en termes de volume du noyau critique ( $V_c$ ) [240, 241] comme le montre l'Équation I-12.

$$\Delta F = \frac{16\pi\sigma^3}{3\Delta P_{gl}^2} = \frac{V_c \cdot \Delta P_{gl}}{2} \quad \text{Équation I-12}$$

Cependant, des cristaux, autres que la phase liquide ou vitreuse dans la masse visqueuse, provoquent une altération de la tension superficielle. L'équilibre de la tension superficielle dépend de l'interaction entre les bulles en formation ( $b$  ; ou les noyaux de la phase vapeur), les cristaux ( $c$ ) et la phase liquide ( $l$ ). De sorte que ce phénomène est appelé nucléation hétérogène, car leur énergie de formation dépend également de la mouillabilité des noyaux avec les cristaux qui les entourent [238, 239, 243, 244]. L'énergie d'activation de la nucléation en présence de cristaux (nucléation hétérogène) est donnée par l'Équation I-13, en supposant la nucléation des bulles de forme sphérique [238, 241], où,  $\phi$  est le facteur de correction (cf. Équation I-14) dans lequel  $\theta$  est l'angle de mouillabilité et  $\cos \theta$  (cf. Équation I-15) est l'équilibre de la tension superficielle entre  $b$ ,  $c$  et  $l$ .

$$\Delta F = \frac{16\pi\sigma^3}{3\Delta P_{gl}^2} \phi \quad \text{Équation I-13}$$

$$\phi = \frac{(2 - \cos \theta)(1 + \cos \theta)^2}{4} \quad \text{Équation I-14}$$

$$\cos \theta = \frac{(\sigma_{cb} - \sigma_{cl})}{\sigma_{lb}} \quad \text{Équation I-15}$$

La nucléation hétérogène diffère de celle homogène et nécessite une saturation des espèces volatilées plus élevée pour la nucléation des bulles [244]. La saturation peut être augmentée en augmentant la teneur en composés volatils [241].

### 1.3.4.3.2 Croissance des bulles de gaz

La diffusion de molécules de gaz à travers l'interface des noyaux de la phase vapeur formés provoque une expansion des bulles (croissance des bulles de gaz) en raison de l'augmentation de la pression interne des bulles qui déforme la masse visqueuse environnante [240]. Par la suite, pendant la migration des bulles de gaz, la croissance peut également être provoquée par la coalescence de deux ou plusieurs bulles de gaz.

#### Croissance par diffusion des espèces volatilées

Le processus de croissance des noyaux de la phase vapeur puis des bulles de gaz par diffusion peut impliquer trois étapes [239, 241] :



- Immédiatement après la nucléation, une croissance spontanée des bulles de gaz se produit. La diffusion des espèces volatilisées est suffisamment rapide pour empêcher la chute de la pression interne générée par l'expansion et donc la résistance visqueuse environnante contrôle le taux de croissance ;
- La diminution du rapport surface/volume des bulles, car le flux diffusif est ralenti et la pression interne est légèrement inférieure à la pression externe. Par conséquent, le taux de croissance et de déformation est ralenti ;
- La croissance de la bulle de gaz est limitée par sa migration. L'équilibre de la pression est produit par la croissance ou la migration de bulles de gaz à l'intérieur du matériau vers l'extérieur lorsque la pression de gaz interne des bulles est supérieure à la somme des pressions externe et atmosphérique. Cependant, la diminution de la résistance visqueuse du matériau, à l'état fondu ou semi-plastique, favorise le phénomène de migration, ce qui limite celui de la croissance par la diffusion des espèces volatilisées vers les noyaux de gaz.

#### ✚ Croissance par coalescence des bulles de gaz

La probabilité de rencontre des bulles de gaz augmente lorsque la nucléation du gaz se développe, pouvant conduire à une coalescence [245]. La coalescence de deux bulles de gaz est décrite en deux étapes [241] :

- Les temps de migration de l'espèce volatilisée ( $\tau_m$ ) et de rupture du film du matériau fondu entre les bulles de gaz ( $\tau_{df}$ ) calculé à partir de l'Équation I-16 ;

$$\tau_{df} \approx \frac{3\mu r^2}{4\Delta P_{ij} \cdot h_{ct}^2} \quad \text{Équation I-16}$$

Où  $r$  est le rayon du film liquide, qui est du même ordre de grandeur que le rayon de la bulle de gaz.  $h_{ct}$  est l'épaisseur critique de rupture du film fondu,  $\mu$  désigne la viscosité dynamique du matériau à l'état fondu et  $\Delta P$  est la différence de pression entre le centre des bulles, formées par les gaz volatils  $i$  et  $j$ , avec une tendance à fusionner.

- Le temps de récupération de la sphéricité ( $\tau_s$  : cf. Équation I-17)

$$\tau_s = \frac{r\mu}{\sigma} \quad \text{Équation I-17}$$

Après ces étapes impliquées dans la coalescence des bulles de gaz, le volume global des bulles de gaz augmente, favorisant leur migration à l'intérieur de la matière fondue du fait de l'élévation de la pression interne des bulles de gaz.

## 1.4 Conclusions

Au cours de ce premier chapitre, le contexte du travail de thèse a été dressé en présentant tout d'abord l'intérêt, l'utilisation et les faiblesses des verres bioactifs dans divers domaines. Ces verres bioactifs ont capté l'intérêt de la communauté scientifique, car ils ont des cinétiques d'échanges ioniques élevées, notamment ceux ayant des compositions chimiques proches de celles du verre 45S5 Bioglass® qui induisent une

réponse biologique élevée au contact des fluides physiologiques et/ou des tissus osseux. Cependant, les propriétés mécaniques de ces biocéramiques sont faibles, ce qui a limité leur application à des fonctions non porteuses ; par exemple comme matériau de comblement pour les défauts osseux en dentisterie. Néanmoins, l'industrie biomédicale et pharmaceutique explore des stratégies pour élargir leurs applications en modifiant la composition chimique, les caractéristiques physiques et en les combinant avec d'autres biomatériaux afin de tirer parti de tous les bienfaits des verres bioactifs.

L'influence des caractéristiques du réseau vitreux et de sa composition chimique sur les propriétés physico-chimiques, biologiques et mécaniques des verres bioactifs a été abordée pour corrélérer le comportement de ces derniers lors de leur obtention, de leur traitement thermique et de l'application à laquelle ils sont destinés. De même, un état des lieux des efforts déployés pour améliorer la réponse biomécanique de ces verres, afin d'élargir leurs applications orthopédiques et tissulaires, a été présenté.

Par conséquent, les verres bioactifs ont été proposés d'une part pour former des revêtements sur des pièces, généralement métalliques, qui fournissent le support mécanique dont ces matériaux ont besoin. Bien que L. Hench ait déposé les premiers revêtements de verre bioactif sur des substrats métalliques par projection flamme en 1975, plus de 40 ans d'études après n'ont permis de déboucher sur aucune application commerciale. Le monde scientifique s'est donc tourné vers d'autres techniques et présente, à ce jour, la projection plasma comme la plus adaptée à la modification de la surface d'implants pour l'usage de charges porteuses. Par conséquent, les problèmes liés à la réalisation de revêtements en verre bioactifs par projection thermique sont décrits.

D'autre part, compte tenu de la facilité à modifier la composition chimique des verres bioactifs et donc leur cinétique de dégradation, le fort potentiel attribué à ces verres par l'industrie pharmaceutique a été souligné. Les caractéristiques physico-chimiques et morphologiques des structures poreuses des verres bioactifs, impactant le stockage, le transport et la libération des médicaments, ont été exposées. Parmi les techniques utilisables pour la modification de la morphologie des particules de verre bioactives, la projection flamme a été proposée. En effet, ces dernières années, cette technique a attiré l'attention pour sa polyvalence, sa simplicité, son rendement élevé et la faible contamination des biomatériaux atomisés. L'intérêt de mieux comprendre les mécanismes de formation de la porosité par atomisation à la flamme et de la formation de bulles de gaz à haute température a été présenté afin de contrôler la porosité lors de la formation des particules poreuses de verre bioactif.

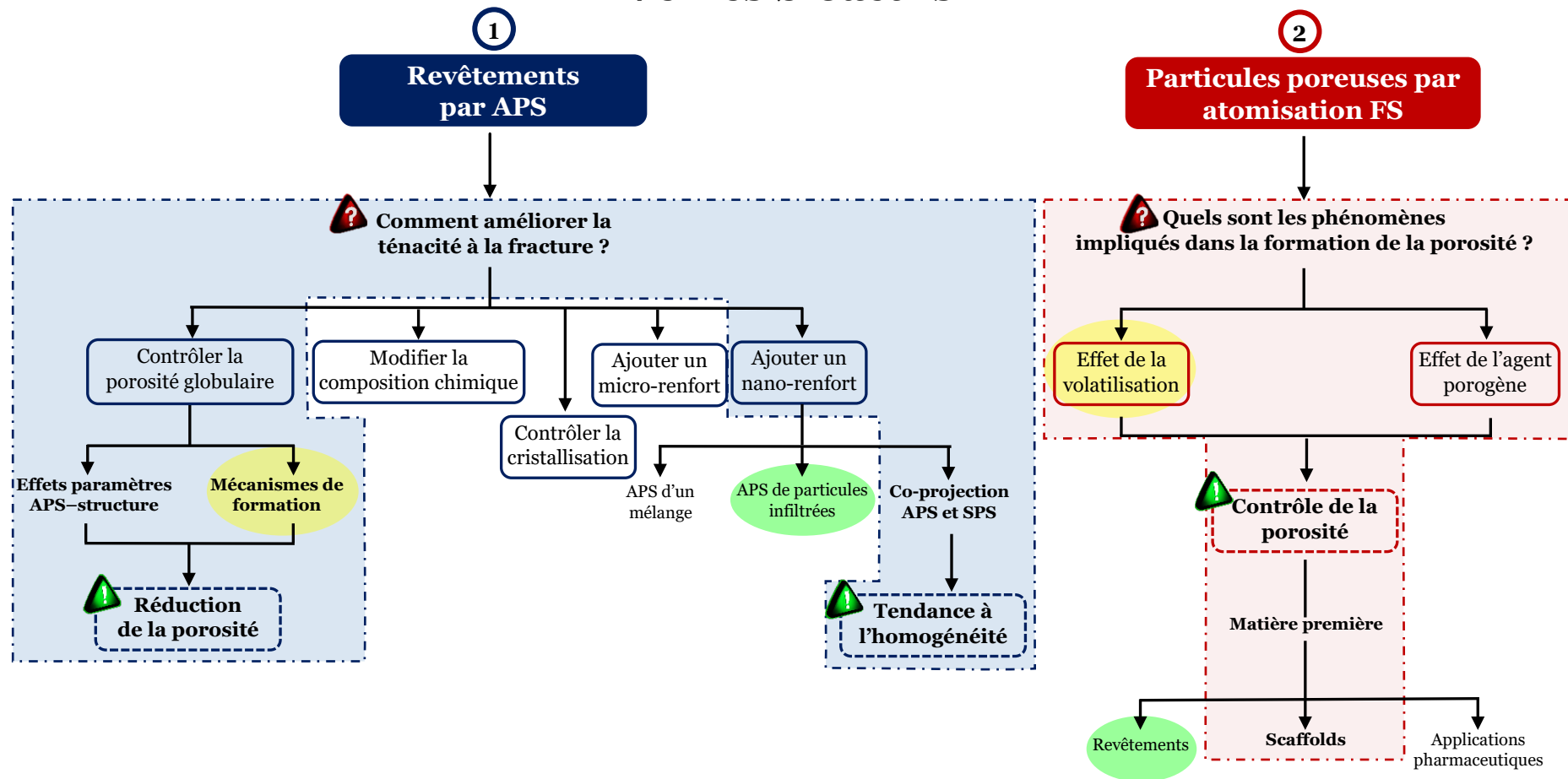
## **1.5 Voies de recherche explorées pour augmenter l'usage des verres bioactifs**

Tout au long de ce chapitre, les avantages des verres bioactifs et le grand intérêt à améliorer leurs faibles propriétés mécaniques ont été discutés. Compte tenu des difficultés de l'élaboration des revêtements, ainsi que l'intérêt de trouver de nouvelles techniques de fabrication des particules poreuses, simples et peu coûteuses, les travaux de cette thèse portent sur ces deux axes de recherche, schématisés dans la [Figure I-19](#).






# Verres bioactifs



**Figure I-19.** Voies de recherche pour augmenter l'utilisation des verres bioactifs en améliorant les propriétés mécaniques des revêtements et en utilisant une nouvelle méthode pour élaborer des particules poreuses

La Figure I-19 montre les champs à étudier (  ), les solutions envisagées (contrôler la porosité globulaire, ajouter un renfort, effet de la volatilisation...), ainsi que la corrélation des deux axes de recherche (zones délimitées en jaune et en vert).

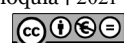
De ce fait, le **premier objectif** de cette thèse porte sur l'amélioration des propriétés mécaniques des revêtements en verre bioactif élaborés par projection plasma APS afin d'envisager une application commerciale.

La méthodologie adoptée consiste à :

- ✚ étudier les effets de l'énergie thermocinétique du jet de plasma sur la formation de la porosité globulaire et comprendre les mécanismes de formation, en fonction de la matière première, des conditions de projection et de l'empilement des lamelles constituant le dépôt à base de verre bioactif ;
- ✚ maîtriser les défauts structuraux, notamment ceux liés à la porosité globulaire, et ajouter des nanoparticules céramiques ayant de meilleures propriétés mécaniques intrinsèques que celles du verre. Ce renfort peut être ajouté via une suspension, dans ce cas, le procédé de co-projection APS/SPS est utilisé comme l'une des meilleures options pour obtenir une répartition homogène. Une autre solution non abordée dans cette thèse est la projection plasma de particules poreuses de verre bioactif infiltrées de nanoparticules céramiques.

Le **deuxième objectif** de recherche est focalisé sur la fabrication de particules poreuses par projection flamme (FS). Tout d'abord, la compréhension des phénomènes impliqués dans la formation de la porosité est étudiée via les effets de la volatilisation d'espèces continues dans le verre, pour proposer des options visant à contrôler le volume, la taille, la distribution et l'interconnectivité des pores. Ensuite, l'ajout d'un agent externe est introduit pour comprendre et améliorer la porosité des particules et l'interconnectivité des pores, dans le but d'ajouter un renfort ou un principe actif.

Les mécanismes de formation de la porosité des particules en vol dans la flamme, identifiés dans ce deuxième axe d'investigation, sont corrélés à la formation de la porosité dans les revêtements. Par ailleurs, le procédé simple et économique d'atomisation FS est considéré comme une alternative pour produire à la fois des particules poreuses pour l'industrie pharmaceutique et de la matière première infiltrée avec des matériaux fournissant d'autres services pour les revêtements et les *scaffolds*.

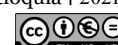


## 1.6 Références bibliographiques

- [1] L.L. Hench, J.R. Jones, M.B. Fenn, *New materials and technologies for healthcare*, Impérial College Press, 2011. doi:10.1142/p713.
- [2] S. Rollin-Martinet, *Developpement de nouvelles biocéramiques par consolidation à basse température d'apatites nanocristallines biomimétiques*, Université de Limoges, 2011.
- [3] E. Dietrich, *Synthèse et études physico-chimiques de verres bioactifs denses et poreux. Applications en tant que biomatériaux en sites osseux*, Université de Rennes I, 2008.
- [4] L.L. Hench, *An introduction to bioceramics*, Second, Imperial College Press, 2013. doi:10.1142/p884.
- [5] I.V. Antoniac, *Handbook of bioceramics and biocomposites*, Springer International Publishing, Cham, 2016. doi:10.1007/978-3-319-12460-5.
- [6] Q. Fu, E. Saiz, M.N. Rahaman, A.P. Tomsia, *Bioactive glass scaffolds for bone tissue engineering: State of the art and future perspectives*, *Mater. Sci. Eng. C.* 31 (2011) 1245–1256. doi:10.1016/j.msec.2011.04.022.
- [7] L.L. Hench, J.R. Jones, *Biomaterials, artificial organs and tissue engineering*, Woodhead Publishing Limited, 2005. doi:10.1533/9781845690861.
- [8] R.K. Nalla, J.J. Kruzic, J.H. Kinney, M. Balooch, J.W. Ager, R.O. Ritchie, *Role of microstructure in the aging-related deterioration of the toughness of human cortical bone*, *Mater. Sci. Eng. C.* 26 (2006) 1251–1260. doi:10.1016/j.msec.2005.08.021.
- [9] M. Rupp, E. Lau, S.M. Kurtz, V. Alt, *Projections of primary TKA and THA in Germany from 2016 through 2040*, *Clin. Orthop. Relat. Res.* 478 (2020) 1622–1633. doi:10.1097/CORR.0000000000001214.
- [10] R.B. Heimann, H.D. Lehmann, *Bioceramic coatings for medical implants: Trends and techniques*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, 2015. doi:10.1002/9783527682294.
- [11] Z. Ourdia, *Étude de systèmes fixateurs à libération prolongée*, Université Mouloud Mammeri Tizi Ouzou, 2013.
- [12] M. Vallet-Regí, *Bioceramics with clinical applications*, John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK, 2014. doi:10.1002/9781118406748.
- [13] M.I. Okereke, A.I. Akpoyomare, M.S. Bingley, *Virtual testing of advanced composites, cellular materials and biomaterials: A review*, *Compos. Part B Eng.* 60 (2014) 637–662. doi:10.1016/j.compositesb.2014.01.007.
- [14] S. V. Dorozhkin, *Calcium orthophosphates*, *Biomater.* 1 (2011) 121–164. doi:10.4161/biom.18790.
- [15] J.R. Jones, L.L. Hench, *Biomedical materials for new millennium: Perspective on the future*, *Mater. Sci. Technol.* 17 (2001) 891–900. doi:10.1179/026708301101510762.
- [16] J. Black, G. Hastings, *Handbook of biomaterial properties*, Springer US, Boston, MA, 1998. doi:10.1007/978-1-4615-5801-9.
- [17] H.O. Ylänen, *Bioactive glasses: Materials, properties and applications*, Second, Elsevier, United Kingdom, 2018. doi:10.1016/C2015-0-05462-4.
- [18] N. Ginsac, *Caractérisation de matériaux composite polyacide lactique-bioverre pour application dans la réparation osseuse*, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 2011.
- [19] C. Piconi, G. Maccauro, *Zirconia as a ceramic biomaterial*, *Biomaterials.* 20 (1999) 1–25. doi:10.1016/S0142-9612(98)00010-6.
- [20] M. Arioua, *Élaboration et caractérisation d'un substitut osseux poreux à base de verre bioactif*, L'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 2007.
- [21] M. Sadat-Shojai, M.-T. Khorasani, E. Dinpanah-Khoshdargi, A. Jamshidi, *Synthesis methods for nanosized hydroxyapatite with diverse structures*, *Acta Biomater.* 9 (2013) 7591–7621. doi:10.1016/j.actbio.2013.04.012.
- [22] S.M. Kurtz, S. Kocagöz, C. Arnholt, R. Huet, M. Ueno, W.L. Walter, *Advances in zirconia toughened alumina biomaterials for total joint replacement*, *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.* 31 (2014) 107–116. doi:10.1016/j.jmbbm.2013.03.022.
- [23] V. Migonney, *Biomaterials*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA, 2014. doi:10.1002/9781119043553.
- [24] A.R. Boccaccini, D.S. Brauer, L. Hupa, *Bioactive glasses: Fundamentals, technology and applications*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2017. doi:10.1039/9781782622017.
- [25] J.Y. Wong, J.D. Bronzino, *Biomaterials*, CRC Press, Hoboken, NJ, USA, 2007. doi:10.1201/9780849378898.
- [26] E.P. Ivanova, K. Bazaka, R.J. Crawford, *Advanced bioactive and biodegradable ceramic biomaterials*, in: *New Funct. Biomater. Med. Healthc.*, Elsevier, 2014: pp. 187–219. doi:10.1533/9781782422662.187.
- [27] D. Arcos, M. Vallet-Regí, *Bioceramics for drug delivery*, *Acta Mater.* 61 (2013) 890–911. doi:10.1016/j.actamat.2012.10.039.
- [28] L.L. Hench, *Bioceramics: From concept to clinic*, *J. Am. Ceram. Soc.* 74 (1991) 1487–1510. doi:10.1111/j.1151-2916.1991.tb07132.x.
- [29] L.L. Hench, *Bioceramics*, *J. Am. Ceram. Soc.* 81 (2005) 1705–1728. doi:10.1111/j.1151-2916.1998.tb02540.x.
- [30] W. Pan, Y. Wei, L. Zhou, D. Li, *Comparative in vivo study of injectable biomaterials combined with BMP for enhancing tendon graft osteointegration for anterior cruciate ligament reconstruction*, *J. Orthop. Res.* 29 (2011) 1015–1021. doi:10.1002/jor.21351.
- [31] L.L. Hench, *The story of Bioglass®*, *J. Mater. Sci. Mater. Med.* 17 (2006) 967–978. doi:10.1007/s10856-006-0432-z.
- [32] K. Lin, J. Chang, Z. Liu, Y. Zeng, R. Shen, *Fabrication and characterization of 45S5 bioglass reinforced macroporous calcium silicate bioceramics*, *J. Eur. Ceram. Soc.* 29 (2009) 2937–2943. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2009.04.025.
- [33] L.L. Hench, R.J. Splinter, W.C. Allen, T.K. Greenlee, *Bonding mechanisms at the interface of ceramic prosthetic materials*, *J. Biomed. Mater. Res.* 5 (1971) 117–141. doi:10.1002/jbm.820050611.
- [34] L.L. Hench, H.A. Paschall, *Direct chemical bond of bioactive glass-ceramic materials to bone and muscle*, *J. Biomed. Mater. Res.* 7 (1973) 25–42. doi:10.1002/jbm.820070304.
- [35] R. Zenati, *Utilisation des verres bioactifs dans les "dispositifs médicaux implantables"*, *Verre Matériau Fonct. du Futur. Pôle Verrier Nancy.* (2006) 1–20.
- [36] A. Bachar, *Elaboration et caractérisations de bioverres Si–Ca–Na–O et Si–Ca–Na–O–F dopés à l'azote*, Université de Valenciennes et du Hainaut-Cambresis/Université Mohammed V Agdal, 2012.



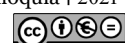
- [37] I.D. Xynos, A.J. Edgar, L.D.K. Buttery, L.L. Hench, J.M. Polak, Gene-expression profiling of human osteoblasts following treatment with the ionic products of Bioglass® 45S5 dissolution, *J. Biomed. Mater. Res.* 55 (2001) 151–157. doi:10.1002/1097-4636(200105)55:2<151::AID-JBM1001>3.0.CO;2-D.
- [38] I.D. Xynos, A.J. Edgar, L.D.K. Buttery, L.L. Hench, J.M. Polak, Ionic products of bioactive glass dissolution increase proliferation of human osteoblasts and induce insulin-like growth factor II mRNA expression and protein synthesis, *Biochem. Biophys. Res. Commun.* 276 (2000) 461–465. doi:10.1006/bbrc.2000.3503.
- [39] M. Vollenweider, T.J. Brunner, S. Knecht, R.N. Grass, M. Zehnder, T. Imfeld, W.J. Stark, Remineralization of human dentin using ultrafine bioactive glass particles, *Acta Biomater.* 3 (2007) 936–943. doi:10.1016/j.actbio.2007.04.003.
- [40] L.-C. Gerhardt, K.L. Widdows, M.M. Erol, C.W. Burch, J.A. Sanz-Herrera, I. Ochoa, R. Stämpfli, I.S. Roqan, S. Gabe, T. Ansari, A.R. Boccaccini, The pro-angiogenic properties of multi-functional bioactive glass composite scaffolds, *Biomaterials.* 32 (2011) 4096–4108. doi:10.1016/j.biomaterials.2011.02.032.
- [41] M.N. Rahaman, D.E. Day, B. Sonny Bal, Q. Fu, S.B. Jung, L.F. Bonewald, A.P. Tomsia, Bioactive glass in tissue engineering, *Acta Biomater.* 7 (2011) 2355–2373. doi:10.1016/j.actbio.2011.03.016.
- [42] M.J. Monsalve Arias, Élaboration de revêtements de verres bioactifs par projection thermique sur des substrats en alliage de titane et en acier inoxydable à partir de la synthèse de poudres  $3\text{SiO}_2\text{--}11\text{P}_2\text{O}_5\text{--}(58\text{-}x)\text{CaO--}x\text{MgO}$ , Université de Limoges/Université d'Antioquia, 2014.
- [43] J. Barton, C. Guilleminet, *Le verre: Science et technologie*, EDP Sciences, Les Ulis, 2005.
- [44] J.E. Shelby, *Introduction to glass science and technology*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2007. doi:10.1039/9781847551160.
- [45] B. Mysen, P. Richet, Chapter 2. Glass versus melt, in: *Silic. Glas. Melts*, Elsevier, 2019: pp. 39–75. doi:10.1016/B978-0-444-63708-6.00002-8.
- [46] G. Kaur, *Bioactive glasses: Potential biomaterials for future*, Springer International Publishing, Cham, 2017. doi:10.1007/978-3-319-45716-1.
- [47] O.R. Klegues Montedo, D. Hotza, A.P. Novas de Oliveira, R. Meszaros, N. Travitzky, P. Greil, Crystallisation kinetics of a  $\beta$ -spodumene-based glass ceramic, *Adv. Mater. Sci. Eng.* 2012 (2012) 1–8. doi:10.1155/2012/525428.
- [48] I.M. Kalogeras, H.E. Hagg Lobland, The nature of the glassy state: Structure and glass transitions, *J. Mater. Educ.* 34 (2012) 69–94. [https://lapom.unt.edu/sites/default/files/tgkalogeraslobland\\_1.pdf](https://lapom.unt.edu/sites/default/files/tgkalogeraslobland_1.pdf).
- [49] P. Zhang, W.H. Ma, S.J. Zhang, Y. Lei, J.H. Wen, Thermodynamic simulation of viscosity of  $\text{TiO}_2\text{--Ti}_2\text{O}_3\text{--CaO}$  ternary slag, *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.* 281 (2017) 012047. doi:10.1088/1757-899X/281/1/012047.
- [50] A.K. Varshneya, J.C. Mauro, Chapitre 13. Glass transition range behavior, 2019. doi:10.1016/b978-0-12-816225-5.00013-4.
- [51] K.J. Rao, *Structural chemistry of glasses*, Elsevier, 2002. doi:10.1016/B978-0-08-043958-7.X5017-1.
- [52] X. Orlhac, *Étude de la stabilité thermique du verre nucléaire. Modélisation de son évolution à long terme*, Université de Montpellier II, 1999.
- [53] B. Mysen, P. Richet, Chapitre 4. Structure and property concepts, in: *Silic. Glas. Melts*, Elsevier, 2019: pp. 109–141. doi:10.1016/B978-0-444-63708-6.00004-1.
- [54] G.A. Rosales-Sosa, A. Masuno, Y. Higo, H. Inoue, Crack-resistant  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$  glasses, *Sci. Rep.* 6 (2016) 23620. doi:10.1038/srep23620.
- [55] H.R. Fernandes, A. Gaddam, A. Rebelo, D. Brazete, G.E. Stan, J.M.F. Ferreira, Bioactive glasses and glass-ceramics for healthcare applications in bone regeneration and tissue engineering, *Materials (Basel)*. 11 (2018) 2530. doi:10.3390/ma1122530.
- [56] J.D. Kubicki, M.J. Toplis, Molecular orbital calculations on aluminosilicate tricluster molecules: Implications for the structure of aluminosilicate glasses, *Am. Mineral.* 87 (2002) 668–678. doi:10.2138/am-2002-5-609.
- [57] J.F. Stebbins, J.V. Oglesby, S. Kroeker, Oxygen triclusters in crystalline  $\text{CaAl}_2\text{O}_7$  (grossite) and in calcium aluminosilicate glasses: O NMR, *Am. Mineral.* 86 (2001) 1307–1311. doi:10.2138/am-2001-1019.
- [58] L.B. Skinner, A.C. Barnes, P.S. Salmon, H.E. Fischer, J.W.E. Drewitt, V. Honkimäki, Structure and triclustering in Ba–Al–O glass, *Phys. Rev. B.* 85 (2012) 064201. doi:10.1103/PhysRevB.85.064201.
- [59] N. Jakse, M. Bouhadja, J. Kozaily, J.W.E. Drewitt, L. Hennet, D.R. Neuville, H.E. Fischer, V. Cristiglio, A. Pasturel, Interplay between non-bridging oxygen, triclusters, and fivefold Al coordination in low silica content calcium aluminosilicate melts, *Appl. Phys. Lett.* 101 (2012) 201903. doi:10.1063/1.4766920.
- [60] B. Mysen, P. Richet, Chapter 6. Properties of metal oxide-silica systems, in: *Silic. Glas. Melts*, Elsevier, 2019: pp. 185–221. doi:10.1016/B978-0-444-63708-6.00006-5.
- [61] B. Mysen, P. Richet, Chapter 13. Phosphorus in silicate systems, 2019. doi:10.1016/b978-0-444-63708-6.00013-2.
- [62] P.A. Bingham, The effects of 1 wt%  $\text{P}_2\text{O}_5$  addition on the properties of container glass, *Glas. Technol. J. Glas.* 45 (6) (2004) 255–8.
- [63] P. Hrma, High-temperature viscosity of commercial glasses, *Ceram.-Silikaty.* 50 (2006) 57–66.
- [64] A.K. Varshneya, J.C. Mauro, Chapter the viscosity of glass, in: *Fundam. Inorg. Glas.*, Elsevier, 2019: pp. 215–251. doi:10.1016/B978-0-12-816225-5.00009-2.
- [65] S.M. Rabiee, N. Nazparvar, M. Azizian, D. Vashae, L. Tayebi, Effect of ion substitution on properties of bioactive glasses: A review, *Ceram. Int.* 41 (2015) 7241–7251. doi:10.1016/j.ceramint.2015.02.140.
- [66] A.K. Varshneya, J.C. Mauro, Chapter 17. Chemical durability, in: *Fundam. Inorg. Glas.*, Elsevier, 2019: pp. 473–486. doi:10.1016/B978-0-12-816225-5.00017-1.
- [67] W. Cao, L.L. Hench, Bioactive materials, *Ceram. Int.* 22 (1996) 493–507. doi:10.1016/0272-8842(95)00126-3.
- [68] M.C. Crovace, M.T. Souza, C.R. Chinaglia, O. Peitl, E.D. Zanotto, Biosilicate®—A multipurpose, highly bioactive glass-ceramic. In vitro, in vivo and clinical trials, *J. Non. Cryst. Solids.* 432 (2016) 90–110. doi:10.1016/j.jnoncrysol.2015.03.022.
- [69] V. Krishnan, T. Lakshmi, Bioglass: A novel biocompatible innovation, *J. Adv. Pharm. Technol. Res.* 4 (2013) 78. doi:10.4103/2231-4040.111523.
- [70] I.D. Thompson, L.L. Hench, Mechanical properties of bioactive glasses, glass-ceramics and composites, *Proc. Inst. Mech. Eng. Part H J. Eng. Med.* 212 (1998) 127–136. doi:10.1243/0954411981533908.
- [71] T. Kokubo, H. Takadama, How useful is SBF in predicting in vivo bone bioactivity?, *Biomaterials.* 27 (2006) 2907–2915. doi:10.1016/j.biomaterials.2006.01.017.



- [72] L.L. Hench, D.E. Clark, Physical chemistry of glass surfaces, *J. Non. Cryst. Solids*. 28 (1978) 83–105. doi:10.1016/0022-3093(78)90077-7.
- [73] J.R. Jones, A.G. Clare, *Bio-Glasses: An introduction*, John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK, 2012. doi:10.1002/9781118346457.
- [74] E. Dietrich, H. Oudadesse, A. Lucas-Girot, M. Mami, In vitro bioactivity of melt-derived glass 46S6 doped with magnesium, *J. Biomed. Mater. Res. Part A*. 88A (2009) 1087–1096. doi:10.1002/jbm.a.31901.
- [75] J. Ma, C.Z. Chen, D.G. Wang, J.H. Hu, Synthesis, characterization and in vitro bioactivity of magnesium-doped sol-gel glass and glass-ceramics, *Ceram. Int.* 37 (2011) 1637–1644. doi:10.1016/j.ceramint.2011.01.043.
- [76] M. Vallet-Regi, A.J. Salinas, J. Roman, M. Gil, Effect of magnesium content on the in vitro bioactivity of CaO–MgO–SiO<sub>2</sub>–P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> sol-gel glasses, *J. Mater.* (1999) 515–518.
- [77] R. Sakaguchi, J. Ferracane, *J. Powers, Craig's Restorative Dental Materials, Fourteenth*, Elsevier, 2019. doi:10.1016/C2015-0-01767-1.
- [78] C.J. Coleman, W.A. Spencer, Cesium hydroxide fusion dissolution of analytical reference glass-1 in both powder and shard form, Aiken, SC, 1998. doi:10.2172/651640.
- [79] H. Mori, Extraction of silicon dioxide from waste colored glasses by alkali fusion using potassium hydroxide, *J. Mater. Sci.* 38 (2003) 3461–3468. doi:10.1023/A:1025100901693.
- [80] S. Bhattacharya, Chapter 3. Features of metal oxide glass composite synthesis, in: *Met. Oxide Glas. Nanocomposites*, Elsevier, 2020: pp. 37–49. doi:10.1016/B978-0-12-817458-6.00003-2.
- [81] A. Sola, D. Bellucci, V. Cannillo, A. Cattini, Bioactive glass coatings: A review, *Surf. Eng.* 27 (2011) 560–572. doi:10.1179/1743294410Y.0000000008.
- [82] A. Kumar, S. Singh, G. Thumar, A. Mengji, Bioactive Glass Nanoparticles (NovaMin®) for Applications in Dentistry, *IOSR J. Dent. Med. Sci.* e-ISSN. 14 (2015) 30–35. doi:10.9790/0853-14843035.
- [83] D. Shi, *Biomaterials and tissue engineering. Biological and mecial physics, biomeical engineering*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2004. doi:10.1007/978-3-662-06104-6.
- [84] W. Höland, G.H. Beall, *Glass-ceramic technology, Second*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA, 2012. doi:10.1002/9781118265987.
- [85] M. Mazaheri, M. Haghhighatzadeh, A.M. Zahedi, S.K. Sadrnezhad, Effect of a novel sintering process on mechanical properties of hydroxyapatite ceramics, *J. Alloys Compd.* 471 (2009) 180–184. doi:10.1016/j.jallcom.2008.03.066.
- [86] O.H. Andersson, G. Liu, K.H. Karlsson, L. Niemi, J. Miettinen, J. Juhanaja, In vivo behaviour of glasses in the SiO<sub>2</sub>–Na<sub>2</sub>O–CaO–P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system, *J. Mater. Sci. Mater. Med.* 1 (1990) 219–227. doi:10.1007/BF00701080.
- [87] T.A.G. van Vugt, J. Geurts, J.J. Arts, Clinical application of antimicrobial bone graft substitute in osteomyelitis treatment: A systematic review of different bone graft substitutes available in clinical treatment of osteomyelitis, *Biomed Res. Int.* 2016 (2016) 1–9. doi:10.1155/2016/6984656.
- [88] J.-C. Aurégan, T. Bégué, Bioactive glass for long bone infection: A systematic review, *Injury*. 46 (2015) S3–S7. doi:10.1016/S0020-1383(15)30048-6.
- [89] N.A.P. van Gestel, J. Geurts, D.J.W. Hulsen, B. van Rietbergen, S. Hofmann, J.J. Arts, Clinical applications of S53P4 bioactive glass in bone healing and osteomyelitic treatment: A literature review, *Biomed Res. Int.* 2015 (2015) 1–12. doi:10.1155/2015/684826.
- [90] J. McAndrew, C. Efrimescu, E. Sheehan, D. Niall, Through the looking glass; bioactive glass S53P4 (BonAlive®) in the treatment of chronic osteomyelitis, *Ir. J. Med. Sci.* 182 (2013) 509–511. doi:10.1007/s11845-012-0895-5.
- [91] N. Lindfors, J. Geurts, L. Drago, J.J. Arts, V. Juutilainen, P. Hyvönen, A. Suda, A. Domenico, S. Artiacco, C. Alizadeh, A. Brychcy, J. Bialecki, C. Romanò, Antibacterial bioactive glass, S53P4, for chronic bone infection—A multinational study, in: *Adv. Exp. Med. Biol. Respir.*, 2016: pp. 81–92. doi:10.1007/5584\_2016\_156.
- [92] M. Brink, The influence of alkali and alkaline earths on the working range for bioactive glasses, *J. Biomed. Mater. Res.* 36 (1997) 109–117. doi:10.1002/(SICI)1097-4636(199707)36:1<109::AID-JBM13>3.0.CO;2-D.
- [93] M. Brink, T. Turunen, R.-P. Happonen, A. Yli-Urpo, Compositional dependence of bioactivity of glasses in the system Na<sub>2</sub>O–K<sub>2</sub>O–MgO–CaO–B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>–SiO<sub>2</sub>, *J. Biomed. Mater. Res.* 37 (1997) 114–121. doi:10.1002/(SICI)1097-4636(199710)37:1<114::AID-JBM14>3.0.CO;2-G.
- [94] D. Sriranganathan, N. Kanwal, K.A. Hing, R.G. Hill, Strontium substituted bioactive glasses for tissue engineered scaffolds: The importance of octacalcium phosphate, *J. Mater. Sci. Mater. Med.* 27 (2016) 39. doi:10.1007/s10856-015-5653-6.
- [95] E. Gentleman, Y.C. Fredholm, G. Jell, N. Lotfibakhshaiesh, M.D. O'Donnell, R.G. Hill, M.M. Stevens, The effects of strontium-substituted bioactive glasses on osteoblasts and osteoclasts in vitro, *Biomaterials*. 31 (2010) 3949–3956. doi:10.1016/j.biomaterials.2010.01.121.
- [96] A. Hoppe, N.S. Güldal, A.R. Boccaccini, A review of the biological response to ionic dissolution products from bioactive glasses and glass-ceramics, *Biomaterials*. 32 (2011) 2757–2774. doi:10.1016/j.biomaterials.2011.01.004.
- [97] W.C.A. Vrouwenvelder, C.G. Groot, K. de Groot, Better histology and biochemistry for osteoblasts cultured on titanium-doped bioactive glass: Bioglass 45S5 compared with iron-, titanium-, fluorine- and boron-containing bioactive glasses, *Biomaterials*. 15 (1994) 97–106. doi:10.1016/0142-9612(94)90257-7.
- [98] V.K. Vyas, A.S. Kumar, S. Prasad, S.P. Singh, R. Pyare, Bioactivity and mechanical behaviour of cobalt oxide-doped bioactive glass, *Bull. Mater. Sci.* 38 (2015) 957–964. doi:10.1007/s12034-015-0936-6.
- [99] A.A. El-Kheshen, F.A. Khaliifa, E.A. Saad, R.L. Elwan, Effect of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> addition on bioactivity, thermal and mechanical properties of some bioactive glasses, *Ceram. Int.* 34 (2008) 1667–1673. doi:10.1016/j.ceramint.2007.05.016.
- [100] H. Tripathi, C. Rath, A.S. Kumar, P.P. Manna, S.P. Singh, Structural, physico-mechanical and in-vitro bioactivity studies on SiO<sub>2</sub>–CaO–P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>–SrO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bioactive glasses, *Mater. Sci. Eng. C*. 94 (2019) 279–290. doi:10.1016/j.msec.2018.09.041.
- [101] S. J. Watts, R.G. Hill, M.D. O'Donnell, R. V. Law, Influence of magnesia on the structure and properties of bioactive glasses, *J. Non. Cryst. Solids*. 356 (2010) 517–524. doi:10.1016/j.jnoncryst.2009.04.074.
- [102] A.W. Wren, A. Coughlan, C.M. Smith, S.P. Hudson, F.R. Laffir, M.R. Towler, Investigating the solubility and cytocompatibility of CaO–Na<sub>2</sub>O–SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> bioactive glasses, *J. Biomed. Mater. Res. Part A*. 103 (2015) 709–720. doi:10.1002/jbm.a.35223.
- [103] A.-M. Galow, A. Rebl, D. Koczan, S.M. Bonk, W. Baumann, J. Gimsa, Increased osteoblast viability at alkaline pH in vitro provides a new perspective on bone regeneration, *Biochem. Biophys. Reports*. 10 (2017) 17–25.



- doi:10.1016/j.bbrep.2017.02.001.
- [104] U.M. Gross, V. Strunz, The anchoring of glass ceramics of different solubility in the femur of the rat, *J. Biomed. Mater. Res.* 14 (1980) 607–618. doi:10.1002/jbm.820140507.
- [105] U. Gross, V. Strunz, The interface of various glasses and glass ceramics with a bony implantation bed, *J. Biomed. Mater. Res.* 19 (1985) 251–271. doi:10.1002/jbm.820190308.
- [106] T. Kokubo, M. Shigematsu, Y. Nagashima, M. Tashiro, T. Nakamura, T. Yamamuro, S. Higashi, Apatite- and wollastonite-containing glass-ceramics for prosthetic application, *Bull. Inst. Chem. Res. Kyoto Univ.* 60 (1982) 1–10.
- [107] T. Kokubo, *Bioceramics and their clinical applications*, Japan Medical Materials. Woodhead Publishing Limited, Cambridge, England, 2008. doi:10.1201/9781439832530.
- [108] O.P. Filho, G.P. La Torre, L.L. Hench, Effect of crystallization on apatite-layer formation of bioactive glass 45S5, *J. Biomed. Mater. Res.* 30 (1996) 509–514. doi:10.1002/(SICI)1097-4636(199604)30:4<509::AID-JBM9>3.0.CO;2-T.
- [109] O. Peitl, E. Dutra Zanotto, L.L. Hench, Highly bioactive  $P_2O_5-Na_2O-CaO-SiO_2$  glass-ceramics, *J. Non. Cryst. Solids.* 292 (2001) 115–126. doi:10.1016/S0022-3093(01)00822-5.
- [110] Q. Nawaz, A. de Pablos-Martín, J. Martins de Souza e Silva, K. Hurle, A.T.C. Jaimes, D.S. Brauer, A.R. Boccaccini, New insights into the crystallization process of sol-gel-derived 45S5 bioactive glass, *J. Am. Ceram. Soc.* 103 (2020) 4234–4247. doi:10.1111/jace.17124.
- [111] F. Mezahi, A. Lucas-Girot, H. Oudadesse, A. Harabi, Reactivity features of original sol-gel-derived 52S4 glass versus heat treatment temperature, *J. Aust. Ceram. Soc.* 54 (2018) 609–619. doi:10.1007/s41779-018-0189-0.
- [112] R.L. Siqueira, O. Peitl, E.D. Zanotto, Gel-derived  $SiO_2-CaO-Na_2O-P_2O_5$  bioactive powders: Synthesis and in vitro bioactivity, *Mater. Sci. Eng. C.* 31 (2011) 983–991. doi:10.1016/j.msec.2011.02.018.
- [113] D. Bellucci, V. Cannillo, G. Ciardelli, P. Gentile, A. Sola, Potassium based bioactive glass for bone tissue engineering, *Ceram. Int.* 36 (2010) 2449–2453. doi:10.1016/j.ceramint.2010.07.009.
- [114] V. Cannillo, A. Sola, Potassium-based composition for a bioactive glass, *Ceram. Int.* 35 (2009) 3389–3393. doi:10.1016/j.ceramint.2009.06.011.
- [115] K. Rezwani, Q.Z. Chen, J.J. Blaker, A.R. Boccaccini, Biodegradable and bioactive porous polymer/inorganic composite scaffolds for bone tissue engineering, *Biomaterials.* 27 (2006) 3413–3431. doi:10.1016/j.biomaterials.2006.01.039.
- [116] A. Motealleh, S. Eqtesadi, F.H. Perera, A. Pajares, F. Guiberteau, P. Miranda, Understanding the role of dip-coating process parameters in the mechanical performance of polymer-coated bioglass robocast scaffolds, *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.* 64 (2016) 253–261. doi:10.1016/j.jmbbm.2016.08.004.
- [117] S. Eqtesadi, A. Motealleh, A. Pajares, F. Guiberteau, P. Miranda, Improving mechanical properties of 13–93 bioactive glass robocast scaffold by poly (lactic acid) and poly ( $\epsilon$ -caprolactone) melt infiltration, *J. Non. Cryst. Solids.* 432 (2016) 111–119. doi:10.1016/j.jnoncrysol.2015.02.025.
- [118] W. Li, P. Nooeaid, J.A. Roether, D.W. Schubert, A.R. Boccaccini, Preparation and characterization of vancomycin releasing PHBV coated 45S5 Bioglass®-based glass-ceramic scaffolds for bone tissue engineering, *J. Eur. Ceram. Soc.* 34 (2014) 505–514. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2013.08.032.
- [119] V. Guarino, F. Causa, L. Ambrosio, Bioactive scaffolds for bone and ligament tissue, *Expert Rev. Med. Devices.* 4 (2007) 405–418. doi:10.1586/17434440.4.3.405.
- [120] A. Philippart, A.R. Boccaccini, C. Fleck, D.W. Schubert, J.A. Roether, Toughening and functionalization of bioactive ceramic and glass bone scaffolds by biopolymer coatings and infiltration: A review of the last 5 years, *Expert Rev. Med. Devices.* 12 (2015) 93–111. doi:10.1586/17434440.2015.958075.
- [121] D. Mohamad Yunos, O. Bretcanu, A.R. Boccaccini, Polymer-bioceramic composites for tissue engineering scaffolds, *J. Mater. Sci.* 43 (2008) 4433–4442. doi:10.1007/s10853-008-2552-y.
- [122] T. Mantsos, X. Chatzistavrou, J.A. Roether, L. Hupa, H. Arstila, A.R. Boccaccini, Non-crystalline composite tissue engineering scaffolds using boron-containing bioactive glass and poly(D,L-lactic acid) coatings, *Biomed. Mater.* 4 (2009) 055002. doi:10.1088/1748-6041/4/5/055002.
- [123] V. Mouriño, P. Newby, A.R. Boccaccini, Preparation and characterization of gallium releasing 3-D alginate coated 45S5 Bioglass® based scaffolds for bone tissue engineering, *Adv. Eng. Mater.* 12 (2010) B283–B291. doi:10.1002/adem.200980078.
- [124] Q.Z. Chen, A.R. Boccaccini, Poly(D,L-lactic acid) coated 45S5 Bioglass®-based scaffolds: Processing and characterization, *J. Biomed. Mater. Res. Part A.* 77A (2006) 445–457. doi:10.1002/jbm.a.30636.
- [125] O. Bretcanu, S. Misra, I. Roy, C. Renghini, F. Fiori, A.R. Boccaccini, V. Salih, In vitro biocompatibility of 45S5 Bioglass®-derived glass-ceramic scaffolds coated with poly(3-hydroxybutyrate), *J. Tissue Eng. Regen. Med.* 3 (2009) 139–148. doi:10.1002/term.150.
- [126] M. Peroglio, L. Gremillard, C. Gauthier, L. Chazeau, S. Verrier, M. Alini, J. Chevalier, Mechanical properties and cytocompatibility of poly( $\epsilon$ -caprolactone)-infiltrated biphasic calcium phosphate scaffolds with bimodal pore distribution, *Acta Biomater.* 6 (2010) 4369–4379. doi:10.1016/j.actbio.2010.05.022.
- [127] M. Peroglio, L. Gremillard, J. Chevalier, L. Chazeau, C. Gauthier, T. Hamaide, Toughening of bio-ceramics scaffolds by polymer coating, *J. Eur. Ceram. Soc.* 27 (2007) 2679–2685. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2006.10.016.
- [128] W. Li, Y. Ding, R. Rai, J.A. Roether, D.W. Schubert, A.R. Boccaccini, Preparation and characterization of PHBV microsphere/45S5 bioactive glass composite scaffolds with vancomycin releasing function, *Mater. Sci. Eng. C.* 41 (2014) 320–328. doi:10.1016/j.msec.2014.04.052.
- [129] L. Francis, D. Meng, J.C. Knowles, I. Roy, A.R. Boccaccini, Multi-functional P(3HB) microsphere/45S5 Bioglass®-based composite scaffolds for bone tissue engineering, *Acta Biomater.* 6 (2010) 2773–2786. doi:10.1016/j.actbio.2009.12.054.
- [130] L. Bertolla, I. Dlouhý, A.R. Boccaccini, Preparation and characterization of Bioglass®-based scaffolds reinforced by poly-vinyl alcohol/microfibrillated cellulose composite coating, *J. Eur. Ceram. Soc.* 34 (2014) 3379–3387. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2014.04.003.
- [131] F. Lin, C. Yan, W. Zheng, W. Fan, C. Adam, A. Oloyede, Preparation of mesoporous bioglass coated zirconia scaffold for bone tissue engineering, *Adv. Mater. Res.* 365 (2011) 209–215. doi:10.4028/www.scientific.net/AMR.365.209.
- [132] J.K. Leach, D. Kaigler, Z. Wang, P.H. Krebsbach, D.J. Mooney, Coating of VEGF-releasing scaffolds with bioactive glass for angiogenesis and bone regeneration, *Biomaterials.* 27 (2006) 3249–3255. doi:10.1016/j.biomaterials.2006.01.033.
- [133] L. Feng, Y. Cheng, A. Clayton J., Porous zirconia scaffold modified with mesoporous bioglass coating, (2011).



- [134] X. Liu, M.N. Rahaman, G.E. Hilmas, B.S. Bal, Mechanical properties of bioactive glass (13-93) scaffolds fabricated by robotic deposition for structural bone repair, *Acta Biomater.* 9 (2013) 7025–7034. doi:10.1016/j.actbio.2013.02.026.
- [135] J.R. Jones, S. Ahir, L.L. Hench, Large-scale production of 3D bioactive glass macroporous scaffolds for tissue engineering, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 29 (2004) 179–188. doi:10.1023/B:JSST.0000023848.96123.8e.
- [136] X. Liu, M.N. Rahaman, Q. Fu, Bone regeneration in strong porous bioactive glass (13-93) scaffolds with an oriented microstructure implanted in rat calvarial defects, *Acta Biomater.* 9 (2013) 4889–4898. doi:10.1016/j.actbio.2012.08.029.
- [137] X. Liu, M.N. Rahaman, Q. Fu, A.P. Tomsia, Porous and strong bioactive glass (13-93) scaffolds prepared by unidirectional freezing of camphene-based suspensions, *Acta Biomater.* 8 (2012) 415–423. doi:10.1016/j.actbio.2011.07.034.
- [138] M. Singh, F.K. Kasper, M. Tissue engineering scaffolds, in: *Biomater. Sci.*, Third Edit, Elsevier, 2013; pp. 1138–1159. doi:10.1016/B978-0-08-087780-8.00110-8.
- [139] Y. Deng, J. Kuiper, *Functional 3D tissue engineering scaffolds*, Elsevier, 2018. doi:10.1016/C2015-0-05681-7.
- [140] D.W. Huttmacher, T.B.F. Woodfield, P.D. Dalton, Chapter 10. Scaffold design and fabrication, in: *Tissue Eng.*, Second Edi, Elsevier, 2014; pp. 311–346. doi:10.1016/B978-0-12-420145-3.00010-9.
- [141] J. Russias, E. Saiz, S. Deville, K. Gryn, G. Liu, R.K. Nalla, A.P. Tomsia, Fabrication and in vitro characterization of three-dimensional organic/inorganic scaffolds by robocasting, *J. Biomed. Mater. Res. Part A.* 83A (2007) 434–445. doi:10.1002/jbm.a.31237.
- [142] C. Renghini, V. Komlev, F. Fiori, E. Verné, F. Baino, C. Vitale-Brovarone, Micro-CT studies on 3-D bioactive glass-ceramic scaffolds for bone regeneration, *Acta Biomater.* 5 (2009) 1328–1337. doi:10.1016/j.actbio.2008.10.017.
- [143] C. García, S. Ceré, A. Durán, Bioactive coatings prepared by sol-gel on stainless steel 316L, *J. Non. Cryst. Solids.* 348 (2004) 218–224. doi:10.1016/j.jnoncrysol.2004.08.172.
- [144] L. Altomare, D. Bellucci, G. Bolelli, B. Bonferroni, V. Cannillo, L. de Nardo, R. Gadow, A. Killinger, L. Lusvardi, A. Sola, N. Stiegler, Microstructure and in vitro behaviour of 45S5 bioglass coatings deposited by high velocity suspension flame spraying (HVSFS), *J. Mater. Sci. Mater. Med.* 22 (2011) 1303–1319. doi:10.1007/s10856-011-4307-6.
- [145] Y. Say, B. Aksakal, Effects of hydroxyapatite/Zr and bioglass/Zr coatings on morphology and corrosion behaviour of Rex-734 alloy, *J. Mater. Sci. Mater. Med.* 27 (2016) 105. doi:10.1007/s10856-016-5716-3.
- [146] A. Saboori, M. Rabiee, F. Moztarzadeh, M. Sheikhi, M. Tahriri, M. Karimi, Synthesis, characterization and in vitro bioactivity of sol-gel-derived SiO<sub>2</sub>-CaO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-MgO bioglass, *Mater. Sci. Eng. C.* 29 (2009) 335–340. doi:10.1016/j.msec.2008.07.004.
- [147] C. García, S. Ceré, A. Durán, Bioactive coatings deposited on titanium alloys, *J. Non. Cryst. Solids.* 352 (2006) 3488–3495. doi:10.1016/j.jnoncrysol.2006.02.110.
- [148] S. Lopez-Esteban, E. Saiz, S. Fujino, T. Oku, K. Sugauma, A.P. Tomsia, Bioactive glass coatings for orthopedic metallic implants, *J. Eur. Ceram. Soc.* 23 (2003) 2921–2930. doi:10.1016/S0955-2219(03)00303-0.
- [149] A. Pazo, E. Saiz, A.P. Tomsia, Silicate glass coatings on Ti-based implants, *Acta Mater.* 46 (1998) 2551–2558. doi:10.1016/S1359-6454(98)80039-6.
- [150] J. Schrooten, H. Van Oosterwyck, J. Vander Sloten, J.A. Helsen, Adhesion of new bioactive glass coating, *J. Biomed. Mater. Res.* 44 (1999) 243–252. doi:10.1002/(SICI)1097-4636(19990305)44:3<243::AID-JBM2>3.0.CO;2-O.
- [151] J.R. Jones, Review of bioactive glass: From Hench to hybrids, *Acta Biomater.* 23 (2015) S53–S82. doi:10.1016/j.actbio.2015.07.019.
- [152] J.L. Enciso Manrique, Processing and characterisation of Bioglass® coating on Ti6Al4V substrates, 1 (2009) 77–90.
- [153] A.R. Boccacini, C. Peters, J.A. Roether, D. Eifler, S.K. Misra, E.J. Minay, Electrophoretic deposition of polyetheretherketone (PEEK) and PEEK/Bioglass® coatings on NiTi shape memory alloy wires, *J. Mater. Sci.* 41 (2006) 8152–8159. doi:10.1007/s10853-006-0556-z.
- [154] P.L. Fauchais, J.V.R. Heberlein, M.I. Boulos, *Thermal spray fundamentals: From powder to part*, Springer US, Boston, MA, 2014. doi:10.1007/978-0-387-68991-3.
- [155] L. Pawlowski, *The science and engineering of thermal spray coatings*, Second, John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK, 2008. doi:10.1002/9780470754085.
- [156] G. Piotrowski, L.L. Hench, W.C. Allen, G.J. Miller, Mechanical studies of the bone bioglass interfacial bond, *J. Biomed. Mater. Res.* 9 (1975) 47–61. doi:10.1002/jbm.820090408.
- [157] C. Gabbi, A. Cacchioli, B. Locardi, E. Guadagnino, Bioactive glass coating: Physicochemical aspects and biological findings, *Biomaterials.* 16 (1995) 515–520. doi:10.1016/0142-9612(95)91123-G.
- [158] T.M. Lee, E. Chang, B.C. Wang, C.Y. Yang, Characteristics of plasma-sprayed bioactive glass coatings on Ti-6Al-4V alloy: an in vitro study, *Surf. Coatings Technol.* 79 (1996) 170–177. doi:10.1016/0257-8972(95)02463-8.
- [159] G. Goller, The effect of bond coat on mechanical properties of plasma sprayed bioglass-titanium coatings, *Ceram. Int.* 30 (2004) 351–355. doi:10.1016/S0272-8842(03)00107-X.
- [160] V. Cannillo, A. Sola, Different approaches to produce coatings with bioactive glasses: Enamelling vs plasma spraying, *J. Eur. Ceram. Soc.* 30 (2010) 2031–2039. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2010.04.021.
- [161] V. López Calvo, M. Vicent Cabedo, E. Bannier, E. Cañas Recacha, A.R. Boccacini, L. Cordero Arias, E. Sánchez Vilches, 45S5 bioactive glass coatings by atmospheric plasma spraying obtained from feedstocks prepared by different routes, *J. Mater. Sci.* 49 (2014) 7933–7942. doi:10.1007/s10853-014-8519-2.
- [162] M. Monsalve, H. Ageorges, E. Lopez, F. Vargas, F. Bolivar, Bioactivity and mechanical properties of plasma-sprayed coatings of bioglass powders, *Surf. Coatings Technol.* 220 (2013) 60–66. doi:10.1016/j.surfcoat.2012.11.075.
- [163] M. Monsalve, E. Lopez, H. Ageorges, F. Vargas, Bioactivity and mechanical properties of bioactive glass coatings fabricated by flame spraying, *Surf. Coatings Technol.* 268 (2015) 142–146. doi:10.1016/j.surfcoat.2014.08.041.
- [164] G. Bolelli, V. Cannillo, R. Gadow, A. Killinger, L. Lusvardi, J. Rauch, Microstructural and in vitro characterisation of high-velocity suspension flame sprayed (HVSFS) bioactive glass coatings, *J. Eur. Ceram. Soc.* 29 (2009) 2249–2257. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2009.01.032.
- [165] J.H. Chern Lin, K.S. Chen, C.P. Ju, Biocorrosion behavior of hydroxyapatite/bioactive glass plasma sprayed on Ti6Al4V, *Mater. Chem. Phys.* 41 (1995) 282–289. doi:10.1016/0254-0584(95)80035-2.
- [166] A. Cattini, L. Łatka, D. Bellucci, G. Bolelli, A. Sola, L. Lusvardi, L. Pawłowski, V. Cannillo, Suspension plasma sprayed bioactive glass coatings: Effects of processing on microstructure, mechanical properties and in-vitro behaviour, *Surf. Coatings Technol.* 220 (2013) 52–59. doi:10.1016/j.surfcoat.2012.10.076.



- [167] G. Bolelli, D. Bellucci, V. Cannillo, R. Gadov, A. Killinger, L. Lusvarghi, P. Müller, A. Sola, Comparison between suspension plasma sprayed and high velocity suspension flame sprayed bioactive coatings, *Surf. Coatings Technol.* 280 (2015) 232–249. doi:10.1016/j.surfcoat.2015.08.039.
- [168] D. Bellucci, V. Cannillo, A. Sola, An overview of the effects of thermal processing on bioactive glasses, *Sci. Sinter.* 42 (2010) 307–320. doi:10.2298/SOS1003307B.
- [169] E. Jallot, H. Benhayoune, L. Kilian, J.L. Irigaray, Y. Barbotteau, G. Balossier, P. Bonhomme, Dissolution kinetics, selective leaching, and interfacial reactions of a bioglass coating enriched in alumina, *J. Colloid Interface Sci.* 233 (2001) 83–90. doi:10.1006/jcis.2000.7129.
- [170] A. Balamurugan, G. Balossier, J. Michel, J.M.F. Ferreira, Electrochemical and structural evaluation of functionally graded bioglass-apatite composites electrophoretically deposited onto Ti6Al4V alloy, *Electrochim. Acta.* 54 (2009) 1192–1198. doi:10.1016/j.electacta.2008.08.055.
- [171] J.M. Gomez-Vega, E. Saiz, A.P. Tomsia, T. Oku, K. Suganuma, G.W. Marshall, S.J. Marshall, Novel Bioactive Functionally Graded Coatings on Ti6Al4V, *Adv. Mater.* 12 (2000) 894–898. doi:10.1002/1521-4095(200006)12:12<894::AID-ADMA894>3.0.CO;2-4.
- [172] E. Cañas, M. Vicent, E. Bannier, P. Carpio, M.J. Orts, E. Sánchez, Effect of particle size on processing of bioactive glass powder for atmospheric plasma spraying, *J. Eur. Ceram. Soc.* 36 (2016) 837–845. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2015.09.039.
- [173] M. Al-Amin, A.M. Abdul Rani, A.A. Abdu Aliyu, M.G. Bryant, M. Danish, A. Ahmad, Bio-ceramic coatings adhesion and roughness of biomaterials through PM-EDM: A comprehensive review, *Mater. Manuf. Process.* 35 (2020) 1157–1180. doi:10.1080/10426914.2020.1772483.
- [174] G. Bolelli, L. Lusvarghi, T. Manfredini, C. Siligardi, Influence of the manufacturing process on the crystallization behavior of a CZS glass system, *J. Non. Cryst. Solids.* 351 (2005) 2537–2546. doi:10.1016/j.jnoncrysol.2005.06.047.
- [175] M.I. Boulos, P. Fauchais, E. Pfender, *Thermal plasmas. Fundamentals and applications*, Springer US, Boston, MA, 1994. doi:10.1007/978-1-4899-1337-1.
- [176] P. Fauchais, Understanding plasma spraying, *J. Phys. D. Appl. Phys.* 37 (2004) R86–R108. doi:10.1088/0022-3727/37/9/R02.
- [177] H. Lohninger, Ionization Energies of Diatomic Molecule - Chemwiki, 2 (2010) 1–5. [http://chemwiki.ucdavis.edu/Physical\\_Chemistry/Atomic\\_Theory/Ionization\\_Energies\\_of\\_Diatomic\\_Molecule](http://chemwiki.ucdavis.edu/Physical_Chemistry/Atomic_Theory/Ionization_Energies_of_Diatomic_Molecule) (consulté le 25 juillet 2021).
- [178] Michael Dayah, Periodic Table–Ptable®, (2020). <https://ptable.com/?lang=en#Properties/Ionization/1st> (consulté le 23 novembre 2020).
- [179] M.I. Boulos, P.L. Fauchais, E. Pfender, Thermodynamic properties of non-equilibrium plasmas, in: *Handb. Therm. Plasmas*, Springer International Publishing, Cham, 2015: pp. 1–42. doi:10.1007/978-3-319-12183-3\_9-1.
- [180] R.B. Heimann, *Plasma-spray coating. Principles and applications*, Wiley, 1996. doi:10.1002/9783527614851.
- [181] J. Henao, C.A. Poblano, F. Vargas, A.L. Giraldo, J. Corona-Castuera, O. Sotelo-Mazón, Chapter 2. Principles and applications of thermal spray coatings, in: *IGI Global*, 2021: pp. 31–70. doi:10.4018/978-1-7998-4870-7.ch002.
- [182] A. Vardelle, C. Moreau, P. Fauchais, The dynamics of deposit formation in thermal-spray processes, *MRS Bull.* 25 (2000) 32–37. doi:10.1557/mrs2000.121.
- [183] H. Fukanuma, A. Ohmori, Behavior of molten droplets impinging on flat surfaces, *Proc. Natl. Therm. Spray Conf.* (1994) 563–568.
- [184] P. Fauchais, M. Vardelle, A. Vardelle, L. Bianchi, A.C. Léger, Parameters controlling the generation and properties of plasma sprayed zirconia coatings, *Plasma Chem. Plasma Process.* 16 (1995) S99–S125. doi:10.1007/BF01512630.
- [185] S. Chandra, P. Fauchais, Formation of solid splats during thermal spray deposition, *J. Therm. Spray Technol.* 18 (2009) 148–180. doi:10.1007/s11666-009-9294-5.
- [186] H. Copete, F. Vargas Galvis, E. López Gómez, J. Gómez Pérez, T. Ríos Meneses, Improvement of the adhesion on Hydroxyapatite coatings produced by oxyfuel thermal spray from results of numerical simulation, *DYNA.* 84 (2017) 170–176. doi:10.15446/dyna.v84n203.59201.
- [187] C. Mundo, M. Sommerfeld, C. Tropea, Droplet-wall collisions: Experimental studies of the deformation and breakup process, *Int. J. Multiph. Flow.* 21 (1995) 151–173. doi:10.1016/0301-9322(94)00069-V.
- [188] P. Fauchais, M. Fukumoto, A. Vardelle, M. Vardelle, Knowledge concerning splat formation: An invited review, *J. Therm. Spray Technol.* 13 (2004) 337–360. doi:10.1361/10599630419670.
- [189] M. Fukumoto, H. Nagai, T. Yasui, Influence of surface character change of substrate due to heating on flattening behavior of thermal sprayed particles, *J. Therm. Spray Technol.* 15 (2006) 759–764. doi:10.1361/105996306X146776.
- [190] C. Moreau, P. Cielo, M. Lamontagne, Flattening and solidification of thermally sprayed particles, *J. Therm. Spray Technol.* 1 (1992) 317–323. doi:10.1007/BF02647159.
- [191] M. Ribeiro, F.J. Monteiro, M.P. Ferraz, Infection of orthopedic implants with emphasis on bacterial adhesion process and techniques used in studying bacterial-material interactions, *Biomater.* 2 (2012) 176–194. doi:10.4161/biom.22905.
- [192] S. Veerachamy, T. Yarlagadda, G. Manivasagam, P.K. Yarlagadda, Bacterial adherence and biofilm formation on medical implants: A review, *Proc. Inst. Mech. Eng. Part H J. Eng. Med.* 228 (2014) 1083–1099. doi:10.1177/0954411914556137.
- [193] M.L. Meneses, M.F. Landoni, Biofilms bacterianos, *Cátedra Farmacol. Fac. Ciencias Vet.* 67 (2007) 44–49.
- [194] K.M.Z. Hossain, U. Patel, A.R. Kennedy, L. Macri-Pellizzeri, V. Sottile, D.M. Grant, B.E. Scammell, I. Ahmed, Porous calcium phosphate glass microspheres for orthobiologic applications, *Acta Biomater.* 72 (2018) 396–406. doi:10.1016/j.actbio.2018.03.040.
- [195] Z.R. Domingues, M.E. Cortés, T.A. Gomes, H.F. Diniz, C.S. Freitas, J.B. Gomes, A.M.C. Faria, R. Sinisterra, Bioactive glass as a drug delivery system of tetracycline and tetracycline associated with  $\beta$ -cyclodextrin, *Biomaterials.* 25 (2004) 327–333. doi:10.1016/S0142-9612(03)00524-6.
- [196] R.M. Donlan, J.W. Costerton, Biofilms: Survival mechanisms of clinically relevant microorganisms, *Clin. Microbiol. Rev.* 15 (2002) 167–193. doi:10.1128/CMR.15.2.167-193.2002.
- [197] C. Wu, J. Chang, Multifunctional mesoporous bioactive glasses for effective delivery of therapeutic ions and drug/growth factors, *J. Control. Release.* 193 (2014) 282–295. doi:10.1016/j.jconrel.2014.04.026.
- [198] M.S. Abdelaal, C. Restrepo, P.F. Sharkey, Global perspectives on arthroplasty of hip and knee joints,

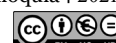




- Orthop. Clin. North Am. 51 (2020) 169–176. doi:10.1016/j.ocl.2019.11.003.
- [199] L. Simon, O. Ali-Brandmeyer, F. L'Heriteau, P. Astagneau, B. Nkoumazok, C. Bernet, E. Caillat-Vallet, C. Bervas, E. Reyreaud, C. Bochaton, S. Malavaud, L. Marty, V. Merle, J.-C. Segulier, P. Baillet, F. Bruyère, R. Kutnahorsky, B. Llagonne, L. Merlo, F. Rongieras, R. Amathieu, A. Berger-Carbonne, S. Maugat, M. Aupée, Étude et enquêtes. Surveillance des infections du site opératoire dans les établissements de santé, Santé Publique France: RAISIN, 2019.
- [200] V. Mamaeva, C. Sahlgren, M. Lindén, Mesoporous silica nanoparticles in medicine—Recent advances, *Drug Deliv. Rev.* 65 (2013) 689–702. doi:10.1016/j.addr.2012.07.018.
- [201] D. Ghosh Dastidar, S. Saha, M. Chowdhury, Porous microspheres: Synthesis, characterisation and applications in pharmaceutical & medical fields, *Int. J. Pharm.* 548 (2018) 34–48. doi:10.1016/j.ijpharm.2018.06.015.
- [202] Y. Wang, Q. Zhao, N. Han, L. Bai, J. Li, J. Liu, E. Che, L. Hu, Q. Zhang, T. Jiang, S. Wang, Mesoporous silica nanoparticles in drug delivery and biomedical applications, *Nanomedicine Nanotechnology, Biol. Med.* 11 (2015) 313–327. doi:10.1016/j.nano.2014.09.014.
- [203] L. Zhao, X. Yan, X. Zhou, L. Zhou, H. Wang, J. Tang, C. Yu, Mesoporous bioactive glasses for controlled drug release, *Microporous Mesoporous Mater.* 109 (2008) 210–215. doi:10.1016/j.micromeso.2007.04.041.
- [204] C. Wu, J. Chang, Y. Xiao, Mesoporous bioactive glasses as drug delivery and bone tissue regeneration platforms, *Ther. Deliv.* 2 (2011) 1189–1198. doi:10.4155/tde.11.84.
- [205] W. Xia, J. Chang, Well-ordered mesoporous bioactive glasses (MBG): A promising bioactive drug delivery system, *J. Control. Release.* 110 (2006) 522–530. doi:10.1016/j.jconrel.2005.11.002.
- [206] W. Wu, C. Ye, H. Xiao, X. Sun, W. Qu, X. Li, M. Chen, J. Li, Hierarchical mesoporous silica nanoparticles for tailorable drug release, *Int. J. Pharm.* 511 (2016) 65–72. doi:10.1016/j.ijpharm.2016.06.133.
- [207] S. Li, L. Nguyen, H. Xiong, M. Wang, T.C.C. Hu, J.-X. She, S.M. Serkiz, G.G. Wicks, W.S. Dynan, Porous-wall hollow glass microspheres as novel potential nanocarriers for biomedical applications, *Nanomedicine Nanotechnology, Biol. Med.* 6 (2010) 127–136. doi:10.1016/j.nano.2009.06.004.
- [208] N.J. Lakhkar, J.-H. Park, N.J. Mordan, V. Salih, I.B. Wall, H.-W. Kim, S.P. King, J. V. Hanna, R.A. Martin, O. Addison, J.F.W. Mosselmans, J.C. Knowles, Titanium phosphate glass microspheres for bone tissue engineering, *Acta Biomater.* 8 (2012) 4181–4190. doi:10.1016/j.actbio.2012.07.023.
- [209] G.A. Clavijo Mejía, Development of radiopaque biohydroxyapatite/bioglass coatings deposited by thermal spray for biomedical applications, Université de Limoges/Centro de investigación y de estudios avanzados del I.P.N., 2019.
- [210] M. Montazerian, B.E. Yekta, V.K. Marghussian, C.F. Bellani, R.L. Siqueira, E.D. Zanotto, Bioactivity and cell proliferation in radiopaque gel-derived CaO–P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>–SiO<sub>2</sub>–ZrO<sub>2</sub> glass and glass-ceramic powders, *Mater. Sci. Eng. C.* 55 (2015) 436–447. doi:10.1016/j.msec.2015.05.065.
- [211] F. Tallia, M. Gallo, L. Pontiroli, F. Baino, S. Fiorilli, B. Onida, G.C. Anselmetti, A. Manca, C. Vitale-Brovarone, Zirconia-containing radiopaque mesoporous bioactive glasses, *Mater. Lett.* 130 (2014) 281–284. doi:10.1016/j.matlet.2014.05.062.
- [212] Y. Zhang, Y. Liu, M. Li, S. Lu, J. Wang, The effect of iron incorporation on the in vitro bioactivity and drug release of mesoporous bioactive glasses, *Ceram. Int.* 39 (2013) 6591–6598. doi:10.1016/j.ceramint.2013.01.094.
- [213] P. Yang, S. Gai, J. Lin, Functionalized mesoporous silica materials for controlled drug delivery, *Chem. Soc. Rev.* 41 (2012) 3679. doi:10.1039/c2cs15308d.
- [214] H. Duan, J. Diao, N. Zhao, Y. Ma, Synthesis of hollow mesoporous bioactive glass microspheres with tunable shell thickness by hydrothermal-assisted self-transformation method, *Mater. Lett.* 167 (2016) 201–204. doi:10.1016/j.matlet.2015.12.162.
- [215] M. Han, X. Yin, L. Cheng, S. Ren, Z. Li, Effect of core-shell microspheres as pore-forming agent on the properties of porous alumina ceramics, *Mater. Des.* 113 (2017) 384–390. doi:10.1016/j.matdes.2016.10.043.
- [216] A.B.D. Nandiyanto, K. Okuyama, Progress in developing spray-drying methods for the production of controlled morphology particles: From the nanometer to submicrometer size ranges, *Adv. Powder Technol.* 22 (2011) 1–19. doi:10.1016/j.apt.2010.09.011.
- [217] M. Perez-Page, R. Guzalowski, D.N.F. Mucche, R.H.R. Castro, P. Stroeve, Synthesis of porous yttria-stabilized zirconia microspheres by ultrasonic spray pyrolysis, *Mater. Lett.* 188 (2017) 41–44. doi:10.1016/j.matlet.2016.10.082.
- [218] Y. Hu, H. Ding, C. Li, Preparation of hollow alumina nanospheres via surfactant-assisted flame spray pyrolysis, *Particuology.* 9 (2011) 528–532. doi:10.1016/j.partic.2011.06.003.
- [219] S.-J. Shih, Y.-J. Chou, L.V.P. Panjaitan, Synthesis and characterization of spray pyrolyzed mesoporous bioactive glass, *Ceram. Int.* 39 (2013) 8773–8779. doi:10.1016/j.ceramint.2013.04.064.
- [220] G.J. Owens, R.K. Singh, F. Foroutan, M. Alqaysi, C.-M. Han, C. Mahapatra, H.-W. Kim, J.C. Knowles, Sol-gel based materials for biomedical applications, *Prog. Mater. Sci.* 77 (2016) 1–79. doi:10.1016/j.pmatsci.2015.12.001.
- [221] S. Radin, T. Chen, P. Ducheyne, The controlled release of drugs from emulsified, sol-gel processed silica microspheres, *Biomaterials.* 30 (2009) 850–858. doi:10.1016/j.biomaterials.2008.09.066.
- [222] B. Lei, X. Chen, Y. Wang, N. Zhao, G. Miao, Z. Li, C. Lin, Fabrication of porous bioactive glass particles by one step sintering, *Mater. Lett.* 64 (2010) 2293–2295. doi:10.1016/j.matlet.2010.07.066.
- [223] S. Zhao, Y. Li, D. Li, Synthesis and in vitro bioactivity of CaO–SiO<sub>2</sub>–P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> mesoporous microspheres, *Microporous Mesoporous Mater.* 135 (2010) 67–73. doi:10.1016/j.micromeso.2010.06.012.
- [224] T. Poirier, G. Quercia, Formation of hollow vitreous and semi-crystalline microspheres in slag flame spraying, *Ceram. Int.* 41 (2015) 369–377. doi:10.1016/j.ceramint.2014.08.080.
- [225] J.S. McLaren, L. Macri-Pellizzeri, K.M.Z. Hossain, U. Patel, D.M. Grant, B.E. Scammell, I. Ahmed, V. Sottile, Porous phosphate-based glass microspheres show biocompatibility, tissue infiltration, and osteogenic onset in an ovine bone defect model, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 11 (2019) 15436–15446. doi:10.1021/acsami.9b04603.
- [226] J. Kraxner, M. Michalek, A.R. Romero, H. Elsayed, E. Bernardo, A.R. Boccaccini, D. Galusek, Porous bioactive glass microspheres prepared by flame synthesis process, *Mater. Lett.* 256 (2019) 126625. doi:10.1016/j.matlet.2019.126625.
- [227] D. Gupta, K.M.Z. Hossain, I. Ahmed, V. Sottile, D.M. Grant, Flame-spheroidized phosphate-based glass particles with improved characteristics for applications in mesenchymal stem cell culture therapy and tissue engineering, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 10 (2018) 25972–25982. doi:10.1021/acsami.8b05267.
- [228] E.M. Saucedo, Y.M. Perera, D. Robles, Plasma assisted novel production process of glass-ceramic spheres in the quaternary system CaO–SiO<sub>2</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–MgO, *Ceram. Int.* 38 (2012) 3161–3165. doi:10.1016/j.ceramint.2011.12.019.
- [229] Linde Flamm®, Flame solutions, The Linde Groupe. (2010) 1–13. <https://www.linde->



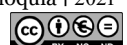
- gas.com/en/images/LINDOFLAMM Flame solutions\_tcm17-99422.pdf (consulté le 25 juillet 2021).
- [230] The Linde groupe, Acetylene, (2010) 1–24. [https://www.linde-gas.com/en/images/Brochure Acetylene\\_57698\\_12\\_tcm17-369135.pdf](https://www.linde-gas.com/en/images/Brochure Acetylene_57698_12_tcm17-369135.pdf) (consulté le 25 juillet 2021).
- [231] D.A. Lewandowski, Combustion Chemistry, in: D.A. Lewandowski (Ed.), Des. Therm. Oxid. Syst. Volatile Org. Compd., CRC Press, 2017: pp. 31–48. doi:10.1201/9781315141060-4.
- [232] M. Kutz, Energy and power, in: M. Kutz (Ed.), Mech. Eng. Handb., Third Edit, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA, 2005: pp. 575–613. doi:10.1002/0471777471.
- [233] E. Cadavid, C. Parra, F. Vargas, Study of oxyacetylene flames used on thermal spraying, Revista Colombiana de Materiales. (2016) 15–26.
- [234] F. Vargas, Élaboration de couches céramiques épaisses à structures micrométriques et nanométriques par projections thermiques pour des applications tribologiques, Université de Limoges, 2010.
- [235] A.K. Varshneya, J.C. Mauro, Chapter 12. Thermal conductivity and acoustic properties of glass, in: Fundam. Inorg. Glas., Elsevier, 2019: pp. 283–291. doi:10.1016/B978-0-12-816225-5.00012-2.
- [236] W. Zhang, S. Sampath, A universal method for representation of in-flight particle characteristics in thermal spray processes, J. Therm. Spray Technol. 18 (2009) 23–34. doi:10.1007/s11666-008-9214-0.
- [237] L. Bai, D. Baker, M. Rivers, Experimental study of bubble growth in Stromboli basalt melts at 1 atm, Earth Planet. Sci. Lett. 267 (2008) 533–547. doi:10.1016/j.epsl.2007.11.063.
- [238] W.R. Wilcox, V.H.S. Kuo, Gas bubble nucleation during crystallization, J. Cryst. Growth. 19 (1973) 221–228. doi:10.1016/0022-0248(73)90043-2.
- [239] O. Navon, A. Chekhir, V. Lyakhovskiy, Bubble growth in highly viscous melts: Theory, experiments, and autoexplosivity of dome lavas, Earth Planet. Sci. Lett. 160 (1998) 763–776. doi:10.1016/S0012-821X(98)00126-5.
- [240] V. Lyakhovskiy, S. Hurwitz, O. Navon, Bubble growth in rhyolitic melts: Experimental and numerical investigation, Bull. Volcanol. 58 (1996) 19–32. doi:10.1007/s004450050122.
- [241] O. Navon, V. Lyakhovskiy, Vesiculation processes in silicic magmas, Geol. Soc. London, Spec. Publ. 145 (1998) 27–50. doi:10.1144/GSL.SP.1996.145.01.03.
- [242] R.S.J. Sparks, The dynamics of bubble formation and growth in magmas: A review and analysis, J. Volcanol. Geotherm. Res. 3 (1978) 1–37. doi:10.1016/0377-0273(78)90002-1.
- [243] J.E. Gardner, M.-H. Denis, Heterogeneous bubble nucleation on Fe-Ti oxide crystals in high-silica rhyolitic melts, Geochim. Cosmochim. Acta. 68 (2004) 3587–3597. doi:10.1016/j.gca.2004.02.021.
- [244] N. Cluzel, D. Laporte, A. Provost, I. Kannevischer, Kinetics of heterogeneous bubble nucleation in rhyolitic melts: Implications for the number density of bubbles in volcanic conduits and for pumice textures, Contrib. to Mineral. Petrol. 156 (2008) 745–763. doi:10.1007/s00410-008-0313-1.
- [245] M. Ripepe, E. Gordeev, Gas bubble dynamics model for shallow volcanic tremor at Stromboli, J. Geophys. Res. Solid Earth. 104 (1999) 10639–10654. doi:10.1029/98JB02734.



# Chapitre II

## Méthodes expérimentales





# 2

## Méthodes expérimentales

---

« Each person must live their life as a model for others »

–Rosa Parks–

Les procédés de modélisation et d'élaboration de revêtements, des particules poreuses et des *scaffolds* sont présentés dans ce chapitre. Les outils de caractérisation des caractéristiques physiques et morphologiques, ainsi que des propriétés thermiques, physico-chimiques et mécaniques sont détaillés. Les méthodes d'évaluation de la réponse biologique des matériaux élaborés dans ces travaux sont également décrites. Les différents moyens entrepris pour la préparation des poudres et des suspensions, ainsi que le choix des matériaux et des substrats métalliques sont enfin présentés.

---

<b>2.1 Dispositifs expérimentaux et simulation numérique</b>	<b>70</b>
2.1.1 Projection plasma à pression atmosphérique	70
2.1.2 Montage de co-projection plasma des poudres et des suspensions	72
2.1.3 Dispositif expérimental d'atomisation des poudres par projection flamme	73
2.1.4 Préparation des poudres par fusion d'oxydes	74
2.1.5 Méthode de fabrication des <i>scaffolds</i> à partir des particules poreuses	76
<b>2.2 Techniques de caractérisation des matériaux</b>	<b>77</b>
2.2.1 Préparation des échantillons pour l'analyse structurale, physico-chimique et mécanique	77
2.2.2 Méthodes et dispositifs d'évaluation des caractéristiques physiques des matériaux	78
2.2.3 Caractérisation des propriétés physico-chimiques des matériaux	82
2.2.4 Moyens de diagnostic des propriétés thermiques des poudres et des propriétés mécaniques des revêtements	85
2.2.5 Évaluation de la réponse biologique des matériaux	86
<b>2.3 Matériaux de départ</b>	<b>89</b>
2.3.1 Poudres de verre bioactif et céramique utilisées	89
2.3.2 Élaboration des suspensions de céramiques	89
2.3.3 Substrats utilisés pour la réalisation des revêtements et leur préparation	90
2.3.4 Oxydes utilisés pour la préparation des poudres	91
2.3.5 Principe actif choisi pour fournir l'effet d'inhibition bactérienne des <i>scaffolds</i>	91
<b>2.4 Conclusions : Méthodes expérimentales</b>	<b>92</b>
<b>2.5 Références bibliographiques</b>	<b>94</b>



## 2.1 Dispositifs expérimentaux et simulation numérique

Les procédés utilisés dans les travaux de thèse sont présentés dans cette section. Le banc de projection thermique de poudres et de suspensions, ainsi que l'outil de simulation du traitement thermocinétique des particules en vol dans des jets de plasma sont décrits. Le dispositif mis en œuvre pour l'élaboration de particules poreuses par atomisation flamme est également détaillé. Les procédés de préparation des poudres par fusion d'oxydes et leur mise en forme d'architectures poreuses sont enfin exposés.

### 2.1.1 Projection plasma à pression atmosphérique

Le dispositif de projection plasma pour l'élaboration de revêtements et le logiciel de modélisation des particules dans des jets de plasma sont présentés dans cette partie.

#### 2.1.1.1 Banc de projection plasma

Le banc de projection plasma à pression atmosphérique (APS) présenté sur la [Figure II–1](#) est composé d'une torche à plasma, d'un système d'injection des poudres, d'un porte-échantillon, de deux systèmes de refroidissement, d'un système de contrôle de la température de projection, d'un ensemble de moteurs à vitesse variable pour la cinématique du procédé, ainsi que d'un système d'extraction des gaz brûlés.

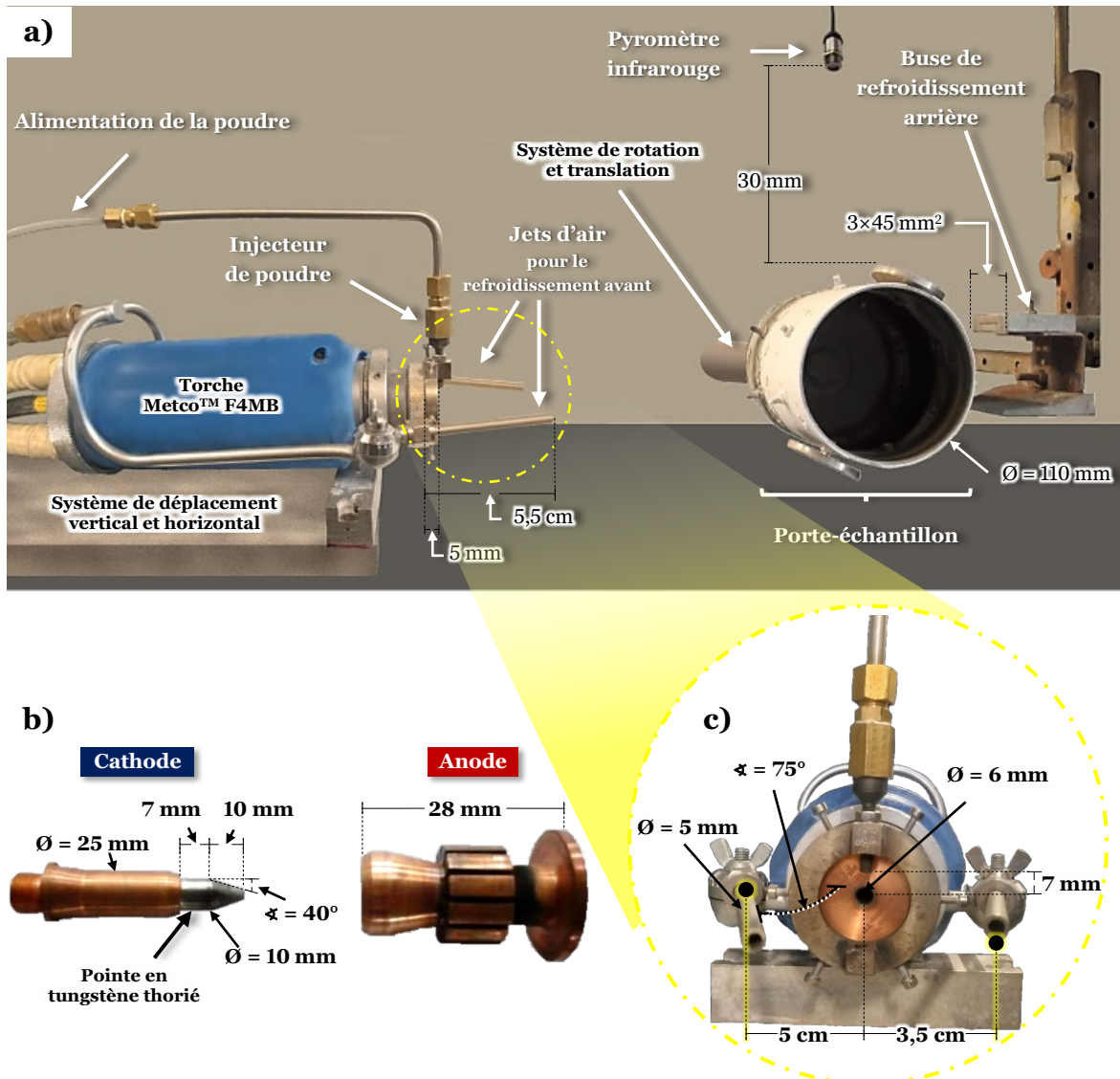
La torche à plasma à arc soufflé et à courant continu, est de type monocathode F4MB d'Oerlikon Metco™ (cf. [Figure II–1a](#)). Elle est constituée de deux électrodes (cf. [Figure II–1b](#)). La cathode est en cuivre électrolytique avec un diamètre de 10 mm et une pointe conique de 40° d'angle en tungstène thorié (contenant 2% mas. d'oxyde de thorium). La tuyère-anode évidée de 28 mm de longueur et de 6 mm de diamètre interne, en cuivre électrolytique, agit comme électrode et buse d'éjection de la colonne de plasma. Le refroidissement de la torche est assuré par une circulation d'eau sous pression avec un débit d'environ 12 L·min<sup>-1</sup> à une pression de ≈ 2 MPa.

Le système d'injection des poudres est composé d'un distributeur de type mécanique à vis sans fin, pressurisé avec de l'argon utilisé comme gaz porteur, et d'un injecteur de poudre. Le débit volumique du gaz porteur est régulé avec un débitmètre à flotteur en fonction de la pression. L'injection des poudres se fait radialement à la sortie de la torche avec un injecteur de 1,8 mm de diamètre interne, placé à 90° de l'axe de la tuyère-anode de la torche et positionné à une distance axiale et radiale respectivement de 5 et 7 mm de sa section de sortie (cf. [Figures II–1a](#) et [II–1c](#)).

Le porte-échantillon cylindrique, de 110 mm de diamètre, peut recevoir 16 échantillons par test de projection.

La torche à plasma et le porte-échantillon sont couplés à des systèmes de déplacement respectivement vertical/horizontal et de rotation/translation, munis de variateurs de vitesse qui permettent des déplacements contrôlés (cf. [Figure II–1a](#)).





**Figure II–1.** Banc de projection plasma à pression atmosphérique. **a)** Vue d'ensemble ; **b)** La cathode et l'anode ; **c)** Vue frontale de la torche

Deux systèmes de refroidissement à air comprimé sont utilisés pour réguler la température de surface des échantillons (cf. Figure II–1a). Le premier dispositif, fixé sur la torche (nommé refroidissement avant), est composé de deux buses de 5 mm de diamètre positionnées à une distance radiale de 5,5 cm de la sortie de la torche avec un angle d'environ 75° par rapport à l'axe du jet de plasma (cf. Figure II–1c). Ce dispositif a l'avantage à la fois de refroidir et d'éliminer les particules passant en périphérie du jet et celles ayant une vitesse faible. Le deuxième dispositif (nommé refroidissement arrière) est équipé d'une buse rectangulaire de 3×45 mm<sup>2</sup> placée du côté opposé à la torche à plasma à 15 mm de la surface des échantillons.

La température de surface des échantillons est contrôlée par un pyromètre infrarouge (Thermalert® MID IR, Thermometry Company Raytek, États-Unis).

Un pupitre (Multicoat) permet le contrôle et la surveillance en temps réel des paramètres de projection, tels que le débit massique des gaz plasmagènes, l'intensité de courant et la pression d'air de refroidissement.

### 2.1.1.2 Outil de modélisation d'une particule en vol dans un jet de plasma

La modélisation d'une particule en vol dans différents jets de plasma a pour objectif de sélectionner les conditions d'élaboration des revêtements. La simulation estime l'évolution du comportement d'une particule dans le jet de plasma afin de la corréler aux caractéristiques structurales et chimiques des revêtements obtenus.

La simulation numérique du comportement thermocinétique des particules en vol dans le jet de plasma a été réalisée par le logiciel « Jets&Poudres » développé par l'Université de Limoges [1]. Le logiciel prédit la position, la vitesse, l'enthalpie, la température, le pourcentage de fusion et le nombre de Sommerfeld d'une particule en vol dans l'écoulement plasma en fonction de sa composition chimique, de sa taille et de sa vitesse d'injection, ainsi que des paramètres du jet de plasma (nature et débit du gaz plasmagène, puissance électrique de la torche, diamètre de la tuyère-anode, rendement thermique, pression d'écoulement).

La simulation a été réalisée pour une vitesse de particule injectée dans le jet de plasma de  $32,75 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ , correspondant à un débit de gaz porteur de  $5 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ , avec un injecteur de 1,8 mm de diamètre interne situé respectivement à une distance axiale et radiale de 5 et 7 mm de la sortie de la buse de la torche à plasma, données obtenues à partir de la corrélation d'essais expérimentaux et de simulations préliminaires.

Une particule de taille moyenne de la poudre ( $d_{50}$ ) a été modélisée dans des jets de plasma sortant d'une buse de 6 mm de diamètre interne. Les jets de plasma ont été formés par différents rapports volumiques des gaz plasmagènes et d'intensité de courant pour prédire le pourcentage en volume de fusion et le nombre de Sommerfeld des particules en vol en fonction de la distance de projection. Les caractéristiques physico-chimiques de la poudre, données nécessaires au logiciel, ont été prises dans la littérature et son indiquées dans le [Chapitre III](#) (cf. § 3.3).

## 2.1.2 Montage de co-projection plasma des poudres et des suspensions

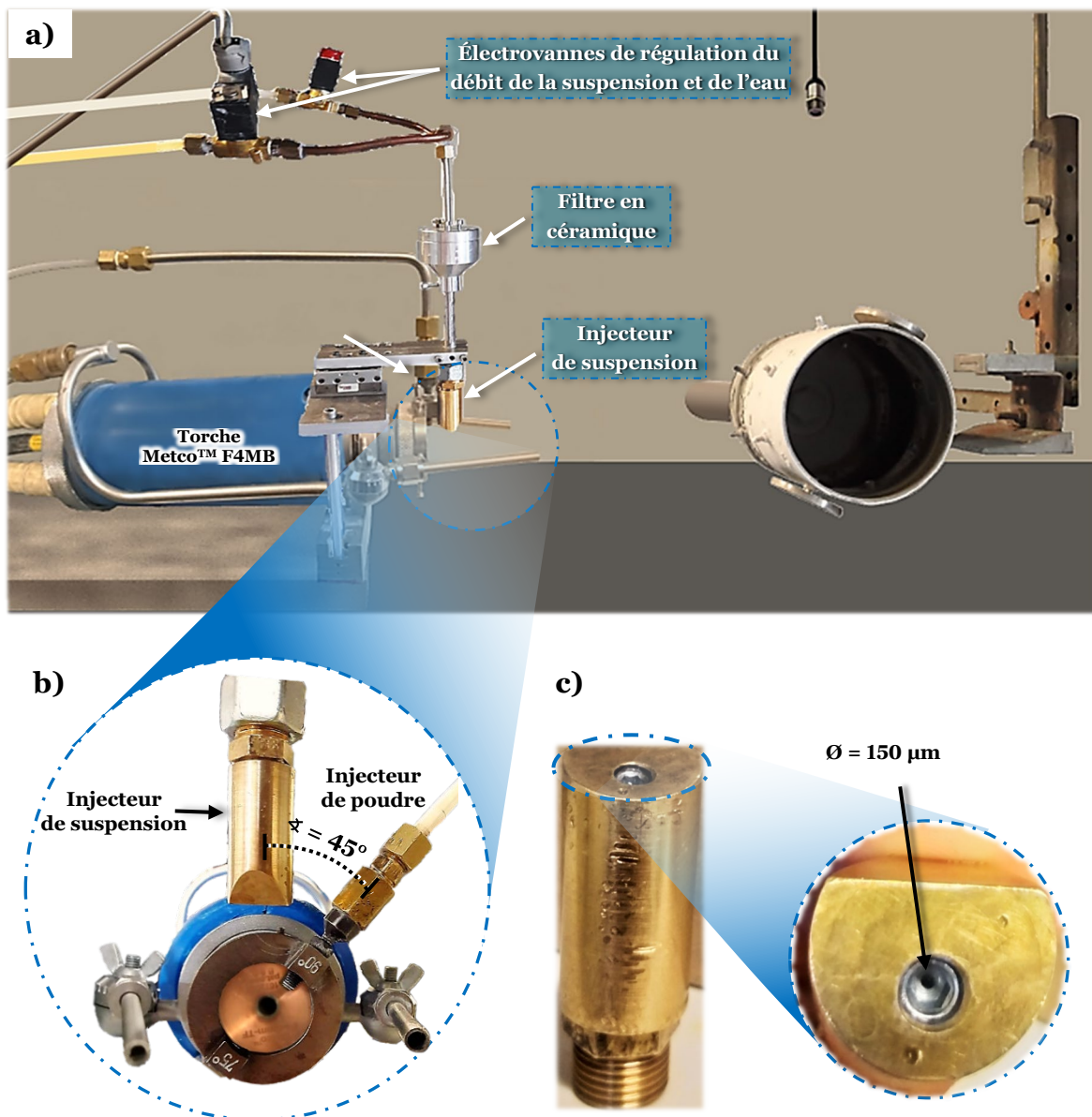
Le montage de co-projection plasma de poudres (APS) et de suspensions (SPS), pour l'obtention de revêtements composites a été adapté du banc de projection présenté sur la [Figure II-1](#) en ajoutant un système d'injection de suspension (cf. [Figure II-2](#)).

Le système d'injection des suspensions développé chez IRCER comprend deux cuves en acier inoxydable pressurisées à l'aide d'air comprimé. L'une contenant de l'eau osmosée\* sert à la purge de l'injecteur de suspension, l'autre est réservée pour la suspension. Cette dernière est munie d'un système d'agitation magnétique pour la dispersion de la suspension en cours de projection. Les débits de la suspension et de l'eau sont contrôlés par des électrovannes de régulation (cf. [Figure II-2a](#)). Un filtre en céramique de diamètre 25 mm est placé avant l'injecteur de suspension pour filtrer d'éventuels agglomérats (cf. [Figure II-2a](#)). L'injecteur de suspension est positionné à  $90^\circ$  par rapport à l'axe plasma. La buse de sortie de l'injecteur de suspension a un





diamètre de 150  $\mu\text{m}$  (cf. Figure II–2c). Dans le cas de la co-projection, l'injecteur de poudre est placé à 45° (cf. Figure II–2b) par rapport à l'injecteur de suspension, avec les distances par rapport à l'axe plasma définies sur la section 2.1.1.1.

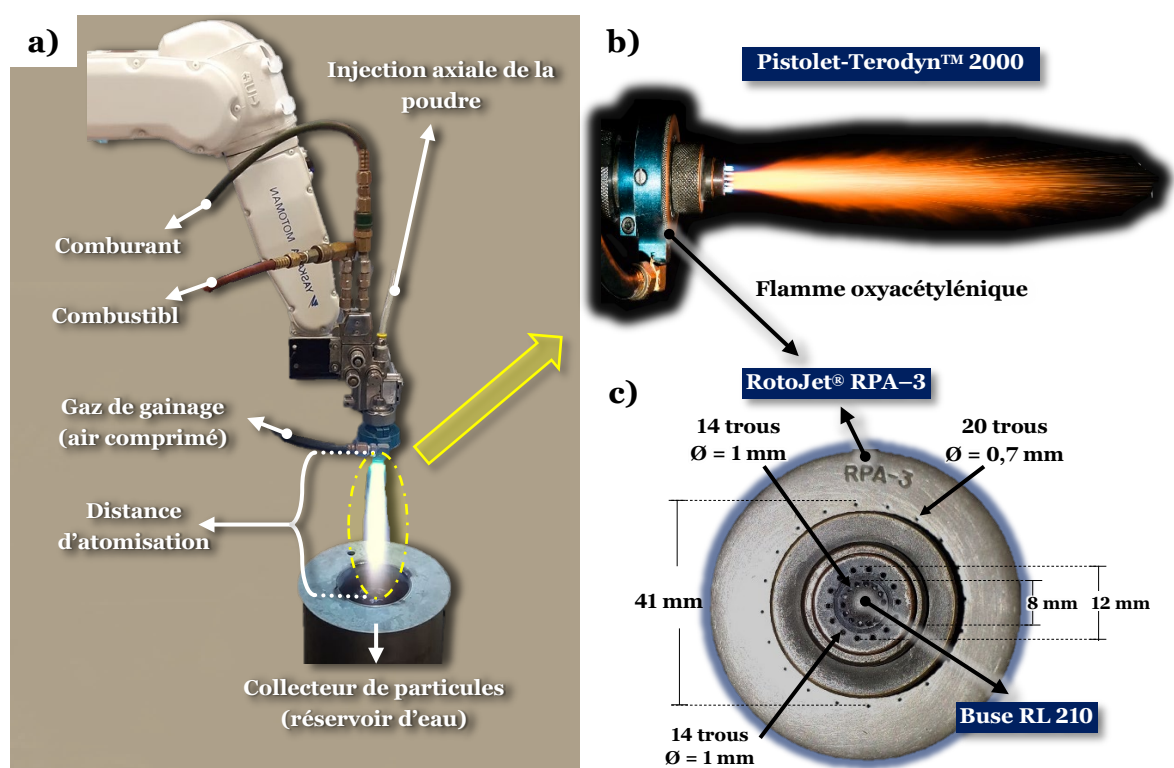


**Figure II–2.** Montage du dispositif de co-projection APS/SPS. **a)** Vue d'ensemble ; **b)** Vue frontale de la torche et des injecteurs de poudre et de suspension ; **c)** Injecteur de suspension

### 2.1.3 Dispositif expérimental d'atomisation des poudres par projection flamme

Le dispositif expérimental, développé par le groupe de recherche GIPIMME/GIMACYR de l'Université d'Antioquia, présenté sur la Figure II–3a, a été utilisé pour l'atomisation des poudres par projection flamme oxyacétylénique dans un réservoir en acier inoxydable rempli d'eau pour l'élaboration de particules poreuses.

Il est composé d'un pistolet flamme (cf. Figure II–3b) Eutectic® Castolin TeroDyn™ 2000 (Lausanne, Suisse) et de ses systèmes d'alimentation en poudre et en gaz. Le pistolet est monté sur un robot Yaskawa Motoman (Fukuoka, Japon) permettant un meilleur contrôle de la distance d'atomisation des particules. La poudre est injectée axialement dans le pistolet, par une buse de type RL 210 (cf. Figure II–3c), à l'aide d'un distributeur du type bol vibrant et avec de l'azote comme gaz porteur à une pression de ~ 280 kPa. La poudre sort par les 14 trous (de 1 mm de diamètre interne) au centre de la buse, tandis que la flamme oxyacétylénique se forme à la sortie des 20 trous (de 1 mm de diamètre interne) situés en périphérie, pour favoriser le traitement thermocinétique des particules. La flamme est confinée par un flux d'air comprimé d'environ 41 mm de diamètre, sortant par les 20 trous externes (de 0,7 mm de diamètre interne) de la buse RotoJet® modèle RPA–3 (cf. Figure II–3c). Le collecteur de particules, rempli d'eau osmosée, est positionnée face au pistolet à une distance variable de 20 à 110 cm.



**Figure II–3.** Dispositif d'atomisation par projection flamme oxyacétylénique. a) Vue d'ensemble ; b) Vue du pistolet et de la flamme ; c) Buses du pistolet flamme

### 2.1.4 Préparation des poudres par fusion d'oxydes

La préparation des poudres est schématisée sur la Figure II–4 selon les travaux de M. Monsalve [2]. Les oxydes,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$  et  $\text{MgO}$ , en quantités prédéfinies, sont mélangés dans de l'éthanol (Merck, Allemagne), pour obtenir une suspension à 20% en solides, et homogénéisés par agitation à  $60 \text{ tr} \cdot \text{min}^{-1}$  pendant une heure dans un mélangeur à rouleaux. Les suspensions sont ensuite séchées dans une étuve à  $110^\circ\text{C}$  pendant 24 heures. Les poudres ainsi obtenues sont broyées dans un mortier en agate et tamisées pour ne garder que la proportion dont la taille est inférieure à  $75 \mu\text{m}$ . Puis, elles sont placées dans un creuset en platine et fondues dans un four électrique à  $1500^\circ\text{C}$

pendant 3 heures, avant d'être trempées dans de l'eau à 25°C. Le matériau obtenu après la trempe est broyé à l'aide d'un broyeur centrifuge à billes (Retsch S1000, Allemagne), dans une jarre en zircone contenant quatre billes, de 2 cm de diamètre, également en zircone. Les poudres broyées sont enfin tamisées en trois granulométries : **Grosses (G)** : de 125 à 106 µm), **Moyennes (M)** : de 106 à 75 µm) et **Fines (F)** : de 75 à 45 µm).

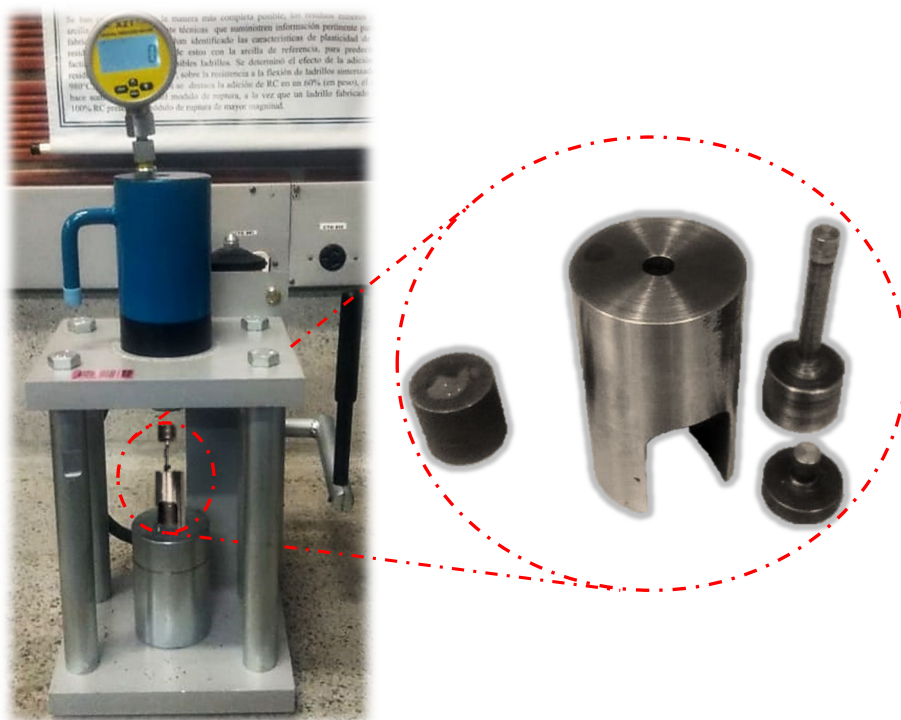


Figure II–4. Protocole de préparation des poudres

## 2.1.5 Méthode de fabrication des *scaffolds* à partir des particules poreuses

Les architectures poreuses ou *scaffolds* ont été réalisées à partir des particules poreuses de verre bioactif atomisées par projection flamme (présentées dans le [Chapitre IV](#)). Les particules poreuses ont d'abord été infiltrées avec des nanoparticules céramiques avant d'être compactées. Les *scaffolds* obtenus ont été ensuite traités thermiquement pour consolider leur structure poreuse avant d'être infiltrés avec un Principe Actif (PA) pour leur fournir un effet bactéricide.

Les *scaffolds* sont élaborés à partir d'un mélange de 60% vol. de particules poreuses de verre bioactif (non infiltrées et infiltrées) et 40% vol. de particules de NaCl (utilisé comme agent porogène,  $\rho_{\text{NaCl}} = 2,16 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ) ayant une granulométrie entre 100 et 500  $\mu\text{m}$ . Le mélange est homogénéisé mécaniquement, puis mis en forme par pressage uniaxial à l'aide d'une presse hydraulique (*cf.* [Figure II-5](#)) sous une pression de 80 MPa maintenue pendant 1 min. La matrice utilisée pour obtenir les pièces crues est en acier inoxydable AISI 420 de 6,4 mm de diamètre interne et 35 mm de hauteur. Les paramètres de compaction ont été établis à partir d'essais préliminaires cherchant à obtenir la meilleure résistance mécanique des pièces crues en limitant leur fissuration.



**Figure II-5.** Presse uniaxiale hydraulique et matrice d'élaboration de *scaffolds*

Les pièces formées sont ensuite frittées pendant 2 h à 740°C, avec une rampe de montée et de descente de 10°C·min<sup>-1</sup> dans un four Linderberg/Blue M (Thermo Scientific, États-Unis). Les conditions de frittage (température et temps) ont été choisies dès les travaux préalables pour limiter l'altération de la porosité des particules poreuses utilisées et éviter la formation de phases indésirables. Après frittage, le NaCl contenu dans les *scaffolds* est solubilisé selon 4 cycles d'immersion dans de l'eau pure

(déméralisée\* et osmosée) à 90°C, pendant 5 min, sous agitation magnétique à 500 tr·min<sup>-1</sup>. Pour terminer, les *scaffolds* sont séchés à 100°C pendant 24 heures.

Les particules poreuses de verre bioactif et les *scaffolds* ont été infiltrés respectivement en utilisant une suspension de nanoparticules céramiques et une solution chargée d'un principe actif. Les teneurs massiques de la suspension et de la solution ont été calculées sur la base du principe d'infiltration et du pourcentage de la porosité ouverte des particules et des architectures poreuses de verre bioactif pour atteindre une infiltration de 10 et 20% mas. de nanoparticules céramiques par rapport à la masse du verre, soit 5 et 10 mg de principe actif.

Les *scaffolds* infiltrés sont nommés à partir de la composition chimique de la poudre (selon la nomenclature de L. Hench [3]) et du pourcentage massique de nanoparticules céramiques ou du principe actif infiltré. Par exemple, la poudre de verre bioactif 45S5 infiltrée avec 10% mas. de zircone yttrée est appelée 45S5–10Z<sub>Y</sub>, tandis qu'un *scaffold* infiltré de 5 mg PA/g verre est appelé *scaffold* 5 PA.

Le protocole d'infiltration utilisé s'effectue en 3 étapes, une phase de préparation, la phase d'infiltration et une étape terminale de séchage. La poudre ou l'architecture poreuse est d'abord séchée pendant 24 h à 110°C dans une étuve, puis l'air emprisonné dans la porosité ouverte est éliminé dans un dessiccateur à robinet porté à 60 mbar pendant 5 min. En maintenant cette pression, la suspension ou la solution est ensuite introduite jusqu'à ce que les particules ou les *scaffolds* soient complètement recouverts pour s'assurer de l'infiltration des nanoparticules céramiques ou du principe actif. La dernière étape consiste à sécher les particules ou les *scaffolds* infiltrés respectivement à 100°C pendant 12 h et à température ambiante pendant 24 h.

La teneur réelle de nanoparticules céramiques dans les particules poreuses et de principe actif dans les architectures poreuses est vérifiée respectivement par la quantification de phases des poudres broyées et par la différence de la composition chimique entre la solution initiale et la solution après infiltration.

## **2.2 Techniques de caractérisation des matériaux**

La préparation des échantillons et les techniques de caractérisation de la morphologie et des propriétés physico-chimiques, thermiques et mécaniques des matériaux (poudres, revêtements et *scaffolds*) utilisés dans cette étude sont présentées dans cette section. Les conditions d'évaluation de la réponse biologique des revêtements et des *scaffolds* élaborés avec des particules poreuses non infiltrées et infiltrées, sans et avec un principe actif pour l'inhibition des bactéries pathogènes, sont aussi décrites.

### **2.2.1 Préparation des échantillons pour l'analyse structurale, physico-chimique et mécanique**

Les analyses structurales, physico-chimiques et d'arrangement atomique des revêtements ont été effectuées sur des échantillons de 15×15 mm<sup>2</sup> coupés avec une

tronçonneuse de précision Buehler IsoMet® 4000 (Illinois, États-Unis) en utilisant un disque diamanté Buehler 15LC™. Le découpage a été réalisé aux vitesses de rotation et d'avancement linéaire du disque respectivement de 4 000 tr·min<sup>-1</sup> et 4 mm·min<sup>-1</sup>.

Pour les observations de la section transversale des poudres, des revêtements et des *scaffolds*, les échantillons ont d'abord été enrobés dans une résine Époxy Buehler® EpoThin™ Resin contenant un catalyseur Buehler® EpoThin™ Hardener (proportion massique : 2 pour 1) et polymérisés pendant 24 h. Ensuite un prépolissage des échantillons a été effectué à l'aide de disques abrasifs de 305 mm de diamètre en carbure de silicium (CarbiMet™/MicroCut™ discs, Buehler®, États-Unis) selon la séquence de grade 600, 1 000, 1 200, 2 500 et 4 000. Puis un polissage a été réalisé à l'aide de disques en tissu synthétique molletonné (Struers™) imprégnés de suspensions de diamant polycristallin MetaDi™ Supreme (Buehler®) de 9 µm, 6 µm et 1 µm. Les disques abrasifs ont été placés sur le plateau tournant d'une polisseuse à vitesse variable Buehler® PowerPro 4000™ à une vitesse de rotation entre 300 et 400 tr·min<sup>-1</sup>. La préparation de surface des échantillons a été faite selon les conditions de prépolissage et de polissage de la norme ASTM E1920–03 [4].

Pour l'analyse, en mode de transmittance, de l'évolution des liaisons chimiques de la poudre projetée dans les jets de plasma, les revêtements élaborés ont été séparés de leur substrat par abrasion mécanique puis broyés dans un mortier en agate naturelle.

## 2.2.2 Méthodes et dispositifs d'évaluation des caractéristiques physiques des matériaux

Cette sous-section décrit les méthodes de mesure de la granulométrie et de l'aptitude des poudres à s'écouler. Les dispositifs d'estimation de la porosité des revêtements, des particules poreuses et des *scaffolds*, et d'évaluation des caractéristiques structurales et morphologiques des matériaux préparés sont aussi présentés. Enfin, la méthode et les conditions d'évaluation de l'état de surface des substrats et des revêtements sont détaillées.

### 2.2.2.1 Fluidité des poudres

Dans le procédé d'élaboration de revêtements par projection plasma, pour lequel la matière première est introduite sous forme de poudres, la fluidité de celles-ci est une caractéristique importante pour assurer un écoulement continu des particules. La coulabilité des poudres impacte l'homogénéité structurale des revêtements.

L'indice de Hausner (Ha) et l'indice de compressibilité de Carr (Cr) ont été utilisés, pour estimer les interactions entre les particules lors d'un écoulement. Le degré de tassement de la poudre produite par les vibrations lors de son transport a été corrélé avec leur écoulement, évalué qualitativement, comme montre le [Tableau II-1](#).



**Tableau II–1.** Fluidité d’une poudre selon l’indice de Hausner et l’indice de compressibilité de Carr. Modifié de [5, 6]

Fluidité	Indices de	
	Hausner	Compressibilité de Carr [%]
Excellente	1,00–1,11	0–10
Très bonne	1,12–1,18	11–15
Bonne	1,19–1,25	16–20
Assez bonne	1,26–1,34	21–25
Satisfaisante	1,35–1,45	26–31
Passable	1,46–1,59	32–37
Insuffisante	>1,60	>38

Ces indices, pour prédire la fluidité des poudres, sont calculés à partir des masses volumiques de la poudre tassée ( $\rho_{tas}$ ) et apparente ( $\rho_{app}$ ), ou en utilisant les volumes de la poudre tassée ( $V_{tas}$ ) et apparent ( $V_{app}$ ), selon les Équations II–1 et II–2.

$$H_a = \frac{\rho_{tas}}{\rho_{app}} = \frac{V_{app}}{V_{tas}} \quad \text{Équation II–1}$$

$$C_r = \left(1 - \frac{\rho_{app}}{\rho_{tas}}\right) * 100 = \left(\frac{V_{app} - V_{tas}}{V_{app}}\right) * 100 \quad \text{Équation II–2}$$

Pour évaluer la fluidité des poudres, leur volume apparent a été mesuré en plaçant 100 g de poudre dans une éprouvette graduée. Quant au volume de la poudre tassée, il a été mesuré après un tassement provoqué par 50 impacts de l’éprouvette sur une surface plane. La valeur de chaque volume (apparent et tassé) est la moyenne de 4 mesures.

### 2.2.2.2 Granulométrie des poudres

La granulométrie des poudres a été mesurée à l’aide d’un analyseur de taille des particules par diffraction laser Fraunhofer (modèle LA–950V2, HORIBA scientific, Kyoto, Japon). Le système optique est équipé d’une diode laser 650 nm et de détecteurs à diodes photo-silicium. L’analyseur est également muni d’un système de circulation et d’un agitateur pour diminuer la précipitation des suspensions.

L’analyse granulométrique des poudres a été effectuée sur une suspension, à 5% mas. de particules avec de l’eau comme solvant. Les particules ont été dispersées à l’aide d’une sonde à ultrasons (sonicateur vibra–cell™ 75043, Sonics, Royaume-Uni) pendant 2 cycles de 15 min à une amplitude de 30%, 5 s sous vibration et 3 s de pause.

### 2.2.2.3 Surface spécifique des particules

La surface spécifique des nanoparticules céramiques a été mesurée par la méthode de Brunauer, Emmett et Teller (BET). Pour chaque analyse BET, 5 g de la poudre été d’abord séchée pendant 24 h à 110°C. La poudre a été ensuite introduite dans un tube en verre, de 0,64 cm de diamètre ayant une ampoule de 10 cm<sup>3</sup>, pour les dégazer à l’aide du dispositif Smart VacPrep™ 067 (Micromeritics®, États–Unis) à 350°C. Les mesures

ont enfin été effectuées en utilisant l'instrument 3Flex Physisorption (Micromeritics®, États-Unis) par l'absorption physique d'azote gazeux.

#### 2.2.2.4 Masse volumique des poudres

La masse volumique des poudres a été déterminée par pycnométrie à l'hélium avec un pycnomètre AccuPyc II 1340 (Micromeritics®, États-Unis) sur ~ 1 cm<sup>3</sup> de poudre.

#### 2.2.2.5 Porosité des particules et des *scaffolds*

La méthode de la poussée d'Archimède a été utilisée pour caractériser la porosité ouverte ( $P_{ouv}$ ) des particules poreuses élaborées par atomisation par projection flamme oxyacétylénique et des architectures poreuses formées. Une masse  $M_1$  de particules ou de *scaffold* sèche a été infiltrée avec de l'eau suivant le protocole d'infiltration des suspensions céramiques et des solutions (cf. § 2.1.5), puis pesée à l'air libre (masse  $M_2$ ) et immergée dans l'eau (masse  $M_3$ ). Ces étapes sont réalisées dans le cas des particules poreuses à l'aide d'un filtre en cellulose (Whatman®, Royaume-Uni) dont la taille des pores est de 2,5 µm permettant d'éliminer l'excès d'eau de leur surface et donc obtenir la masse  $M_2$ . La porosité ouverte a alors été calculée en utilisant l'Équation II-3.

$$\% P_{ouv} = \frac{(M_2 - M_1)}{(M_2 - M_3)} \times 100 \quad \text{Équation II-3}$$

Où,  $M_2 - M_1$  et  $M_2 - M_3$  représentent respectivement la masse d'eau infiltrée et la masse du volume d'eau déplacé par le solide immergé dans l'eau (théorie d'Archimède).

#### 2.2.2.6 Caractéristiques structurales et morphologiques des matériaux

Les caractéristiques structurales et morphologiques de la section transversale et de la surface des poudres et des revêtements élaborés par projection plasma ont été observées avec des Microscopes Électroniques à Balayage (MEB) JSM IT300™ et JSM 6490LV™ (JEOL, Tokyo, Japon) et à Émission de Champ (MEB-EC) LEO 1530 VP (Zeiss, Allemagne). Les surfaces des *scaffolds* en particules poreuses non infiltrés et infiltrés des nanoparticules céramiques ou du principe actif, et leur réponse biologique ont également été analysées avec ces MEBs.

Pour améliorer la circulation des électrons et éviter l'effet de charge électrique pendant les observations MEB, les échantillons massifs ou en poudre ont été recouverts d'une couche conductrice de carbone de 18 nm avec un métalliseur SPI-Module™ (West Chester, États-Unis). Cette couche fine a été réalisée par l'évaporation d'un fil de carbone avec une tension comprise entre 7 et 8 V sous un vide de 10<sup>-2</sup> mbar.

Le logiciel d'accès libre Image J (développé par Wayne Rasband du National Institutes of Health) a également été utilisé pour mesurer la taille et la circularité (C) des particules des poudres, ainsi que l'épaisseur et la porosité globulaire formée dans la structure des revêtements élaborés par projection plasma. Le logiciel calcule la



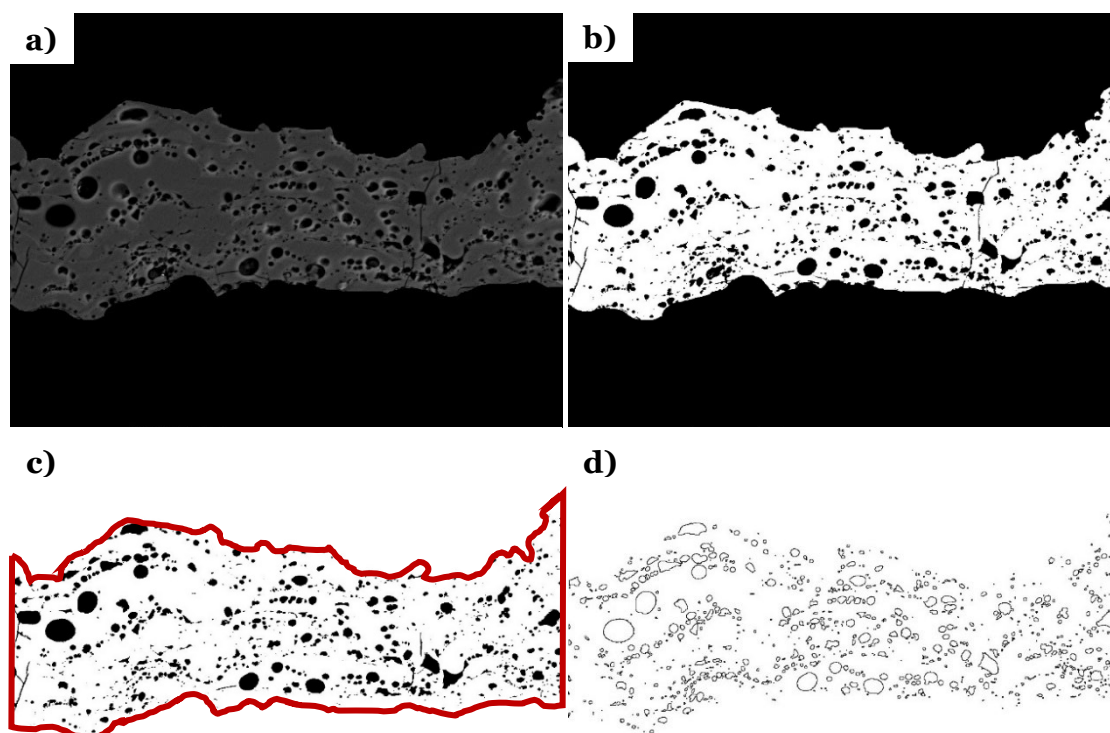


circularité à l'aide de l'Équation II-4 ; une valeur de circularité de 1,0 représente un cercle parfait et des valeurs proches de 0,0 indiquent un polygone allongé.

$$C = \frac{4\pi S}{P^2} \quad \text{Équation II-4}$$

Où  $S$  et  $P$  sont respectivement la section et le périmètre des particules mesurées sur la micrographie (2D).

La porosité de chaque revêtement, obtenu par condition de projection et de co-projection plasma, a été mesurée sur 20 micrographies de la section transversale à des endroits aléatoires. La luminosité et le contraste (cf. Figure II-6a), le seuillage noir/blanc (cf. Figure II-6b), ainsi que la circularité des pores et la surface du revêtement (cf. Figure II-6c) ont été ajustés pour chaque micrographie MEB, afin d'obtenir le taux de porosité globulaire par rapport à la surface analysée (% surf.) le plus proche de celui de la structure réelle des revêtements, sans quantifier les défauts type fissure et de mauvais empilement des lamelles (cf. Figure II-6d). La valeur du taux de porosité de chaque revêtement a été obtenue en faisant la moyenne des 20 mesures.



**Figure II-6.** Illustration des étapes effectuées pour mesurer la porosité globulaire à l'aide du logiciel Image J. Étapes de réglage : **a)** de la luminosité et du contraste ; **b)** du seuillage noir/blanc ; et **c)** de la circularité des pores et de la surface du revêtement. **d)** Mesure du taux de porosité globulaire

### 2.2.2.7 État de surface des substrats et des revêtements

L'état de surface des substrats et des revêtements a été caractérisé à l'aide d'un profilomètre (Taylor Hobson Surtronic S25, Royaume-Uni) selon les spécifications de la norme ASTM D7127-17 [7]. L'évaluation a été effectuée sur une longueur de 12,5 mm avec un filtre gaussien de 2,5 mm. La rugosité moyenne arithmétique ( $R_a$ ) a été déterminée par la moyenne de 15 mesures.

## 2.2.3 Caractérisation des propriétés physico-chimiques des matériaux

L'arrangement atomique et les liaisons chimiques des biomatériaux et des verres bioactifs destinés aux applications biomédicales sont des caractéristiques importantes à connaître, car les cinétiques de lixiviation et de dissolution sont fortement affectées par la cristallisation et la composition chimique du matériau (cf. § 1.3.1). Les outils de caractérisation de ces propriétés physico-chimiques des matériaux de départ et des changements qui ont lieu au cours des traitements thermiques sont ensuite décrits.

### 2.2.3.1 Composition chimique élémentaire des poudres et des revêtements

L'analyse semi-quantitative de la composition élémentaire des poudres et des revêtements a été réalisée par spectroscopie des rayons X à dispersion d'énergie (EDS : *Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy*). L'évaluation a été effectuée à l'aide de la sonde EDS INCA PentaFETx3 EDAX (Oxford Instruments Analytical, High Wycombe, Royaume-Uni) couplée au MEB LEO 1530 VP et de sondes EDS X–Max SDD™ (Oxford Instruments Analytical) couplées aux microscopes JSM IT300™ et JSM 6490LV™, en appliquant une tension d'accélération des électrons entre 10 et 15 kV. Les pourcentages massiques des éléments de Si, Na, Ca et P détectés ont été utilisés pour estimer les quantités des oxydes, afin d'en déduire la composition chimique des matériaux.

### 2.2.3.2 Composition chimique des poudres et des solutions

La composition chimique des poudres préparées et atomisées à la flamme a été quantifiée à partir de leur analyse élémentaire. Le procédé présenté ensuite a aussi été utilisé pour analyser la teneur du principe actif infiltrée et libérée des *scaffolds*.

Les poudres ont été minéralisées\* par digestion d'acides à l'aide d'un système de réaction micro-ondes (Microwave PRO, Anton Paar GmbH, Autriche) pendant 70 min à 240°C, sous une pression de 6 MPa et une puissance électrique de 900 W, pour quatre réacteurs contenant la poudre à minéraliser et la solution d'acides. Cette dernière contenait 2 mL d'acide fluorhydrique ( $\text{HF} \geq 40\%$ , Sigma-Aldrich), 4 mL d'acide chlorhydrique ( $\text{HCl}$  à 37%, AnalaR Normapur®) et 2 mL d'acide nitrique ( $\text{HNO}_3$  à 68%, AnalaR Normapur®) pour 30 à 40 mg de poudre. Après le procédé de digestion d'acides par micro-ondes, 20 mL d'acide borique ( $\text{H}_3\text{BO}_3$  à 38 g·L<sup>-1</sup>, Research Products International) ont été ajoutés à chaque réacteur pour éviter la précipitation du fluorure de calcium ( $\text{CaF}_2$ ). En effet, ce composé a tendance à précipiter en raison de la réaction chimique entre les ions  $\text{Ca}^+$  et l'acide HF nécessaire pour la dissolution de la phase vitreuse des matériaux [8, 9]. Les solutions contenues dans les réacteurs ont ensuite été ajustées à 100 mL avec de l'eau pure avant leur analyse chimique.

La composition chimique élémentaire des solutions a été déterminée par Spectrométrie à Plasma à Couplage Inductif (ICP : *Inductively Coupled Plasma*, en anglais). Un spectromètre d'émission optique OPTIMA 8300 PerkinElmer (Waltham,



États–Unis), avec 12 L·min<sup>-1</sup> d'argon comme gaz plasmagène à 1 400 W et un nébuliseur à 0,55 L·min<sup>-1</sup> des solutions, a été utilisé pour l'analyse chimique élémentaire.

Les résultats de la composition chimique (mg·L<sup>-1</sup>) des poudres ont permis de déterminer la volatilisation des composés lors de l'atomisation des particules par la différence massique des ions Si<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, Ca<sup>+</sup>, P<sup>+</sup> et Mg<sup>+</sup>. L'épuisement des ions dans la solution en principe actif a également permis d'estimer la teneur infiltrée dans les architectures poreuses. La détection des ions libérés par les *scaffolds* a également permis d'évaluer la cinétique de libération du principe actif et donc d'estimer le temps de l'effet d'inhibition bactérienne au contact avec une souche bactérienne.

### 2.2.3.3 Analyse des liaisons chimiques des matériaux

Les liaisons chimiques des matériaux ont été identifiées par Spectroscopie InfraRouge à Transformée de Fourier (IRTF). Les spectres ont été enregistrés par un spectromètre Spectrum Two™ FTIR (PerkinElmer®, États–Unis) muni d'un détecteur LiTaO<sub>3</sub>. L'analyse a été réalisée en mode transmittance dans la gamme entre 4 000 et 400 cm<sup>-1</sup> avec 10 balayages, une résolution de 8 cm<sup>-1</sup> et un temps de 0,2 s par étape.

Les liaisons chimiques de la surface des revêtements ont été analysées par infrarouge en utilisant le mode de réflexion totale atténuée (ATR : *Attenuated Total Reflection*, en anglais) à l'aide du spectromètre Nicolet 6700 FT–IR (Thermo Fisher Scientific, États–Unis) muni de l'accessoire Thermo Scientific Smart iTX™ et d'un détecteur DTGS KBr. Ce mode d'acquisition de la réponse infrarouge a été réalisé dans le but d'évaluer l'évolution des liaisons chimiques et d'identifier la formation d'apatite sur la surface des revêtements lors de l'immersion dans un fluide physiologique simulé.

### 2.2.3.4 Analyse cristallographique des matériaux

L'arrangement atomique des matériaux a été analysé par Diffraction des Rayons X (DRX) avec un diffractomètre Bruker D8 Advance sous une configuration de Bragg–Brentano en utilisant une anticathode en cuivre ( $\lambda_{\text{CuK}\alpha 1} = 1,541 \text{ \AA}$ ) et un détecteur LYNXEYE–XE–T. Le rayonnement de CuK $\alpha 1$  a été généré en appliquant une tension d'accélération de 40 kV et un courant de 40 mA.

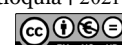
Les données DRX ont été acquises tous les 0,013° avec une durée de 0,72 s par étape sur une plage de Bragg 2 $\theta$  de 10° à 70° pour une longueur d'échantillonnage de la poudre fixée entre 10 et 15 mm. Les effets de texturisation ont été réduits en faisant tourner l'échantillon à une vitesse de 10 tr·min<sup>-1</sup> pendant l'obtention des données. La diffusion parasite d'arrière-plan à faibles angles a été diminuée par l'activation du mode automatique du couteau Bruker qui s'adapte en fonction de l'angle du faisceau.

Les phases cristallines formées dans les matériaux ont été identifiées en utilisant le logiciel PANalytical HighScore Plus, muni de la base de données *Inorganic Crystal Structure Database* (ICSD, Karlsruhe, Allemagne). L'information basique des phases cristallines identifiées à partir des diffractogrammes et les symboles utilisés pour les identifier ont été regroupés dans le [Tableau II–2](#).

Tableau II–2. Phases cristallines identifiées à partir des diffractogrammes des rayons X

Phases cristallines	Formule chimique	Système cristallin	PDF (ICSD)	Symbole
Silicate dicalcique	$\alpha\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$	Hexagonal	00–023–1045 (82998)	▽
			00–023–1042 (81099)	▽
Diphosphure de silicium	$\text{SiP}_2$	Cubique	00–019–1132 (30333)	■
Zircone yttriée–nanocristalline	$\text{Zr}_{0,83}\text{Y}_{0,16}\text{O}_{1,92}$	Tétragonal	01–070–4432 (90890)	T
Apatite	$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ ou $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	Monoclinique	01–089–4405 (50656)	♣
		Hexagonal	01–086–0740 (81442)	♣
Apatite substituée ( $\text{CO}_3^{2-}$ ; $\text{Na}^+$ )	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{CO}_3)_{0,75}(\text{OH})_{0,5}$ $\text{Ca}_{8,4}\text{Na}_{0,8}(\text{PO}_4)_{3,6}(\text{CO}_3)_{2,4}(\text{OH})_2$	Hexagonal	01–072–7531 (97440)	♣
		Hexagonal	01–070–6792 (92323)	♣
Cristobalite alpha	$\alpha\text{-SiO}_2$	Tétragonal	98–007–7452 (77452)	*
Pyrophosphate de calcium alpha	$\alpha\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$	Monoclinique	98–002–2225 (22225)	α
Whitlockite	$\text{Ca}_{2,71}\text{Mg}_{0,29}(\text{PO}_4)_2$	Hexagonal	98–000–1491 (1491)	•
Rhénanite	$\beta\text{-CaNaPO}_4$	Orthorhombique	98–003–5629 (35629)	β
Silicate de calcium disodique	$\text{Na}_2\text{CaSiO}_4$	Cubique	98–003–3939 (33939)	Δ
Disiliciure de calcium	$\text{CaSi}_2$	Hexagonal	98–004–1450 (41450)	Ω
Combéite	$\text{Na}_{2,2}\text{Ca}_{1,9}\text{Si}_3\text{O}_9$	Hexagonal	00–025–0800 (62826)	◆
Calcite	$\text{CaCO}_3$	Hexagonal	00–005–0586 (79673)	◆
Aragonite	$\text{CaCO}_3$	Orthorhombique	00–041–1475 (15194)	♠

Les diagrammes DRX ont permis de quantifier les phases cristallines et la phase vitreuse des poudres préparées par fusion d'oxydes et atomisées par projection flamme, en utilisant les méthodes de raffinement Rietveld et de l'étalon interne intégrées au logiciel PANalytical HighScore Plus. Pour cela, les données DRX ont été réenregistrées sur des mélanges de poudres contenant 10% mas. d'alumine alpha de haute pureté (étalon interne). La composition chimique de la phase vitreuse a été estimée à partir de la différence entre la composition chimique globale des poudres et les compositions chimiques des phases cristallines.



## 2.2.4 Moyens de diagnostic des propriétés thermiques des poudres et des propriétés mécaniques des revêtements

Les propriétés thermiques des poudres préparées et les propriétés mécaniques des revêtements réalisés sont présentées. Ces propriétés sont évaluées pour comprendre les phénomènes associés aux procédés d'élaboration et l'influence des matériaux de départ, afin de prédire leur éventuelle réponse chimique et mécanique.

### 2.2.4.1 Comportement thermique des poudres préparées

Des analyses thermiques simultanées (STA) ont été effectuées à l'aide d'un analyseur NETZSCH 449 F3 Jupiter (Selb, Allemagne) sur les poudres préparées afin de connaître leur comportement thermogravimétrique en fonction de la température.

Les analyses calorimétrique différentielle à balayage (DSC : *Differential Scanning Calorimetry*, en anglais) et thermogravimétrique (ATG : *ThermoGravimetric Analysis*, TGA, en anglais) ont été réalisées sur 35 mg de poudre placés dans un creuset en platine. Les analyses ont été réalisées avec une vitesse de chauffage des poudres de  $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , de la température ambiante à  $1\ 550^{\circ}\text{C}$ , sous une atmosphère d'air pour évaluer l'échange de chaleur endothermique ou exothermique et l'évolution massique.

Avant l'analyse STA de la poudre de verre finalement développée, celle-ci a été séchée pendant 24 h à  $110^{\circ}\text{C}$  pour éliminer l'humidité adsorbée lors de sa préparation, dans le but d'évaluer principalement la perte de masse due à la volatilisation des éléments de la structure du verre à des températures supérieures à  $500^{\circ}\text{C}$ .

### 2.2.4.2 Microdureté des revêtements

La microdureté des revêtements, élaborés par projection APS et APS/SPS, a été déterminée par indentation Vickers, à partir de la longueur des diagonales des empreintes résiduelles selon l'Équation II-5. Les indentations ont été réalisées à l'aide d'un microduromètre MicroMet® 6000 hardness tester (Buehler®, États-Unis).

$$H_V = \frac{2P_v \sin\left(\frac{\alpha}{2}\right)}{L^2} \quad \text{Équation II-5}$$

Où  $H_V$  est la dureté Vickers [Pa].  $P_v$ ,  $\alpha$  et  $L$  sont respectivement la charge appliquée [N], l'angle entre les faces opposées de la pointe en diamant ( $136^{\circ}$ ) et la longueur moyenne [m] des diagonales de l'empreinte résiduelle produite par l'indentation Vickers.

Une vingtaine d'indentations acceptables ont été effectuées sur la section transversale polie des revêtements avec une charge de 0,5 N appliquée pendant 15 s selon les critères de la norme ASTM C1327 [10]. Ces conditions ont été fixées par des essais préliminaires pour éviter la récupération élastique excessive ou la formation de fissures. La valeur de la microdureté a été déterminée par la moyenne de 20 mesures.

## 2.2.5 Évaluation de la réponse biologique des matériaux

La formation d'apatite sur les revêtements et les *scaffolds* a été déterminée à partir d'un fluide biologique simulée (SBF). La cytotoxicité et l'adhésion cellulaire, ainsi que la cinétique de libération du principe actif infiltré dans les *scaffolds* et leur effet d'inhibition bactérienne ont également été évaluées comme indiqué ci-dessous.

### 2.2.5.1 Test d'immersion dans un fluide physiologique simulé

La bioactivité des revêtements et des *scaffolds* a été évaluée à partir de la formation d'apatite lorsqu'ils sont en contact avec un fluide physiologique simulé (SBF).

La solution SBF, ayant une concentration d'ions semblables à celle du plasma sanguin humain (*cf.* Tableau II-3), a été préparée suivant le protocole cité par Kokubo et *al.* [11] pour prédire la bioactivité d'un matériau *in vivo*.

**Tableau II-3.** Concentration ionique [mM] de la solution SBF et du plasma sanguin humain

Ion	SBF [mM]	Plasma sanguin humain [mM]
Na <sup>+</sup>	142,0	142,0
K <sup>+</sup>	5,0	5,0
Mg <sup>2+</sup>	1,5	1,5
Ca <sup>2+</sup>	2,5	2,5
Cl <sup>-</sup>	147,8	103,0
HCO <sup>3-</sup>	4,2	27,0
HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	1,0	1,0
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0,5	0,5

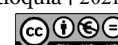
La solution SBF a été réalisée à partir des composés NaCl (99,5% mas., Sigma-Aldrich®), NaHCO<sub>3</sub> (>99,0% mas., Alfa Aesar), KCl (≥99,0% mas., Sigma-Aldrich®), K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>·3H<sub>2</sub>O (>99,0% mas., Acros Organics), MgCl<sub>2</sub> (≥98,0% mas., Sigma-Aldrich®), HCl (1,0 M, Merck), CaCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O (99,0% mas., Alfa Aesar), Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (>99,0% mas., Alfa Aesar), NH<sub>2</sub>C(CH<sub>2</sub>OH)<sub>3</sub> (Tris : >99,0% mas., Alfa Aesar) et d'eau pure.

Des échantillons des revêtements (de 10×10 mm<sup>2</sup>) et des *scaffolds* élaborés ont été immergés dans un volume de fluide physiologique simulé (SBF) calculé pour chaque revêtement et chaque *scaffold* à partir de l'Équation II-6.

$$V_{\text{SBF}} = \frac{S}{10} \quad \text{Équation II-6}$$

Où S est la surface de l'échantillon [mm<sup>2</sup>] exposée à un volume de solution SBF (V<sub>SBF</sub>) [mL].

Deux échantillons par temps d'immersion (12 au total) de chaque matériau élaboré ont été exposés pendant 0, 1, 3, 7, 14 et 21 jours à la solution SBF maintenue à une température de 37°C dans un incubateur (Thermo Fisher Scientific, États-Unis).



### 2.2.5.2 Test de libération et d'inhibition bactérienne

La cinétique de libération du principe actif (PA) dans 2 mL d'eau pure des *scaffolds* infiltrés avec 5 et 10 mg PA/g verre a été estimée à partir de l'analyse ICP des ions libérés par les échantillons. La mesure a été réalisée toutes les 6 heures pendant les premières 48 heures, puis toutes les 24 heures jusqu'à atteindre 14 jours. Chaque analyse ICP a été réalisée en double sur la solution d'immersion de 3 *scaffolds* (soit 6 mL) pour les 20 temps d'évaluation définis. Par la suite, la cinétique de libération du principe actif a été utilisée pour évaluer son effet bactéricide au contact d'une souche de staphylocoque doré (*Staphylococcus aureus*, cf. Figure II-7) productrice des substances polysaccharidiques extracellulaires.

Des souches de staphylocoque doré ont été incubées dans 100 mL d'une infusion BHI (*Brain Heart Infusion* ; Becton Dickinson, États-Unis) à 37°C dans un état anaérobique pendant 16 h pour obtenir la culture principale. Dans le milieu de culture Agar Luria Bertani (Becton Dickinson, États-Unis) à 37°C, l'inoculum bactérien a été semé avec une concentration de  $5 \times 10^8$  bactéries·mL<sup>-1</sup> (garantie par une chambre de comptage Brand™ Bürker-Türk) et homogénéisé sous ultrasons pour éviter les agglomérations. Puis, les *scaffolds* chargés de 0, 5 et 10 PA, en triple exemplaires, ont été placés dans des boîtes de Pétri (Greiner Bio-One, Autriche) contenant 1,5 mL de cette suspension. Puis, les boîtes de Pétri ont été placées sous une hotte à flux laminaire d'air purifié jusqu'à gélification pour une incubation pendant 18 h à 37°C.

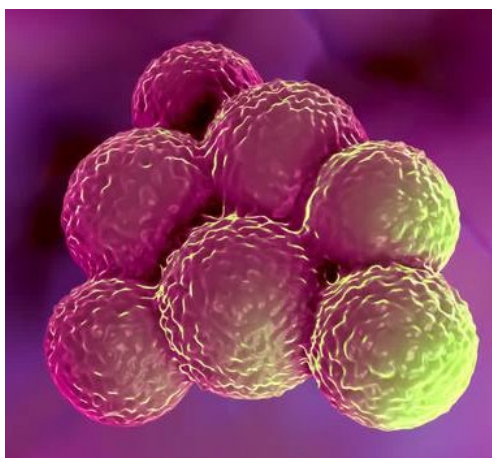


Figure II-7. Bactéries du staphylocoque doré [12]

Dans les mêmes conditions que les *scaffolds*, Sensi-disc™ avec 5 µg en ciprofloxacine (Cipro) Oxoid™ et Sensi-disc™ sans antibiotique (sAB) ont été testés respectivement comme échantillons de contrôle d'inhibition et de non-inhibition au contact d'une souche de staphylocoque doré.

Après l'incubation, l'adhésion, la prolifération et la croissance des colonies de staphylocoques dorés à la surface des matériaux, ainsi que la formation d'un halo d'inhibition ont été examinées. L'absence d'unités formatrices de colonies (UFC) ou un faible taux de croissance bactérien sur les biocéramiques indique leur action bactéricide. Ainsi, la présence de multiples UFC indique la non-inhibition de la prolifération et de la croissance des bactéries du staphylocoque doré.

### 2.2.5.3 Test de cytotoxicité et d'adhésion cellulaire

La viabilité cellulaire des ostéoblastes Saos-2 (ATCC® HTB-85™, *American Type Cell Collection*, cf. Figure II-8) en contact avec les *scaffolds* non infiltrés et infiltrés à 10 et 20% mas. en nanoparticules céramiques a été évaluée par la méthode colorimétrique MTT (Sel de Bromure de 3-(4,5-diméthylthiazol-2-yl)-2,5-diphényle tétrazolium), selon les conditions établies dans la norme ISO 10993-5 (*Biological evaluation of medical devices-Part 5: Tests for in vitro cytotoxicity*) [13].

Cette méthode permet de déterminer la fonctionnalité mitochondriale des cellules due à la réduction métabolique du composé MTT par l'enzyme succinate déshydrogénase (SDH) liée à la membrane mitochondriale interne des cellules vivantes qui provoque proportionnellement la formation du formazan (composé bleu) [14].

Les cellules sontensemencées avec une densité de 10 000 cellules·cm<sup>-2</sup> sur les *scaffolds* dans des boîtes de culture en utilisant un milieu de McCoy's (Sigma Aldrich) à 10% vol. de sérum de veau foetal (Invitrogen, États-Unis). L'incubation des cellules sur les architectures poreuses élaborées a été réalisée pendant 72 heures à 37°C dans une atmosphère à 5% vol. en CO<sub>2</sub>. Le composé MTT a ensuite été ajouté et incubé pendant 4 heures à 37°C pour évaluer sa réduction métabolique. Après le temps d'incubation avec le MTT, le surnageant a été éliminé et 100 µL de diméthylsulfoxy (DMSO) ont été ajoutés pour dissoudre les cristaux de formazan formés pendant la réduction du MTT.

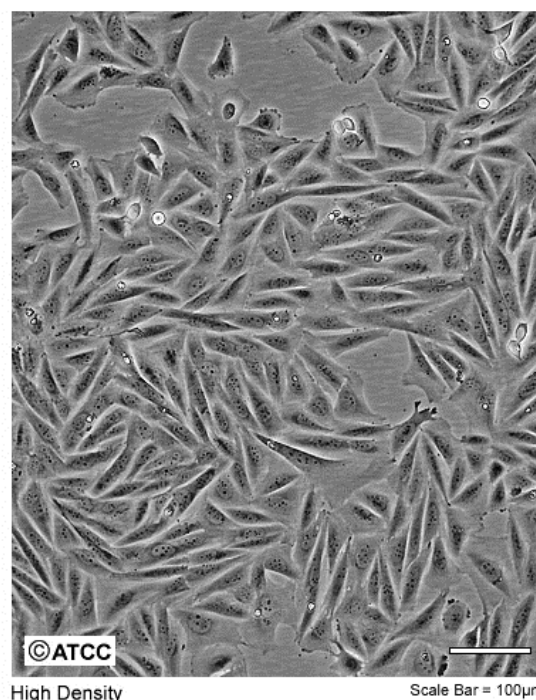


Figure II-8. Ostéoblastes Saos-2 (ATCC® HTB-85™) [15]

Puis, l'absorbance à 570 nm a été déterminée avec un spectrophotomètre et les résultats ont été utilisés pour calculer la viabilité cellulaire (cf. Équation II-7) ou la cytotoxicité (cf. Équation II-8) des *scaffolds* au contact de cellules ostéoblastiques.



$$\% \text{ de viabilité cellulaire} = \frac{\text{Nombre total de cellules vivantes}}{\text{Nombre total de cellules ensemencées}} \times 100 \quad \text{Équation II-7}$$

$$\% \text{ Cytotoxicité} = 100 - \% \text{ de viabilité cellulaire} \quad \text{Équation II-8}$$

L'adhésion des ostéoblastes a également été évaluée avec des cellules Saos-2 sur les *scaffolds*, sans et avec des nanoparticules céramiques. Initialement, les ostéoblastes ont été cultivés jusqu'à 17 passages et ont été ensemencés sur les échantillons en utilisant une densité de 5 000 cellules·cm<sup>-2</sup> dans du milieu de culture McCoy's pendant 48 heures à 37°C sous une atmosphère à 5% vol. en CO<sub>2</sub>. Après le temps d'incubation, les cellules ont été fixées par déshydratation dans des alcools pour l'analyse au MEB.

## 2.3 Matériaux de départ

Cette section présente les matériaux de départ, la méthode d'élaboration de la suspension de céramiques utilisée et les substrats employés dans la réalisation des revêtements par projection plasma. Les oxydes utilisés pour la préparation des poudres pour l'élaboration de particules poreuses sont également décrits. La sélection du principe active pour doter les *scaffolds* d'un effet inhibiteur bactérien est enfin dévoilée.

### 2.3.1 Poudres de verre bioactif et céramique utilisées

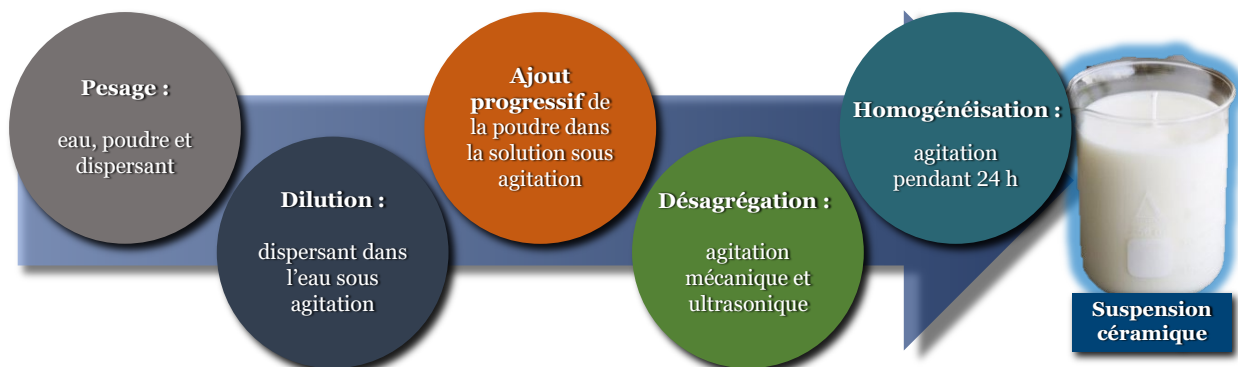
La poudre de verre bioactif, de composition chimique similaire à celle de la poudre 45S5 Bioglass® développée par L. Hench et *al.* [16, 17], commercialisée par Schott AG (Mainz, Allemagne), a été utilisée pour l'élaboration des revêtements (*cf.* Chapitre III) par projection APS et APS/SPS. Sa composition chimique massique est 45% SiO<sub>2</sub>, 24,5% Na<sub>2</sub>O, 24,5% CaO et 6% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Sa masse molaire et sa température moyenne de fusion (T<sub>f</sub>) sont respectivement de 61,6 g·mol<sup>-1</sup> et 1 244°C [18, 19].

La poudre nanométrique de zircone yttrée (stabilisée à 8% mol. d'yttrine, notée YSZ) commercialisée par US Research Nanomaterials (US Res. Nanom.) a été sélectionnée sur la base de ses propriétés mécaniques et sa stabilité physico-chimique et thermique élevées qui en a fait le matériau phare pour des applications dans l'industrie biomédicale en tant que matériau « inerte » [3, 20–22].

### 2.3.2 Élaboration des suspensions de céramiques

La poudre de zircone yttrée a été mise en suspension selon les étapes présentées dans la Figure II-9. Une charge de 10 et 20% mas. en solides a été ajoutée à de l'eau pure utilisée comme solvant. Compte tenu de la tendance des nanoparticules à s'agglomérer, une solution de Dolapix CE 64 (Zschimmer & Schwarz GmbH & Co KG, Allemagne) a été utilisée en tant que dispersant et défloculant. Ce dispersant/défloculant polycarboxylate à base d'acide carbonique [23] contenant moins de 10% vol. d'éthylène

glycol a été ajouté à la suspension selon le pourcentage massique de 0,5% des solides secs de YSZ, défini à partir des teneurs recommandées par le fournisseur (0,1 à 0,75% mas.), les études citées (0,8 à 4% mas.) [23–25] et par des tests de viscosité.



**Figure II–9.** Protocole de préparation de la suspension de YSZ

L'ajout progressif de la poudre YSZ et la désagrégation des agglomérats est effectuée par agitation mécanique et ultrasonique avec un agitateur magnétique et une sonde à ultrasons (sonicateur vibra–cell™ 75043, Sonics, Royaume-Uni) pendant 6 cycles de 10 min à une amplitude de 30% sous pulses de 5 s et des pauses de 3 s. Puis, la suspension est homogénéisée pendant 24 heures à l'aide d'un Turbula® T2F.

La suspension de la poudre YSZ a été utilisée pour l'élaboration des revêtements en verre bioactif avec des nanoparticules de céramique par co-projection plasma et pour l'infiltration des particules poreuses obtenues par atomisation par projection flamme.

### 2.3.3 Substrats utilisés pour la réalisation des revêtements et leur préparation

Les substrats utilisés pour élaborer les revêtements en verre bioactif sont en acier inoxydable AISI 304L en forme de disque de 50 mm de diamètre et 5 mm d'épaisseur. Cet acier est approprié pour la réalisation des revêtements par projection thermique pour de potentielles applications biomédicales [26–29].

Pour les revêtements composites en verre bioactif avec des particules de céramique, des plaques métalliques en alliage de titane (Ti–6Al–4V) de 75×18 mm<sup>2</sup> avec une épaisseur de 2 mm sont utilisées. L'alliage Ti–6Al–4V est utilisé pour ses propriétés mécaniques, sa biocompatibilité et son excellente résistance à la corrosion dans les environnements physiologiques naturels, ce qui en a fait un alliage largement utilisé dans des applications dentaires, orthopédiques et médicales [3, 22, 28].

Avant la projection plasma, les substrats sont sablés avec du corindon (granulométrique : 425 et 600 μm) sous une pression de 0,6 MPa à une distance de 100 mm entre la buse de sortie et le substrat. Puis, ils sont nettoyés dans un bain d'éthanol avec l'assistance d'ultrasons. La rugosité (Ra) résultante est de  $5,8 \pm 0,8 \mu\text{m}$  et  $\sim 4,9 \pm 0,6 \mu\text{m}$  respectivement pour les substrats en acier 304L et en alliage de titane.

Avant la projection, les substrats sont préchauffés à 300°C avec le jet de plasma pour diminuer les contraintes thermiques résiduelles des couches déposées.

### 2.3.4 Oxydes utilisés pour la préparation des poudres

Le choix et le pourcentage des oxydes utilisés pour l'élaboration des poudres sont basés sur leur effet sur leur arrangement atomique et leurs propriétés physico-chimiques (notamment la viscosité : cf. § 1.2.1) et thermiques.

Les poudres d'oxydes utilisés sont :

- la silice, SiO<sub>2</sub>, (Alfa Aesar, États-Unis) qui est une poudre amorphe à 99% mas. de pureté et dont la taille des particules est inférieure à 45 µm,
- l'oxyde de calcium, CaO, (Alfa Aesar, États-Unis) à 99,95% mas. de pureté avec un diamètre des particules inférieur à 10 µm,
- l'oxyde de sodium, Na<sub>2</sub>O, (Alfa Aesar, États-Unis) à 99,95% mas. de pureté et dont la taille des particules est inférieure à 10 µm,
- l'oxyde de magnésium, MgO, (Alfa Aesar, États-Unis) à 99,95% mas. de pureté avec une taille de particules inférieure à 45 µm,
- et le pentoxyde de phosphore, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, (PanReac–AppliChem, États-Unis) à 99,99% mas. de pureté avec une taille de particules inférieure à 10 µm.

Les oxydes sont mélangés selon les proportions massiques du système chimique souhaité. La poudre obtenue est nommée en fonction de son pourcentage massique en silice (SiO<sub>2</sub>) et du rapport molaire calcium/phosphore (Ca/P), selon la nomenclature des verres bioactifs de Larry L. Hench [3, 30, 31]. Par exemple, la poudre contenant 23% mas. de SiO<sub>2</sub> et un rapport molaire Ca/P de 1,4 est appelée 23S1,4.

### 2.3.5 Principe actif choisi pour fournir l'effet d'inhibition bactérienne aux *scaffolds*

La sélection du principe active (PA) est basée sur la Concentration Minimale Inhibitrice (CMI) de croissance des souches de bactéries pathogènes à **Gram positif**<sup>1</sup> du staphylocoque doré (ATCC® 29213™) et à **Gram négatif**<sup>2</sup> du *Pseudomonas aeruginosa* (ATCC® 27853™) et du *Klebsiella pneumoniae* (ATCC® 13883™). La CMI est définie par la méthode de dilution en bouillon dans laquelle l'inhibition des micro-organismes incubés est évaluée avec des solutions d'agent antibactérien ensemencées à des concentrations connues de souches bactériennes augmentant de manière incrémentielle. La concentration minimale inhibitrice a été évaluée suivant le protocole du laboratoire PECET de l'Université d'Antioquia.

<sup>1</sup> Bactérie de paroi de nombreuses couches de peptidoglycane, qui forment une structure épaisse et rigide.

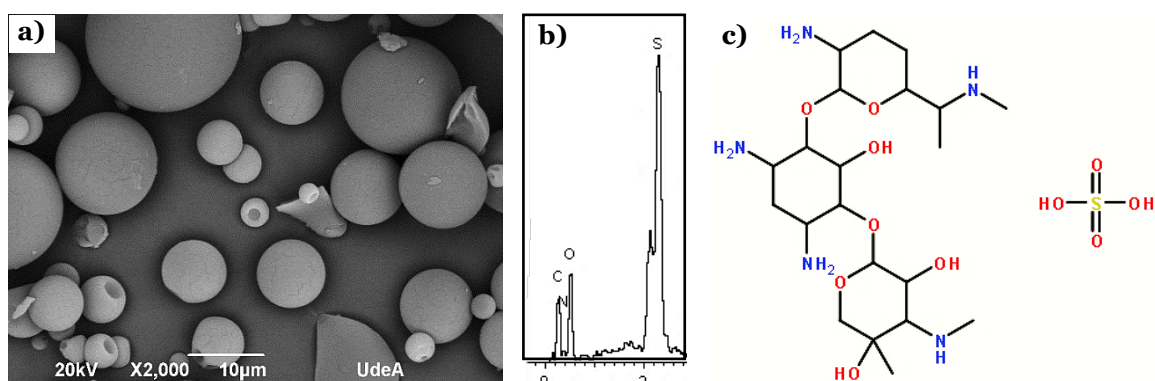
<sup>2</sup> Bactérie constituée d'une membrane cytoplasmique et à l'extérieur d'une fine couche de peptidoglycane et d'une membrane externe.

Le principe actif de sulfate de gentamicine, SG, (G3632, Sigma–Aldrich, États-Unis) avec une teneur en SG anhydre  $\geq 590 \mu\text{g}$  par mg du PA, a été choisi pour fournir un effet d'inhibition bactérienne contre les souches de staphylocoque doré. Ce choix est le résultat de l'effet inhibiteur du SG à la fois sur des souches à Gram positif et à Gram négatif, contrairement à la vancomycine (cf. Tableau II–4).

**Tableau II–4.** Concentration Minimale Inhibitrice des principes actifs

Souches de bactéries	Principe actif (PA)–CMI [ $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ ]	
	Gentamicine	Vancomycine
Staphylocoque doré	4	1
Klebsiella pneumoniae	2	>64
<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	2	>64

La poudre de sulfate de gentamicine utilisée (cf. Figure II–10a) est sphérique et contient les éléments chimiques, carbone, oxygène et soufre (cf. Figure II–10b), en accord avec leur composition chimique  $\text{C}_{21}\text{H}_{43}\text{N}_5\text{O}_7\cdot\text{H}_2\text{SO}_4$  (cf. Figure II–10c). Sa masse molaire et sa masse volumique sont respectivement de  $575,7 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  et de  $1,0 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ .



**Figure II–10.** La poudre du sulfate de gentamicine. **a)** Morphologie ; **b)** Composition élémentaire par EDS ; **c)** Structure chimique

## 2.4 Conclusions : Méthodes expérimentales

Le procédé d'élaboration de revêtements a été présenté. Il se compose d'une torche à plasma couplée à des systèmes d'injection des gaz plasmagènes et des matériaux (sous forme de poudre ou de suspension), de refroidissement, de contrôle de déplacement torche/échantillons, ainsi que de contrôle et de surveillance en temps réel du procédé. L'outil Jets&Poudres pour la simulation du comportement thermocinétique des particules en vol dans un jet de plasma, en vue de la réalisation de revêtements par APS, a été également décrit. Ce logiciel estime l'évolution thermocinétique des particules et des jets de plasma pour comprendre et prédire les caractéristiques structurales des revêtements réalisés expérimentalement.

Le dispositif mis en œuvre pour l'élaboration des particules poreuses a été détaillé. Cet appareil est une adaptation du procédé de projection flamme oxyacétylénique pour atomiser les particules et les collecter dans de l'eau ou sur un filtre.

Les procédés de préparation des poudres par fusion d'oxydes ainsi que de mise en forme de *scaffolds* ont été détaillés. Le protocole de fonctionnalisation\* de surface des particules et des architectures poreuses par l'infiltration de suspensions céramiques et de solutions en principe actif d'effet inhibiteur bactérien a également été présenté.

Différents moyens de diagnostic des caractéristiques morphologiques et des propriétés physico-chimiques, thermiques et mécaniques ont été proposés. Les outils décrits permettront d'étudier l'influence des matériaux de départ et des conditions des procédés sur l'évolution des caractéristiques et des propriétés des matériaux et donc d'identifier les conditions à contrôler pour l'obtention des meilleurs matériaux pour des applications biomédicales potentielles. Les méthodes d'évaluation de la réponse biologique des matériaux au contact avec un fluide physiologique simulé, des ostéoblastes et des bactéries pathogènes ont également été présentées. Ces méthodes permettront de mieux comprendre l'influence des caractéristiques morphologiques et physico-chimiques des matériaux obtenus sur leur réponse biologique lors d'une utilisation *in vivo*.

Les matières premières, les substrats et les principes actifs ont été présentés. Le protocole de préparation des substrats métalliques pour la réalisation des revêtements a été également exposé. La méthode de préparation des suspensions de YSZ pour leur utilisation dans de différents procédés a enfin été décrite.



## 2.5 Références bibliographiques

- [1] G. Delluc, G. Mariaux, A. Vardelle, P.L. Fauchais, B. Pateyron, L. Perrin, H. Ageorges, Logiciel de simulation numérique Jets&Poudres, Université de Limoges (2003).
- [2] M.J. Monsalve Arias, Élaboration de revêtements de verres bioactifs par projection thermique sur des substrats en alliage de titane et en acier inoxydable à partir de la synthèse de poudres  $3\text{SiO}_2\text{-}11\text{P}_2\text{O}_5\text{-(}58\text{-}x\text{) CaO-}x\text{MgO}$ , Université de Limoges/Université d'Antioquia, 2014.
- [3] L.L. Hench, An introduction to bioceramics, Second, Imperial College Press, 2013. doi:10.1142/p884.
- [4] ASTM International, E1920-03. Standard guide for metallographic preparation of thermal sprayed coatings, Current. 03 (1920) 1–5. doi:10.1520/E1920-03R14.
- [5] P. Lebrun, F. Krier, J. Mantanus, H. Grohgan, M. Yang, E. Rozet, B. Boulanger, B. Evrard, J. Rantanen, P. Hubert, Design space approach in the optimization of the spray-drying process, Eur. J. Pharm. Biopharm. 80 (2012) 226–234. doi:10.1016/j.ejpb.2011.09.014.
- [6] J.A. Ogolla, B. Kulig, L. Bădulescu, M.W. Okoth, G. Esper, J. Breitenbach, O. Hensel, B. Sturm, Influence of inlet drying air temperature and milk flow rate on the physical, optical and thermal properties of spray-dried camel milk powders, Food Bioprocess Technol. 12 (2019) 751–768. doi:10.1007/s11947-019-2243-5.
- [7] ASTM, D7127-13. Standard test method for measurement of surface roughness of abrasive blast cleaned metal surfaces using a portable stylus instrument, ASTM Int. (2014) 1–6. doi:10.1520/D7127-13.
- [8] M.A. Wilson, R. Burt, C.W. Lee, Improved elemental recoveries in soils with heating boric acid following microwave total digestion, Commun. Soil Sci. Plant Anal. 37 (2006) 513–524. doi:10.1080/00103620500449377.
- [9] S.G. Byer, C. Wong, R.T. Yang, J.R. Reinhardt, Kinetics of the reaction between HF and CaO for fluoride emission control, Environ. Sci. Technol. 17 (1983) 84–88. doi:10.1021/es00108a004.
- [10] W. Conshohocken, C1327-08. Standard test method for Vickers indentation hardness of advanced ceramics, ASM Int. (2019) 1–10. doi:10.1520/C1327-15.
- [11] T. Kokubo, H. Takadama, How useful is SBF in predicting in vivo bone bioactivity?, Biomaterials. 27 (2006) 2907–2915. doi:10.1016/j.biomaterials.2006.01.017.
- [12] The H-bug: Lessons from the past as NZ faces looming superbug threat-NZ Herald. [https://www.nzherald.co.nz/nz/news/article.cfm?c\\_id=1&objectid=12269089](https://www.nzherald.co.nz/nz/news/article.cfm?c_id=1&objectid=12269089) (consulté le 15 février 2020).
- [13] I. Standard, ISO 10993-5: Biological evaluation of medical devices-Part 5: Tests for in vitro cytotoxicity, ISO. (2009).
- [14] H. Wan, R. Williams, P. Doherty, D.F. Williams, A study of the reproducibility of the MTT test, J. Mater. Sci. Mater. Med. 5 (1994) 154–159. doi:10.1007/BF00053336.
- [15] ATTC, Saos-2. Human cells. HTB-85TM, (n.d.). <https://www.atcc.org/products/htb-85> (consulté le 26 juillet 2021).
- [16] L.L. Hench, R.J. Splinter, W.C. Allen, T.K. Greenlee, Bonding mechanisms at the interface of ceramic prosthetic materials, J. Biomed. Mater. Res. 5 (1971) 117–141. doi:10.1002/jbm.820050611.
- [17] L.L. Hench, Biomaterials: A forecast for the future, Biomaterials. 19 (1998) 1419–1423. doi:10.1016/S0142-9612(98)00133-1.
- [18] J.R. Jones, A.G. Clare, Bio-Glasses: An introduction, John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK, 2012. doi:10.1002/9781118346457.
- [19] D. Shi, Biomaterials and tissue engineering. Biological and mecial physics, biomeical engineering, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2004. doi:10.1007/978-3-662-06104-6.
- [20] S. Saridag, O. Tak, G. Alniacik, Basic properties and types of zirconia: An overview, World J. Stomatol. 2 (2013) 40. doi:10.5321/wjs.v2.i3.40.
- [21] N.R.F.A. Silva, I. Sailer, Y. Zhang, P.G. Coelho, P.C. Guess, A. Zembic, R.J. Kohal, Performance of zirconia for dental healthcare, Materials (Basel). 3 (2010) 863–896. doi:10.3390/ma3020863.
- [22] A.R. Boccaccini, D.S. Brauer, L. Hupa, Bioactive glasses: Fundamentals, technology and applications, Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2017. doi:10.1039/9781782622017.
- [23] S.P. Rao, S.S. Tripathy, A.M. Raichur, Dispersion studies of sub-micron zirconia using Dolapix CE 64, Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp. 302 (2007) 553–558. doi:10.1016/j.colsurfa.2007.03.034.
- [24] E. Özkol, J. Ebert, K. Uibel, A.M. Wätjen, R. Telle, Development of high solid content aqueous 3Y-TZP suspensions for direct inkjet printing using a thermal inkjet printer, J. Eur. Ceram. Soc. 29 (2009) 403–409. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2008.06.020.
- [25] R. Gadow, A. Killinger, J. Rauch, New results in high velocity suspension flame spraying (HVFSFS), Surf. Coatings Technol. 202 (2008) 4329–4336. doi:10.1016/j.surfcoat.2008.04.005.
- [26] E. Cañas, A. Grünewald, R. Detsch, M.J. Orts, E. Sánchez, A.R. Boccaccini, In vitro study of bioactive glass coatings obtained by atmospheric plasma spraying, Boletín La Soc. Española Cerámica y Vidr. (2020). doi:10.1016/j.bsecev.2020.06.004.
- [27] R. Sergi, D. Bellucci, V. Cannillo, A comprehensive review of bioactive glass coatings: State of the art, challenges and future perspectives, Coatings. 10 (2020) 757. doi:10.3390/coatings10080757.
- [28] G. Kaur, Bioactive glasses: Potential biomaterials for future, Springer International Publishing, Cham, 2017. doi:10.1007/978-3-319-45716-1.
- [29] E. Cañas, M.J. Orts, A.R. Boccaccini, E. Sánchez, Microstructural and in vitro characterization of 45S5 bioactive glass coatings deposited by solution precursor plasma spraying (SPPS), Surf. Coatings Technol. 371 (2019) 151–160. doi:10.1016/j.surfcoat.2018.12.057.
- [30] L.L. Hench, The story of Bioglass®, J. Mater. Sci. Mater. Med. 17 (2006) 967–978. doi:10.1007/s10856-006-0432-z.
- [31] L.L. Hench, Bioceramics, J. Am. Ceram. Soc. 81 (2005) 1705–1728. doi:10.1111/j.1151-2916.1998.tb02540.x.



# **Chapitre III**

## **Revêtements par projection plasma à partir de la poudre 45S5 Bioglass®**







# 3

## Revêtements par projection plasma à partir de la poudre 45S5 Bioglass®

« Educating the mind without educating the heart is no education at all »

–Aristote–

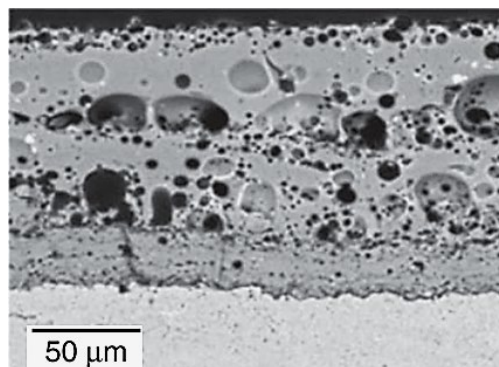
Ce troisième chapitre porte sur la compréhension de l'influence des paramètres de projection plasma à pression atmosphérique (APS) sur l'empilement des lamelles, la formation de la porosité globulaire et la cristallisation de phases des revêtements élaborés avec la poudre de verre bioactif 45S5 Bioglass®. Une deuxième partie traite de revêtements réalisés par co-projection de la poudre 45S5 Bioglass® et d'une suspension de nanoparticules de zircone yttrée (YSZ), en combinant les procédés de projection APS de poudres et la projection plasma de suspensions (SPS). L'influence de la teneur en solide dans la suspension sur la morphologie des revêtements, la distribution du renfort, la dureté et la bioactivité des revêtements sont évaluées.

<b>3.1</b>	<b>Introduction aux revêtements en verre bioactif par projection plasma</b>	<b>98</b>
<b>3.2</b>	<b>Matériaux de départ pour l'élaboration des revêtements en verre bioactif</b>	<b>99</b>
3.2.1	Poudre commerciale 45S5 Bioglass®	99
3.2.2	Poudre nanométrique de zircone yttrée	103
<b>3.3</b>	<b>Simulation du traitement thermocinétique d'une particule de bioverre en vol dans un jet de plasma</b>	<b>105</b>
<b>3.4</b>	<b>Revêtements élaborés par projection plasma à partir de la poudre 45S5 Bioglass®</b>	<b>109</b>
3.4.1	Arrangement atomique et liaisons chimiques des revêtements 45B <sub>G</sub>	111
3.4.2	Structure de la surface et de la section transversale des revêtements 45B <sub>G</sub>	115
3.4.3	Effet du jet de plasma sur la structure et la chimie des revêtements 45B <sub>G</sub>	120
<b>3.5</b>	<b>Revêtements en verre bioactif avec un renfort en zircone élaborés par co-projection APS/SPS</b>	<b>125</b>
3.5.1	Cristallographie des revêtements 45B <sub>G</sub> , 45B <sub>G</sub> E <sub>a</sub> et 45B <sub>G</sub> Z <sub>Y</sub>	127
3.5.2	Surface et section transversale des revêtements 45B <sub>G</sub> , 45B <sub>G</sub> E <sub>a</sub> et 45B <sub>G</sub> Z <sub>Y</sub>	128
3.5.3	Microdureté des revêtements 45B <sub>G</sub> et 45B <sub>G</sub> Z <sub>Y</sub>	134
3.5.4	Formation d'une couche apatitique sur les revêtements immergés dans une solution de SBF	135
<b>3.6</b>	<b>Conclusions sur les revêtements en verre bioactif par projection plasma</b>	<b>141</b>
3.6.1	Effet du jet de plasma sur les caractéristiques physico-chimiques des revêtements 45B <sub>G</sub>	141
3.6.2	Revêtements élaborés par co-projection de la poudre 45S5 Bioglass® et d'une suspension de zircone yttrée	142
<b>3.7</b>	<b>Perspectives sur les revêtements en verre bioactif</b>	<b>143</b>
<b>3.8</b>	<b>Références bibliographiques</b>	<b>144</b>

### 3.1 Introduction aux revêtements en verre bioactif par projection plasma

La recherche bibliographique présentée dans le [Chapitre I](#) a montré l'attrait des verres bioactifs (en volume ou en revêtement de prothèses métalliques), en particulier, du 45S5 Bioglass®, pour favoriser l'ostéoinduction, l'ostéoconduction et l'angiogenèse dans des applications orthopédiques de réparation et de substitution osseuse.

Les techniques développées pour l'élaboration de revêtements à base de céramiques et de biocéramiques, y compris les verres bioactifs, sont diverses et présentent des avantages et des inconvénients (*cf.* § 1.3.3). Cependant, la projection thermique, notamment la projection plasma (APS), s'est positionnée dans le monde comme la technique la plus prometteuse pour l'élaboration de revêtements pour des applications biomédicales. Bien que les phénomènes impliqués dans la projection thermique aient été largement étudiés depuis son introduction en 1909 [1,2] et que différents auteurs aient développé diverses stratégies d'élaboration de revêtements à base de verre bioactif (*cf.* § 1.3.3), l'ensemble des caractéristiques structurales et des propriétés mécaniques et biologiques de ces revêtements ont été difficiles à contrôler, ce qui a limité leur utilisation pour des applications biomédicales spécifiques. Ces difficultés sont fortement liées aux défauts, notamment la porosité globulaire qui se forment dans la structure des revêtements (*cf.* [Figure III-1](#)).



**Figure III-1.** Structure typique d'un revêtement à base de verre bioactif élaborés par APS [3]

C'est pourquoi les travaux développés dans cette thèse sont d'abord centrés sur les interrogations concernant le devenir de la poudre 45S5 Bioglass® dans le jet de plasma.

- Comment l'enthalpie du jet de plasma influence-t-elle la formation de la porosité dans les revêtements en verre bioactif, ainsi que la physico-chimie ?
- Quelles stratégies issues des conditions de projection plasma pourraient influencer la réduction de cette porosité globulaire ?

Les connaissances acquises avec ces premiers travaux sont ensuite mises en œuvre pour développer des revêtements par co-projection plasma d'une poudre de verre bioactive et d'une suspension de nanoparticules céramiques. L'élaboration de tels revêtements cherche à identifier l'influence des nanoparticules dans leur morphologie, leur microdureté et leur réponse biologique en milieu physiologique.

Ce chapitre commence par la présentation des matériaux de départ utilisés pour l'élaboration de revêtements par projection plasma. Puis une simulation d'une particule de 45S5 Bioglass® (bioverre) en vol dans différents jets de plasma est réalisée afin d'étudier son comportement en fonction des paramètres de projection plasma. Ensuite, les revêtements réalisés par APS à partir de la poudre de verre 45S5 Bioglass® sont présentés, analysés et corrélés à la simulation. Enfin le savoir-faire acquis sur le contrôle de la porosité est mis en œuvre pour réaliser et étudier les revêtements élaborés par co-projection APS/SPS à partir du bioverre et d'un renfort céramique nanométrique.

## 3.2 Matériaux de départ pour l'élaboration de revêtements en verre bioactif

Les caractéristiques morphologiques et les propriétés physico-chimiques de la poudre de verre bioactif utilisée pour l'élaboration de revêtements par projection plasma APS et des revêtements avec un renfort céramique par co-projection APS/SPS sont décrites. La poudre céramique nanométrique utilisée comme renfort est également caractérisée dans cette sous-section.

### 3.2.1 Poudre commerciale 45S5 Bioglass®

L'observation au microscope électronique à balayage (MEB) de la poudre de verre 45S5 Bioglass® (bioverre), commercialisée par Schott (cf. Figures III–2a et III–2b), de masse volumique de  $2,7 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ , montre une morphologie irrégulière et angulaire des particules avec des surfaces planes généralement formées par fracture. Ces caractéristiques sont typiques des verres (matériaux fragiles ; cf. § 1.2.3) obtenus par fusion et trempe rapide puis broyés mécaniquement.

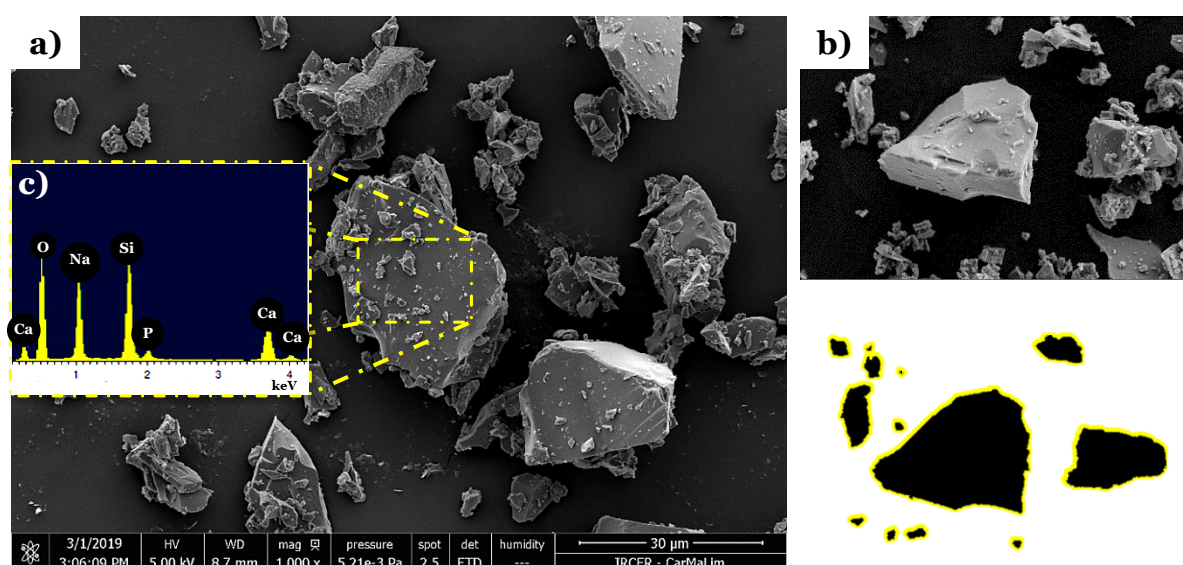


Figure III–2. Micrographies MEB et analyse EDS de la poudre 45S5 Bioglass® de Schott.

a) Morphologie ; b) Illustration de la mesure de la taille et de la circularité des particules par le logiciel Image J ; c) Composition chimique élémentaire

La taille des particules de la poudre est comprise entre 5 et 40  $\mu\text{m}$  avec une taille moyenne de 12  $\mu\text{m}$  selon l'analyse d'images avec le logiciel Image J. La circularité des particules évaluée à partir de la projection 2D est de  $0,7 \pm 0,2$  (cf. Figure III–2b), avec un écart type élevé associé à la large distribution granulométrique. Les particules plus fines et grossières ont une plus grande tendance à adopter des morphologies, respectivement, circulaires et polygonales.

Cette grande différence de taille des particules, observée sur les micrographies MEB, est retrouvée avec l'analyse granulométrique par diffraction laser. La distribution de la taille de la poudre (cf. Figure III–3a) a un  $d_{10} = 5,2 \mu\text{m}$ , un  $d_{50} = 15,4 \mu\text{m}$  et un  $d_{90} = 40,0 \mu\text{m}$  en volume (vol.). Ces résultats sont similaires au  $d_{50} = 16 \pm 4 \mu\text{m}$  et au  $d_{99} \leq 100 \mu\text{m}$  indiqués par le fournisseur pour la poudre 45S5 Bioglass®. Cependant, la distribution granulométrique en nombre (N, cf. Figure III–3b) indique que la poudre est constituée par une forte majorité de particules inférieures à 10  $\mu\text{m}$  ( $d_{90} = 6,5 \mu\text{m}$ ).

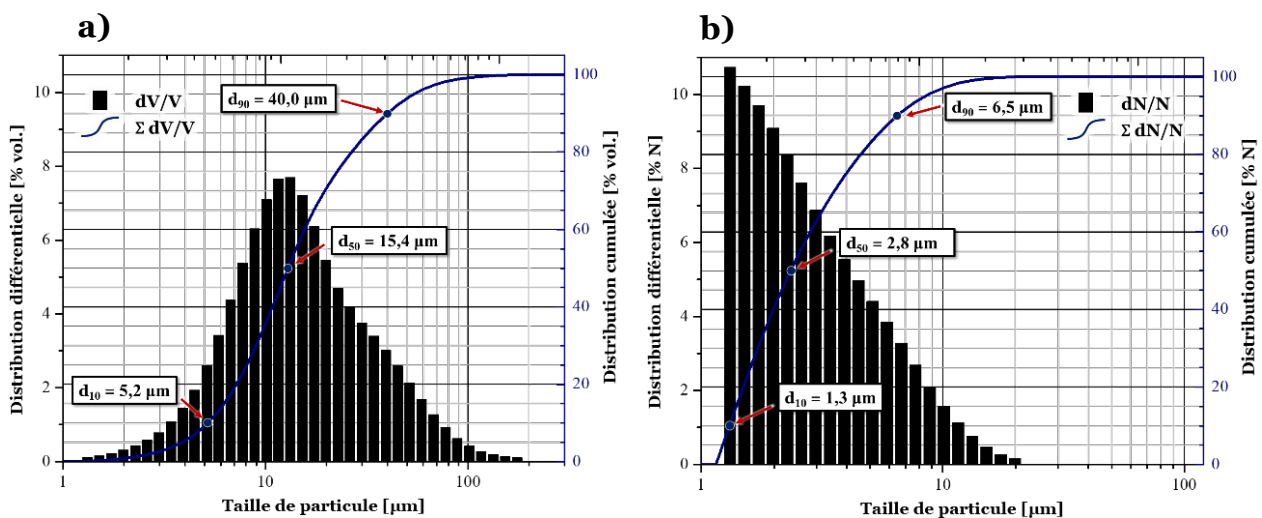


Figure III–3. Distribution granulométrique de la poudre 45S5 Bioglass® de Schott :  
**a)** en volume (vol.) et **b)** en nombre (N)

La coulabilité de la poudre a été caractérisée par un indice Ha de Hausner et un indice de compressibilité Cr de Carr respectivement de  $1,20 \pm 0,03$  et  $16,63 \pm 2,08$ . Ces indices sont caractéristiques d'une poudre de bonne fluidité (cf. Tableau II–1), selon les indices des poudres utilisées dans les industries métallurgique et pharmaceutique [4, 5]. Des auteurs ont cité que les poudres ayant un indice Ha inférieur à 1,25 ont un écoulement fluide dans le procédé de projection plasma [6–8].

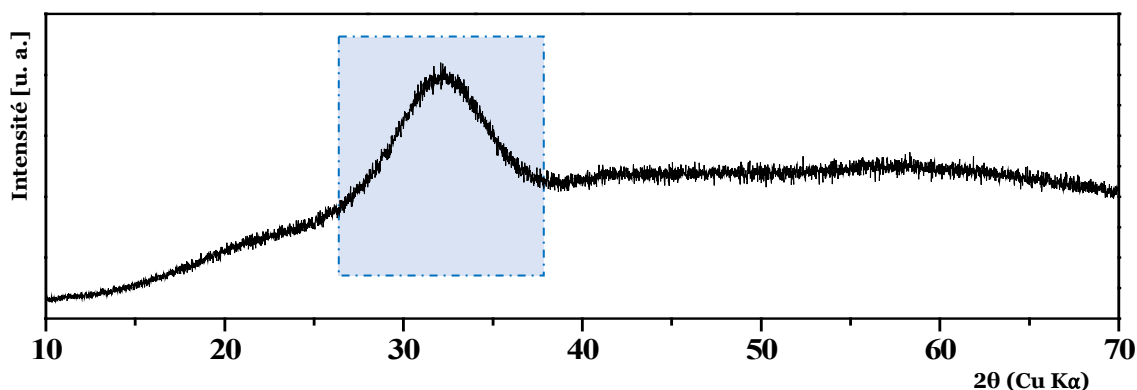
La composition chimique élémentaire de la poudre 45S5 Bioglass®, acquise par analyse EDS (cf. Figure III–2c), en Si, Ca, Na, P et O, a permis d'estimer sa composition chimique globale en oxydes. Les valeurs sont reportées dans le Tableau III–1. Cette poudre de bioverre a une teneur massique des oxydes estimée à 45,0% de silice ( $\text{SiO}_2$ ), 25,6% d'oxyde de sodium ( $\text{Na}_2\text{O}$ ), 23,6% d'oxyde de calcium ( $\text{CaO}$ ) et 5,8% de pentoxyde de phosphore ( $\text{P}_2\text{O}_5$ ) avec un rapport molaire calcium/phosphore (Ca/P) de  $5,2 \pm 1,2$ , proches des valeurs du verre bioactif 45S5 développé par L. Hench [9, 10].



**Tableau III–1.** Composition chimique de la poudre commerciale 45S5 Bioglass® de Schott obtenue à partir de l'analyse élémentaire par EDS

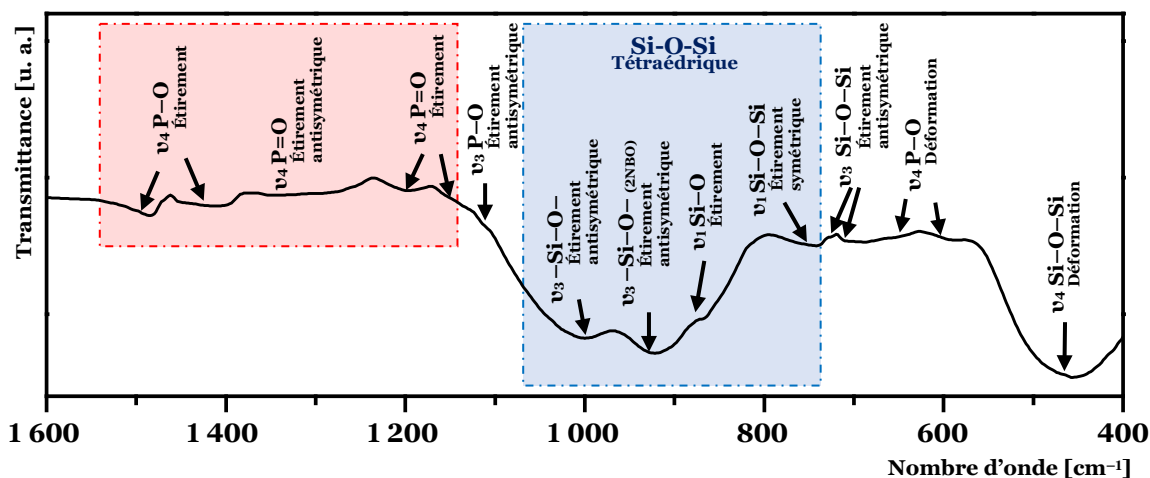
Composition chimique élémentaire [% mas.]					Composition chimique estimée des oxydes [% mas.]				Rapport molaire Ca/P
Si	Na	Ca	P	O	SiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O	CaO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Ca/P
19,2±1,8	17,2±0,2	15,6±3,6	2,3±0,0	45,7±5,6	45,0±0,2	25,6±2,3	23,6±3,2	5,8±0,6	5,2±1,2

Le diagramme de diffraction des rayons X de la poudre 45S5 Bioglass® montre un arrangement atomique essentiellement amorphe (cf. Figure III–4), typique des verres (cf. § 1.2.1.1). Cependant, les verres ont tendance à révéler des bosses de diffraction, entre  $25^\circ < 2\theta < 40^\circ$  [11–14], créées par des distributions de raies liées à l'arrangement atomique ordonné à très courte portée. Dans le cas de la poudre 45S5 Bioglass®, la bosse typique de ces verres est située entre  $26^\circ < 2\theta < 38^\circ$ .



**Figure III–4.** Diffractogramme de la poudre 45S5 Bioglass® de Schott

Les liaisons chimiques de la poudre commerciale du verre 45S5 Bioglass® ont été analysées à partir d'un spectre obtenu avec un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier (IRTF). Les données collectées sont tracées sur la Figure III–5. Le spectre met en évidence plusieurs bandes de vibration IR compilées dans le Tableau III–2.



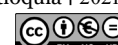
**Figure III–5.** Diagramme infrarouge de la poudre 45S5 Bioglass® de Schott

Tableau III–2. Bandes IR de la poudre 45S5 Bioglass® de Schott

Mode de vibration	Nombre d'onde [cm <sup>-1</sup> ]		Références
	Cette étude	Données publiées	
$\nu_4$ (Si–O–Si déformation)	400–558	~ 451 ; ~ 470 ; 455–473 ; 415–540	[15–20]
$\nu_4$ (P–O déformation)	570–618	~ 528 ; ~ 598 ; ~609 ; ~ 615 ; 560–572	[15, 16, 19, 21, 22]
$\nu_4$ (P–O déformation)	620–662	~ 627 ; 600–620	[15, 16]
$\nu_3$ (Si–O–Si étirement)	671–715	~ 696	[16]
$\nu_3$ (Si–O–Si étirement)	719–728	~ 729	[16]
$\nu_1$ (Si–O–Si étirement)	730–789	~ 790 ; 757–766 ; 750–810	[16, 18, 19, 21]
$\nu_1$ (Si–O–Si étirement)	800–875	795–805 ; 815–930	[15, 21, 23]
$\nu_3$ (Si–O–Si étirement)	877–956	907–935, 850–1 050	[16, 18]
$\nu_3$ (Si–O–Si étirement)	970–1 080	~ 950 ; ~ 1 090 ; 1 010–1 038 ; 1 000–1 130 ; 1 085–1 100	[15, 16, 18, 19]
$\nu_3$ (P–O étirement)	1 100–1 129	1 030–1 105	[16, 22]
$\nu_4$ (P=O étirement)	1 135–1 166	1 100–1 250	[18]
$\nu_4$ (P=O étirement)	1 173–1 231	~ 1 250 ; 1 251–1 261	[16, 18]
$\nu_4$ (P=O étirement)	1 242–1 375	1 080–1 350	[18]
$\nu_4$ (P–O étirement)	1 384–1 464	~ 1 420 (1 300–1 500)	[16]
$\nu_4$ (P–O étirement)	1 468–1 518		

La bande comprise entre 400–558 cm<sup>-1</sup> centrée sur 457 cm<sup>-1</sup> est la réponse infrarouge (IR) associée au mode de vibration  $\nu_4$  Si–O–Si en déformation (*bending*, en anglais) angulaire triplement dégénérée. Ceci est en accord avec les vibrations des liaisons Si–O du réseau vitreux dont le squelette est basé dans le groupe SiO<sub>4</sub> [15–20] suggérant la présence de silice amorphe [16] et corroborée par le diagramme DRX de la poudre 45S5 Bioglass® (cf. Figure III–4). Les bandes entre 671–715 cm<sup>-1</sup> et 719–728 cm<sup>-1</sup> sont associées aux vibrations antisymétriques d'étirement triplement dégénéré  $\nu_3$  Si–O–Si des tétraèdres SiO<sub>4</sub><sup>4-</sup> et aux vibrations typiques des silicates cristallins [16], ce qui est cohérent avec la bosse DRX observée sur la Figure III–4.

La gamme spectrale IR entre 730–1 080 cm<sup>-1</sup> (cf. région ombrée en bleu de la Figure III–5) est associée à la structure tétraédrique des silicates [17] composée par un réseau vitreux polymérisé et des modes IR plus délocalisés intervenant dans les zones dépolymérisées (cf. § 1.2.1.1). Les vibrations d'étirement symétrique  $\nu_1$  Si–O–Si observées dans la gamme spectrale comprise entre 730–789 cm<sup>-1</sup> sont assignées au mode de vibration Si–BO (dû aux anions d'oxygène pontant, en anglais, *Bridging Oxygen* : BO) entre deux tétraèdres voisins du groupe SiO<sub>4</sub> [16, 18, 19, 21] typique des réseaux vitreux hautement polymérisés (cf. § 1.2.1.1). La vibration d'étirement du mode  $\nu_1$  Si–NBO... d'oxygène non-pontant est corrélée à la bande de 800–875 cm<sup>-1</sup> centrée en 865 cm<sup>-1</sup> [15, 21, 23]. Les vibrations antisymétriques d'étirement triplement dégénéré du mode  $\nu_3$ –Si–O– sont relatives à deux oxygènes non-pontants (2NBO : 877–956 cm<sup>-1</sup>) et un oxygène non-pontant (NBO : 970–1 080 cm<sup>-1</sup>) [15–18, 20, 21, 24]. Ces bandes de vibration sont corrélées aux cations Ca<sup>2+</sup> (vibration Si–NBO...Ca) et Na<sup>+</sup> (vibration Si–NBO...Na) qui agissent comme modificateurs du réseau vitreux du squelette atomique des silicates basé en tétraèdres (cf. § 1.2.1.1.2). Ces dernières bandes impliquent que l'arrangement atomique n'est pas composé que par la combinaison de certaines structures de Si tétraédrique isolé, mais par la combinaison de structures

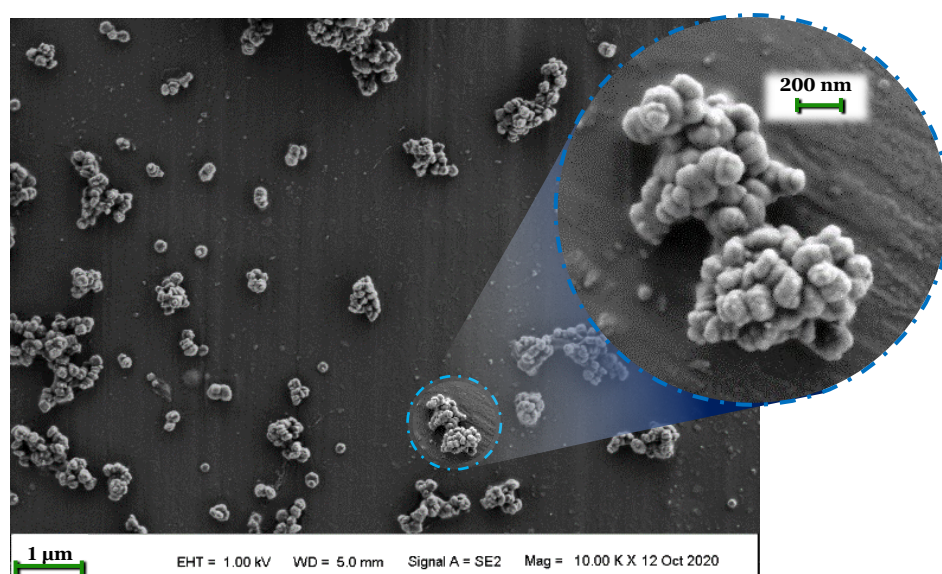


polymérisées formant une phase vitreuse homogène à base de silicates [16, 17].

Les vibrations de déformation de la liaison P–O du tétraèdre  $\text{PO}_4^{3-}$  sont mises en évidence pour les bandes comprises dans la gamme infrarouge entre  $570\text{--}618\text{ cm}^{-1}$  et  $620\text{--}662\text{ cm}^{-1}$  [15, 16, 19–23]. La bande entre  $1\,100\text{--}1\,129\text{ cm}^{-1}$  est attribuée aux vibrations d'étirement asymétriques  $\nu_3$  P–BO du groupe phosphate [16, 22]. Les bandes de réponses IR de la gamme comprise entre  $1\,135\text{--}1\,116\text{ cm}^{-1}$  et  $1\,173\text{--}1\,231\text{ cm}^{-1}$  sont associées au mode de vibration  $\nu_4$  P=O [16, 18], correspondant aux liaisons formées par  $\text{P}_2\text{O}_5$  lorsque le cation  $\text{P}^{5+}$  remplace un cation  $\text{Si}^{4+}$  dans le squelette des silicates et agit comme formateur de réseau (cf. § 1.2.1.1.1). Les vibrations d'oxygène non-pontant des structures du groupe  $\text{P}_2\text{O}_4^{-3}$  (cf. région ombrée en rouge de la Figure III–5) montrent des pics dans la gamme IR comprise entre  $1\,242\text{--}1\,518\text{ cm}^{-1}$  [16, 18]. La bande comprise entre  $1\,242\text{--}1\,375\text{ cm}^{-1}$  est associée au mode de vibration d'étirement  $\nu_4$  P=O [18]. Les pics situés à  $1\,398$  (entre  $1\,384\text{--}1\,464\text{ cm}^{-1}$ ) et  $1\,481\text{ cm}^{-1}$  (entre  $1\,468$  et  $1\,518\text{ cm}^{-1}$ ) sont les réponses IR attribuées aux vibrations d'étirement  $\nu_4$  P–NBO, dont leurs oxygènes sont liés à différents cations modificateurs de réseau [16].

### 3.2.2 Poudre nanométrique de zircone yttrée

La poudre nanométrique de zircone yttrée (YSZ), commercialisée par US Research Nanomaterials (US Res. Nanom.), utilisée comme renfort dans la réalisation des revêtements par co-projection plasma de 45S5 Bioglass®/YSZ (nommés : **revêtements 45B<sub>G</sub>Z<sub>Y</sub>**) est présentée sur la Figure III–6. Elle a une morphologie sphérique avec une forte tendance à former des agglomérats (cf. grandissement de la Figure III–6), due à la méthode d'élaboration par chimie douce (précipitation de sels métalliques suivie d'un traitement thermique). Les mesures par le logiciel Image J ont mis en évidence des agglomérats, dont la taille est comprise entre  $143\text{ nm}$  et  $1,8\text{ }\mu\text{m}$ , constitués par des nanoparticules individuelles de  $62 \pm 5\text{ nm}$ .



**Figure III–6.** Micrographie MEB de la poudre de zircone yttrée de US Research Nanomaterials

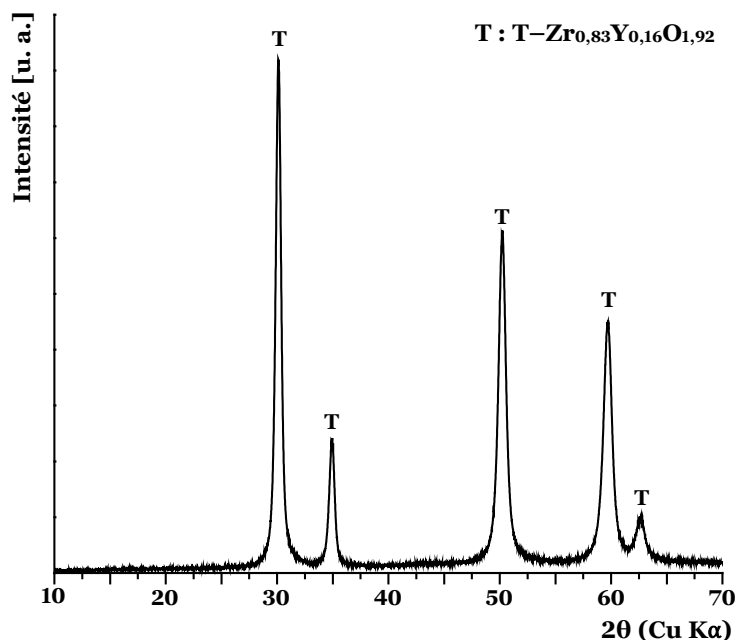
L'analyse granulométrique par diffraction laser de la poudre commerciale des nanoparticules de YSZ indique un  $d_{10} = 48$  nm, un  $d_{50} = 80$  nm et un  $d_{90} = 453$  nm en volume. La taille moyenne des particules est supérieure à celle indiquée par le fournisseur (40 nm, cf. **Tableau III-3**), qui peut être expliquée par la mesure d'agglomérats de particules. De même, la taille des nanoparticules individuelles mesurée à partir des images MEB (62 nm) est supérieure.

La surface spécifique mesurée est de  $28,3 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  et la masse volumique de  $5,8 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$  ; caractéristiques semblables à celles fournies par US Res. Nanom. (cf. **Tableau III-3**).

**Tableau III-3.** Caractéristiques physiques de la poudre YSZ de US Research Nanomaterials

Valeurs	Taille moyenne des particules [nm]	Surface spécifique [ $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ]	Masse volumique [ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ]	Morphologie
Mesurées	$80 \pm 14$	$28,3 \pm 3,2$	$5,8 \pm 0,1$	Sphérique
Fournisseur	40	25	5,9	Sphérique

Le diffractogramme de la poudre YSZ ne révèle qu'une phase cristalline associée à la zircone yttrée tétragonale (T) nanocristalline (cf. **Figure III-7**). Cette phase est largement utilisée dans des procédés et applications à haute température [25, 26], y compris le procédé de projection thermique [27, 28], du fait de sa stabilité thermique conférée par la stabilisation de ses polycristaux avec des terres rares (dans ce cas l'yttria,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ) préservant ses bonnes propriétés mécaniques, notamment la ténacité à la fracture.



**Figure III-7.** Diffractogramme DRX de la poudre de zircone yttrée de US Res. Nanom.



### 3.3 Simulation du traitement thermocinétique d'une particule de bioverre en vol dans un jet de plasma

Le traitement thermocinétique d'une particule de la poudre de verre bioactif 45S5 Bioglass® dans des jets de plasma à pression atmosphérique a été simulé à l'aide du logiciel Jets&Poudres, développé au laboratoire IRCER.

Les jets de plasma ont été modélisés par des mélanges de gaz plasmagènes d'argon et de dihydrogène (Ar/H<sub>2</sub>) de 95/5, 90/10 et 85/15% vol. pour un débit total de 60 L·min<sup>-1</sup> et une puissance électrique comprise entre 30 et 33 kW (cf. Tableau III-4). Le diamètre interne de la tuyère-anode et le rendement thermique de la torche à plasma ont été fixés respectivement à 6 mm et 57% pour toutes les conditions de simulation.

**Tableau III-4.** Conditions des jets de plasma simulés par Jets&Poudres

Condition simulée	Ar [% vol.]	H <sub>2</sub> [% vol.]	Débit de gaz plasmagène Ar/H <sub>2</sub> [L·min <sup>-1</sup> ]	Intensité de courant [A]	Puissance électrique [kW]	Enthalpie du jet de plasma [MJ·kg <sup>-1</sup> ]
SBG 1-2	95	5	60	500	30	10,0
SBG 3-6	90	10	60	500	33	11,5
SBG 7	85	15	60	450	30	10,9
SBG 8-11	85	15	60	500	32	11,8

La simulation a été effectuée sur une particule de bioverre 45S5 d'une taille de 15,4 µm (correspondant au d<sub>50</sub> de la poudre commerciale), une masse volumique de 2,7 g·cm<sup>-3</sup>, une température de fusion (T<sub>f</sub>) de 1 373 K (température minimale choisie parmi celles citées par d'autres auteurs : 1 373–1 573 K [29–32]), une conductivité thermique de 1,1 W·m<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup> [33], une chaleur massique de 539 J·kg<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup> [30, 34] et une émissivité (ε) de 0,9 [30, 34], (cf. Tableau III-5). Ces propriétés physico-chimiques ont été choisies à partir des propriétés des verres, trouvés dans la littérature, de composition chimique la plus proche possible de celle du 45S5 Bioglass®.

**Tableau III-5.** Caractéristiques de la particule de bioverre simulée par le logiciel Jets&Poudres

Taille de particule [µm]	Masse volumique [g·cm <sup>-3</sup> ]	Température de fusion [29–32] [K]	Conductivité thermique [33] [W·m <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> ]	Chaleur massique [30, 34] [J·kg <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> ]	Émissivité [30, 34] [ε]
15,4	2,7	1 373	1,1	539	0,9

Le modèle a pris en compte une injection radiale (90° par rapport à l'axe du jet de plasma) de la poudre de bioverre 45S5 avec un injecteur de 1,8 mm de diamètre interne, positionné à une distance axiale de 5 mm et une distance radiale de 7 mm de la sortie de la torche à plasma, et un gaz porteur d'argon de 5 L·min<sup>-1</sup> (correspondant à une vitesse de 32,75 m·s<sup>-1</sup> avec le diamètre de l'injecteur simulé).

Les résultats de la simulation de la particule de bioverre 45S5 dans les plasmas modélisés mettent en évidence deux types de comportements (cf. Tableau III-6).

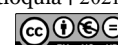
**Tableau III–6.** Traitement thermocinétique subi par une particule de bioverre 45S5 en vol dans des jets de plasma simulés par le logiciel Jets&Poudres, conditions du Tableau III–4

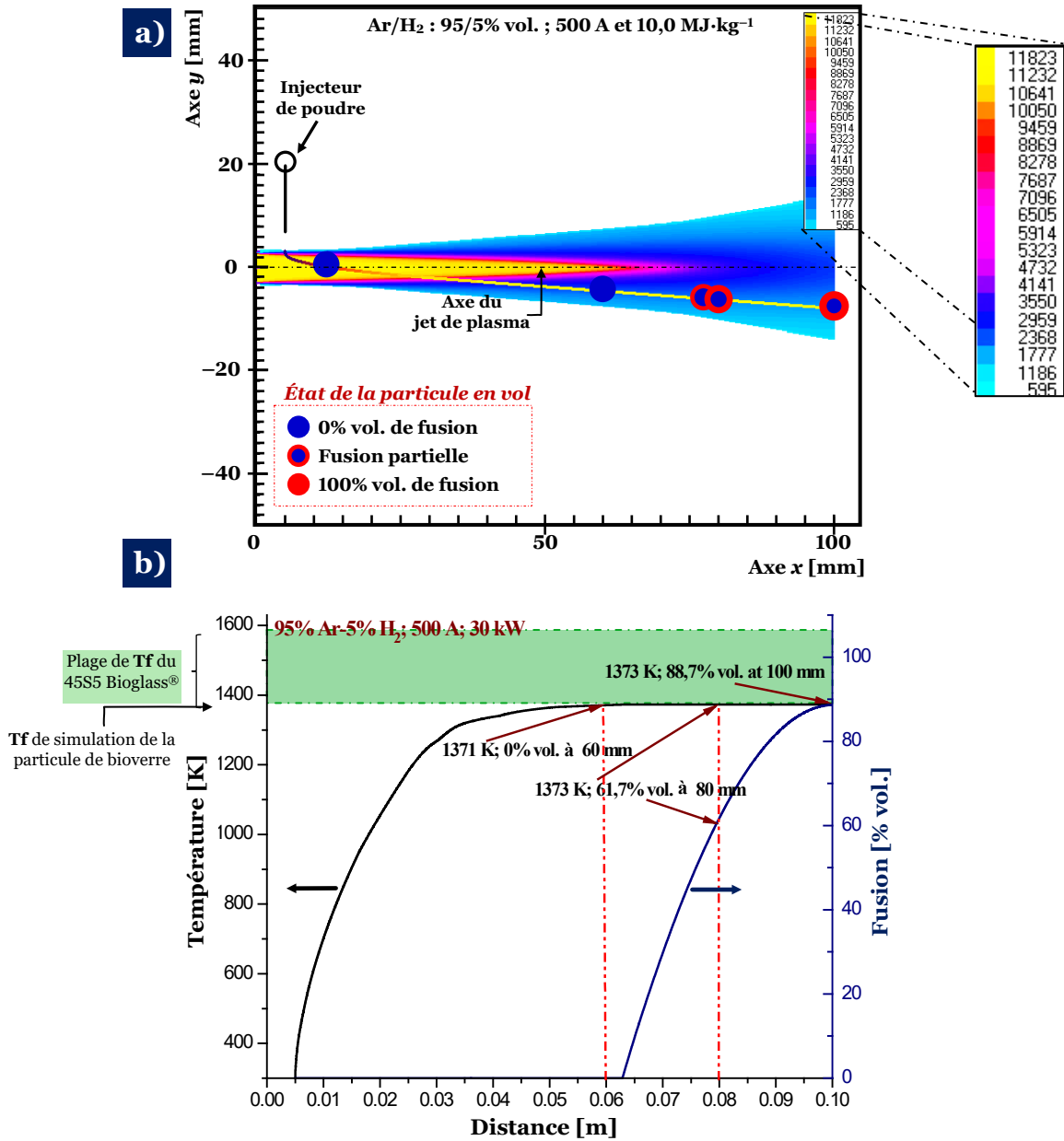
SBG 1–2. Ar/H <sub>2</sub> : 95/5% vol. ; 500 A et 10,0 MJ·kg <sup>-1</sup>						
Coordonnées (x ; y) [mm]	<b>60</b> ; -4,5	62,9 ; -4,8	<b>65</b> ; -4,9	77,2 ; -6,0	<b>80</b> ; -6,2	<b>100</b> ; -7,9
Vitesse axiale [m·s <sup>-1</sup> ]	302	301	301	299	298	295
Température [K]	1 371	<b>1 373</b>	1 373	1 373	1 373	1 373
Fusion [% vol.]	0	0	9,4	<b>54</b>	62	89
SBG 3–6. Ar/H <sub>2</sub> : 90/10% vol. ; 500 A et 11,5 MJ·kg <sup>-1</sup>						
Coordonnées (x ; y) [mm]	24,7 ; -1,3	24,8 ; -1,3	<b>60</b> ; -4,2	<b>65</b> ; -4,6	<b>80</b> ; -5,8	<b>100</b> ; -7,4
Vitesse axiale [m·s <sup>-1</sup> ]	273	274	322	321	319	316
Température [K]	<b>1 373</b>	1 374	1 656	1 658	1 662	1 661
Fusion [% vol.]	<b>54</b>	<b>100</b>	100	100	100	100
SBG 7. Ar/H <sub>2</sub> : 85/15% vol. ; 450 A et 10,9 MJ·kg <sup>-1</sup>						
Coordonnées (x ; y) [mm]	23,8 ; -1,3	24,0 ; -1,3	<b>60</b> ; -4,3	<b>65</b> ; -4,7	<b>80</b> ; -5,9	<b>100</b> ; -7,5
Vitesse axiale [m·s <sup>-1</sup> ]	271	273	321	321	318	315
Température [K]	<b>1 373</b>	1 374	1 688	1 690	1 693	1 689
Fusion [% vol.]	<b>54</b>	<b>100</b>	100	100	100	100
SBG 8–11. Ar/H <sub>2</sub> : 85/15% vol. ; 500 A et 11,8 MJ·kg <sup>-1</sup>						
Coordonnées (x ; y) [mm]	25,3 ; -1,1	25,5 ; -1,1	<b>60</b> ; -3,7	<b>65</b> ; -4,1	<b>80</b> ; -5,2	<b>100</b> ; -6,6
Vitesse axiale [m·s <sup>-1</sup> ]	296	297	362	362	361	358
Température [K]	<b>1 373</b>	1 374	1 742	1 747	1 752	1 752
Fusion [% vol.]	<b>54</b>	<b>100</b>	100	100	100	100

La particule simulée avec la condition SBG 1–2, contenant peu d'hydrogène dans le plasma (5% vol.), subit une fusion progressive sans atteindre sa fusion complète (cf. Figure III–8a). La particule parvient à 62% et 89% vol. de sa fusion à respectivement 80 et 100 mm (cf. Figure III–8b) pour des distances de la particule en vol hors du jet de plasma ( $\geq$  **65 mm** de longueur de la sortie de la torche à plasma).

Cette fusion superficielle subie par la particule de verre 45S5 simulée dans un jet de plasma possédant une enthalpie de 10,0 MJ·kg<sup>-1</sup>, qui lui fournit une température de 1 373 K à 62,9 mm (cf. Figure III–8b, température plus basse des températures de fusion citées par des auteurs pour le 45S5 Bioglass® : rectangle vert en pointillés) est associée à une accumulation d'énergie thermique à sa surface due à la faible conductivité thermique des verres ( $\lambda = \sim 1,10 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ , pour la particule simulée) [35].

En revanche, la particule simulée avec les conditions de plasma SBG 3–6 (cf. Figure III–9), SBG 7 et SBG 8–11 subit une fusion brutale et totale, avant 26 mm par rapport à la sortie de la torche à plasma, similaire pour toutes ces conditions de projection. Le volume de fusion de la particule de bioverre 45S5 passe de 0 à 100% entre 24,3 et 24,8 mm de la position axiale de la particule dans le jet de plasma pour la condition SBG 3–6, entre 23,5 et 24,0 mm pour la condition SBG 7 et, entre 25,0 et 25,5 mm pour la condition SBG 8–11 (cf. Tableau III–6).

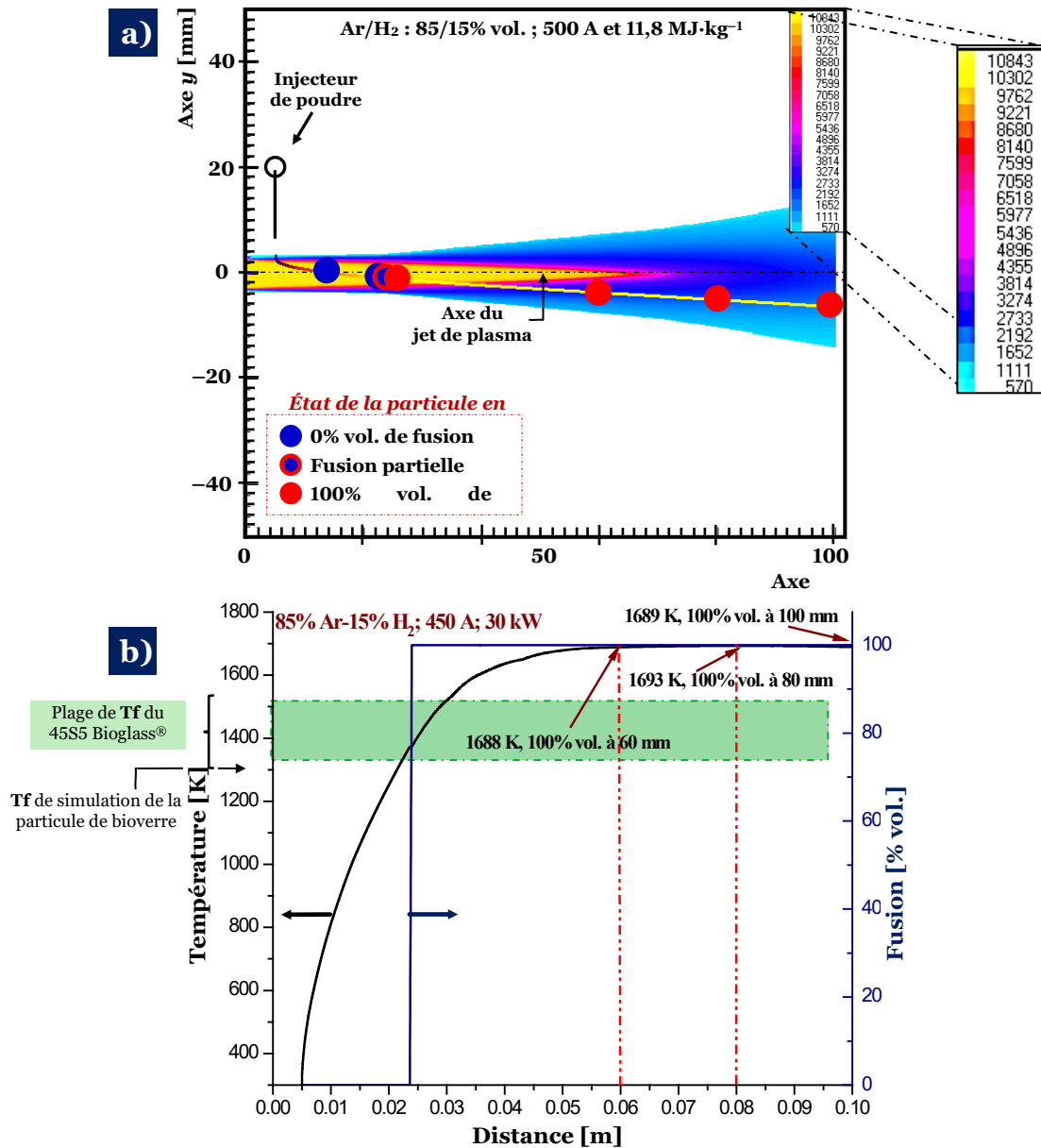




**Figure III-8.** Simulation d'une particule de bioverre dans la condition plasma **SBG 1-2**. **a)** Évolution de son état de fusion et de sa trajectoire ; **b)** Température et pourcentage volumique de fusion

La fusion totale de la particule à une distance très courte (< à 26 mm) est due à l'augmentation de l'enthalpie du jet de plasma, supérieure à 10 MJ·kg<sup>-1</sup> par rapport à la condition SBG 1-2 (cf. Tableau III-6). Celle-ci entraîne une augmentation rapide de la température moyenne de la particule qui atteint T<sub>f</sub> de simulation (1 373 K) à une distance axiale, par exemple, de 25,3 mm dans le cas de SBG 8-11 (cf. Figure III-9b).

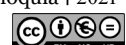
Les particules de bioverre simulées avec les conditions plasma SBG 3-6, SBG 7 et SBG 8-11 atteignent une température respectivement de 1 656, 1 688 et 1 742 K à une distance de 60 mm de la sortie de la torche (cf. Tableau III-6). Lorsque la distance de vol hors du jet de plasma augmente (≥ 65 mm), la particule conserve cette température légèrement supérieure, ce qui s'explique par l'accumulation de chaleur à sa surface.



**Figure III-9.** Simulation d'une particule de bioverre dans la condition plasma **SBG 8-11.** **a)** Évolution de son état de fusion et de sa trajectoire ; **b)** Température et pourcentage volumique de fusion

Lorsqu'augmente l'enthalpie du jet de plasma, les résultats de la simulation (cf. Tableau III-6) indiquent qu'une particule de bioverre 45S5 de 15,4  $\mu\text{m}$ , injectée radialement à une vitesse de 32,75  $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ , a une trajectoire semblable pour toutes les conditions APS. Elle a tendance à suivre l'axe du jet de plasma avec une déviation selon l'axe des  $y$  qui varie de 4,3° à 3,5°, de 4,4° à 3,7° et de 4,5° à 3,8° respectivement pour une distance de 60, 80 et 100 mm par rapport à la sortie de la torche à plasma.

La vitesse axiale (coordonnée  $x$ ) de la particule, atteignant une distance de vol de 60 mm dans un jet de plasma simulé avec un courant de 500 A, augmente de  $\sim 0$  à 302, 322 et 362  $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$  dans le jet contenant respectivement 5, 10 et 15% vol. d' $\text{H}_2$ . Puis, à partir de cette distance axiale et jusqu'à 100 mm, la particule subit une légère diminution de la vitesse axiale de 7, 6 et 4  $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$  respectivement pour une teneur de 5%, 10% et 15% vol. d' $\text{H}_2$  dans les gaz plasmagènes. Par ailleurs, le jet de plasma simulé avec



un courant de 450 A et une teneur de 15% vol. d'H<sub>2</sub> fournit à la particule une vitesse axiale de 321 m·s<sup>-1</sup> à 60 mm, qui décroît de 6 m·s<sup>-1</sup> en atteignant une position axiale de 100 mm (cf. Tableau III-6) du fait de la diminution de la puissance électrique du plasma. Les changements des coordonnées de la particule selon l'axe *y* sont associés à sa vitesse axiale atteinte dans le jet de plasma, plus celle-ci est élevée et moins la particule en vol se déplace selon l'axe *y*.

D'autre part, à partir de la fusion et de la vitesse axiale de la particule en vol dans le jet de plasma, fondamentales dans l'élaboration de revêtements par projection thermique (cf. § 1.3.3.2), le nombre de Sommerfeld ( $\kappa$ ), de la particule de bioverre 45S5 simulée dans les différentes conditions du jet de plasma de cette étude, a été calculé et sa valeur est reportée dans le Tableau III-7. Exceptée pour la condition SBG 1-2,  $\kappa$  varie entre 6,8 et 9,1 pour les distances axiales comprises entre 60 et 100 mm.

**Tableau III-7.** Nombre de Sommerfeld d'une particule de bioverre 45S5 simulée dans des jets de plasma, à partir des conditions du Tableau III-4

Condition simulée	Ar/H <sub>2</sub> [% vol.]	Intensité de courant [A]	Enthalpie du jet de plasma [MJ·kg <sup>-1</sup> ]	Nombre de Sommerfeld ( $\kappa$ ) à		
				60 mm	80 mm	100 mm
SBG 1-2	95/5	500	10,0	0,0	7,7	7,8
SBG 3-6	90/10	500	11,5	7,9	8,6	8,8
SBG 7	85/15	450	10,9	6,8	8,6	9,1
SBG 8-11	85/15	500	11,8	8,0	8,7	9,1

Dans la condition SBG 1-2, le nombre de Sommerfeld est nul pour une distance axiale inférieure à 63 mm, du fait que la fusion de la particule de bioverre en vol est 0% vol. Le nombre de Sommerfeld ( $3 < \kappa < 57,7$ ), prédit à des distances de projection  $\geq 60$  mm (sauf pour la condition plasma SBG 1-2), suggère que les particules projetées formeront des lamelles bien étalées après leur impact sur le substrat, ce qui favorise la formation de revêtements homogènes avec des lamelles bien empilées.

### 3.4 Revêtements élaborés par projection plasma à partir de la poudre 45S5 Bioglass®

Les résultats de la simulation du comportement d'une particule de bioverre 45S5 dans différents jets de plasma, réalisée à l'aide du logiciel Jets&Poudres (cf. § 3.3), ont été corrélés aux paramètres de projection plasma utilisés pour l'élaboration des revêtements à partir de la poudre commerciale de verre 45S5 Bioglass® (revêtements 45B<sub>C</sub>). Les conditions de projection expérimentales, reportées dans le Tableau III-8, reprennent une notation similaire à celle de la simulation ; par exemple, les conditions BG 1 et BG 2 sont liées à la condition de simulation SBG1-2.

Les jets de plasma ont été formés avec un débit total de gaz plasmagène d'Ar/H<sub>2</sub> de 60 L·min<sup>-1</sup>, lorsque 5 et 12% vol. d'H<sub>2</sub> étaient utilisés, et de 51 L·min<sup>-1</sup> pour un volume de 16% d'H<sub>2</sub>. La puissance électrique du jet de plasma variait entre 30 à 42 kW pour un rendement thermique de 58-59% du procédé de projection plasma APS.

**Tableau III–8.** Conditions expérimentales de projection plasma pour l'élaboration de revêtements à partir de la poudre 45S5 Bioglass®

Condition	Ar [% vol.]	H <sub>2</sub> [% vol.]	Débit de gaz plasmagène Ar/H <sub>2</sub> [L·min <sup>-1</sup> ]	Intensité de courant [A]	Puissance électrique [kW]	Rendement thermique [%]	Enthalpie du jet de plasma [MJ·kg <sup>-1</sup> ]	Distance de projection [mm]	Pression des jets d'air de refroidissement [MPa]
<b>BG 1</b>	95	5	60	500	30	58	10,1	60	0,4 ar
<b>BG 2</b>								100	0,1 av
<b>BG 3</b>								60	0,4 ar
<b>BG 4</b>	88	12	60	500	33	59	12,2	80	0,0
<b>BG 5</b>								100	0,0
<b>BG 6</b>								100	0,2 av
<b>BG 7</b>	84	16	51	450	30	58	13,3	100	0,2 av
<b>BG 8</b>				60	0,4 ar				
<b>BG 9</b>				80	0,0				
<b>BG 10</b>	84	16	51	500	32	58	14,3	100	0,0
<b>BG 11</b>								100	0,4 av
<b>BG 12</b>								60	0,6 ar

La température des substrats et des revêtements en construction a été contrôlée entre 300 et 350°C à l'aide de systèmes de refroidissement



La distance de projection était de 60, 80 et 100 mm. Au cours de la projection, les échantillons étaient soit refroidis avec deux jets d'air gainant le jet de plasma (noté refroidissement **avant** : **av**) ou avec un jet d'air opposé à la torche à plasma par rapport aux échantillons (noté refroidissement **arrière** : **ar**), soit aucun refroidissement n'était utilisé selon les paramètres du plasma. Compte tenu de la configuration du dispositif expérimental utilisé, les jets d'air de refroidissement étaient positionnés à l'**arrière** (**ar**) pour la distance de projection de 60 mm et à l'**avant** (**av**) pour celles de 80 et 100 mm.

La poudre 45S5 Bioglass® a été injectée avec un débit massique de 12 g·min<sup>-1</sup> à l'aide d'argon comme gaz porteur avec un débit volumique de 5 L·min<sup>-1</sup> et à une pression de 0,4 MPa et 0,6 MPa pour les jets de plasma formés respectivement avec 51 et 60 L·min<sup>-1</sup> de gaz plasmagène, de façon à avoir une déviation des particules de 3 à 4° par rapport à l'axe du jet de plasma au moment de leur étalement sur les substrats 304L.

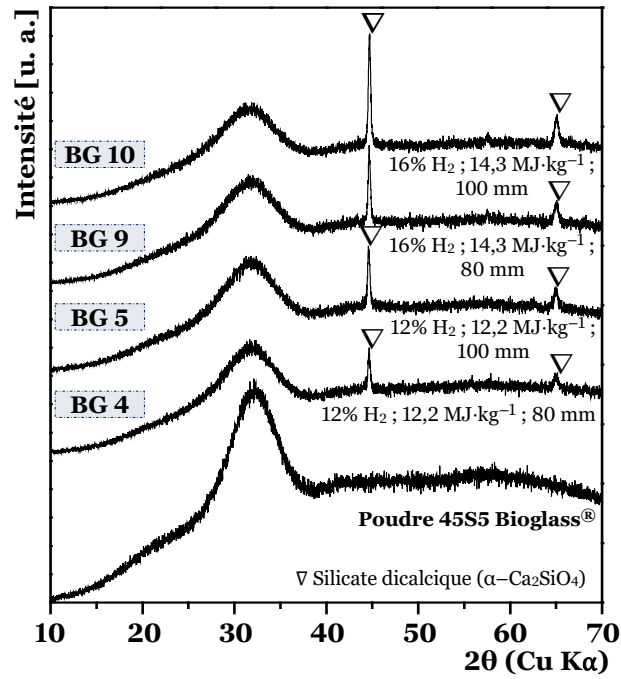
Pour toutes les conditions d'élaboration de revêtements, la torche à plasma était fixe tandis que le porte-échantillon était en rotation à 174 tr·min<sup>-1</sup> (correspondant à une vitesse linéaire de 1 m·s<sup>-1</sup>) et en translation oscillatoire à 24 mm·s<sup>-1</sup> avec une amplitude de 60 mm devant le jet de plasma. Ces conditions résultent d'essais préliminaires visant à déposer des couches superposées d'un demi-cordon pour obtenir des épaisseurs homogènes, augmenter la cohésion des couches et réduire les contraintes résiduelles. Les revêtements réalisés avec la poudre 45S5 Bioglass® sont nommés **45B<sub>G</sub>**.

### 3.4.1 Arrangement atomique et liaisons chimiques des revêtements 45B<sub>G</sub>

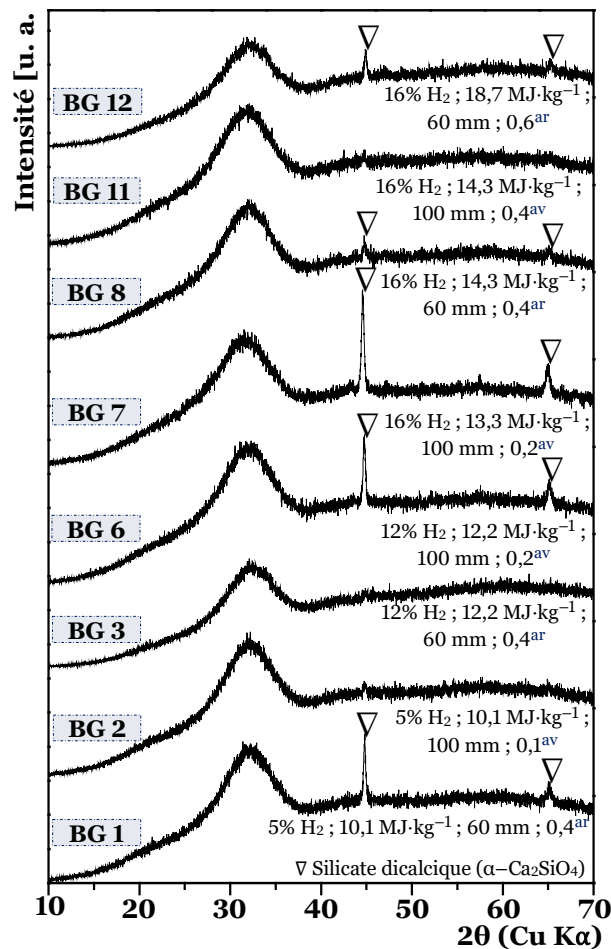
Les Figures III–10 et III–11 montrent les diagrammes de diffraction de la surface des revêtements élaborés à partir de la poudre 45S5 Bioglass® par projection plasma APS, selon les conditions rassemblées dans le Tableau III–8, respectivement, sans et avec refroidissement des échantillons en cours de projection.

Si les diffractogrammes DRX présentent principalement une phase vitreuse, les revêtements 45B<sub>G</sub> ont toutefois tendance à cristalliser dans certaines conditions de projection plasma. En effet, la phase cristalline du silicate dicalcique alpha ( $\alpha$ -Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>) apparaît dans presque tous les revêtements, sauf dans ceux obtenus avec les conditions de projection plasma BG 2, BG 3 et BG 11, qui ont gardé l'arrangement atomique vitreux de la poudre commerciale 45S5 Bioglass® (cf. Figure III–11)

Dans les revêtements 45B<sub>G</sub> élaborés sans refroidissement (cas de BG4, BG5, BG 9 et BG 10), à une distance de projection de 80 ou 100 mm, la cristallisation de la phase  $\alpha$ -Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> augmente lorsque l'enthalpie du jet de plasma et la distance de projection augmentent (cf. Figure III–10). Par exemple, pour une distance de projection de 100 mm, la cristallisation des revêtements 45B<sub>G</sub> élaborés avec la condition BG 10 (14,3 MJ·kg<sup>-1</sup>) est qualitativement plus importante que celle des revêtements réalisés avec la condition BG 5 (12,2 MJ·kg<sup>-1</sup>). De même, la cristallisation de  $\alpha$ -Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> augmente lorsque la distance de projection passe de 80 à 100 mm, en comparant les diffractogrammes DRX des revêtements 45B<sub>G</sub> obtenus avec les conditions de projection plasma BG 4 et BG 5 (12,2 MJ·kg<sup>-1</sup>) et, BG 9 et BG 10 (14,3 MJ·kg<sup>-1</sup>).



**Figure III–10.** Diffractogrammes de la poudre 45S5 Bioglass® et des revêtements 45B<sub>G</sub> élaborés selon les conditions de projection plasma BG 4, BG 5, BG 9 et BG 10, sans refroidissement des échantillons en cours de projection



**Figure III–11.** Diffractogrammes des revêtements 45B<sub>G</sub> élaborés selon les conditions de projection plasma BG 1, BG 2, BG 3, BG 6, BG 7, BG 8, BG 11 et BG 12, avec un refroidissement des échantillons en cours de projection





L'augmentation de la cristallisation des revêtements lorsque l'enthalpie augmente reste vraie pour des conditions d'élaboration avec un refroidissement modéré, comparaison des revêtements 45B<sub>G</sub> réalisés à une distance de projection plasma de 100 mm avec un refroidissement **avant** en utilisant une pression de 0,2 MPa, conditions plasma BG 6 (12,2 MJ·kg<sup>-1</sup>) et BG 7 (13,3 MJ·kg<sup>-1</sup>), (cf. Figure III-11).

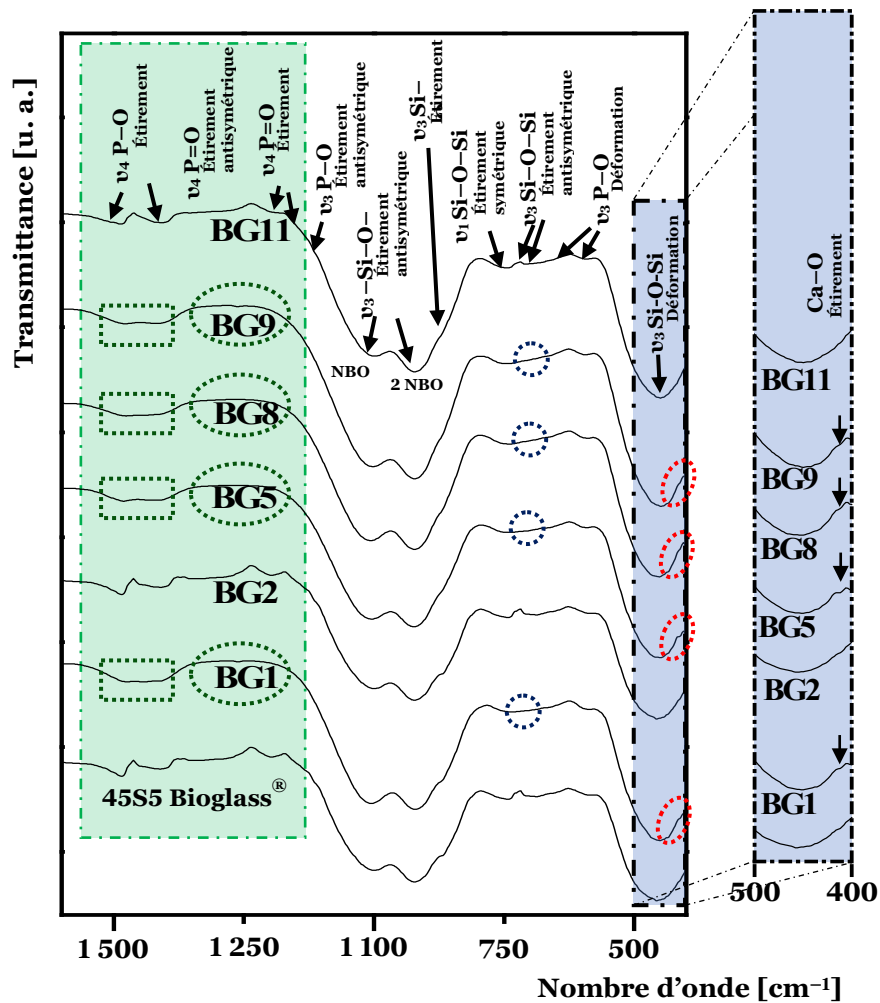
Cependant, la tendance des revêtements à cristalliser est ralentie lorsque la structure lamellaire en cours de formation subit un refroidissement rapide de sa surface. En effet, les revêtements 45B<sub>G</sub> élaborés à une distance de projection plasma de 60 mm, avec une enthalpie croissante de 12,2 MJ·kg<sup>-1</sup> (BG 3), 14,3 MJ·kg<sup>-1</sup> (BG 8) et 18,7 MJ·kg<sup>-1</sup> (BG 12) présentent une faible cristallisation (voire aucune pour le revêtement élaboré avec la condition plasma BG3, à plus faible enthalpie) due au refroidissement effectué du côté opposé au jet de plasma (refroidissement arrière) en utilisant respectivement les pressions d'air de 0,4, 0,4 et 0,6 MPa (cf. Figure III-11).

Lorsque le refroidissement devient plus efficace avec les deux jets d'air positionnés du même côté que le jet de plasma (refroidissement avant) et une pression élevée, la cristallisation de la phase  $\alpha$ -Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> disparaît, même pour des valeurs d'enthalpie élevées du jet de plasma. Par exemple, en utilisant un refroidissement avant avec une pression d'air de 0,4 MPa (condition BG 11), le revêtement est principalement amorphe comparé à celui de la condition BG 10, obtenu avec les mêmes conditions de projection plasma mais sans refroidissement, dans lequel le  $\alpha$ -Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> cristallise. En revanche, si la pression des jets d'air de refroidissement est faible (0,2 MPa), la cristallisation de cette phase est toujours présente, mais réduite (cf. condition BG 6, Figure III-11).

Contrairement à la tendance décrite précédemment, les revêtements élaborés avec la condition plasma BG 1 (à une distance de projection de 60 mm et un refroidissement arrière de 0,4 MPa) avec la plus faible enthalpie (10,1 MJ·kg<sup>-1</sup>) de cette étude montrent la phase cristallisée  $\alpha$ -Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>, en quantité plus importante comparée à celles des revêtements 45B<sub>G</sub> élaborés avec les conditions BG 3, BG 8 et BG 12. Ce fait peut s'expliquer par la non-fusion des particules à 60 mm, selon les résultats de la condition de simulation SBG1-2 faite par le logiciel Jets&Poudres (cf. Figure III-8b et Tableau III-6). L'énergie thermique échangée par les particules en vol est utilisée pour la cristallisation de  $\alpha$ -Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>. Cette nouvelle phase formée ne parvient pas à perdre sa structure cristalline à cause de la non-fusion des particules en vol et, par conséquent, le refroidissement de la structure lamellaire en cours de formation n'a pas le même effet que celui observé dans les autres conditions de projection.

En conclusion, lorsque les particules de la poudre commerciale 45S5 Bioglass® injectées dans le jet de plasma sont fondues, il est possible de conserver l'arrangement atomique vitreux de la poudre de départ, dans les revêtements 45B<sub>G</sub> en contrôlant le refroidissement des échantillons au cours de leur construction.

La Figure III-12 montre des exemples de spectres IRTF collectés dans le mode de transmission sur les poudres obtenues par détachement et broyage de revêtements 45B<sub>G</sub> élaborés par projection plasma avec les conditions plasma BG 1, BG 5, BG 8 et BG 9, pour lesquels un début de cristallisation apparaît, et avec BG 2 et BG 11 pour lesquelles les revêtements ont conservé la phase vitreuse de la poudre de départ.



**Figure III–12.** Spectres IRTF de la poudre 45S5 Bioglass® et des poudres obtenues à partir des revêtements 45B<sub>G</sub> élaborés selon les conditions plasma BG 1, BG 2, BG 5, BG 8, BG 9 et BG 11

En général, les poudres des revêtements 45B<sub>G</sub> présentent des réponses aux infrarouges (IR) semblables à celles de la poudre 45S5 Bioglass® (cf. Figure III–5 et Tableau III–2). Cependant, les revêtements élaborés avec les conditions BG 1 et BG 8 (refroidissement arrière) et ceux élaborés avec les conditions BG 5 et BG 9 (sans refroidissement) ont montré des changements dans les liaisons des oxygènes non-pontants (NBO : ...) du groupe PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> (cf. Figure III–12 ; région ombrée en vert). Les réponses IR concernant les modes de vibration ν<sub>4</sub> P=O, associés à l'étirement du cation P<sup>5+</sup> substituant le cation Si<sup>4+</sup> dans le réseau du silicate (1 135–1 231 cm<sup>-1</sup>) et l'étirement asymétrique de leur oxygène non-pontant (1 242–1 375 cm<sup>-1</sup>), ont disparu avec ces conditions de projection (cf. cercles en pointillés verts sur la Figure III–12). Tandis que les bandes liées aux vibrations d'étirement P–NBO (ou P–O...Na, Ca, Mg) entre 1 384–1 464 cm<sup>-1</sup> et 1 468–1 518 cm<sup>-1</sup> ont été unifiées dans une bande entre 1 384–1 518 cm<sup>-1</sup> (cf. rectangles en pointillés verts de la Figure III–12). D'autre part, les réponses IR dues aux vibrations antisymétriques d'étirement triplement dégénéré des tétraèdres de silicate (671–715 cm<sup>-1</sup>) et des silicates cristallins (719–728 cm<sup>-1</sup>) ont été modifiées (cf. cercles en pointillé bleu de la Figure III–12).

Ces changements dans la réponse IR des revêtements 45B<sub>G</sub> élaborés avec certaines conditions de projection plasma sont dus à la rupture de certaines liaisons Na...O,



Ca···O, P–O et Si–O, dont leur énergie de liaison sont respectivement de 84, 110–111, 376–443 et 445–460 kJ·mol<sup>-1</sup> [24, 36–38]. Ces ruptures de liaison peuvent déclencher la cristallisation de nouvelles phases [24, 36, 37] ou la volatilisation de certains éléments, ce qui entraîne des changements comme ceux indiqués auparavant dans les bandes entre 671–728, 1 135–1 375 et 1 384–1 518 cm<sup>-1</sup>. Ces résultats sont cohérents avec la cristallisation de la phase  $\alpha$ -Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> identifiée par DRX sur les revêtements élaborés avec les conditions BG 1, BG 5, BG 8 et BG 9 (cf. Figures III–10 et III–11).

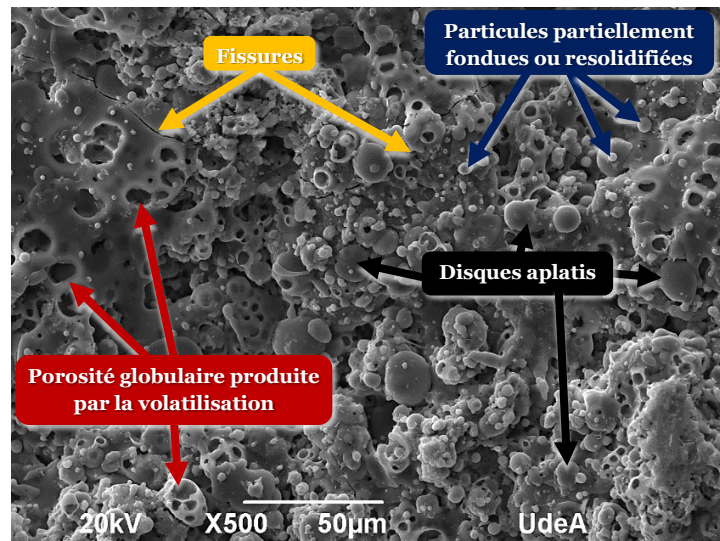
Cette phase de silicate dicalcique alpha a été corroborée par le changement de la réponse infrarouge comprise entre 405–423 cm<sup>-1</sup> (cf. grossissement en bleu de la Figure III–12), proche de celle du mode vibrationnel en déformation angulaire triplement dégénérée de la liaison Si–O–Si (400–558 cm<sup>-1</sup>). Cette bande IR est associée à la structure octaédrique [CaO<sub>6</sub>]<sup>-</sup> de  $\alpha$ -Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> entre 417–450 cm<sup>-1</sup> comme cela a été cité dans la littérature [24, 39, 40]. Généralement, les modes vibrationnels des liaisons Si–O···Ca de cette phase ont une réponse IR comprise entre 650–680 cm<sup>-1</sup> [24], 860–890 cm<sup>-1</sup> [39, 40] et 920–950 cm<sup>-1</sup> [41, 42]. Les modifications de la réponse IR entre 671–728 cm<sup>-1</sup> (cf. cercles en pointillé bleu de la Figure III–12) dans les revêtements élaborés avec les conditions BG 1, BG 5, BG 8 et BG 9 sont associées à celles des signaux infrarouges d'étirement symétrique et antisymétrique  $\nu_3$  Si–O–Si et à la liaison Si–O···Ca. Cependant, les modes vibrationnels d'étirement et d'étirement asymétrique Si–O–Si chevauchent les réponses IR de Si–O···Ca entre 860–950 cm<sup>-1</sup>.

Bien que la cristallisation de la phase  $\alpha$ -Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> n'ait pas été importante (analyse qualitative de la faible quantité de pics de cristallisation de la phase), elle peut être contrôlée avec les conditions de projection plasma APS pour éviter la dégradation hétérogène des phases en milieu physiologique, qui pourrait réduire la stabilité mécanique et biologique des revêtements 45B<sub>G</sub> ; dégradation hétérogène couramment présentée par certaines vitrocéramiques bioactives (cf. § 1.3.1).

### 3.4.2 Structure de la surface et de la section transversale des revêtements 45B<sub>G</sub>

Les revêtements 45B<sub>G</sub> élaborés avec les conditions plasma de la BG 1 à la BG 12 (cf. Tableau III–8) ont mis en évidence une structure de surface (cf. Figure III–13), similaire pour toutes les conditions de projection plasma. Elle est composée par l'empilement de disques aplatis, de particules partiellement fondues ou resolidifiées d'environ 5 à 10  $\mu$ m de diamètre, des fissures et d'un grand nombre de pores (porosité circulaire 2D correspondant à la porosité globulaire 3D). La structure des revêtements 45B<sub>G</sub> est typique de celles obtenues par projection plasma APS [1, 43].

La formation des revêtements 45B<sub>G</sub> est due au traitement thermocinétique adéquat de l'ensemble de la poudre commerciale 45S5 Bioglass® dans le jet de plasma. Cependant, la grande quantité de particules partiellement fondues ou resolidifiées correspondent aux particules les plus fines de la poudre de bioverre de départ (due à sa large distribution granulométrique) qui ne pénètrent pas dans la zone la plus chaude du jet de plasma et subissent un traitement thermocinétique insuffisant.

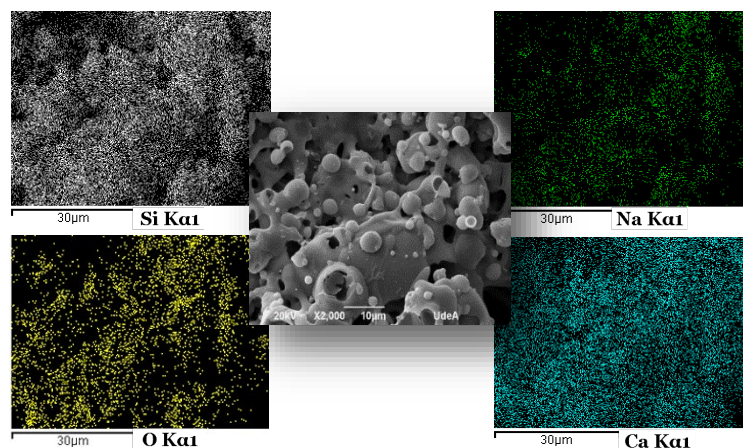


**Figure III–13.** Surface typique des revêtements élaborés par projection plasma à partir de la poudre commerciale 45S5 Bioglass®

Les fissures observées sur la surface de ces revêtements résultent des contraintes résiduelles générées par la différence entre le coefficient de dilatation de la poudre 45S5 Bioglass® ( $15,1 \times 10^{-6} \text{°C}^{-1}$ ) et celui du substrat en acier AISI 304L ( $19,8 \times 10^{-6} \text{°C}^{-1}$ ).

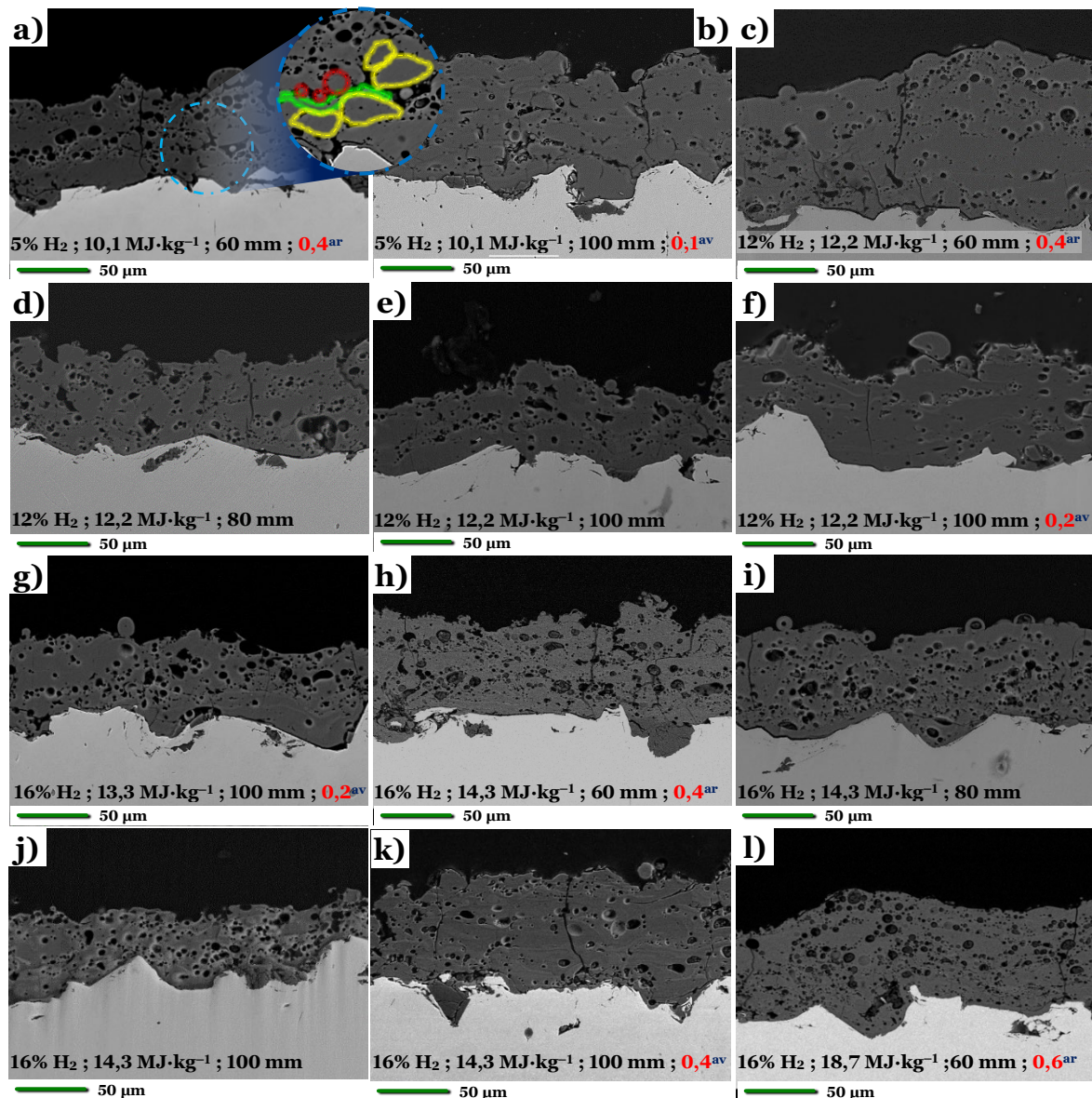
La porosité globulaire formée dans les revêtements 45B<sub>G</sub> est due à la volatilisation de certains composants [43] et à la fuite des gaz produits, qui s'ensuit, vers la surface des particules de bioverre dans le jet de plasma, tant que la viscosité est suffisamment faible pour permettre leur migration. Lors de l'impact de ces particules sur le substrat, les gaz produits peuvent être piégés à la périphérie comme au cœur de celles-ci et, en conséquence, se retrouvent dans le revêtement en formation (cf. Figure III–13).

Ces observations sur la formation de la porosité globulaire par la volatilisation de certains composants des particules en vol sont conformes à l'analyse chimique élémentaire réalisée par EDS sur la surface des revêtements 45B<sub>G</sub>. Les cartographies montrent une distribution homogène des éléments Si, Ca, Na et O (cf. Figure III–14 : condition BG 10) ; les surfaces des revêtements n'émettent pas ou peu de signaux EDS associés à l'élément P, ce qui suggère sa volatilisation pendant la projection plasma.



**Figure III–14.** Cartographie typique, réalisée par EDS, des éléments de la surface des revêtements 45B<sub>G</sub> élaborés par projection plasma (condition plasma BG 10)

La Figure III–15 montre la section transversale des revêtements 45B<sub>G</sub> réalisés avec les différentes conditions de projection plasma (cf. Tableau III–8). Contrairement aux revêtements métalliques et céramiques, il est difficile d’observer la structure lamellaire, typique des revêtements obtenus par APS, dans les revêtements 45B<sub>G</sub> dû au comportement viscoélastique du bioverre contenant 45% de SiO<sub>2</sub>. Particulièrement pour la condition de projection plasma BG 1, il est possible d’observer des particules partiellement fondues dans l’échantillon (cf. grossissement de la Figure III–15a).



**Figure III–15.** Sections transversales des revêtements 45B<sub>G</sub> réalisés par APS sur des substrats d’acier 304L selon différentes conditions de projection plasma. **a)** BG 1 ; **b)** BG 2 ; **c)** BG 3 ; **d)** BG 4 ; **e)** BG 5 ; **f)** BG 6 ; **g)** BG 7 ; **h)** BG 8 ; **i)** BG 9 ; **j)** BG 10 ; **k)** BG 11 ; **l)** BG 12

La formation du revêtement est due à la fois à la bonne fluidité de la poudre commerciale 45S5 Bioglass® (cf. § 3.2.1) et au traitement thermocinétique approprié subi par les particules dans le jet de plasma, ce qui est en accord avec la prédiction via

le nombre de Sommerfeld ( $\kappa$ ) calculé pour les simulations faites avec le logiciel Jets&Poudres (cf. § 3.3) pour les différentes conditions des jets de plasma.

Bien qu'en théorie, la particule de bioverre simulée avec la condition SBG1-2 ne subit pas un traitement thermique suffisant, conduisant à une fusion nulle pour une distance de projection égale à 60 mm (cf. Tableau III-6) et, en conséquence, à la non-formation d'un revêtement du fait de son  $\kappa$  nul (cf. Tableau III-7), les revêtements élaborés avec la condition BG 1 (cf. Figure III-15a) présentent une structure similaire à celles obtenues avec les autres conditions de projection plasma (cf. Figure III-15). L'étalement des particules projetées avec cette condition s'explique par la diminution progressive de la viscosité des particules en vol (non pris en compte par le logiciel Jets&Poudres) lorsque leur température dépasse la température de transition vitreuse (811–825 K [29, 44]). Le comportement de la viscosité (ou de l'état semi-plastique) est typiquement attribué à la phase vitreuse des solides amorphes et semi-cristallins (cf. § 1.2.1 et Figure I-6). Toutefois, les particules les plus grosses de la poudre 45S5 Bioglass® ( $d_{50} = 15,4 \mu\text{m}$ ) ne reçoivent pas suffisamment d'énergie thermocinétique et ne sont que partiellement étalées (cf. grandissement de la Figure III-15a, morphologies entourées en pointillés jaunes de taille moyenne de  $26,6 \pm 3,2 \mu\text{m}$ ). Due à la large granulométrie de la poudre, la trajectoire des particules et donc leur traitement thermique dans le jet de plasma sont différents [1, 45], ainsi, ces revêtements présentent également des particules non fondues ou resolidifiées (de taille entre 1 et  $9 \mu\text{m}$  : cf. Figure III-15a, cercles en pointillés rouges) et des particules bien étalées, formant des lamelles (cf. Figure III-15a, région en pointillés verts).

Toutes les sections transversales des revêtements 45B<sub>G</sub> (cf. Figure III-15) montrent une porosité globulaire plus ou moins importante, inter et intralamellaire, produite par la volatilisation de certains composés de la poudre 45S5 Bioglass®. La présence de fissures verticales a été mise en évidence dans certains revêtements. Si les fissures sont dues à la relaxation des contraintes thermiques après la projection plasma, la porosité globulaire est associée à la volatilisation à haute température pendant la projection plasma des composés ayant les ions Na<sup>+</sup> et P<sup>+</sup> contenus dans les particules de départ de 45S5 Bioglass®. Ce fait a été cité par Gabbi et al. [12] et L. Pawlowski [43] dans l'élaboration de revêtements par projection plasma respectivement à base de verre bioactif (volatilisation de Na<sub>2</sub>O) et d'hydroxyapatite (volatilisation de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>).

Pour tous les revêtements 45B<sub>G</sub> réalisés dans cette étude, la porosité globulaire a été mesurée dans toute l'épaisseur de leur section transversale, à l'aide du logiciel Image J (selon la méthode résumée dans la Figure II-6). Les valeurs obtenues sont compilées dans le Tableau III-9 et présentées sur la Figure III-16 ; excepté pour les revêtements obtenus avec la condition BG 1, pour lesquels l'étalement de certaines particules était partiel, dans ce cas on a reporté la porosité totale (c'est-à-dire la porosité globulaire, la porosité due au mauvais empilement des particules et les fissures).

Les valeurs de la porosité globulaire varient entre  $3,8 \pm 0,9$  et  $16,1 \pm 0,6\%$  surf. Quant à l'épaisseur des revêtements, elle varie entre  $41 \pm 9$  et  $99 \pm 13 \mu\text{m}$ , correspondant à un rendement micrométrique de dépôt (épaisseur sur le temps de projection utilisé par condition élaboration) entre  $0,68 \pm 0,15$  et  $1,65 \pm 0,22 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ .



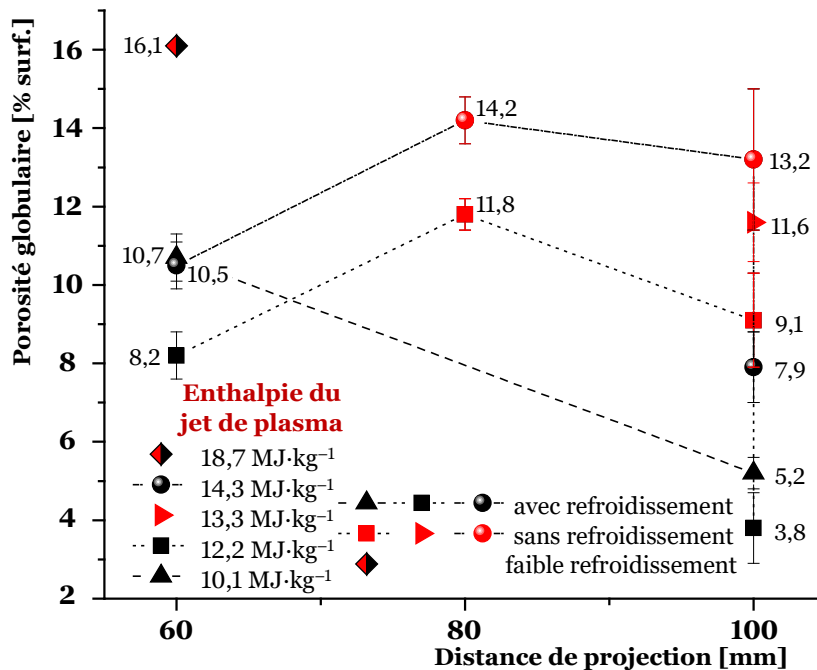
**Tableau III–9.** Épaisseur, rendement micrométrique et taux de porosité globulaire des revêtements 45B<sub>G</sub> mesurés par analyse d’image

Caractéristiques du dépôt	Conditions d’élaboration de revêtements par projection plasma					
	BG1	BG2	BG3	BG4	BG5	BG 6
Épaisseur [µm]	61 ± 7	75 ± 5	99 ± 13	65 ± 6	41 ± 9	69 ± 5
Rendement micrométrique [µm·s <sup>-1</sup> ]	1,02 ± 0,12	1,25 ± 0,08	1,65 ± 0,22	1,08 ± 0,10	0,68 ± 0,15	1,15 ± 0,08
Porosité globulaire [% surf.]	10,7 ± 0,6 <sup>1</sup>	<b>5,2 ± 0,4</b>	8,2 ± 0,6	11,8 ± 0,4	9,1 ± 1,2	<b>3,8 ± 0,9</b>

Caractéristiques du dépôt	BG7	BG8	BG9	BG10	BG11	BG12
Épaisseur [µm]	52 ± 4	79 ± 7	62 ± 8	53 ± 6	55 ± 3	67 ± 15
Rendement micrométrique [µm·s <sup>-1</sup> ]	0,87 ± 0,07	1,32 ± 0,12	1,03 ± 0,13	0,88 ± 0,10	0,92 ± 0,05	1,12 ± 0,25
Porosité globulaire [% surf.]	11,6 ± 1,0	10,5 ± 0,6	14,2 ± 0,6	13,2 ± 1,8	7,9 ± 0,9	16,1 ± 0,6

<sup>1</sup> Pourcentage de la porosité totale (porosité globulaire + mauvais empilement des particules + fissures)



**Figure III–16.** Porosité globulaire dans la section transversale des revêtements 45B<sub>G</sub> élaborés par projection plasma APS en fonction de la distance de projection, de l’enthalpie du jet de plasma et du refroidissement des échantillons

De façon générale, avec la même distance de projection et le même type de refroidissement, le taux de porosité globulaire dans la section transversale des revêtements 45B<sub>G</sub> augmente lorsque l’enthalpie du jet de plasma augmente (excepté pour la condition BG 1). Au contraire, le rendement micrométrique de dépôt semble diminuer avec l’enthalpie. Cependant, ce dernier résultat est à prendre avec précaution compte tenu de l’écart type important sur certaines mesures. Les revêtements élaborés avec la condition BG12, dont l’enthalpie du jet de plasma est la plus haute dans cette étude (18,7 MJ·kg<sup>-1</sup>), ont présenté la porosité la plus élevée (16,1 ± 0,6% surf.) mais aussi la plus grande irrégularité de son épaisseur (67 ± 15 µm).

En revanche, la porosité globulaire dans la section transversale des revêtements 45B<sub>G</sub> diminue lorsque la distance de projection augmente (comparaison de BG 4–BG 5 et de BG 9–BG 10) et/ou avec le refroidissement des revêtements en cours de construction (comparaison de BG 5–BG 6 et de BG 10–BG 11) (cf. Figure III–16).

Les taux de porosité globulaire les plus faibles,  $5,2 \pm 0,4$  et  $3,8 \pm 0,9\%$  surf., donc une volatilisation des constituants de la poudre réduite, sont obtenus pour les revêtements 45B<sub>G</sub> élaborés respectivement avec les conditions BG 2 et BG 6, correspondants à une distance de 100 mm, un faible refroidissement ( $0,1^{\text{av}}$  et  $0,2^{\text{av}}$  MPa), une enthalpie massique peu élevée ( $10,1$  et  $12,2 \text{ MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) et pour lesquels le rendement micrométrique de dépôt est satisfaisant ( $1,25 \pm 0,08$  et  $1,15 \pm 0,08 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ ).

Bien que la condition BG 1 n'ait pas l'énergie thermique suffisante pour fondre les particules (puis en théorie, non-volatilisation) de taille de  $15,4 \mu\text{m}$ , selon la prédiction de la simulation SBG1–2 réalisée par Jets&Poudres (cf. Figure III–8b et Tableau III–6), les revêtements élaborés avec cette condition présentent une porosité totale de  $10,7 \pm 0,6\%$  surf. (difficile à classer par Image J entre la porosité globulaire et celles d'un mauvais empilement et des fissures). Cette porosité totale est principalement liée à la porosité irrégulière interlamellaire et la porosité globulaire. La porosité irrégulière (non globulaire) est causée par un faible empilement des lamelles et des particules à l'état semi-plastique et non fondu (cf. grandissement de la Figure III–15a).

La morphologie irrégulière et la large distribution granulométrique de la poudre commerciale de verre bioactif (cf. Figures III–2 et III–3) utilisée pour élaborer les revêtements avec la condition BG 1 entraînent respectivement des flux de chaleur préférentiels et des traitements thermocinétiques non homogènes sur les particules injectées dans le jet de plasma. En conséquence, les particules ayant une taille de particule plus petite que celle simulée par le logiciel Jets&Poudres ( $15,4 \mu\text{m}$ ), dont leur température à 60 mm est de  $1371 \text{ K}$  ( $146 \text{ K}$  plus faible que  $T_f$  du 45S5 Bioglass®, cf. Figure III–8b), peuvent être fondues ou partiellement fondues. De sorte que, les espèces  $\text{P}^+$ , et peut-être  $\text{Na}^+$ , qui forment la porosité globulaire, pourraient être davantage volatilisées sous cette condition de projection plasma.

La différence du taux de porosité globulaire des revêtements élaborés avec les différentes distances de projection (conditions BG 4 et BG 5 ; BG 9 et BG 10) diminue lorsque l'enthalpie du jet de plasma est plus élevée (cf. Tableau III–9), en d'autres termes, l'influence de la distance de projection sur la porosité globulaire diminue.

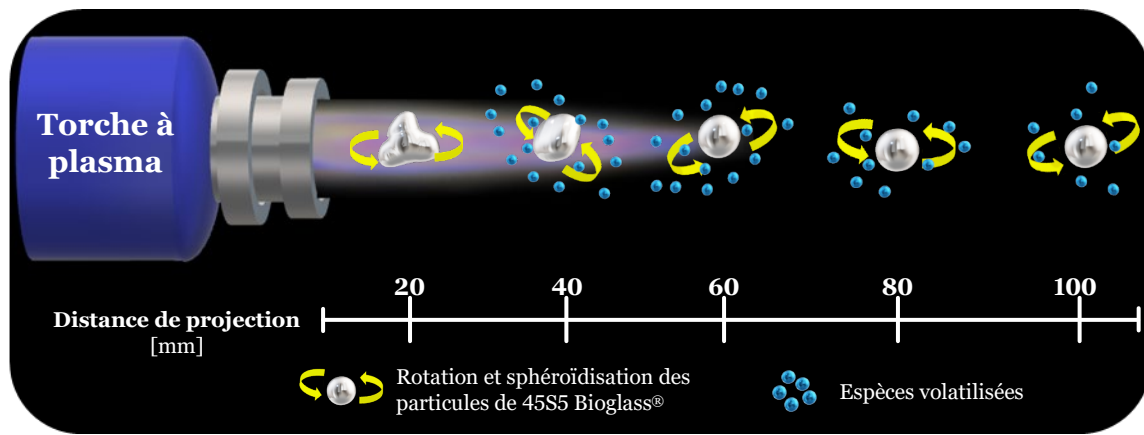
### 3.4.3 Effet du jet de plasma sur la structure et la chimie des revêtements 45B<sub>G</sub>

Les résultats présentés dans la précédente sous-section (cf. § 3.4.2) indiquent que la porosité des revêtements, principalement associée à la porosité globulaire causée par la volatilisation d'espèces (à base d'ions  $\text{P}^+$  et  $\text{Na}^+$ ) des particules de 45S5 Bioglass®, augmente lorsque l'enthalpie du jet de plasma devient plus élevée (cf. Figure III–15).





De ce fait, une plus grande énergie thermique disponible dans le jet de plasma est utilisée par les particules pour atteindre l'état semi-plastique suivi de la semi-fusion ou fusion complète, provoquant une diminution de la viscosité de la particule en vol (cf. Figure I–6). Une viscosité relativement faible permet la transformation des particules irrégulières en particules/gouttelettes sphériques (dont la surface a l'énergie la plus basse) à l'état semi-plastique/liquide par l'action des contraintes de cisaillement résultantes de l'écoulement du gaz plasmagène [1, 43]. L'énergie thermique échangée est également utilisée pour déclencher la rupture des liaisons chimiques les plus faibles de l'arrangement atomique des particules de 45S5 Bioglass® en vol entraînant la cristallisation des phases (cf. Figures III–10, III–11 et III–12). Si cette énergie est suffisante, l'évaporation des éléments ayant la plus grande tendance à se volatiliser se produit principalement lorsqu'ils atteignent l'état liquide (cf. Figure III–17).



**Figure III–17.** Évolution du taux de fuite des espèces volatilées dans les particules de 45S5 Bioglass® en vol dans le jet de plasma pendant l'élaboration du revêtement **sans** refroidissement

Le taux de fuite, le plus élevé, des espèces volatilées dans les particules de 45S5 Bioglass® dans le jet de plasma, est atteint à une distance de projection égale ou inférieure à 60 mm. À partir de cette distance, le taux de formation et de fuite des espèces volatilées baisse, dû à la diminution à la fois de la teneur en espèces volatilées et de l'énergie thermique des particules en vol qui sortent du jet de plasma entre 60 et 70 mm, selon la simulation par Jets&Poudres (cf. Figures III–8a et III–9a). De ce fait, leur température globale et leur vitesse axiale diminuent (cf. Tableau III–6). Ce comportement est compensé lorsque l'enthalpie du jet de plasma augmente, le taux de volatilisation dans les particules de bioverre et, en conséquence, le taux de porosité globulaire dans les revêtements 45B<sub>G</sub> augmentent (cf. Tableau III–9 et Figure III–15). Cet effet est dû au faible changement de la température de la particule en vol et surtout parce que sa vitesse dans le jet de plasma augmente (cf. Tableau III–6), diminuant les effets produits par l'augmentation de la distance de projection des particules.

La volatilisation des espèces est produite préférentiellement à la surface des particules de 45S5 Bioglass® en vol dans le jet de plasma du fait du transfert thermique avec le plasma plus important par rapport à leur cœur. Cependant, la haute énergie thermique apportée par le jet de plasma provoque très rapidement une homogénéisation de la température globale de la particule. De sorte que la volatilisation des espèces à base d'ions P<sup>+</sup> et Na<sup>+</sup> dans les particules, tout au long de leur vol dans le jet de plasma, se produit également dans leur cœur. Les gaz ainsi formés au cœur des

particules tendent, à s'échapper de celles-ci (cf. Figure III–18a). Ceci est possible grâce à la faible viscosité atteinte par les particules de verre à une température plus élevée de celle de la transition vitreuse ( $T_v = 538^\circ\text{C}$  dans le cas du verre 45S5 [29, 44, 46]), où elles atteignent un état semi-plastique, semi-fondu ou fondu [47].

Par la suite, lors de l'impact des particules sur le substrat (cf. Figure III–18b), les gaz entourant les particules en vol, ainsi que ceux en migration du cœur vers la périphérie de ces mêmes particules, peuvent se retrouver piégés dans le revêtement en cours de formation, notamment dans la section d'impact avec la cible. Les espèces volatilisées piégées, dans ou entre la particule étalée et le revêtement en cours de construction, migrent ensuite vers la surface de la couche formée pour s'échapper tant que la viscosité le permet (cf. Figure III–18c). Cependant, cette migration des bulles de gaz est limitée par leur solidification rapide (comprise entre  $0,8\text{--}10\ \mu\text{s}$  dans le procédé de projection plasma [1, 48]) et l'empilement successif des lamelles (temps entre deux impacts de particules au même endroit :  $10\text{--}100\ \mu\text{s}$ , [1, 45]). Après solidification de la couche formée par la particule étalée, une partie des gaz reste dans la structure sous forme de porosité globulaire, comme cela a été mis en évidence dans les revêtements 45B<sub>G</sub> élaborés avec les différentes conditions de projection plasma (cf. Figure III–15).

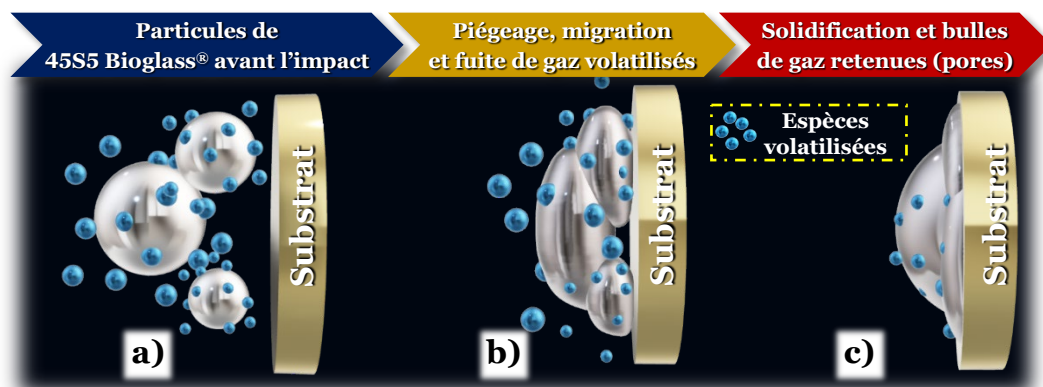


Figure III–18. Étapes de formation du revêtement. Particules de 45S5 Bioglass® : a) en vol ; b) lors de l'impact sur le substrat ; et c) après étalement sous forme de lamelles

Le système de refroidissement du procédé plasma, lorsqu'il est utilisé, en plus de contrôler la température de surface des substrats comme il est couramment utilisé dans les procédés de projection thermique [1, 43], a une influence sur la structure et l'arrangement atomique des revêtements 45B<sub>G</sub>.

L'énergie thermique échangée par les particules 45S5 Bioglass® en vol dans le jet de plasma permet de cristalliser la phase principalement vitreuse des particules puis d'atteindre leur fusion. L'utilisation d'un refroidissement des revêtements en cours de construction permet de garder l'arrangement atomique aléatoire de l'état liquide des particules fondues en vol par la solidification rapide des couches formées, évitant ainsi la formation de la phase cristallisée du silicate dicalcique (cf. Figures III–10 et III–11). Néanmoins, l'effet du refroidissement sur la formation de phases cristallines est nul pour les particules de 45S5 Bioglass® en vol qui n'atteignent pas une fusion totale ; les particules à l'impact conservent la phase cristallisée formée avec l'énergie thermique fournie par le jet de plasma (cf. Figure III–11 : condition de projection plasma BG 1).



Par ailleurs, la porosité globulaire diminue dans la section transversale des revêtements 45B<sub>G</sub> en utilisant un refroidissement **avant** par rapport à ceux réalisés **sans** refroidissement (cf. Figure III–15). Cet effet, schématisé sur la Figure III–19, est dû à la diminution des espèces volatilisées autour et à l'intérieur des particules de 45S5 Bioglass<sup>®</sup> résultant de leur refroidissement en vol. En conséquence, les couches composant les revêtements ont une porosité plus faible associée à la diminution de la production de ces gaz. À faible enthalpie du jet de plasma (10,1–12,2 MJ.kg<sup>-1</sup>), une faible pression (0,1–0,2 MPa) des jets d'air suffit pour réduire efficacement la porosité globulaire. Ainsi, à la même distance de projection, les revêtements 45B<sub>G</sub> élaborés avec la condition plasma BG 6 ont une porosité plus faible (3,8 ± 0,9% surf. ; pression des jets d'air : 0,2 MPa) que ceux obtenus avec la condition BG 2 (5,2 ± 0,4% surf.) à cause de la plus faible pression (0,1 MPa) du jet d'air de refroidissement, et ceci malgré une enthalpie du jet de plasma supérieure pour la condition de projection plasma BG 6.

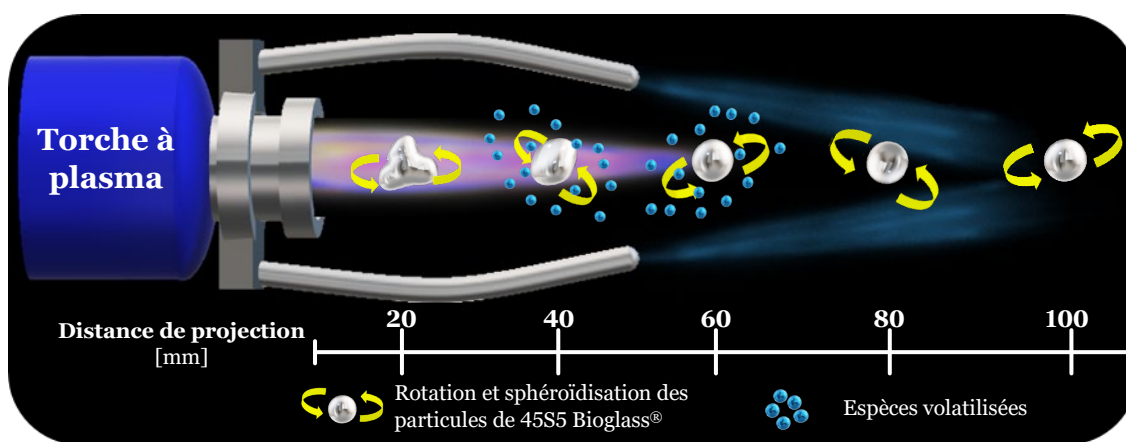


Figure III–19. Évolution du taux de fuite des espèces volatilisées des particules de 45S5 Bioglass<sup>®</sup> en vol pendant l'élaboration du revêtement **avec** un refroidissement gainant le jet de plasma

Pour corroborer ces mécanismes, les revêtements 45B<sub>G</sub> élaborés selon les conditions BG 2, BG 5, BG 6, BG 7, BG 10 et BG 11, tous réalisés à une distance de projection de 100 mm, ont été analysés sur leur section transversale par EDS couplé au MEB. Tous présentent des lamelles ou zones foncées (flèches rouges) et des lamelles ou zones claires (flèches jaunes) dues à une composition chimique différente (cf. Figure III–20). Il a été constaté que les zones claires augmentent en nombre avec l'augmentation de l'enthalpie du jet de plasma. Les changements dans la composition chimique résultent d'une plus forte volatilisation des espèces des particules en vol.

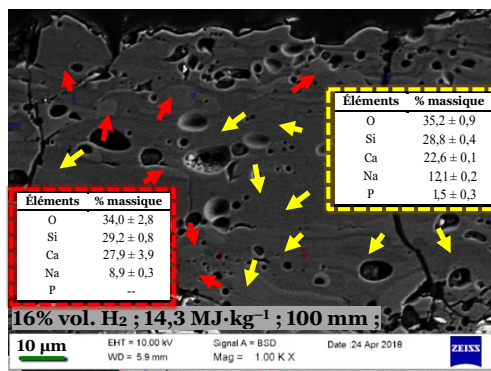


Figure III–20. Composition chimique élémentaire hétérogène des lamelles composant les revêtements 45B<sub>G</sub> élaborés avec la condition de projection plasma BG 11

Bien que le taux de fuite maximal des espèces volatilisées des particules de 45S5 Bioglass® en vol soit atteint à une distance d'élaboration des revêtements 45B<sub>G</sub> égale ou inférieure à 60 mm de la sortie de la torche (comme discuté précédemment), une plus forte migration des gaz formés est produite lorsque le temps de séjour des particules en vol dans le jet de plasma augmente. Lorsque le taux de fuite des espèces volatilisées le plus élevé (à ~ 60 mm) est atteint, le taux de fermeture des pores dépasse le taux de formation des bulles de gaz et, par conséquent, une porosité globulaire plus faible a été mise en évidence à mesure que la distance de projection augmentait jusqu'à 100 mm, selon les conditions d'élaboration des revêtements de cette étude. Par exemple, la porosité globulaire des revêtements 45B<sub>G</sub> réalisés avec la condition plasma BG 4 (11,8% surf.) à une distance de projection de 80 mm est supérieure avec celle obtenue avec la condition BG 5 (9,1% surf.) à 100 mm. De même, celle est supérieure pour les revêtements 45B<sub>G</sub> élaborés avec la condition BG 9 (14,2% surf.) à 80 mm comparée à celle obtenue avec la condition BG 10 (13,2% surf.) à 100 mm.

Le taux de volatilisation des espèces à base d'ions P<sup>+</sup> et Na<sup>+</sup> est directement lié à l'énergie thermique échangée par les particules de 45S5 Bioglass® en vol dans le jet de plasma. Cette énergie est contrôlée par l'ensemble des paramètres de projection comme l'enthalpie du plasma (dépendant de l'intensité de courant et du taux d'hydrogène dans le gaz plasmagène) et le refroidissement des particules en vol. Une enthalpie du jet de plasma élevée entraîne une plus forte volatilisation des espèces, comme le montre la Figure III–21 où la composition chimique élémentaire globale analysée par EDS a mise en évidence une perte importante d'éléments Na et de P.

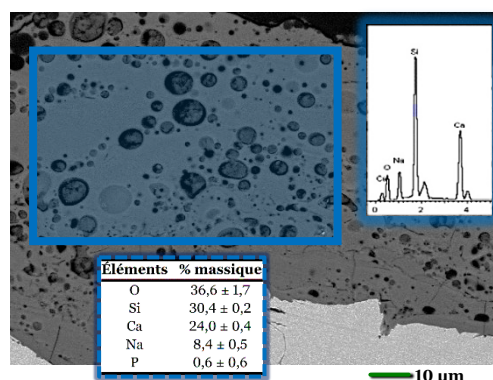


Figure III–21. Composition chimique élémentaire globale des revêtements 45B<sub>G</sub> élaborés avec la condition enthalpique la plus élevée du jet de plasma (condition plasma BG 12)

Ces changements, dans la composition chimique des particules de 45S5 Bioglass® en vol, conduisent à la formation de revêtements dont la composition chimique résultante est fortement affectée par le traitement thermique subi par les particules dans le jet de plasma. Par conséquent, la composition chimique des revêtements par rapport à la poudre initiale peut être fortement différente (cf. Tableau III–10). Le revêtement peut donc être composé par l'empilement de lamelles de composition chimique variée (cf. Figure III–20) ou homogène (cf. Figure III–21). Par exemple, suite à la volatilisation des espèces de la poudre 45S5 Bioglass® de départ dans le jet de plasma, les revêtements 45B<sub>G</sub> élaborés avec les conditions plasma BG 11 et BG 12 peuvent être nommés respectivement comme des revêtements de verre 56S63 et 58S94, selon la nomenclature utilisée par L. Hench [49].



**Tableau III–10.** Compositions chimiques locale et globale des lamelles des revêtements élaborés avec les conditions plasma BG 11 et BG 12

Condition BG 11										
Zones	Composition chimique élémentaire					Composition chimique estimée				Rapport molaire Ca/P
	[% mas.]					des oxydes [% mas.]				
	Si	Na	Ca	P	O	SiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O	CaO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	
<b>Clares</b>	29,2±0,8	8,9±0,4	27,9±3,9	0,0	34,0±2,8	55,1±3,1	10,7±0,8	34,2±3,9	0,0	« ∞ »
<b>Sombres</b>	28,8±0,4	10,4±1,5	25,2±2,7	0,6±0,2	35,0±1,1	54,8±0,2	12,6±1,9	31,4±3,0	1,2±0,8	32,4±2,1
<b>Globale</b>	29,4±0,6	9,8±0,5	24,6±0,7	0,3±0,1	35,9±0,9	56,5±1,7	12,0±0,5	30,9±0,7	0,6±0,2	63,2±12,1

Condition BG 12										
Zones	Composition chimique élémentaire					Composition chimique estimée				Rapport molaire Ca/P
	[% mas.]					des oxydes [% mas.]				
	Si	Na	Ca	P	O	SiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O	CaO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	
<b>Globale</b>	30,5±0,2	8,3±0,5	24,4±0,4	0,2±0,1	36,6±1,7	58,5±1,2	10,1±0,3	30,1±0,2	1,3±1,1	94,3±5,9

Ces changements dans la composition chimique et dans le rapport molaire Ca/P des revêtements (cf. Tableau III–10) généralement entraînent des comportements physico-chimiques et des propriétés biologiques différents de ceux de la poudre de verre 45S5 Bioglass® de départ [50]. Même si certains auteurs ont cité que les revêtements élaborés à base de verres bioactifs restent biocompatibles par la formation d’une couche d’hydroxyapatite au contact d’un fluide physiologique [6, 12, 44, 51, 52].

La diminution de la teneur en cation P<sup>+</sup> à des taux presque nuls dans les biomatériaux, entraîne généralement un ralentissement de la cinétique de formation de l’hydroxyapatite et/ou de l’hydroxyapatite carbonatée (cf. § 1.2.2) [49]. De sorte que l’indice de bioactivité (I<sub>B</sub>) qui rend intéressant le verre bioactif 45S5 développé par L. Hench diminue dans ces verres. Les revêtements 45B<sub>G</sub> élaborés avec les conditions plasma BG 11 et BG 12 en théorie, selon les compositions chimiques estimées par l’analyse EDS (cf. Tableau III–10), présenteraient un comportement biologique *in vitro* qui leur permettrait de créer des liaisons avec les tissus osseux durs (cf. classement type A de la Figure I–9) avec une cinétique de formation d’apatite lente compte tenu de la faible teneur en ions phosphore [10, 50, 53]. En revanche, et contrairement à la poudre 45S5 Bioglass® (cf. classée à la fois de types A, S et E dans la Figure I–9) ayant un I<sub>B</sub> similaire à celui des tissus osseux naturels, les revêtements 45B<sub>G</sub> des conditions BG 11 et BG 12 n’auraient pas la capacité de se lier aux tissus osseux mous [38, 44, 49, 54, 55].

### 3.5 Revêtements en verre bioactif avec un renfort en zirconie élaborés par co-projection APS/SPS

La littérature décrit largement la dissolution hétérogène des biomatériaux au contact d’un fluide biologique, ainsi que leur défaillance mécanique par des contraintes localisées, due à la mauvaise répartition des phases cristallisées ou des renforts dans les matériaux (cf. § 1.2.2 et 1.3.3). Pour relever ce défi afin d’utiliser les verres bioactifs dans le domaine médical, les effets identifiés des conditions de projection plasma sur la structure des revêtements 45B<sub>G</sub> (cf. § 3.4) ont servi de base aux travaux de

développement des revêtements en verre bioactif avec des renforts en nanoparticules céramiques distribués aussi uniformément que possible afin d'assurer leur stabilité mécanique et biologique sous conditions physiologiques simulées.

Avec cet objectif, l'étude suivante porte sur l'élaboration de revêtements à base de bioverre avec des renforts de nanoparticules de zirconie yttrée (YSZ) nommés **45B<sub>G</sub>Z<sub>Y</sub>**, par co-projection APS/SPS de particules de la poudre 45S5 Bioglass® et d'une suspension de YSZ à 20% mas. en solide. Cette section inclut l'étude des propriétés physico-chimiques des revêtements élaborés par co-projection, mais aussi la microdureté et la réponse biologique dans un milieu physiologique du matériau élaboré.

À partir des conditions BG 2 et BG 6 permettant d'avoir la plus faible porosité des revêtements 45B<sub>G</sub> (cf. **Tableau III-9**), les conditions de réalisation des revêtements par co-projection ont été établies, en utilisant pour toutes les conditions une intensité de courant de 500 A, un débit et une pression d'argon comme gaz porteur respectivement de 5 L·min<sup>-1</sup> et 0,4 MPa, et un refroidissement **avant** avec des jets d'air à 0,2 MPa. Le débit volumique d'Ar/H<sub>2</sub> était de 57/3 ou 53/7 L·min<sup>-1</sup>. Le débit massique de la poudre 45S5 Bioglass® était de 12 ou 7 g·min<sup>-1</sup>, tandis que le débit volumique de la suspension de YSZ était fixé à 5 L·min<sup>-1</sup>. La rotation, la translation oscillatoire et l'amplitude du porte-échantillon étaient respectivement de 174 tr·min<sup>-1</sup>, 24 mm·s<sup>-1</sup> et 85 mm pour des substrats de type plaques en Ti-6Al-4V de 75×18 mm<sup>2</sup> et 2 mm d'épaisseur.

Des tests expérimentaux ont été réalisés avec la poudre 45S5 Bioglass® et les conditions de projection plasma BG 13 et BG 14 pour corroborer les résultats de la section 3.4 et avec les conditions plasma BG 15 et BG 16 pour évaluer l'effet de la phase liquide (l'eau : E<sub>a</sub>) de la suspension sur les caractéristiques des revêtements. Dans ce dernier cas les revêtements sont notés **45B<sub>G</sub>E<sub>a</sub>**. Puis les revêtements 45B<sub>G</sub>Z<sub>Y</sub> ont été réalisés avec les conditions plasma BG 17 à BG 21. Deux distances de projection plasma 80 et 100 mm ont été utilisées compte tenu de l'utilisation d'une suspension qui nécessite en général des distances de projection plus courtes par rapport au procédé APS et, deux débits de la poudre de bioverre, 12 et 7 g·min<sup>-1</sup>, ont été testés dans le but d'évaluer l'effet de la quantité du renfort dans le revêtement 45B<sub>G</sub>. L'ensemble de ces conditions de co-projection APS/SPS est résumé dans le **Tableau III-11**.

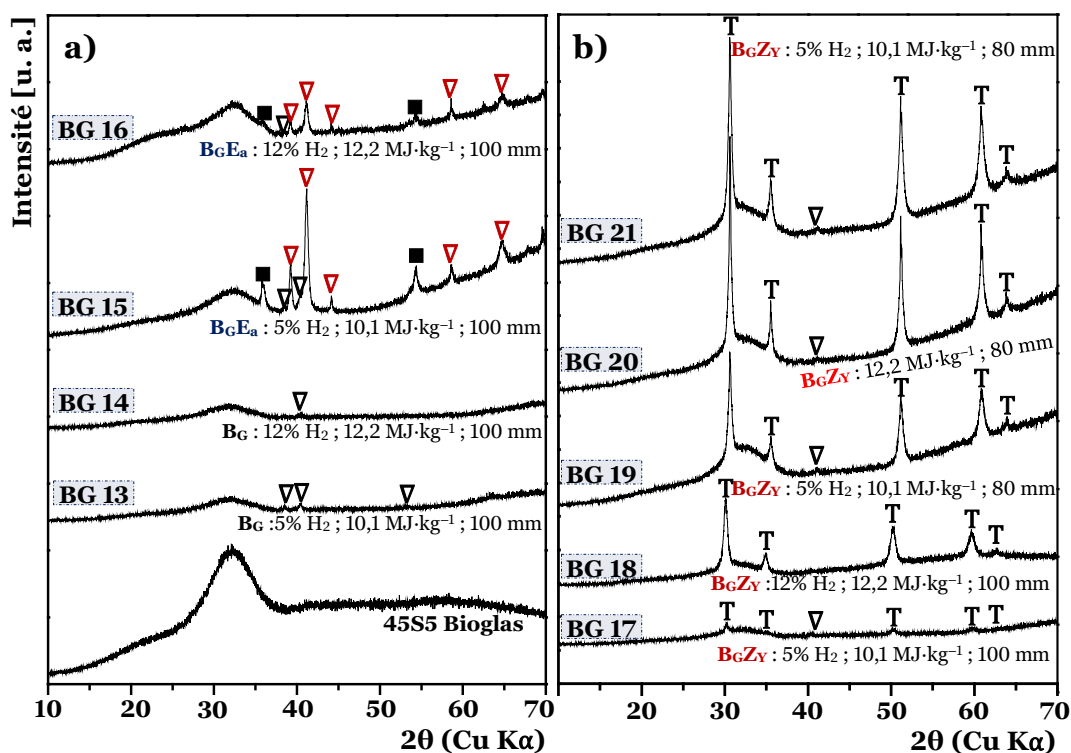
**Tableau III-11.** Conditions expérimentales de co-projection APS/SPS pour l'élaboration de revêtements 45B<sub>G</sub>, 45B<sub>G</sub>E<sub>a</sub> et 45B<sub>G</sub>Z<sub>Y</sub>

Condition	Poudre 45S5 Bioglass® [g·min <sup>-1</sup> ]	Eau [mL·min <sup>-1</sup> ]	Suspension de YSZ [mL·min <sup>-1</sup> ]	Gaz d'Ar/H <sub>2</sub> [L·min <sup>-1</sup> ]	H <sub>2</sub> [% vol.]	Puissance électrique [kW]	Enthalpie du jet de plasma [MJ·kg <sup>-1</sup> ]	Distance de projection [mm]
<b>BG 13</b>				57/3	5	30	10,1	
<b>BG 14</b>		0		53/7	12	33	12,2	
<b>BG 15</b>			0	57/3	5	30	10,1	100
<b>BG 16</b>	12	5		53/7	12	33	12,2	
<b>BG 17</b>				57/3	5	30	10,1	
<b>BG 18</b>				53/7	12	33	12,2	
<b>BG 19</b>		0	5	57/3	5	30	10,1	
<b>BG 20</b>				53/7	12	33	12,2	80
<b>BG 21</b>	7			57/3	5	30	10,1	



### 3.5.1 Cristallographie des revêtements $45B_G$ , $45B_{GEa}$ et $45B_{GZY}$

La Figure III–22 montre les diagrammes DRX de la surface des revêtements  $45B_G$  obtenus par projection APS avec les conditions BG 13 et BG 14, ainsi que les diffractogrammes des revêtements  $45B_{GEa}$  et  $45B_{GZY}$  élaborés respectivement avec les conditions de co-projection APS/SPS, BG 15 et BG 16, et, BG 17 à BG 21.



**Figure III–22.** Diffractogrammes des revêtements : **a)**  $45B_G$  et  $45B_{GEa}$  ; et **b)**  $45B_{GZY}$  élaborés par projection APS et APS/SPS.  $\alpha\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$  ( $\nabla$  ;  $\blacktriangledown$ ) ;  $\text{SiP}_2$  ( $\blacksquare$ ) ;  $\text{T-Zr}_{0.83}\text{Y}_{0.16}\text{O}_{1.91}$  (T)

Les revêtements  $45B_G$  élaborés selon les conditions de projection plasma BG 13 et BG 14 (cf. Figure III–22a) ont mis en évidence une faible cristallisation de la phase  $\alpha\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$  ( $\nabla$ ) pendant la formation du revêtement par projection plasma APS, comme il était attendu selon l'étude décrite dans la section 3.4.

L'injection d'un jet d'eau, simulant une suspension sans phase solide, entraîne la cristallisation de la phase  $\alpha\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$  ( $\blacktriangledown$  : cellule unitaire plus compacte par rapport à celle de la phase  $\nabla$ ) et de la phase  $\text{SiP}_2$  ( $\blacksquare$ ) dans les revêtements  $45B_{GEa}$ . Une plus forte cristallisation de ces phases est observée à la plus faible enthalpie du jet de plasma (condition BG 15, cf. Figure III–22a). La vaporisation de l'eau injectée est réalisée grâce à l'énergie du jet de plasma [1] et, en conséquence, une énergie thermique plus faible est disponible pour les particules en vol comparée à celle de la condition BG 13. Selon la prédiction SBG 1–2 du Tableau III–6, pour laquelle la particule de bioverre atteint seulement 89% de sa fusion à 100 mm avec la même enthalpie que celle utilisée dans la condition BG 15, une enthalpie du jet de plasma inférieure à  $10 \text{ MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$  rend encore plus difficile la fusion des particules, favorisant au contraire la cristallisation des phases.

Ce phénomène de cristallisation est amplifié par rapport à celui observé dans les revêtements 45B<sub>G</sub> obtenus avec la condition BG 1 (cf. § 3.4.1). En revanche, l'augmentation de l'enthalpie du jet de plasma (condition BG 16) permet d'avoir une plus faible cristallisation des phases  $\alpha$ -Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> et SiP<sub>2</sub> dans les revêtements 45B<sub>G</sub>E<sub>a</sub>.

Les revêtements 45B<sub>G</sub>Z<sub>Y</sub> élaborés avec les conditions de co-projection BG 17 à BG 21 montrent une faible cristallisation de la phase  $\alpha$ -Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> (∇) et la présence de la phase cristalline de la zircone yttrée tétragonale nanocristalline (T) confirmant l'incorporation du renfort céramique (cf. Figure III–22b). La cristallisation plus faible de la phase vitreuse du bioverre lors des revêtements 45B<sub>G</sub>Z<sub>Y</sub> en construction par rapport aux revêtements 45B<sub>G</sub>E<sub>a</sub> s'explique par une chaleur massique plus faible des particules d'YSZ (545 J·K<sup>-1</sup>·kg<sup>-1</sup>) par rapport à celle de l'eau (4 185 J·K<sup>-1</sup>·kg<sup>-1</sup>).

Une teneur en YSZ plus élevée (analyse qualitative de l'intensité des pics de DRX) dans les revêtements 45B<sub>G</sub>Z<sub>Y</sub> a été observée pour ceux élaborés avec la distance de projection de 80 mm, en accord avec l'augmentation du rendement SPS avec la diminution de la distance de projection. Pour une même distance de projection, l'augmentation de l'enthalpie de 10,1 MJ·kg<sup>-1</sup> à 12,2 MJ·kg<sup>-1</sup> permet d'augmenter la quantité de YSZ dans les revêtements dû au meilleur traitement thermocinétique des nanoparticules de YSZ. Par ailleurs, avec une enthalpie massique de 10,1 MJ·kg<sup>-1</sup>, la co-projection selon la condition plasma BG 21, avec un débit massique de poudre 45S5 Bioglass® de 7 g·min<sup>-1</sup> (soit un débit divisé presque par 2 par rapport aux autres conditions) tout en maintenant le même débit de la suspension, et en doublant le temps de projection pour obtenir une épaisseur de revêtement similaire à ceux obtenus avec les conditions plasma BG 17 à BG 20, permet d'obtenir la plus grande quantité de YSZ dans les revêtements (cf. Figure III–22b).

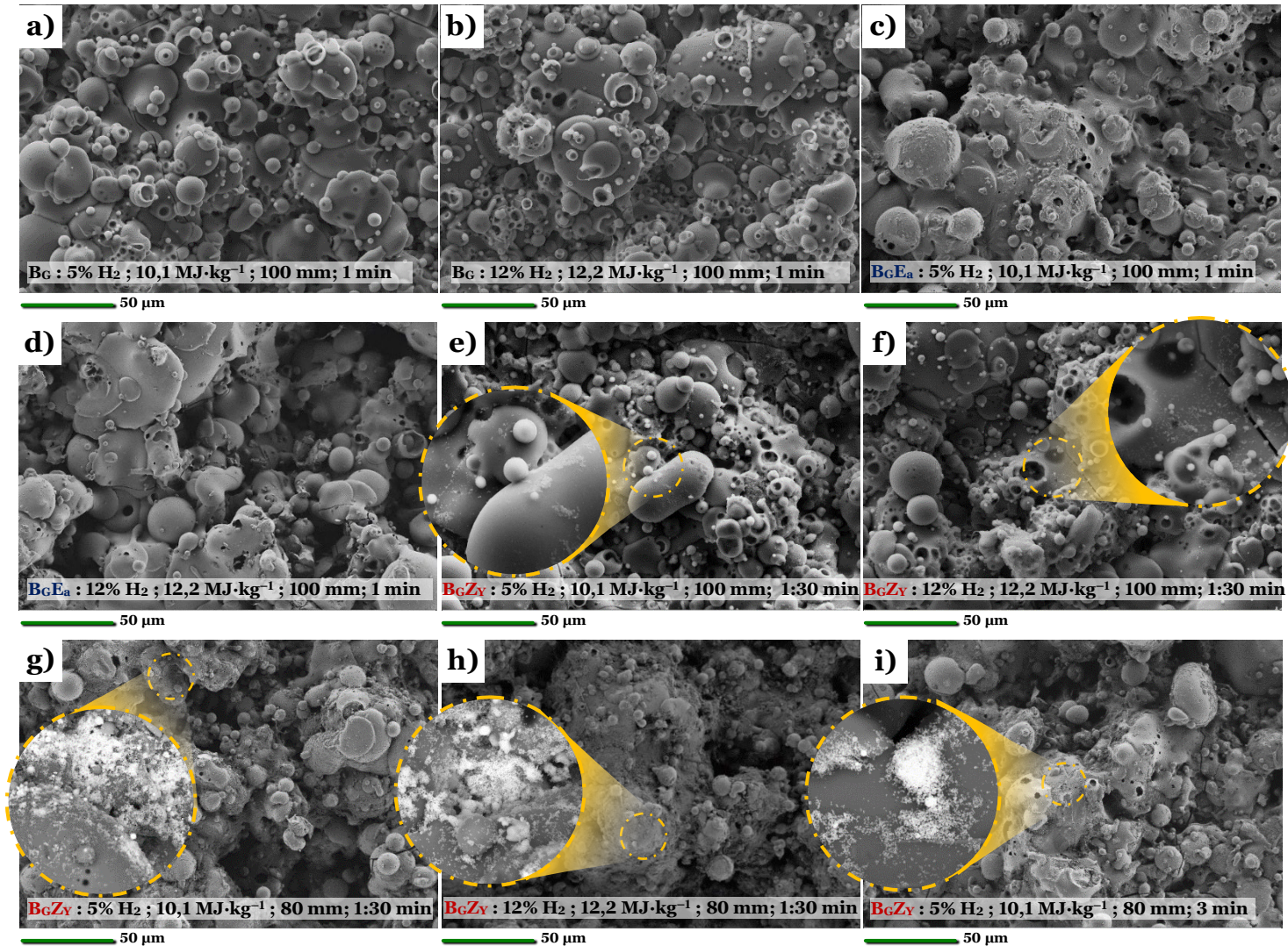
### 3.5.2 Surface et section transversale des revêtements 45B<sub>G</sub>, 45B<sub>G</sub>E<sub>a</sub> et 45B<sub>G</sub>Z<sub>Y</sub>

La surface des revêtements élaborés avec les conditions plasma regroupées dans le Tableau III–11 est présentée sur la Figure III–23. Les micrographies MEB des revêtements 45B<sub>G</sub> montrent des « splats » et des particules partiellement fondues et/ou resolidifiées (cf. Figures III–23a et III–23b). À faible enthalpie du plasma et la pression de refroidissement utilisée au cours de la formation des revêtements, une diminution de la porosité globulaire sur leur surface a été mise en évidence, à la différence de la surface typique des revêtements 45B<sub>G</sub> élaborés avec les conditions du Tableau III–8.

Avec la projection d'eau qui simule la projection d'une suspension sans solide, l'échange thermique plus faible subi par les particules en vol de la poudre commerciale 45S5 Bioglass® dans les jets de plasma formés avec les conditions de projection plasma BG 15 et BG 16, entraîne l'obtention de revêtements de très faible porosité superficielle (cf. Figures III–23c et III–23d) associée à la faible volatilisation des composés contenant des ions Na<sup>+</sup> et P<sup>+</sup>. La plus faible énergie a servi à la cristallisation de la phase  $\alpha$ -Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> (cf. § 3.5.1); les particules sont partiellement fondues notamment avec la condition plasma BG 15 à faible enthalpie.







**Figure III-23.** Surface des revêtements élaborés selon les conditions plasma : **a)** BG 13 ; **b)** BG 14 ; **c)** BG 15 ; **d)** BG 16 ; **e)** BG 17 ; **f)** BG 18 ; **g)** BG 19 ; **h)** BG 20 ; et **i)** BG 21

Quant aux revêtements 45B<sub>G</sub>Z<sub>Y</sub>, ils présentent une structure de surface intermédiaire, en termes de porosité globulaire, entre celles des revêtements 45B<sub>G</sub> et 45B<sub>G</sub>E<sub>a</sub>. Les micrographies MEB montrent des revêtements contenant en surface par des nanoparticules de YSZ (cf. grossissement de la Figure III–23e à la Figure III–23i). La quantité de YSZ est plus élevée dans les revêtements 45B<sub>G</sub>Z<sub>Y</sub> élaborés à une distance de co-projection de 80 mm (cf. Figures III–23g, III–23h et III–23i) que dans ceux réalisés à 100 mm (cf. Figures III–23e et III–23f). Ces résultats sont cohérents avec l'intensité DRX plus élevée de la phase tétragonale T de YSZ observée pour les revêtements réalisés avec les conditions BG 19, BG 20 et BG 21 (cf. Figure III–22b).

L'étalement des particules de bioverre semble s'améliorer légèrement lorsque l'enthalpie du jet de plasma augmente de 10,1 à 12,2 MJ·kg<sup>-1</sup>, par exemple, pour les revêtements 45B<sub>G</sub> élaborés à une distance de projection de 100 mm si on compare la condition plasma BG 13 par rapport à celle BG 14 (cf. Figures III–23a et III–23b) et pour les revêtements 45B<sub>G</sub>Z<sub>Y</sub> si on compare la condition de co-projection plasma BG 17 par rapport à celle BG 18 (cf. Figures III–23e et III–23f). Cette observation est corroborée par la mesure de la rugosité de surface des revêtements (cf. Figure III–24).

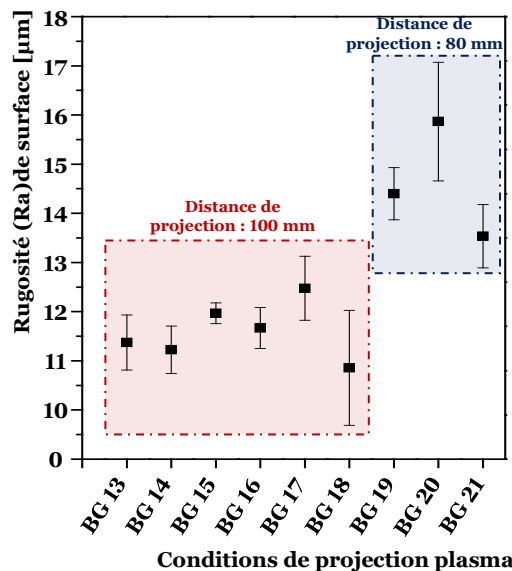


Figure III–24. Rugosité (Ra) de surface des revêtements élaborés avec les conditions de projection plasma BG 13 à BG 21

Les revêtements 45B<sub>G</sub>Z<sub>Y</sub> élaborés à une distance de co-projection de 100 mm présentent un comportement de l'étalement et de la rugosité de surface similaire à celui des revêtements 45B<sub>G</sub>. À une distance de co-projection de 80 mm, la rugosité de surface des revêtements 45B<sub>G</sub>Z<sub>Y</sub> est nettement supérieure à celle des revêtements réalisés à une distance de co-projection de 100 mm (cf. Figure III–24). En outre, la rugosité de surface des dépôts élaborés à 80 mm augmente avec l'enthalpie du jet de plasma. Ce phénomène est dû à la présence d'un plus grand nombre de particules sphériques à la surface des revêtements 45B<sub>G</sub>Z<sub>Y</sub> (cf. Figures III–23g, III–23h et III–23i) qui peut être expliqué par l'effet combiné de l'augmentation des particules de la poudre de bioverre partiellement fondues ou resolidifiées et des nanoparticules de YSZ dans les revêtements obtenus selon les conditions plasma BG 19, BG 20 et BG 21. Il est évident que le facteur qui influe le plus sur l'augmentation de la rugosité dans les dépôts élaborés à 80 mm est principalement associé au traitement thermocinétique subi par

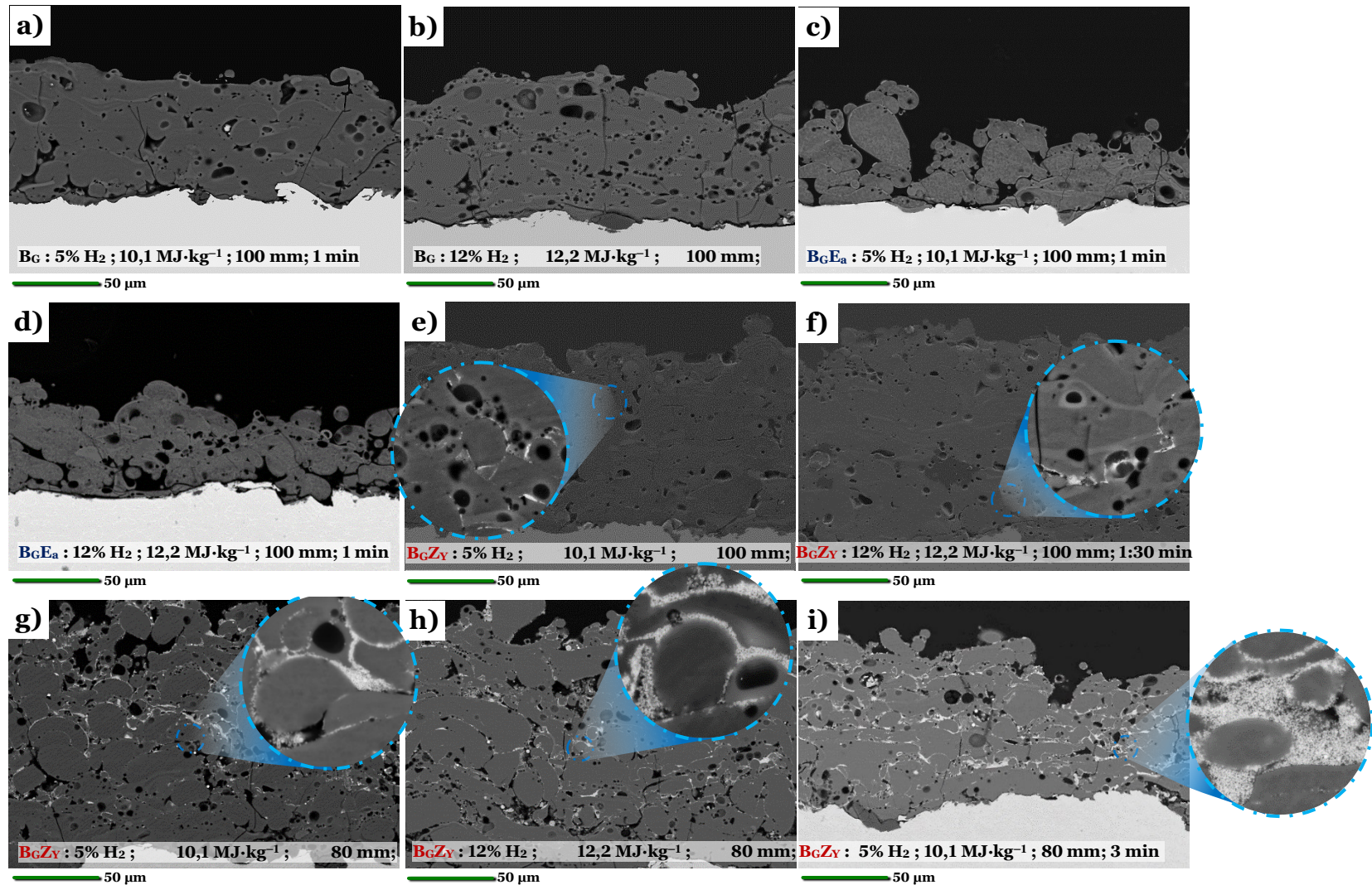
les particules de bioverre, puisque lorsque la quantité de ces particules a été diminuée de près de moitié (cf. Tableau III-11 : BG 21 ; meilleur échange thermique), la rugosité a été statistiquement du même ordre de grandeur que celle du revêtement 45B<sub>G</sub>Z<sub>Y</sub> déposé avec la même enthalpie, mais à 100 mm (BG 17). En raison de la distance de projection plus courte, les particules de bioverre à la périphérie du jet de plasma subissent des traitements thermocinétiques et des changements de leur trajectoire plus faibles et donc l'effet des jets d'air sur l'élimination de ces particules en périphérie est minimisé.

De façon générale, les sections transversales des revêtements obtenus avec les conditions plasma du Tableau III-11, présentent des lamelles empilées ainsi que des défauts structuraux, tels que des fissures, des porosités globulaires et de la porosité due au mauvais empilement/étalement des lamelles (cf. Figure III-25).

Comme cela a été montré dans la section 3.4, le taux de porosité des revêtements 45B<sub>G</sub>, produit par les espèces Na<sup>+</sup> et P<sup>+</sup>, augmente avec l'augmentation de l'enthalpie du jet de plasma, ce qui est confirmé qualitativement pour les revêtements élaborés selon la condition BG 14 (cf. Figure III-25b) qui ont une porosité globulaire supérieure à ceux élaborés selon la condition BG 13 (cf. Figure III-25a).

La section transversale des revêtements 45B<sub>G</sub>E<sub>a</sub> obtenus par co-projection des particules de bioverre et un jet d'eau (conditions BG 14 et BG 15) présente des particules partiellement fondues avec une faible cohésion (cf. Figures III-25c et III-25d) conformément à ce qui a été observé sur la surface et la cristallisation plus élevée des revêtements (cf. Figure III-22). Le taux de dépôt s'en trouve réduit, ce qui donne les épaisseurs de revêtements les plus faibles (BG 15 : 49 ± 12 μm et BG 16 : 61 ± 24 μm) avec ces conditions d'élaboration et au contraire un taux de porosité totale élevé (22 à 23% surf.) essentiellement dû au mauvais empilement des lamelles de particules arrivant dans un état semi-plastique sur le substrat (cf. Tableau III-12).

La section transversale des revêtements 45B<sub>G</sub>Z<sub>Y</sub> obtenus par co-projection APS/SPS à une distance de projection de **100 mm**, à partir de la poudre 45S5 Bioglass® et de la suspension de YSZ à 20% mas. en solide, montrent un bon étalement des particules et empilement des lamelles, ainsi qu'une faible quantité de porosité globulaire (cf. Figures III-25e et III-25f). La réduction de la quantité d'eau (80% mas.) contenue dans la suspension de YSZ, plus faible que celle utilisée pour les revêtements 45B<sub>G</sub>E<sub>a</sub> (à 100%), a été suffisante pour avoir l'énergie thermique du jet de plasma convenable, permettant de fondre ou d'atteindre un état semi-plastique des particules de verre bioactif 45S5 Bioglass® en vol pour s'étaler sur le substrat. Cette réduction de l'énergie thermique échangée par les particules de bioverre en vol a favorisé également une diminution de la fissuration dans les revêtements élaborés selon les conditions BG 17 et BG 18 (cf. Figures III-25e et III-25f) par rapport à ceux élaborés respectivement selon les conditions BG 13 et BG 14 (cf. Figures III-25a et III-25b). Le refroidissement avec les jets d'air à 0,2 MPa a été suffisant à ne pas avoir une forte porosité globulaire.



**Figure III–25.** Section transversale des revêtements élaborés selon les conditions plasma : **a)** BG 13 ; **b)** BG 14 ; **c)** BG 15 ; **d)** BG 16 ; **e)** BG 17 ; **f)** BG 18 ; **g)** BG 19 ; **h)** BG 20 ; et **i)** BG 21



La section transversale des revêtements 45B<sub>G</sub>Z<sub>Y</sub> réalisés par co-projection à 80 mm, avec les conditions de projection plasma BG 19, BG 20 et BG 21, montre une diminution de l'étalement des particules de bioverre qui sont entourées de nanoparticules de YSZ (cf. Figures III–25g, III–25h et III–25i). Les nanoparticules de YSZ autour des particules de bioverre en vol limitent l'échange thermique avec le plasma. De même, ces revêtements ont un taux de nanoparticules de YSZ autour des lamelles (ou particules semi-étalées) élevé et, parfois, avec des accumulations préférentielles, ce qui restreint la surface de contact entre les lamelles empilées successivement. Ces effets des nanoparticules de YSZ entraînent l'augmentation de la porosité totale (cf. Tableau III–12) et contribuent à l'augmentation de la rugosité des revêtements 45B<sub>G</sub>Z<sub>Y</sub> (cf. Figure III–24). Cependant, le traitement thermocinétique subi par les particules en vol lors de l'injection de la poudre 45S5 Bioglass® avec un débit massique de 7 g·min<sup>-1</sup> plus faible favorise l'étalement (cf. Figure III–25i : condition BG 21) et donc diminue la porosité totale (cf. Tableau III–12).

**Tableau III–12.** Épaisseur, rendement micrométrique et taux de porosité totale des revêtements 45B<sub>G</sub> et 45B<sub>G</sub>Z<sub>Y</sub> mesurés à l'aide du logiciel d'Image J

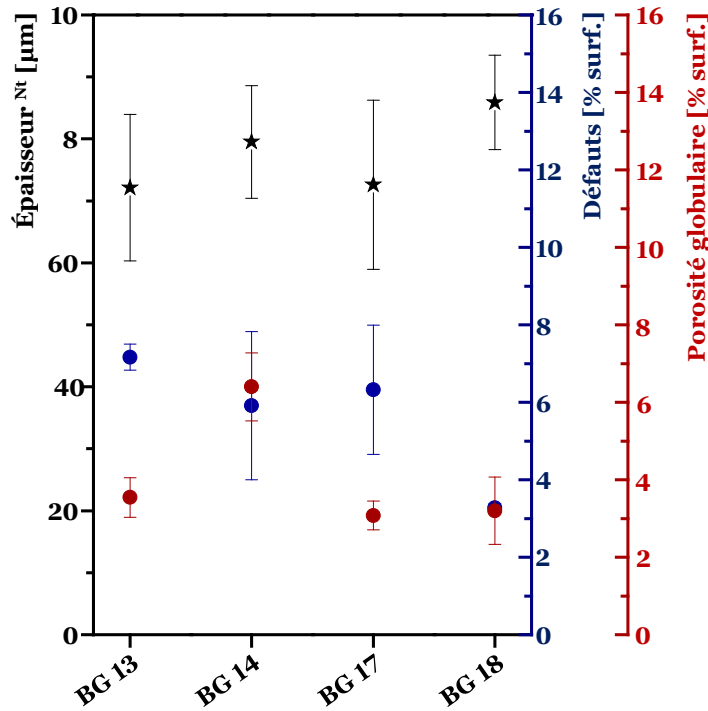
Caractéristiques du dépôt	Conditions d'élaboration de revêtements par projection plasma								
	BG 13	BG 14	BG 15	BG 16	BG 17	BG 18	BG 19	BG 20	BG 21
<b>Épaisseur</b> [μm]	72 ± 12	80 ± 9	49 ± 12	61 ± 24	109 ± 14	129 ± 8	143 ± 14	132 ± 20	96 ± 15
<b>Rendement micrométrique</b> [μm·s <sup>-1</sup> ]	1,2 ± 0,2	1,3 ± 0,2	0,8 ± 0,2	1,0 ± 0,4	1,2 ± 0,2	1,4 ± 0,1	1,6 ± 0,2	1,5 ± 0,2	0,5 ± 0,1
<b>Porosité totale</b> [% surf.]	10,7 ± 0,8	12,3 ± 1,5	23,3 ± 2,5	21,8 ± 2,5	9,8 ± 1,1	<b>6,5 ± 0,9</b>	18,4 ± 12	16,4 ± 1,0	11,2 ± 0,9

Le rendement micrométrique des revêtements 45B<sub>G</sub> et 45B<sub>G</sub>Z<sub>Y</sub> réalisés à une distance de projection plasma de 100 mm est statistiquement similaire, compris entre 1,2 ± 0,2 et 1,4 ± 0,1 μm·s<sup>-1</sup>, avec un taux de dépôt supérieur pour les conditions dont l'enthalpie est la plus élevée (cf. Figure III–26). À débits de poudre 45S5 Bioglass® et de suspension de YSZ constants, les revêtements 45B<sub>G</sub>Z<sub>Y</sub> élaborés à une distance de co-projection de 80 mm ont un rendement micrométrique légèrement supérieur (entre 1,5 ± 0,2 et 1,6 ± 0,2 μm·s<sup>-1</sup>) par rapport à ceux réalisés à 100 mm (cf. Tableau III–12).

En conclusion, les revêtements 45B<sub>G</sub> et 45B<sub>G</sub>Z<sub>Y</sub> réalisés à 100 mm présentent les taux de porosité totale les plus faibles avec un bon étalement des particules.

La Figure III–26 présente les taux de porosité globulaire et de défauts (fissures + défauts d'empilement des lamelles) des revêtements élaborés à 100 mm avec les conditions BG 13, BG 14, BG 17 et BG 18, mesurés à l'aide du logiciel Image J. La diminution de la porosité globulaire dans les revêtements 45B<sub>G</sub>Z<sub>Y</sub> (BG 17 et BG 18, quelle que soit l'enthalpie) par rapport celle des revêtements 45B<sub>G</sub> (BG 13 et BG 14) est due à la diminution de l'énergie thermique échangée par les particules de 45S5 Bioglass®, en raison de l'énergie thermique également échangée par la suspension, ce qui limite la volatilisation des espèces des particules de ce verre en vol. Pour les deux types de revêtements, on constate que le taux de défauts structuraux d'empilement et de fissuration diminue pour les conditions d'enthalpie la plus élevée.

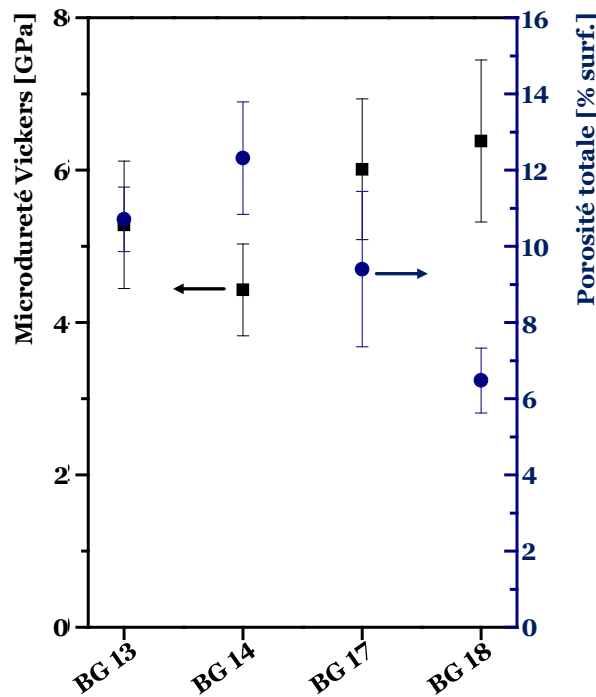




**Figure III–26.** Épaisseur normalisée ( $N_t$ ) à 1 minute, porosité globulaire et défauts des revêtements élaborés selon les conditions de projection plasma BG 13, BG 14, BG 17 et BG 18

### 3.5.3 Microdureté des revêtements 45B<sub>G</sub> et 45B<sub>G</sub>Z<sub>Y</sub>

La Figure III–27 présente les valeurs de la microdureté Vickers en fonction de la porosité totale (porosité globulaire + défauts) des revêtements élaborés avec les conditions BG 13, BG 14, BG 17 et BG 18 à une distance de projection de 100 mm.



**Figure III–27.** Microdureté Vickers et taux de porosité totale des revêtements élaborés selon les conditions de projection plasma BG 13, BG 14, BG 17 et BG 18



La microdureté n'a pas pu être évaluée dans les revêtements élaborés avec les conditions de projection plasma BG 15, BG 16, BG 19, BG 20 et BG 21 en raison de leur forte concentration des défauts structuraux, tels que le mauvais empilement des lamelles et la porosité globulaire, ce qui rendait impossible l'obtention d'indentations acceptables (indentations symétriques et sans bords écaillés ou avec des défauts et/ou des pores) ; selon les conditions stipulées de la norme ASTM C1327 [56].

De façon générale, la microdureté Vickers des revêtements augmente lorsque la porosité totale diminue comme le montre la comparaison des revêtements élaborés avec les conditions plasma BG 13 et BG 14, BG 17 et BG 18. En outre, la comparaison des dépôts réalisés avec les conditions BG 13 et BG 17 (épaisseur, porosité globulaire et défauts structuraux similaires, cf. Figure III-26) a mis en évidence l'augmentation de la dureté produite par les nanoparticules céramiques de YSZ dans les dépôts  $45B_GZ_Y$  par rapport à ceux  $45B_G$ . Sur la base de ce qui précède, les revêtements  $45B_GZ_Y$  élaborés selon la condition de co-projection plasma BG 18, ayant le taux de nanoparticules céramiques de YSZ et une porosité totale de  $6,5 \pm 0,9\%$  surf. les plus faibles, présentent la microdureté Vickers moyenne la plus élevée ( $6,4 \pm 1,1$  GPa) comparée aux revêtements  $45B_G$  et  $45B_GZ_Y$  élaborés avec les autres conditions de projection plasma.

Bien que la microdureté soit influencée par les défauts et la porosité globulaire structurale sous l'indentation, la méthode de microindentation Vickers privilégie les indentations réalisées sur les surfaces sans ou à faible concentration de défauts et/ou de pores. Par conséquent, les revêtements élaborés avec les conditions BG 13 et BG 14 présentent une microdureté Vickers évaluée à 0,5 N (BG 13 :  $5,3 \pm 0,8$  GPa ; BG 14 :  $4,4 \pm 0,6$  GPa) semblable à celle citée pour le verre 45S5 Bioglass® massif ( $4,4$  à  $5,75$  GPa) [29, 49, 57] et à celle citée dans la littérature, de  $3,8$  à  $6$  GPa, pour les revêtements en 45S5 Bioglass® élaborés par projection thermique et testés par nanoindentation en appliquant  $0,1$  N [13, 58]. En revanche, la microdureté est supérieure à celle des dépôts micro-indentés avec une force comprise entre  $0,25$  et  $0,5$  N (de  $0,3$  à  $1,2$  GPa) [59, 60]. Considérant que les essais de nanoindentation réduisent au minimum l'effet des pores globulaires et des autres défauts structuraux sur la dureté des revêtements, il a été possible d'établir que les dépôts élaborés dans cette thèse ont moins de défauts que ceux cités dans la littérature mentionnée ci-dessus et c'est pourquoi leur microdureté est semblable à la nanodureté, mais supérieure à la microdureté des échantillons évalués par d'autres auteurs. En outre, la microdureté des dépôts  $45B_GZ_Y$  réalisés par co-projection APS/SPS, entre  $6,0 \pm 0,9$  et  $6,4 \pm 1,1$  GPa, ont mis en évidence le rôle du renfort des nanoparticules céramiques de YSZ.

### 3.5.4 Formation d'une couche apatitique sur les revêtements immergés dans une solution de SBF

L'évolution de la surface des revêtements  $45B_G$  et  $45B_GZ_Y$  présentant la meilleure combinaison entre les caractéristiques structurales et la microdureté Vickers, ceux élaborés avec les conditions de projection plasma BG 13 et BG 14 et avec les conditions de co-projection plasma BG 17 et BG 18, immergés de 0 à 21 jours dans un fluide physiologique simulé (*Simulated Body Fluid* : SBF) est présentée sur la Figure III-28.

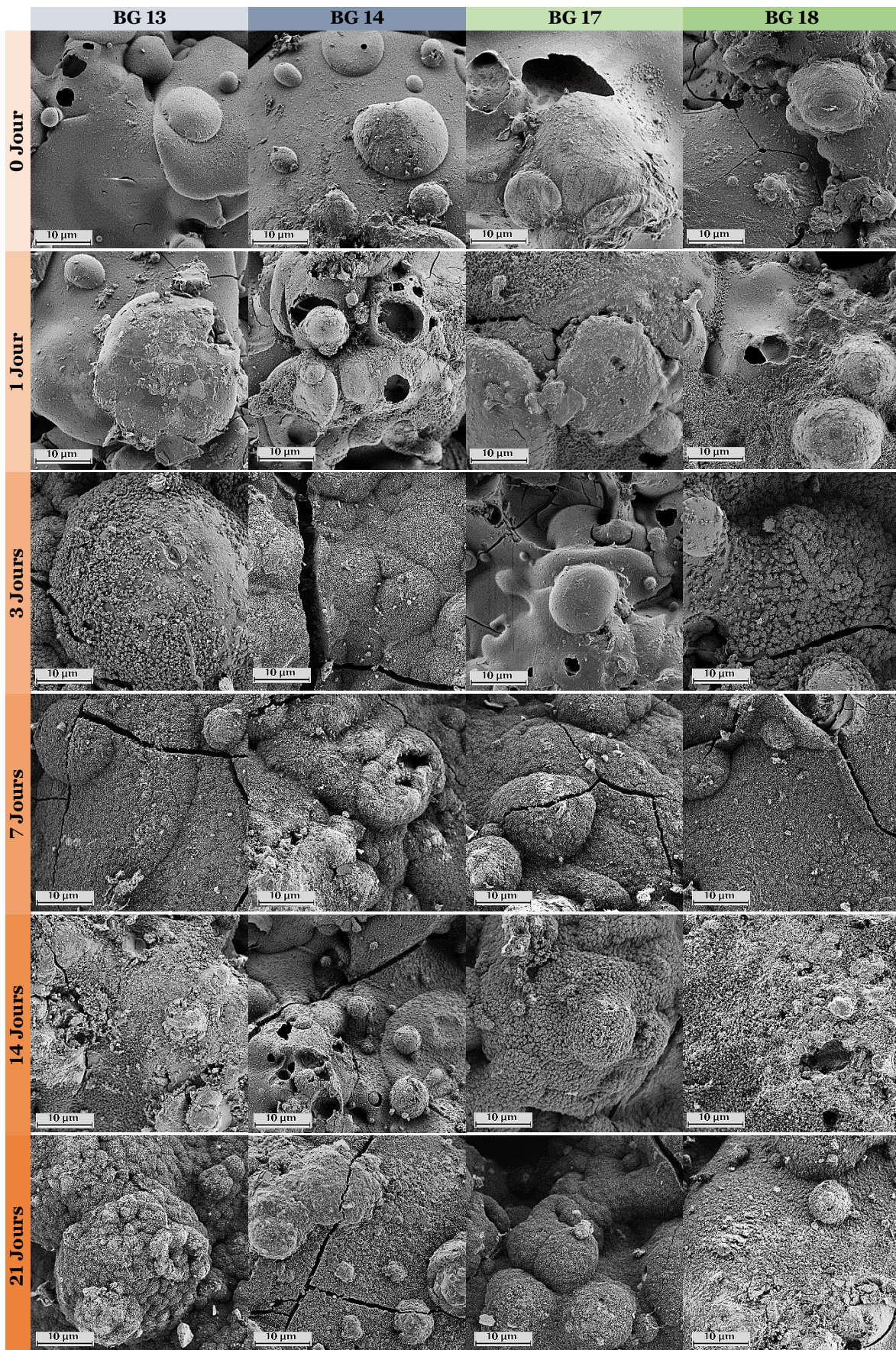


Figure III-28. Évolution de la surface des revêtements BG 13, BG 14, BG 17 et BG 18 immergés dans une solution SBF en fonction du temps



Les surfaces des revêtements 45B<sub>G</sub>, obtenus selon les conditions de projection plasma BG 13 et BG 14, présentent la formation de fissures croissantes après 1 jour d'immersion dans la solution SBF. Après environ trois jours d'immersion dans le fluide, les surfaces des revêtements mettent en évidence la croissance d'une couche de morphologie fine. Cette couche croît progressivement avec le temps d'immersion dans la solution SBF, de façon à recouvrir la porosité globulaire et les fissures présentes sur la surface des revêtements après 21 jours d'immersion (cf. Figure III–28).

Les surfaces des revêtements 45B<sub>G</sub>Z<sub>Y</sub> élaborés selon les conditions de co-projection plasma BG 17 et BG 18 présentent également la formation de fissures lors de leur immersion dans la solution SBF. Cependant, la couche de caractéristiques morphologiques semblables à celles des revêtements 45B<sub>G</sub> a une cinétique de formation plus rapide, comme le montre la Figure III–28 après le premier jour d'immersion. Notamment pour les revêtements 45B<sub>G</sub>Z<sub>Y</sub> obtenus par co-projection APS/SPS, en utilisant l'enthalpie la plus élevée des conditions plasma utilisées (cf. Tableau III–11), la cinétique de croissance est plus importante après 3 jours d'immersion dans le milieu physiologique (cf. Figure III–28 : condition BG 18) comparée aux revêtements 45B<sub>G</sub>.

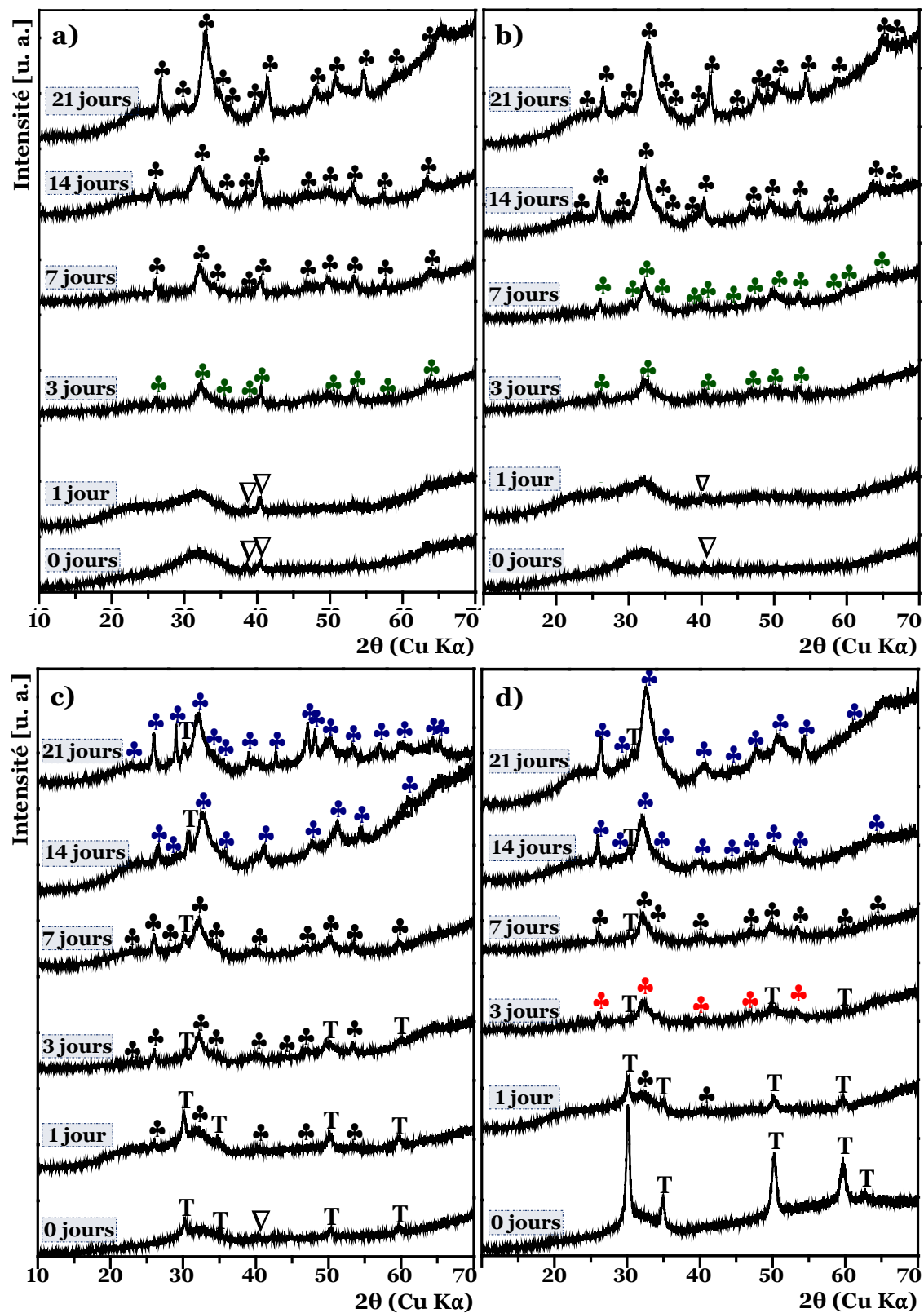
Les fissures sont produites par la destruction ou la dépolymérisation partielle du réseau vitreux de la surface des revêtements associée à leur dissolution et lixiviation, lorsque les verres sont en contact avec des fluides [29, 44, 49]. La cinétique de dissolution et de lixiviation est fortement dépendante des caractéristiques du fluide et aussi de la stabilité chimique du matériau (cf. 1.2.1.2.2). La couche croissante, à la surface des revêtements, avec le temps d'immersion dans la solution SBF est liée à la précipitation d'apatite, dont la composition peut être de l'hydroxyapatite (HA), de l'hydroxyapatite carbonatée (HAC) et/ou de la fluorapatite selon la cinétique de lixiviation et la composition des fluides physiologiques simulés en contact (cf. § 1.2.2).

L'évolution de la phase d'apatite développée à l'issue de l'échange ionique entre la surface des revêtements et la solution SBF a été identifiée par DRX (cf. Figure III–29).

La couche d'apatite observée sur la surface des revêtements 45B<sub>G</sub> après 3 jours d'immersion dans la solution SBF (cf. Figure III–28 : 3 jours) a été confirmée par l'analyse DRX (cf. Figures III–29a et III–29b : 3 jours). Initialement, entre 1 et 3 jours d'immersion dans la solution SBF, les revêtements développent une couche à base d'hydroxyapatite monoclinique (Ca<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>(OH)<sub>2</sub> : ♣). Celle-ci évolue ensuite vers une phase d'hydroxyapatite hexagonale (Ca<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>(OH)<sub>2</sub> : ♣) après 3 et 14 jours pour les revêtements élaborés respectivement avec la condition BG 13 et BG 14. C'est cette phase de HA hexagonale ♣ qui est la plus utilisée dans l'industrie biomédicale [49, 55].

En revanche, les revêtements 45B<sub>G</sub>Z<sub>Y</sub> développent une couche d'hydroxyapatite hexagonale ♣ entre 0 et 1 jour d'immersion en SBF (cf. Figures III–29c et III–29d). Cependant, les échanges ioniques privilégiés dans ces revêtements ont entraîné la substitution des ions Ca<sup>+</sup>, PO<sub>4</sub><sup>-3</sup> et OH<sup>-</sup> de l'hydroxyapatite par des ions CO<sub>3</sub><sup>-2</sup> et Na<sup>+</sup> entre 1 et 3 jours formant la phase de Ca<sub>8,4</sub>Na<sub>0,8</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3,6</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>2,4</sub>(OH)<sub>2</sub> (apatite hexagonale substituée : ♣) pour les revêtements obtenus avec la condition BG 18 (cf. Figure III–29d : 3 jours) et la phase Ca<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>0,75</sub>(OH)<sub>0,5</sub> (apatite

hexagonale substituée : ♣) après 7 jours pour les revêtements  $45B_GZ_Y$  obtenus avec les conditions BG 17 et BG 18 (cf. Figures III–29c et III–29d : 14 et 21 jours).



**Figure III–29.** Diffractogrammes des revêtements immergés dans une solution SBF (pendant 0, 1, 3, 7, 14 et 21 jours). **a)** BG 13 ; **b)** BG 14 ; **c)** BG 17 ; **d)** BG 18.  
Apatite (♣, ♣, ♣, ♣, ♣) ;  $\alpha$ - $Ca_2SiO_4$  (∇) ; T- $Zr_{0,83}Y_{0,16}O_{1,91}$  (T)

Les résultats des diagrammes DRX sont cohérents avec les réponses IR des surfaces des revêtements immergés dans la solution SBF (cf. Figure III–30).

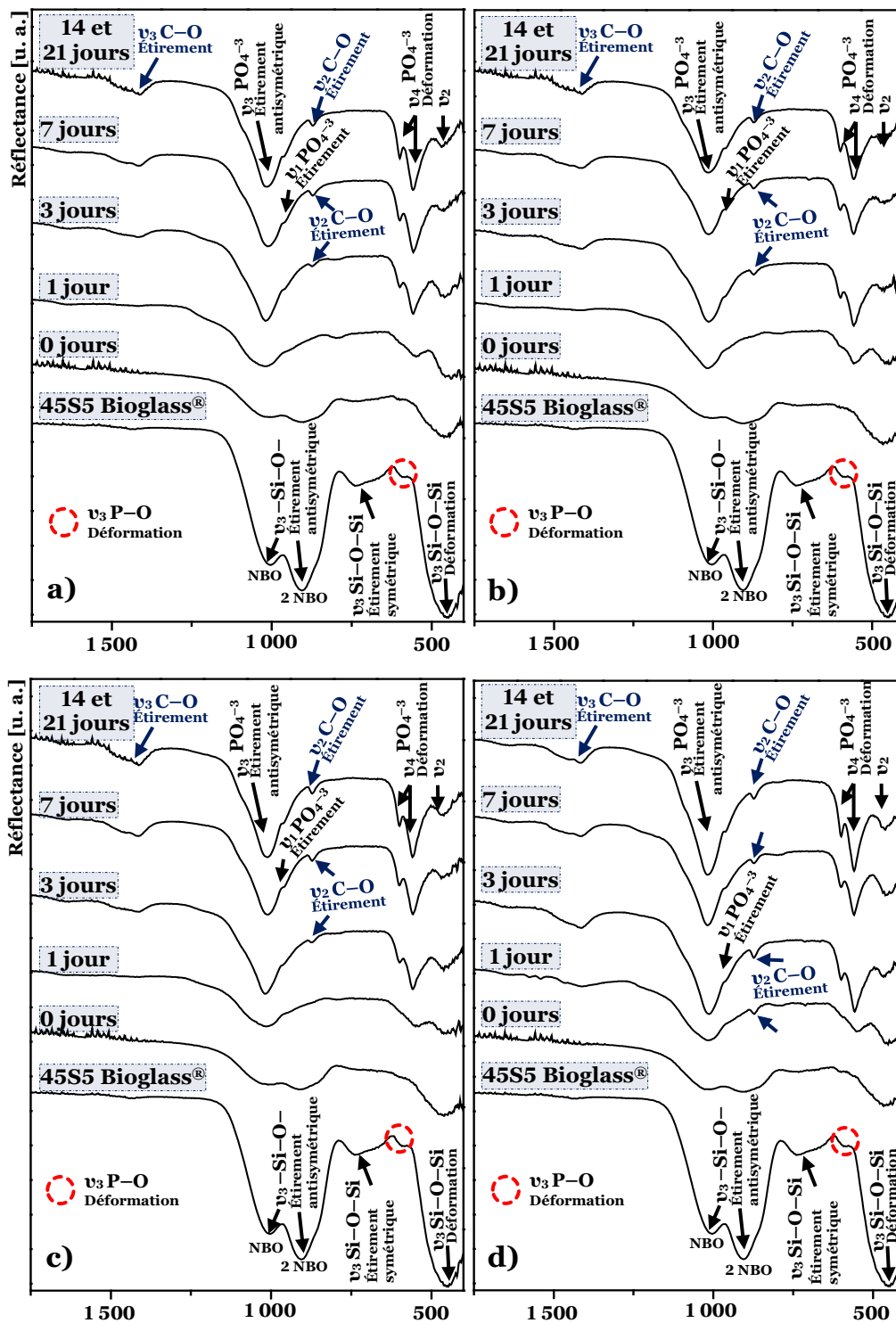


Figure III–30. Diagramme IRTF de la poudre 45S5 Bioglass® et des revêtements immergés dans une solution SBF (pendant 0, 1, 3, 7, 14 et 21 jours).

a) BG 13 ; b) BG 14 ; c) BG 17 ; d) BG 18

Les surfaces présentent une dépolymérisation du réseau silicate et la lixiviation des ions identifiés par la perte de la réponse IR du mode  $\nu_4$  Si–O–Si ( $400\text{--}510\text{ cm}^{-1}$ ) en

déformation angulaire triplement dégénérée [15–20] et des modes  $\nu_3$  –Si–O– associés aux oxygènes non-pontants ( $2 \text{ NBO} : 877\text{--}956 \text{ cm}^{-1}$  ;  $\text{NBO} : 970\text{--}1108 \text{ cm}^{-1}$ ) [15, 21, 23]. Cette perte de réponse IR évolue lorsque le temps d'immersion des revêtements en SBF augmente. Simultanément, les bandes des modes de déformation ( $\nu_2\text{--}468 \text{ cm}^{-1}$  ;  $\nu_4\text{--}557$  et  $597 \text{ cm}^{-1}$ ) et d'étirement ( $\nu_1\text{--}966 \text{ cm}^{-1}$  ;  $\nu_3\text{--}966\text{--}1100 \text{ cm}^{-1}$ ) des groupes de phosphates ( $\text{PO}_4^{3-}$ ) associées aux structures d'apatites [61] augmentent leur intensité avec le temps d'immersion. Ces réponses infrarouges ont une forte corrélation avec la croissance d'une couche associée à la phase HA  $\clubsuit$  (cf. Figure III–29).

La substitution de l'apatite avec l'ion  $\text{CO}_2^{3-}$  pour former l'hydroxyapatite carbonatée type  $\beta$  entraîne des réponses IR associées aux modes  $\nu_2$  C–O ( $872 \text{ cm}^{-1}$ ) et  $\nu_3$  C–O ( $1413\text{--}1465 \text{ cm}^{-1}$ ) [18, 61–63] ; phase conférant les meilleures propriétés biologiques des verres bioactifs [29, 44, 49]. Cette phase est formée sur tous les revêtements après 3 jours d'immersion dans la solution SBF, selon les résultats de l'analyse IRTF (cf. Figure III–30), sauf pour ceux obtenus avec la condition BG 18 qui la développe dans les premières 24 h (cf. Figure III–30d), comme cela a aussi été identifié dans les diagrammes DRX (cf. Figure III–29d). Cependant, selon l'analyse des diagrammes DRX à l'aide du logiciel PANalytical HighScore Plus, la teneur de cette phase est presque nulle à la surface des revêtements 45B<sub>G</sub> et se stabilise après 7 jours d'immersion dans la solution SBF sur les revêtements 45B<sub>G</sub>Z<sub>Y</sub> (cf. Figure III–29).

La formation de la couche d'apatite carbonatée (HAC) est un indicatif de la bioactivité d'un matériau, comme cela a été cité pour des revêtements à base de verres bioactifs [6, 12, 51, 52], car elle entraîne *in vivo* la cristallisation d'une matrice osseuse extracellulaire [44]. Les multiples études réalisées par L. Hench [10, 49, 50, 53] indiquent que la poudre de verre 45S5 Bioglass® (utilisée dans l'élaboration des revêtements) développe une couche d'apatite entre 5 et 10 h lors du contact avec un fluide physiologique naturel ou simulé (cf. Tableau I–3 : section 1.2.2).

La couche de HA sur les revêtements 45B<sub>G</sub> élaborés avec les conditions plasma BG 13 et BG 14 se développe entre 24 (1 jour) et 72 h (3 jours) d'immersion dans la solution SBF. Sa cinétique de formation a été attribué à la composition chimique du verre [10, 50, 53] et la présence de la phase  $\alpha\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$  cristallisée (cf. Figure III–29), qui au contact de la solution SBF a une forte hydratation et pourrait ensuite développer, par l'échange des ions  $\text{Ca}^{2+}$  de la phase cristalline et les ions  $\text{H}^+$  et  $\text{HPO}_4^{2-}$  du fluide, une couche de HAC semblable à celle formée par les verres bioactifs [22, 39, 64, 65]. De ce fait, les changements de la composition chimique globale estimée (cf. Tableau III–13), causés par la volatilisation de certains composés des particules de verre 45S5 Bioglass® en vol dans le jet de plasma, sont responsables de la diminution de la cinétique de formation d'apatite sur ces revêtements et, par conséquent, leur faible cinétique d'échange ionique avec la solution SBF impacte négativement le développement de la phase HAC (la phase cristalline la plus bioactive) [29, 49].

Bien que les revêtements 45B<sub>G</sub>Z<sub>Y</sub> ont des changements dans la composition chimique par rapport à la poudre de verre 45S5 Bioglass®, notamment ceux obtenus avec la condition de co-projection plasma BG 18, la précipitation de la couche d'apatite commence à se développer dans les premières 24 h (cf. Figures III–28 et III–29d : BG 18). Cette cinétique de formation d'apatite plus élevée est liée à la teneur en YSZ sur



la surface des revêtements (Figure III–29d : 0 jour) qui favorise la formation de l'apatite, comme cela a été observée par Prem Ananth et *al.* [66].

**Tableau III–13.** Composition chimique de la poudre commerciale 45S5 Bioglass® et des revêtements 45B<sub>G</sub> et 45B<sub>G</sub>Z<sub>Y</sub>, estimées à partir de l'analyse EDS

Poudre	Composition chimique estimée des oxydes [% mas.]				Rapport molaire Ca/P
	SiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O	CaO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	
45S5 Bioglass®	45,0 ± 0,2	25,6±2,3	23,6±3,2	5,8±0,6	5,1 ± 1,2
BG 13	47,9 ± 0,4	22,1 ± 1,0	26,0 ± 0,2	4,0 ± 0,4	8,2 ± 0,8
BG 14	50,8 ± 0,8	19,8 ± 0,5	27,7 ± 0,4	1,7 ± 0,8	20,6 ± 11,0
BG 17 <sup>1</sup>	46,4 ± 0,3	22,9 ± 0,2	25,3 ± 0,2	5,4 ± 0,3	5,9 ± 0,4
BG 18 <sup>1</sup>	48,1 ± 0,8	22,4 ± 0,7	25,9 ± 0,4	3,6 ± 0,5	9,1 ± 1,5

<sup>1</sup> La teneur en YSZ a été écartée dans l'estimation de la composition chimique des revêtements 45B<sub>G</sub>Z<sub>Y</sub> pour analyser les effets des changements de composition de la poudre 45S5 Bioglass® sur la formation de l'apatite

Une faible teneur en nanoparticules de zircone yttrée a un effet catalytique sur la formation des liaisons Si–OH et Zr–OH qui déclenchent la croissance rapide d'une couche de Ca–P et, par conséquent, la nucléation et la précipitation plus efficace des couches de HA et/ou de HAC [66]. Cependant, bien que YSZ ait un effet bénéfique sur les propriétés mécaniques, une haute teneur en YSZ (matériau biologiquement « inerte ») sur la surface des revêtements peut diminuer la surface d'échange ionique du matériau bioactif, et pourrait entraîner une diminution de la cinétique de la formation et de la croissance d'une couche d'apatite. En toute logique les propriétés biologiques pourraient être fortement impactées [44, 49].

## 3.6 Conclusions sur les revêtements en verre bioactif par projection plasma

Dans ce chapitre, l'effet des conditions d'élaboration des revêtements à partir de la poudre 45S5 Bioglass® par projection plasma à pression atmosphérique sur leurs caractéristiques physico-chimiques a été évalué. L'influence de la co-projection de la poudre 45S5 Bioglass® et des nanoparticules de zircone yttrée sur les caractéristiques physico-chimiques, la dureté et la performance biologique *in vitro* des revêtements a également été étudiée. Les résultats les plus remarquables de ces travaux d'élaboration de revêtements sont compilés dans les conclusions suivantes.

### 3.6.1 Effet du jet de plasma sur les caractéristiques physico-chimiques des revêtements 45B<sub>G</sub>

Le logiciel Jets&Poudres a été utilisé avec succès pour prédire les conditions d'élaboration des revêtements à partir de la poudre commerciale 45S5 Bioglass® par projection plasma APS. Les traitements thermocinétiques appropriés définis par ce logiciel avec différents rapports des gaz plasmagènes, intensités de courant et distances

de projection plasma, ont permis d'obtenir l'étalement adéquat des particules de bioverre formant les revêtements.

La cristallisation de la phase  $\alpha$ -Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> dans les revêtements élaborés à partir de la poudre 45S5 Bioglass® dépend de l'état (semi-plastique ou fondu) de la particule en vol et, à l'impact sur le substrat, de la cinétique de refroidissement des particules étalées formant le revêtement. Pour les particules complètement fondues, l'augmentation de l'enthalpie du jet de plasma et de la distance de projection favorise leur cristallisation, tandis que l'utilisation de jets d'air pour refroidir le revêtement en cours de formation la réduit. L'effet du refroidissement par les jets d'air devient négligeable lorsque les particules de 45S5 Bioglass® n'atteignent pas leur état de fusion. De ce fait, l'énergie thermique échangée par les particules en vol dans le jet de plasma conduit uniquement au réarrangement atomique de la phase vitreuse des particules de 45S5 Bioglass®, entraînant leur cristallisation. Bien que ce biomatériau ait tendance à cristalliser la phase  $\alpha$ -Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>, selon la littérature, la bioactivité des revêtements à base du verre bioactif 45S5 Bioglass® n'est pas significativement impactée.

La formation de la porosité globulaire dans les revêtements élaborés à partir de la poudre 45S5 Bioglass® est causée par la volatilisation des composés à base de phosphore (P<sup>+</sup>) et sodium (Na<sup>+</sup>). Leur volatilisation augmente lorsque l'enthalpie du jet de plasma est plus importante. En revanche, elle diminue avec la distance de projection et lorsque la pression des jets d'air de refroidissement des revêtements s'intensifie. La volatilisation du phosphore et du sodium entraîne un changement de la composition chimique des lamelles constituant les revêtements, ce qui en théorie augmente la stabilité chimique (à cause de la diminution du cation modificateur de réseau) et augmente le rapport molaire Ca/P retardant l'échange ionique et défavorisant donc la cinétique de nucléation et de précipitation de la HA et/ou de la HAC.

Le contrôle de l'enthalpie du jet de plasma, de la distance de projection et de la pression des jets d'air pendant l'obtention des revêtements 45B<sub>G</sub> par APS permettent de contrôler la cristallisation et la porosité globulaire dans leur structure. Les revêtements élaborés avec la condition de projection plasma BG 6, dont l'enthalpie massique du jet de plasma, la distance de projection et la pression des jets d'air ont été respectivement de 12,2 MJ·kg<sup>-1</sup>, 100 mm et 0,2 MPa<sup>av</sup>, a présenté la plus faible porosité globulaire, tandis que ceux élaborés avec une enthalpie massique de 18,7 MJ·kg<sup>-1</sup>, une distance de projection de 60 mm et une pression des jets d'air de refroidissement de 0,6 MPa<sup>ar</sup> (condition BG 12) ont montré la porosité la plus élevée.

### 3.6.2 Revêtements élaborés par co-projection de la poudre 45S5 Bioglass® et d'une suspension de zircone yttrée

Les conditions de formation du jet de plasma, ainsi que l'injection des particules de 45S5 Bioglass® et de la suspension des nanoparticules de zircone yttrée (YSZ) ont permis d'obtenir des revêtements à faible porosité globulaire par co-projection APS/SPS. Les revêtements 45B<sub>G</sub> et composites (bioverre/YSZ) 45B<sub>G</sub>Z<sub>Y</sub> ont présenté une cristallisation réduite de la phase  $\alpha$ -Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>, tandis que la nature hautement cristalline des nanoparticules de YSZ n'a pas été impactée par les jets de plasma utilisés.



Les sections transversales des revêtements  $45B_GZ_Y$  ont montré une structure composée de lamelles de verre, de nanoparticules de zircone et de défauts structuraux tels que de la porosité globulaire et, dans certains cas, de la porosité due au mauvais empilement des lamelles. Les nanoparticules de zircone yttrée injectées à l'aide d'une suspension dans le jet de plasma ont entouré les lamelles de verre constituant les revêtements. La proportion de ces nanoparticules a augmenté dans les revêtements élaborés à une distance de projection plus courte (80 mm par rapport à ceux élaborés à 100 mm) et, également, lorsque le rapport 45S5 Bioglass®/YSZ par unité de temps a diminué. Par exemple, en passant du débit massique de la poudre 45S5 Bioglass® de  $12 \text{ g}\cdot\text{min}^{-1}$  à  $7 \text{ g}\cdot\text{min}^{-1}$  respectivement de la condition de co-projection plasma BG 19 à BG 21. Cependant, les revêtements à forte teneur interlamellaire en YSZ ont montré une diminution de la cohésion des lamelles empilées, ce qui entraîne une chute de la stabilité biomécanique du revêtement en service.

Les particules de 45S5 Bioglass® dans le jet de plasma optimisé ont subi des changements de composition chimique (volatilisation des espèces  $P^+$  et  $Na^+$ ). La volatilisation de la phase liquide et les nanoparticules de YSZ de la suspension céramique ont eu un effet positif sur le contrôle de la porosité globulaire formée dans les revêtements, du fait de la diminution de l'énergie thermique échangée par les particules de 45S5 Bioglass® en vol dans le jet de plasma et donc sur la volatilisation des espèces  $P^+$  et  $Na^+$ . Par conséquent, des revêtements plus compacts ont été obtenus. Cette structure moins poreuse ainsi que l'ajout de nanoparticules de YSZ ont permis d'obtenir une légère augmentation de la microdureté Vickers de  $\sim 5,3$  à  $6,4$  GPa.

La formation de la couche d'hydroxyapatite et/ou d'hydroxyapatite carbonatée, qui a lieu normalement *in vitro* dans les premières 24 heures (entre 5 à 10 heures, selon la littérature) pour la poudre 45S5 Bioglass® développée par L. Hench, a eu lieu après 24 heures (entre 1 et 3 jours) sur la surface des revêtements  $45B_G$  dû aux changements de composition chimique de la poudre 45S5 Bioglass® en vol.

L'effet indésirable résultant de la volatilisation des espèces phosphore et sodium a été réduit dans les revêtements  $45B_GZ_Y$  réalisés par co-projection plasma APS/SPS. Les nanoparticules de zircone à la surface de ces revêtements agissent comme catalyseur sur la nucléation et la précipitation d'hydroxyapatite puis d'hydroxyapatite carbonatée, entre 3 à 14 jours d'immersion dans un fluide physiologique simulée.

### 3.7 Perspectives sur les revêtements en verre bioactif

De nombreux champs de recherche peuvent être envisagés pour compléter ces travaux. Les études de revêtements de verre bioactifs par projection thermique doivent viser à contrôler :

#### 1. La composition chimique des revêtements en verre bioactif.

- L'évaluation de l'influence de la composition chimique du verre bioactif sur sa volatilisation au cours du procédé permettrait de concevoir des matériaux pour

contrôler la composition finale des revêtements. **Cette étude est abordée dans le Chapitre IV pour le procédé d'atomisation par projection flamme.**

- L'étude de la composition chimique des revêtements en verre actif en fonction du matériau de départ et de l'énergie thermique du procédé de projection thermique permettrait de concevoir des matériaux et des stratégies pour développer des revêtements en verre bioactif avec un meilleur indice de bioactivité.
- L'élaboration de revêtements de verres bioactifs avec des matériaux à granulométrie étroite permettrait de mieux contrôler leur composition chimique/structure.

#### 2. **Les propriétés mécaniques** des revêtements en verre bioactif

- La réalisation de revêtements en utilisant des **particules poreuses de verre bioactif infiltrées de YSZ** pourrait améliorer la répartition du renfort et augmenter l'ancrage des lamelles, ainsi que de réduire l'effet nocif potentiel sur les propriétés biologiques que pourrait y avoir une augmentation de la teneur en nanoparticules de YSZ autour des lamelles composant le revêtement en construction. Pour maîtriser également l'évolution de la composition chimique des verres bioactifs lors du procédé de projection thermique, il est nécessaire de développer des méthodes alternatives et peu coûteuses permettant d'adapter les particules poreuses. **Le Chapitre IV traite également d'une méthode d'élaboration de particules poreuses de verre.**

## 3.8 Références bibliographiques

- [1] P.L. Fauchais, J.V.R. Heberlein, M.I. Boulos, Thermal spray fundamentals: From powder to part, Springer US, Boston, MA, 2014. doi:10.1007/978-0-387-68991-3.
- [2] R.B. Heimann, Plasma-spray coating. Principles and applications, Wiley, 1996. doi:10.1002/9783527614851.
- [3] R.B. Heimann, H.D. Lehmann, Bioceramic coatings for medical implants: Trends and techniques, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, 2015. doi:10.1002/9783527682294.
- [4] P. Lebrun, F. Krier, J. Mantanus, H. Grohgan, M. Yang, E. Rozet, B. Boulanger, B. Evrard, J. Rantanen, P. Hubert, Design space approach in the optimization of the spray-drying process, Eur. J. Pharm. Biopharm. 80 (2012) 226–234. doi:10.1016/j.ejpb.2011.09.014.
- [5] J.A. Ogolla, B. Kulig, L. Bădulescu, M.W. Okoth, G. Esper, J. Breitenbach, O. Hensel, B. Sturm, Influence of inlet drying air temperature and milk flow rate on the physical, optical and thermal properties of spray-dried camel milk powders, Food Bioprocess Technol. 12 (2019) 751–768. doi:10.1007/s11947-019-2243-5.
- [6] V. López Calvo, M. Vicent Cabedo, E. Bannier, E. Cañas Recacha, A.R. Boccaccini, L. Cordero Arias, E. Sánchez Vilches, 45S5 bioactive glass coatings by atmospheric plasma spraying obtained from feedstocks prepared by different routes, J. Mater. Sci. 49 (2014) 7933–7942. doi:10.1007/s10853-014-8519-2.
- [7] M. Vicent, E. Sánchez, A. Moreno, R. Moreno, Preparation of high solids content nano-titania suspensions to obtain spray-dried nanostructured powders for atmospheric plasma spraying, J. Eur. Ceram. Soc. 32 (2012) 185–194. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2011.08.007.
- [8] E. Sánchez, A. Moreno, M. Vicent, M.D. Salvador, V. Bonache, E. Klyatskina, I. Santacruz, R. Moreno, Preparation and spray drying of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> nanoparticle suspensions to obtain nanostructured coatings by APS, Surf. Coatings Technol. 205 (2010) 987–992. doi:10.1016/j.surfcoat.2010.06.002.
- [9] L.L. Hench, R.J. Splinter, W.C. Allen, T.K. Greenlee, Bonding mechanisms at the interface of ceramic prosthetic materials, J. Biomed. Mater. Res. 5 (1971) 117–141. doi:10.1002/jbm.820050611.
- [10] L.L. Hench, Bioceramics: From concept to clinic, J. Am. Ceram. Soc. 74 (1991) 1487–1510. doi:10.1111/j.1151-2916.1991.tb07132.x.
- [11] C.-C. Lin, L.-C. Huang, P. Shen, Na<sub>2</sub>CaSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> based bioactive glasses. Part 1: Elasticity and structure, J. Non. Cryst. Solids. 351 (2005) 3195–3203. doi:10.1016/j.jnoncrysol.2005.08.020.
- [12] C. Gabbi, A. Cacchioli, B. Locardi, E. Guadagnino, Bioactive glass coating: Physicochemical aspects and biological findings, Biomaterials. 16 (1995) 515–520. doi:10.1016/0142-9612(95)91123-G.
- [13] L. Altomare, D. Bellucci, G. Bolelli, B. Bonferroni, V. Cannillo, L. De Nardo, R. Gadow, A. Killinger, L. Lusvardi, A. Sola, N. Stiegler, Microstructure and in vitro behaviour of 45S5 bioglass coatings deposited by high velocity suspension flame spraying (HVSFS), J. Mater. Sci. Mater. Med. 22 (2011) 1303–1319. doi:10.1007/s10856-011-4307-6.
- [14] J. Liu, S.C.F. Rawlinson, R.G. Hill, F. Fortune, Strontium-substituted bioactive glasses in vitro osteogenic and antibacterial effects, Dent. Mater. 32 (2016) 412–422. doi:10.1016/j.dental.2015.12.013.
- [15] J. Oliveira, R. Correia, M. Fernandes, Effects of Si speciation on the in vitro bioactivity of glasses, Biomaterials. 23 (2002) 371–379. doi:10.1016/S0142-9612(01)00115-6.





- [16] J. Qian, Y. Kang, Z. Wei, W. Zhang, Fabrication and characterization of biomorphic 45S5 bioglass scaffold from sugarcane, *Mater. Sci. Eng. C* 29 (2009) 1361–1364. doi:10.1016/j.msec.2008.11.004.
- [17] M. Chligui, Etude des propriétés optiques et mécaniques des verres binaires silicatés d'alcalins lourds, Université d'Orléans, 2011.
- [18] T.M. Lee, E. Chang, B.C. Wang, C.Y. Yang, Characteristics of plasma-sprayed bioactive glass coatings on Ti-6Al-4V alloy: An in vitro study, *Surf. Coatings Technol.* 79 (1996) 170–177. doi:10.1016/0257-8972(95)02463-8.
- [19] M. Khorami, S. Hesaraki, A. Behnamghader, H. Nazarian, S. Shahrabi, In vitro bioactivity and biocompatibility of lithium substituted 45S5 bioglass, *Mater. Sci. Eng. C* 31 (2011) 1584–1592. doi:10.1016/j.msec.2011.07.011.
- [20] A.R. Boccaccini, Q. Chen, L. Lefebvre, L. Gremillard, J. Chevalier, Sintering, crystallisation and biodegradation behaviour of Bioglass®-derived glass-ceramics, *Faraday Discuss.* 136 (2007) 27. doi:10.1039/b616539g.
- [21] M. Mozafari, M. Rabiee, M. Azami, S. Maleknia, Biomimetic formation of apatite on the surface of porous gelatin/bioactive glass nanocomposite scaffolds, *Appl. Surf. Sci.* 257 (2010) 1740–1749. doi:10.1016/j.apsusc.2010.09.008.
- [22] Z. Gou, J. Chang, Synthesis and in vitro bioactivity of dicalcium silicate powders, *J. Eur. Ceram. Soc.* 24 (2004) 93–99. doi:10.1016/S0955-2219(03)00320-0.
- [23] O. Bretcanu, X. Chatzistavrou, K. Paraskevopoulos, R. Conradt, I. Thompson, A.R. Boccaccini, Sintering and crystallisation of 45S5 Bioglass® powder, *J. Eur. Ceram. Soc.* 29 (2009) 3299–3306. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2009.06.035.
- [24] X. Chatzistavrou, T. Zorba, E. Kontonasaki, K. Chrissafis, P. Koidis, K.M. Paraskevopoulos, Following bioactive glass behavior beyond melting temperature by thermal and optical methods, *Phys. Status Solidi.* 201 (2004) 944–951. doi:10.1002/pssa.200306776.
- [25] M. Hajizadeh-Oghaz, R. Shoja Razavi, A. Ghasemi, Synthesis and characterization of ceria–yttria co-stabilized zirconia (CYSZ) nanoparticles by sol-gel process for thermal barrier coatings (TBCs) applications, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 74 (2015) 603–612. doi:10.1007/s10971-015-3639-y.
- [26] Q. Liu, Y. Danlos, B. Song, B. Zhang, S. Yin, H. Liao, Effect of high-temperature preheating on the selective laser melting of yttria-stabilized zirconia ceramic, *J. Mater. Process. Technol.* 222 (2015) 61–74. doi:10.1016/j.jmatprotec.2015.02.036.
- [27] A.G. González, H. Ageorges, O. Rojas, E. López, F.M. Hurtado, F. Vargas, Efecto de la microestructura y de la microdureza sobre la resistencia al desgaste de recubrimientos elaborados por proyección térmica por plasma atmosférico a partir de circonita-alúmina, circonita-itria y circonita-ceria, *Boletín La Soc. Española Cerámica y Vidr.* 54 (2015) 124–132. doi:10.1016/j.bsecv.2015.05.005.
- [28] C. Jiang, E.H. Jordan, A.B. Harris, M. Gell, J. Roth, Double-layer gadolinium zirconate/yttria-stabilized zirconia thermal barrier coatings deposited by the solution precursor plasma spray process, *J. Therm. Spray Technol.* 24 (2015) 895–906. doi:10.1007/s11666-015-0283-6.
- [29] J.R. Jones, A.G. Clare, *Bio-Glasses: An introduction*, John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK, 2012. doi:10.1002/9781118346457.
- [30] M. Krzyzanowski, S. Bajda, Y. Liu, A. Triantaphyllou, W. Mark Rainforth, M. Glendenning, 3D analysis of thermal and stress evolution during laser cladding of bioactive glass coatings, *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.* 59 (2016) 404–417. doi:10.1016/j.jmbbm.2016.02.023.
- [31] L. Lefebvre, Développement de bioverre poreux ostéoinducteur pour application à l'orthopédie et à l'ingénierie tissulaire, L'institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 2007.
- [32] M. Lombardi, L. Gremillard, J. Chevalier, L. Lefebvre, I. Cacciotti, A. Bianco, L. Montanaro, A comparative study between melt-derived and sol-gel synthesized 45S5 bioactive glasses, *Key Eng. Mater.* 541 (2013) 15–30. doi:10.4028/www.scientific.net/KEM.541.15.
- [33] Matweb, Schott Glass 8625 Biocompatible Glass. <http://www.matweb.com/search/datasheet.aspx?matguid=83360c41bd6342d198083b5398f87a76> (consulté le 26 juillet 2021).
- [34] P. Kuo, S.S. Joshi, X. Lu, Y. Ho, Y. Xiang, N.B. Dahotre, J. Du, Laser coating of bioactive glasses on bioimplant titanium alloys, *Int. J. Appl. Glas. Sci.* 10 (2019) 307–320. doi:10.1111/ijag.12642.
- [35] A.K. Varshneya, J.C. Mauro, Chapter 12. Thermal conductivity and acoustic properties of glass, in: *Fundam. Inorg. Glas.*, Elsevier, 2019: pp. 283–291. doi:10.1016/B978-0-12-816225-5.00012-2.
- [36] D.C. Clupper, L.L. Hench, Crystallization kinetics of tape cast bioactive glass 45S5, *J. Non. Cryst. Solids.* 318 (2003) 43–48. doi:10.1016/S0022-3093(02)01857-4.
- [37] Y.M. Sung, Phase formation kinetics in SrO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> glass, *J. Mater. Sci.* 37 (2002) 699–703. doi:10.1023/A:1013823410950.
- [38] G. Kaur, *Bioactive glasses: Potential biomaterials for future*, Springer International Publishing, Cham, 2017. doi:10.1007/978-3-319-45716-1.
- [39] S.S. Hossain, S. Yadav, S. Majumdar, S. Krishnamurthy, R. Pyare, P.K. Roy, A comparative study of physico-mechanical, bioactivity and hemolysis properties of pseudo-wollastonite and wollastonite glass-ceramic synthesized from solid wastes, *Ceram. Int.* 46 (2020) 833–843. doi:10.1016/j.ceramint.2019.09.039.
- [40] S.S. Hossain, P.K. Roy, Study of physical and dielectric properties of bio-waste-derived synthetic wollastonite, *J. Asian Ceram. Soc.* 6 (2018) 289–298. doi:10.1080/21870764.2018.1508549.
- [41] A. Meiszterics, L. Rosta, H. Peterlik, J. Rohonczy, S. Kubuki, P. Henits, K. Sinkó, Structural characterization of gel-derived calcium silicate systems, *J. Phys. Chem. A* 114 (2010) 10403–10411. doi:10.1021/jp1053502.
- [42] J. Román, S. Padilla, M. Vallet-Regí, Sol-gel glasses as precursors of bioactive glass ceramics, *Chem. Mater.* 15 (2003) 798–806. doi:10.1021/cm021325c.
- [43] L. Pawlowski, *The science and engineering of thermal spray coatings*, Second Edi, John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK, 2008. doi:10.1002/9780470754085.
- [44] A.R. Boccaccini, D.S. Brauer, L. Hupa, *Bioactive glasses: Fundamentals, technology and applications*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2017. doi:10.1039/9781782622017.
- [45] A. Dey, A.K. Mukhopadhyay, S. Gangadharan, M.K. Sinha, D. Basu, Development of hydroxyapatite coating by microplasma spraying, *Mater. Manuf. Process.* 24 (2009) 1321–1330. doi:10.1080/10426910902997035.
- [46] W. Leenakul, T. Tunkasiri, N. Tongsir, K. Pengpat, J. Ruangsuriya, Effect of sintering temperature variations on

- fabrication of 45S5 bioactive glass-ceramics using rice husk as a source for silica, *Mater. Sci. Eng. C* 61 (2016) 695–704. doi:10.1016/j.msec.2015.12.029.
- [47] T. Poirier, G. Quercia, Formation of hollow vitreous and semi-crystalline microspheres in slag flame spraying, *Ceram. Int.* 41 (2015) 369–377. doi:10.1016/j.ceramint.2014.08.080.
- [48] P. Fauchais, Understanding plasma spraying, *J. Phys. D. Appl. Phys.* 37 (2004) R86–R108. doi:10.1088/0022-3727/37/9/R02.
- [49] L.L. Hench, *An introduction to bioceramics*, Second, Imperial College Press, 2013. doi:10.1142/p884.
- [50] L.L. Hench, The story of Bioglass®, *J. Mater. Sci. Mater. Med.* 17 (2006) 967–978. doi:10.1007/s10856-006-0432-z.
- [51] M. Monsalve, H. Ageorges, E. Lopez, F. Vargas, F. Bolivar, Bioactivity and mechanical properties of plasma-sprayed coatings of bioglass powders, *Surf. Coatings Technol.* 220 (2013) 60–66. doi:10.1016/j.surfcoat.2012.11.075.
- [52] M. Monsalve, E. Lopez, H. Ageorges, F. Vargas, Bioactivity and mechanical properties of bioactive glass coatings fabricated by flame spraying, *Surf. Coatings Technol.* 268 (2015) 142–146. doi:10.1016/j.surfcoat.2014.08.041.
- [53] W. Cao, L.L. Hench, Bioactive materials, *Ceram. Int.* 22 (1996) 493–507. doi:10.1016/0272-8842(95)00126-3.
- [54] I.D. Thompson, L.L. Hench, Mechanical properties of bioactive glasses, glass-ceramics and composites, *Proc. Inst. Mech. Eng. Part H J. Eng. Med.* 212 (1998) 127–136. doi:10.1243/0954411981533908.
- [55] L.L. Hench, *Bioceramics*, *J. Am. Ceram. Soc.* 81 (2005) 1705–1728. doi:10.1111/j.1151-2916.1998.tb02540.x.
- [56] ASTM International, C1327-08. Standard test method for Vickers indentation hardness of advanced ceramics, ASTM. (2003) 1–10. doi:10.1520/C1327-08.2.
- [57] D. Shi, *Biomaterials and tissue engineering. Biological and mecial physics, biomeical engineering*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2004. doi:10.1007/978-3-662-06104-6.
- [58] G. Bolelli, D. Bellucci, V. Cannillo, R. Gadow, A. Killinger, L. Lusvarghi, P. Müller, A. Sola, Comparison between suspension plasma sprayed and high velocity suspension flame sprayed bioactive coatings, *Surf. Coatings Technol.* 280 (2015) 232–249. doi:10.1016/j.surfcoat.2015.08.039.
- [59] V. Cannillo, A. Sola, Different approaches to produce coatings with bioactive glasses: Enamelling vs plasma spraying, *J. Eur. Ceram. Soc.* 30 (2010) 2031–2039. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2010.04.021.
- [60] E. Cañas, M.J. Orts, A.R. Boccaccini, E. Sánchez, Microstructural and in vitro characterization of 45S5 bioactive glass coatings deposited by solution precursor plasma spraying (SPPS), *Surf. Coatings Technol.* 371 (2019) 151–160. doi:10.1016/j.surfcoat.2018.12.057.
- [61] J.P. Lafon, E. Champion, D. Bernache-Assollant, Processing of AB-type carbonated hydroxyapatite  $\text{Ca}_{10-x}(\text{PO}_4)_6-x(\text{CO}_3)_x(\text{OH})_{2-x-2y}(\text{CO}_3)_y$  ceramics with controlled composition, *J. Eur. Ceram. Soc.* 28 (2008) 139–147. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2007.06.009.
- [62] A. Ślósarczyk, Z. Paszkiewicz, C. Paluszkiwicz, FTIR and XRD evaluation of carbonated hydroxyapatite powders synthesized by wet methods, *J. Mol. Struct.* 744–747 (2005) 657–661. doi:10.1016/j.molstruc.2004.11.078.
- [63] E. Landi, G. Celotti, G. Logroscino, A. Tampieri, Carbonated hydroxyapatite as bone substitute, *J. Eur. Ceram. Soc.* 23 (2003) 2931–2937. doi:10.1016/S0955-2219(03)00304-2.
- [64] Z. Gou, J. Chang, J. Gao, Z. Wang, In vitro bioactivity and dissolution of  $\text{Ca}_2(\text{SiO}_3)(\text{OH})_2$  and  $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$  fibers, *J. Eur. Ceram. Soc.* 24 (2004) 3491–3497. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2003.11.023.
- [65] Z. Gou, J. Chang, W. Zhai, Preparation and characterization of novel bioactive dicalcium silicate ceramics, *J. Eur. Ceram. Soc.* 25 (2005) 1507–1514. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2004.05.029.
- [66] K.P. Ananth, S. Suganya, D. Mangalaraj, J.M.F. Ferreira, A. Balamurugan, Electrophoretic bilayer deposition of zirconia and reinforced bioglass system on Ti6Al4V for implant applications: An in vitro investigation, *Mater. Sci. Eng. C* 33 (2013) 4160–4166. doi:10.1016/j.msec.2013.06.010.



# **Chapitre IV**

## **Particules poreuses de verre élaborées par atomisation à la flamme oxyacétylénique**





# 4

## Particules poreuses de verre élaborées par atomisation à la flamme oxyacétylénique

---

« Be creative, but make sure that what you create is not a  
curse for mankind »  
–Albert Einstein–

Ce chapitre est consacré à l'étude des phénomènes impliqués dans la formation de la porosité dans des particules de verre par atomisation par projection flamme oxyacétylénique. Dans un premier temps, les caractéristiques de la matière de départ et les conditions d'atomisation ont été étudiées pour connaître leur influence sur la formation de la porosité dans les particules atomisées. Dans un deuxième temps, l'influence de l'ajout d'un agent externe sur la formation de la porosité a été évaluée en cherchant à optimiser l'interconnexion des pores entre la surface et l'intérieur des particules poreuses de verre potentiellement utilisables dans des applications biomédicales.

---

<b>4.1</b>	<b>Introduction sur les particules poreuses élaborées par projection flamme</b>	<b>150</b>
<b>4.2</b>	<b>Étude de l'atomisation par projection flamme : matériaux de départ et conditions d'atomisation</b>	<b>151</b>
4.2.1	Matériaux de départ élaborés par fusion d'oxydes	151
4.2.2	Poudres atomisées par projection flamme oxyacétylénique	159
4.2.3	Phénomènes intervenant dans la formation de la porosité dans des poudres atomisées	165
<b>4.3</b>	<b>Évolution de la porosité dans des particules de verre atomisées à la flamme oxyacétylénique</b>	<b>169</b>
4.3.1	Physico-chimie, cristallographie et comportement thermique du verre 43S2,5 développé	169
4.3.2	Atomisation des poudres de verre 43S2,5 et 45S5,3 de tailles moyenne et grosse à la flamme oxyacétylénique	173
<b>4.4</b>	<b>Influence d'un agent externe sur la formation de la porosité dans des verres atomisés par projection flamme oxyacétylénique</b>	<b>179</b>
4.4.1	Caractéristiques de l'agent externe et des mélanges des poudres de départ	179
4.4.2	Effet de l'atomisation des mélanges des particules de verre et d'agent externe sur la formation de la porosité	182
4.4.3	Mécanismes de formation de la porosité lors de l'atomisation de mélanges d'un verre avec agent externe	189
<b>4.5</b>	<b>Conclusions sur les particules poreuses élaborées par atomisation à la flamme oxyacétylénique</b>	<b>192</b>
4.5.1	Effet des matériaux de départ et des conditions d'atomisation dans l'obtention de particules poreuses	193
4.5.2	Effet d'un agent externe sur la formation de particules poreuses de verre par atomisation à la flamme	194
<b>4.6</b>	<b>Perspectives pour l'obtention de particules poreuses par atomisation par projection flamme</b>	<b>195</b>
<b>4.7</b>	<b>Références bibliographiques</b>	<b>196</b>

## **4.1 Introduction sur les particules poreuses élaborées par projection flamme**

Les récentes avancées dans les domaines de la biotechnologie, la science des matériaux et l'ingénierie tissulaire ont permis d'envisager l'utilisation des verres bioactifs comme systèmes orthobiologiques (ou multifonctionnels ; Orthobiologie\*) pour optimiser la réparation et la régénération des tissus musculo-squelettiques chez l'humain. Ces systèmes (*cf.* [Chapitre I](#) : § 1.3.4) visent à combiner :

- les propriétés biologiques de renommée mondiale des verres bioactifs ;
- la porosité des particules et/ou de l'architecture afin d'avantager les mécanismes naturels de l'ostéoconduction et de l'angiogenèse ;
- et des services supplémentaires que favorisent l'ostéostimulation et l'angiostimulation, ainsi que le traitement des maladies dégénératives, des tumeurs osseuses et des bactéries pathogènes.

L'industrie pharmaceutique a également déployé des efforts dans ces systèmes sur le développement de matières premières poreuses pour le stockage, le transport et la libération contrôlée des médicaments pour des traitements spécialisés. Ces matières premières qui, d'après les considérations du [Chapitre III](#) (*cf.* § 3.7), pourraient éventuellement être utilisées pour l'obtention de matériaux composites pour diverses applications, y compris l'élaboration de revêtements par projection thermique.

Parmi les procédés utilisés dans l'obtention de ces matières premières poreuses, l'atomisation par projection flamme a été proposée comme un des procédés les plus performants. Des chercheurs ont proposé des hypothèses sur les mécanismes de formation de la porosité dans des particules ou des mélanges de particules par cette méthode. Cependant, les mécanismes proposés semblent contradictoires, comme cela a été énoncé dans la recherche bibliographique du [Chapitre I](#) (*cf.* § 1.3.4.1).

Maîtriser la quantité, la taille, la distribution et l'interconnectivité de la porosité formée dans les particules atomisées par projection flamme, impose une meilleure compréhension des phénomènes associés. De même, l'influence des caractéristiques cristallographiques et des propriétés physico-chimiques des poudres de départ, ainsi que les conditions du procédé d'atomisation doivent être prises en compte.

Dans ce contexte, ce chapitre de thèse vise d'abord à proposer les phénomènes liés à la formation de la porosité dans des particules traitées thermocinétiquement en utilisant le procédé d'atomisation par projection flamme oxyacétylénique. De ce fait, les études sont focalisées sur les interrogations suivantes :

- Comment la composition chimique et l'arrangement atomique des matériaux de départ influencent-ils la formation de gaz porogènes lors de leur atomisation avec le procédé de projection flamme oxyacétylénique ?
- Quels sont les effets de la taille des particules de départ et de leur énergie thermique échangée dans la flamme, sur la formation de la porosité, en fonction des compositions oxyacétyléniques utilisées lors du procédé d'atomisation ?



De l'influence des caractéristiques des matériaux de départ et des conditions d'atomisation sur la formation de la porosité, constatée lors des premières études, un nouveau verre a été développé dont la composition chimique favorise la formation de la porosité lors du procédé d'atomisation, tout en possédant les caractéristiques typiques d'un verre bioactif. Ce nouveau verre, comparé au verre commercial 45S5 Bioglass® de composition chimique nominale similaire, est ensuite étudié avec les meilleures conditions d'atomisation trouvées lors des travaux déployés dans ce chapitre.

Des connaissances acquises sur la formation de la porosité, l'influence de l'ajout d'un agent externe à la poudre de verre de départ, sur la rétention d'une porosité plus élevée dans les particules atomisées par projection flamme, est enfin évaluée.

Ce quatrième chapitre commence par présenter les caractéristiques physico-chimiques des verres de départ préparés par fusion d'oxydes. Puis, à partir des études d'atomisation des particules de ces matériaux, en utilisant différentes flammes oxyacétyléniques, les phénomènes liés à la formation de la porosité dans ce procédé sont proposés. Enfin, la poudre de verre 43S2,5 mélangée avec des particules de carbonate de calcium ( $\text{CaCO}_3$ ) ou de chlorure de sodium ( $\text{NaCl}$ ) est atomisée pour obtenir des particules poreuses de verre et l'effet de ces composés sur la formation de la porosité interconnectée entre le cœur et la surface des particules est évalué.

## **4.2 Étude de l'atomisation par projection flamme : matériaux de départ et conditions d'atomisation**

Les caractéristiques physico-chimiques, cristallographiques et thermiques des matériaux, de composition chimique variée, élaborés par la méthode de fusion d'oxydes sont tout d'abord présentées. Ces caractéristiques sont ensuite corrélées aux études réalisées sur l'atomisation de particules par le procédé de projection flamme oxyacétylénique afin de mieux comprendre l'influence des matériaux de départ et des conditions d'atomisation sur la formation de la porosité. Enfin, l'évolution de cette porosité dans les particules au cours de leur vol dans la flamme oxyacétylénique est étudiée pour proposer les phénomènes impliqués dans ce procédé d'atomisation.

### **4.2.1 Matériaux de départ élaborés par fusion d'oxydes**

Dans les sous-sections suivantes, la composition chimique, la morphologie et le comportement thermique des poudres préparées par fusion d'oxydes sont évalués. La composition chimique de la phase vitreuse des poudres est estimée à partir de l'analyse chimique et de la quantification massique des phases par la méthode de Rietveld.

#### **4.2.1.1 Physico-chimie et cristallographie des poudres préparées**

Les poudres d'oxydes utilisées comme matière première pour l'élaboration des frittés sont brièvement présentées dans le [Chapitre II](#) (cf. § 2.3.4).

Les poudres des oxydes de SiO<sub>2</sub>, CaO, Na<sub>2</sub>O, MgO et P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ont été mélangées dans les proportions massiques correspondant à quatre systèmes chimiques différents. Les pourcentages des oxydes utilisés sont indiqués dans le **Tableau IV–1**. Les systèmes sont nommés **x S y**, où **x** correspond au pourcentage massique de SiO<sub>2</sub> et **y** au rapport molaire Ca/P des poudres obtenues après leur préparation.

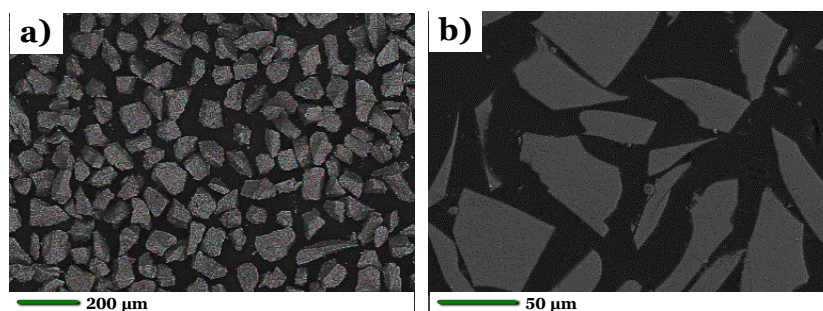
Le premier système, nommé 23S1,4, est constitué principalement de CaO, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> et SiO<sub>2</sub> avec une faible teneur massique en Na<sub>2</sub>O et MgO. Le second, appelé 18S1,3, correspond à un mélange de CaO–P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>–Na<sub>2</sub>O–SiO<sub>2</sub> avec un faible pourcentage de MgO. Les troisième et quatrième systèmes ne contiennent pas de MgO. Le troisième, nommé 56S0,5, se compose principalement de SiO<sub>2</sub>–Na<sub>2</sub>O–P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> et la plus faible teneur de CaO utilisée dans cette étude. Enfin, le quatrième système, nommé 45S5,3 (de composition chimique nominale similaire à celle du verre 45S5 *Bioglass*<sup>®</sup>), est constitué de SiO<sub>2</sub>–CaO–Na<sub>2</sub>O et la plus faible teneur de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> utilisée dans cette étude.

**Tableau IV–1.** Pourcentages des oxydes utilisés dans les mélanges pour l’élaboration des quatre systèmes chimiques étudiés

Système chimique	Poudre	Oxydes [% mas.]					Rapport molaire Ca/P
		SiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O	CaO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	MgO	
1	<b>23S1,4</b>	21,77 (26,57)	3,90 (4,61)	36,75 (48,06)	36,56 (18,90)	1,02 (1,86)	1,27
2	<b>18S1,3</b>	18,16 (21,53)	19,70 (22,65)	30,63 (38,92)	30,66 (15,39)	0,85 (1,51)	1,26
3	<b>56S0,5</b>	51,85 (59,11)	21,13 (23,36)	6,08 (7,43)	20,94 (10,10)	0,00 (0,00)	0,37
4	<b>45S5,3</b>	45,00 (46,13)	24,48 (24,33)	24,53 (26,94)	5,99 (2,60)	0,00 (0,00)	5,18

À l’issue de la fusion des quatre mélanges des oxydes à 1 500°C pendant 3 h et de leur trempe dans de l’eau à 25°C, des morceaux de frittés ont été formés. Ils ont ensuite été broyés, puis les poudres obtenues ont été classées selon 2 tailles : **Fine (F** : de 75 à 45 µm) et **Moyenne (M** : de 106 à 75 µm). Les poudres plus fines (< 45 µm) ont été utilisées pour les analyses physico-chimiques, cristallographiques et thermiques.

Les particules des poudres des quatre systèmes chimiques sont de morphologie irrégulière et angulaire (typique d’un matériau broyé), similaire à celle de la poudre 18S1,3 (*cf.* **Figure IV–1a**). La section transversale polie des poudres (*cf.* **Figure IV–1b**) montre que les particules sont denses, caractéristique de la préparation de poudres par la méthode de fusion d’oxydes suivie d’une trempe (*cf.* § 1.2.4).



**Figure IV–1.** Poudre 18S1,3 de taille fine. **a)** Surface ; **b)** Section transversale



Ces quatre mélanges d'oxydes ont subi des changements chimiques, pendant le procédé de préparation des poudres présenté dans le Chapitre II (cf. § 2.1.4). Comme le montre le Tableau IV–2, ces changements, estimés à partir des analyses élémentaires par spectrométrie ICP, sont principalement liés à la volatilisation du composé  $P_2O_5$  et, en quantité inférieure, à celle du composé  $Na_2O$ . La volatilisation est indiquée par les valeurs négatives de la variation massique entre les mélanges d'oxydes initiaux et les oxydes estimés de la composition chimique nominale des poudres préparées.

**Tableau IV–2.** Composition chimique des poudres des quatre systèmes élaborés par fusion

Poudre	Composition chimique estimée [% mas.] (Variation massique [% mas.])					Rapport molaire Ca/P ( $\Delta$ ratio)	Rapport massique Na <sub>2</sub> O/CaO
	SiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O	CaO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	MgO		
<b>23S1,4</b>	22,68 (0,91)	3,55 (-0,35)	38,30 (1,55)	34,41 (-2,15)	1,06 (0,04)	1,41 (0,14)	0,09
<b>18S1,3</b>	18,28 (0,12)	19,76 (0,06)	30,82 (0,19)	30,28 (-0,38)	0,86 (0,01)	1,29 (0,03)	0,64
<b>56S0,5</b>	55,70 (3,85)	22,60 (1,47)	6,53 (0,45)	15,17 (-5,77)	0,00 (0,00)	0,54 (0,17)	3,46
<b>45S5,3</b>	45,26 (0,26)	24,20 (-0,28)	24,67 (0,14)	5,87 (-0,12)	0,00 (0,00)	5,33 (0,15)	0,98

Le pourcentage de volatilisation des composés  $P_2O_5$  et  $Na_2O$  change en fonction de la cinétique de réaction des oxydes contenus dans le mélange initial. La perte de  $P_2O_5$  entraîne une augmentation du rapport molaire Ca/P (cf. Tableau IV–2). Cela entraîne une modification de la réactivité du matériau et, en conséquence, de la cinétique de formation d'une couche de phosphate de calcium (HA ou HAC) typique des matériaux bioactifs lorsqu'ils sont exposés à un milieu biologique [1].

Les diffractogrammes DRX (cf. Figure IV–2) des poudres des systèmes 23S1,4, 18S1,3 et 56S0,5 montrent des pics bien définis correspondant à des phases cristallines, alors que celui de la poudre 45S5,3 ne montre qu'une phase vitreuse.

La faible quantité de  $Na_2O$  (3,90% mas.) ajoutée au mélange d'oxydes pour la préparation de la poudre 23S1,4 n'a pas favorisé sa fusion homogène conduisant à une faible vitrification (26,2% mas.). Bien que le mélange d'oxydes initial ait un taux de 58,3% mas. d'oxydes ( $SiO_2$  et  $P_2O_5$ ) possédant des cations formateurs de réseau ( $Si^+$  et  $P^+$ ), cette poudre présente la cristallisation de la silice amorphe, constituant la poudre d'Alfa Aesar initiale (cf. § 2.3.4), en la phase de cristobalite alpha ( $\alpha-SiO_2$  : 23,1% mas.) et celle des phases cristallines de la whitlockite ( $Ca_{2,71}Mg_{0,29}(PO_4)_2$  : 23,8% mas.) et du pyrophosphate de calcium alpha ( $\alpha-Ca_2P_2O_7$  : 26,9% mas.) ; selon le pourcentage massique des phases déterminé par la méthode de Rietveld (cf. Tableau IV–3).

L'augmentation du pourcentage massique de  $Na_2O$  à 19,70% dans le système 18S1,3 a favorisé la vitrification de la poudre avec 44,6% mas., bien que le mélange d'oxydes initial utilisé pour leur préparation ait la teneur la plus élevée en cations modificateurs de réseau ( $Ca^+$ ,  $Na^+$  et  $Mg^+$ ) : 51,2% mas., correspondant à la somme des pourcentages massiques de CaO,  $Na_2O$  et MgO du Tableau IV–1. La teneur massique de la phase restante correspond à celle de la phase de la rhénanite ( $\beta-CaNaPO_4$  : 55,4% mas.).

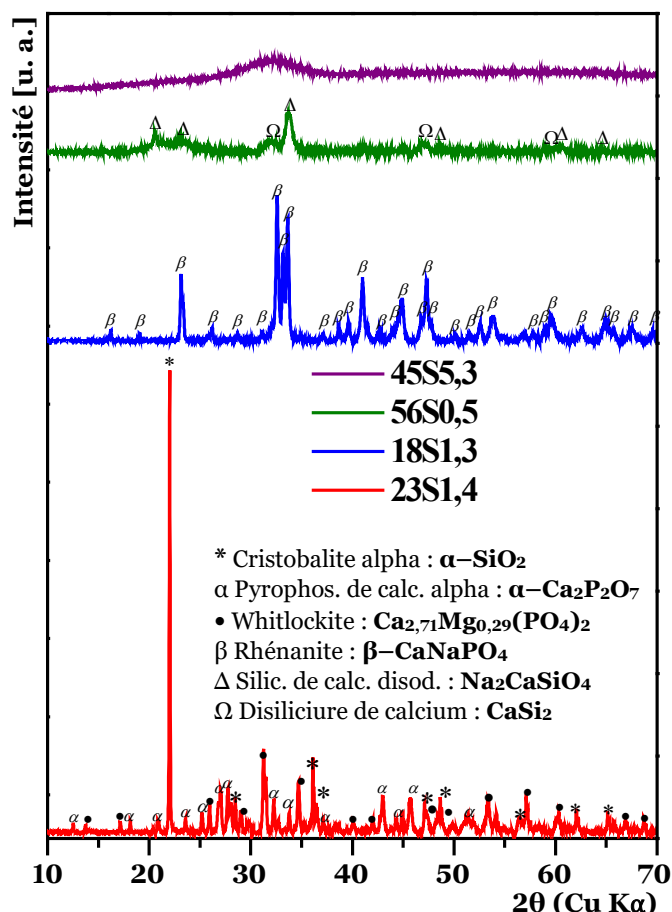
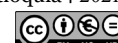


Figure IV–2. Diffractogrammes DRX des poudres des quatre systèmes obtenus par fusion d’oxydes

Tableau IV–3. Pourcentage massique des phases et de la composition chimique estimée de la phase vitreuse des poudres des quatre systèmes obtenus par fusion d’oxydes

Poudre	Phase cristalline		Phase vitreuse [% mas.]	Composition chimique estimée de la phase vitreuse [% mas.]				
	Formule chimique	[% mas.]		SiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O	CaO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	MgO
23S1,4	Ca <sub>2,71</sub> Mg <sub>0,29</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	23,8	26,2	–	13,34	54,82	31,28	0,56
	α-Ca <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	26,9						
	α-SiO <sub>2</sub>	23,1						
18S1,3	β-CaNaPO <sub>4</sub>	55,4	44,6	40,93	19,93	25,12	12,09	1,93
56S0,5	Na <sub>2</sub> CaSiO <sub>4</sub>	14,7	82,4	58,47	22,41	–	19,12	–
	CaSi <sub>2</sub>	2,9						
45S5,3	–	–	~ 100	45,26	24,20	24,67	5,87	–

La teneur en Na<sub>2</sub>O de 21,13% mas. dans le mélange d’oxydes initial pour l’obtention de la poudre du système 56S0,5 a favorisé la formation de la phase vitreuse qui atteint 82,4% mas. (cf. Tableau IV–3), bien que le mélange initial ait le pourcentage massique le plus élevé en oxydes ayant des cations formateurs de réseau (72,79% mas. en SiO<sub>2</sub> et P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) et le moins élevé en modificateurs de réseau (27,21% mas. en CaO et Na<sub>2</sub>O). Les phases cristallisées dans ce système sont celles du silicate de calcium disodique (Na<sub>2</sub>CaSiO<sub>4</sub> : 14,7% mas.) et du disiliciure de calcium (CaSi<sub>2</sub> : 2,9% mas.).



Les quantités d'oxydes utilisés pour préparer la poudre 45S5,3 ont été appropriées pour favoriser leur vitrification complète dans les conditions de fusion utilisées. Cette vitrification totale a été avantaée, en plus de la teneur en cations formateurs de réseau apportés par les oxydes  $\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$  (50,99% mas.), par le rapport massique entre le composé dit fondant (24,48% mas. de  $\text{Na}_2\text{O}$ ) et les oxydes  $\text{SiO}_2$  (45,00% mas.) et  $\text{CaO}$  (24,53% mas.) permettant d'avoir une composition proche du point eutectique ternaire 43,0  $\text{SiO}_2\text{-34,5 CaO-22,5 Na}_2\text{O}$  en masse, dont leur point de fusion est de  $\sim 1\,258^\circ\text{C}$  [1, 2], bien inférieur à la température maximale utilisée ( $\sim 1\,500^\circ\text{C}$ ) dans le procédé de préparation des poudres par fusion d'oxydes (cf. § 2.1.4).

Sous la condition du traitement thermique de fusion utilisée, ces résultats ont mis en évidence l'intérêt de l'oxyde alcalin  $\text{Na}_2\text{O}$  comme fondant (cf. § 1.2.4) pour favoriser la fusion et l'homogénéisation du mélange d'oxydes à  $1\,500^\circ\text{C}$  permettant la vitrification lors de la trempe de la masse fondue, à condition qu'il y ait une proportion adéquate de cations formateurs de réseau ( $\text{Si}^+$  et  $\text{P}^+$ ) dans le mélange d'oxydes initial [3].

La composition chimique de la phase vitreuse (cf. Tableau IV-3) des poudres obtenues a été estimée à partir de la différence entre leur composition chimique déterminée par ICP et leur pourcentage massique des phases cristallines déterminés par la méthode de Rietveld. De cette analyse, la poudre 23S1,4 est composée d'une phase vitreuse appelée en anglais *phosphate invert glass*, dans laquelle sont généralement dispersées des phases appartenant à des groupes phosphates [1, 4, 5] : pyro [ $\text{P}_2\text{O}_7$ ] $^{4-}$  et orthophosphates [ $\text{PO}_4$ ] $^{3-}$ . En conséquence, la phase vitreuse et les phases cristallines du pyrophosphate de calcium alpha ([ $\text{P}_2\text{O}_7$ ] $^{4-}$ ) et de la whitlockite ([ $\text{PO}_4$ ] $^{3-}$ ) de cette poudre constituent la phase *phosphate invert glass* (76,9% mas.), phase vitreuse constituant certaines vitrocéramiques bioactives [1]. Par ailleurs, la phase vitreuse contenue dans les poudres 18S1,3, 56S0,5 et 45S5,3 correspond à un verre riche en silicate [6].

#### 4.2.1.2 Comportement thermique des poudres élaborées

L'analyse thermique des poudres par DSC et ATG (cf. Figure IV-3) a permis de corréliser les échanges de chaleur exo et endothermiques, en mesurant le flux de chaleur [ $\mu\text{V}\cdot\text{mg}^{-1}$ ] échangé par les poudres élaborées, avec leurs pertes de masse lorsqu'elles ont été traitées thermiquement jusqu'à une température de  $1\,550^\circ\text{C}$ .

Les résultats DSC de la poudre 23S1,4 (cf. Figure IV-3a) ont permis d'identifier un pic exothermique autour de  $120^\circ\text{C}$  et un pic similaire, mais endothermique à  $\sim 170^\circ\text{C}$ , liés aux processus de déshydroxylation de la phase cristobalite alpha [7]. Le pic endothermique à  $269^\circ\text{C}$  est associé à la transformation  $\alpha \rightarrow \beta$  de la phase cristobalite [7-9], identifiée dans le diagramme DRX (cf. Figure IV-2). Le pic endothermique de faible intensité à  $\sim 444^\circ\text{C}$  est dû à la température de transition vitreuse,  $T_v$ , de la phase vitreuse riche en phosphates identifiée par sa composition chimique estimée (cf. Tableau IV-4). Des valeurs similaires de  $T_v$  ont été citées dans la littérature pour d'autres phases vitreuses de *phosphate invert glass* [10, 11]. Le pic exothermique identifié à  $\sim 580^\circ\text{C}$  et suivi d'un changement de la pente de la courbe DSC correspond à la transition amorphe  $\rightarrow$  phosphate tricalcique métastable alpha à basse température ( $\alpha_{\text{LT}}\text{-TCP}$  :  $\alpha\text{-low-temperature}$  ( $\alpha_{\text{LT}}$ ) *metastable TriCalcium*

Phosphate) [12]. Cette phase  $\alpha_{LT}$ -TCP métastable se transforme en  $\beta$ -TCP à partir de 800°C [12–15], ce qui entraîne une réponse endothermique observée dans ce matériau (cf. Figure IV–3a). Cependant dû à la faible stabilité thermodynamique, cette phase évolue en  $\alpha$ -TCP autour de 1 189°C [12]. Cette transformation  $\beta \rightarrow \alpha$ -TCP produit des échanges de faible enthalpie, difficiles à détecter par DSC en raison de la faible sensibilité des signaux à des températures supérieures à 1 000°C [12]. Bien que la température de fusion de  $\alpha$ -TCP soit proche de 1 756°C [16, 17], la présence de  $\alpha$ -Ca<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> ( $\alpha$ -CPP) identifié par DRX (cf. Figure IV–2) favorise la fusion du matériau grâce à l'eutectique\* produit entre ces phases à 1 326°C [12]. De sorte que l'ensemble de cette transformation et les phases  $\alpha$ -SiO<sub>2</sub> et Ca<sub>2,71</sub>Mg<sub>0,29</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> conduisent à atteindre la température de fusion (T<sub>f</sub>) globale du matériau 23S1,4 à ~1 525°C (cf. Tableau IV–4).

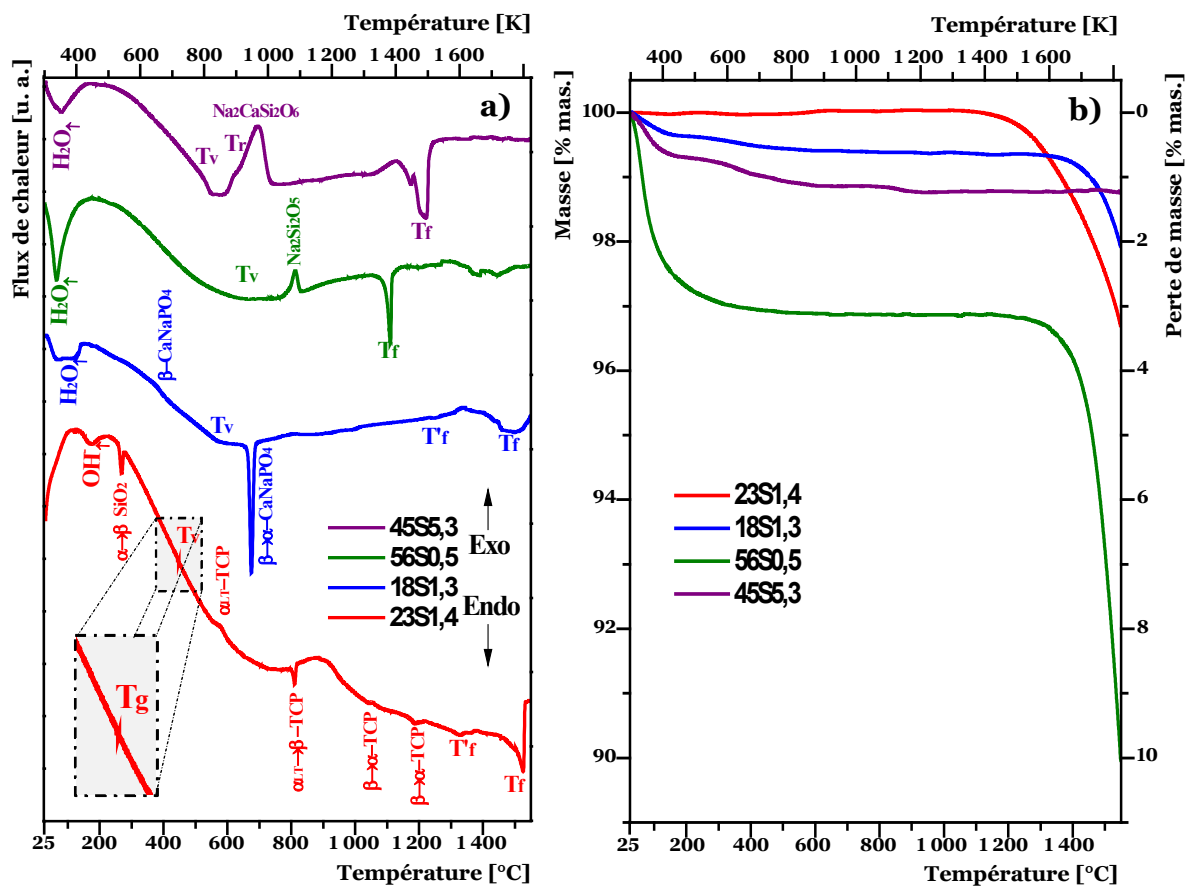


Figure IV–3. Comportement thermique des poudres préparées.  
Analyse : a) DSC et b) ATG

Tableau IV–4. Propriétés thermiques des poudres des quatre systèmes obtenus par fusion d’oxydes

Analyse DSC/ATG jusqu’à 1 550°C			
Poudre	T <sub>v</sub> [°C]	T <sub>f</sub> [°C]	Perte de masse [% mas.]
23S1,4	444	1 525	3,29 ± 0,52
18S1,3	570	1 436	2,06 ± 0,43
56S0,5	653	1 110	9,63 ± 0,94
45S5,3	540	1 220	1,24 ± 0,21

Par ailleurs, ce système ne subit pas de perte de masse entre 25 et  $\sim 1\ 100^\circ\text{C}$ , selon les résultats de l'ATG (cf. Figure IV-3b). Cependant, une perte de masse progressive est produite, atteignant  $\sim 3,3\%$  mas. (cf. Tableau IV-4), entre  $1\ 100$  et  $1\ 550^\circ\text{C}$ , ce qui est principalement due à la volatilisation des espèces  $\text{P}_x\text{O}_y$  [17-19].

La poudre 18S1,3 a révélé quatre pics endothermiques et deux changements de pentes significatifs dans la courbe du flux de chaleur (cf. Figure IV-3a). Le premier pic, détecté à  $\sim 100^\circ\text{C}$ , est lié à l'évaporation de l'eau adsorbée physiquement par les particules [20-22]. La première variation de la pente à  $\sim 378^\circ\text{C}$  est associée au changement cristallin de la phase rhénanite ( $\beta\text{-CaNaPO}_4$ ) [23], identifiée par DRX dans ce matériau (cf. Figure IV-2), tandis que le deuxième changement de pente à  $\sim 570^\circ\text{C}$  correspond à  $T_v$  de la phase vitreuse riche en silicate (cf. Tableau IV-4), constituant ce matériau semi-cristallin [4]. Le deuxième pic observé à  $\sim 670^\circ\text{C}$  est attribué à la transition  $\beta \rightarrow \alpha\text{-CaNaPO}_4$  [24-26]. Le troisième pic à  $\sim 1\ 250^\circ\text{C}$  est dû à la fusion de la phase vitreuse riche en silicate, identifiée par DRX. Cette affirmation est basée sur le fait que sa composition chimique (cf. Tableau IV-3) est proche du point eutectique ternaire  $\text{SiO}_2\text{-CaO-Na}_2\text{O}$ , dont la température eutectique est de  $1\ 258^\circ\text{C}$  pour une composition chimique respective de 43,0, 34,5 et 22,5% mas. [2]. Le dernier pic à  $\sim 1\ 436^\circ\text{C}$  correspond à la température de fusion globale de ce matériau. Bien que  $T_f$  de la rhénanite soit supérieure à  $1\ 700^\circ\text{C}$  [27], la présence de la phase vitreuse riche en silicate réduit la température de fusion du matériau 18S1,3.

Les résultats de l'ATG de la poudre 18S1,3 montrent au début du cycle thermique une perte de masse  $\sim 0,7\%$  mas. essentiellement dû à l'évaporation de l'eau [20-22]. Lors de l'augmentation de la température entre  $\sim 1\ 300$  et  $1\ 550^\circ\text{C}$ , le matériau subi une diminution de  $\sim 2,1\%$  mas. (cf. Figure IV-3b et Tableau IV-4). Cette perte de masse est associée à des espèces  $\text{Na}^+$ ,  $\text{P}^+$  et  $\text{O}^-$  lorsque la phase vitreuse du matériau atteint sa température de fusion à  $\sim 1\ 250^\circ\text{C}$  (cf. Figure IV-3a), comme il a été mentionné dans la littérature pour  $\text{Na}_2\text{O}$  et  $\text{P}_2\text{O}_5$  dans les verres riches en silicates [6, 19, 28].

Le matériau 56S0,5 montre trois pics, deux endothermiques et un exothermique, et un changement de la pente de la courbe DSC. Le premier pic endothermique à  $100^\circ\text{C}$  est associé à l'évaporation de l'eau adsorbée physiquement [20-22]. Le changement de la pente de la courbe DSC à  $\sim 653^\circ\text{C}$  est lié à  $T_v$  de ce matériau. Le pic exothermique identifié à  $810^\circ\text{C}$  est attribué à deux événements : la cristallisation de la phase  $\text{Na}_6\text{Si}_8\text{O}_{19}$  à partir de la phase vitreuse de ce matériau (cf. Figure IV-2) puis sa décomposition en phase liquide et la cristallisation du disilicate de sodium ( $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ ). Le  $\text{Na}_6\text{Si}_8\text{O}_{19}$  est une phase cristalline présente dans le système  $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-P}_2\text{O}_5$  [29], dont sa composition chimique est proche de celle de la phase vitreuse identifiée dans le matériau 56S0,5 (cf. Tableau IV-3). Cette phase subit ensuite à  $\sim 750^\circ\text{C}$  une fusion non congruente (ou incongruente\*) résultant dans la cristallisation de la phase  $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  autour de  $800^\circ\text{C}$  [30-32]. Le pic endothermique à  $1\ 110^\circ\text{C}$  correspond à la température de fusion de l'ensemble du matériau qui est comprise entre  $T_f$  de la phase  $\text{CaSi}_2$  à  $\sim 1\ 150^\circ\text{C}$  [33], la température de fusion de la phase  $\text{Na}_2\text{CaSiO}_4$  [2] identifiée par DRX (cf. Figure IV-2) à  $\sim 1\ 260^\circ\text{C}$ , ainsi qu'à la phase liquide et à la température de fusion de la phase  $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  à  $870^\circ\text{C}$  [32, 34] formées lors de la fusion non congruente.

La courbe ATG met en évidence une perte de masse de ~ 3,0% mas. jusqu'à 200°C liée à la déshydratation de la poudre du système 56S0,5. À partir de cette température et jusqu'à ~ 1 230°C, la masse de ce matériau reste pratiquement constante. Cependant, une température plus élevée a entraîné une perte de masse plus importante, atteignant ~ 10% mas. à 1 550°C (Tableau IV-4). Cette dernière perte de masse est due à la volatilisation des espèces Na<sup>+</sup>, P<sup>+</sup> et O<sup>-</sup> lors de la fusion de ce matériau [6, 19, 28].

L'évolution du flux de chaleur subi par la poudre 45S5,3 (cf. Figure IV-3a) montre un pic endothermique à ~ 100°C lié à la volatilisation de l'humidité [6, 20] et une variation de la pente de la courbe DSC à ~ 540°C corrélée à T<sub>v</sub> de la phase vitreuse de ce matériau [4, 35, 36]. Des études ont décrit pour le 45S5 Bioglass® une séparation de la phase vitreuse des domaines riches en silice de ceux riches en phosphore à une température légèrement supérieure à T<sub>v</sub> globale du verre bioactif [37-39]; ce phénomène est appelé en anglais *glass-in-glass phase separation*. Cette séparation favorise le ramollissement (T<sub>r</sub>) du matériau mis en évidence par le pic exothermique observé à ~ 620°C suivi par la cristallisation de la phase Na<sub>2</sub>CaSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub> des domaines riches en silice, qui correspond au pic exothermique à ~ 690°C observés sur la courbe DSC [36, 40]. La phase Na<sub>2</sub>CaSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub> cristallise dans la gamme de température 670-720°C selon la littérature [3, 36, 37]. Deux pics endothermiques, observés à 1 171 et 1 220°C, correspondent à la température de fusion respectivement de la phase cristallisée Na<sub>2</sub>CaSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub> et de la phase vitreuse qui ne cristallise pas; les températures de fusion sont comprises entre 1 070 à 1 278°C pour le 45S5 Bioglass® [37, 38, 41].

L'ATG de la poudre 45S5,3 (cf. Figure IV-3b) montre une perte de masse de ~1% mas. jusqu'à 200°C liée à sa déshydratation. Avec l'augmentation de la température jusqu'à 1 550°C, la perte de masse atteinte n'est que de ~ 1,3% mas. (Tableau IV-4), ce qui indique une évaporation négligeable lors de la fusion de ce matériau.

En général, ces matériaux forment des liaisons à la surface de l'acide orthosilicique (Si(OH)<sub>4</sub>) qui sont favorisées par la structure des silicates qui les constituent [6, 20]. Le Na<sup>+</sup> fourni par Na<sub>2</sub>O améliore l'échange ionique de la phase vitreuse avec les molécules d'eau [6, 35], tandis que la cinétique de l'échange est empêchée par la rigidité du réseau de verre de silicates apportée par le cation Ca<sup>2+</sup> [6, 42]. De sorte que la poudre 56S0,5 ayant le rapport massique Na<sub>2</sub>O/CaO le plus élevé (cf. Tableau IV-2) a la plus grande adsorption d'humidité, comme l'indique la perte de masse analysée par ATG à ~ 100°C (cf. Figure IV-3b). L'adsorption d'humidité est proportionnelle à cette relation et, par conséquent, la perte de masse à ~ 100°C également (cf. Figure IV-3b).

En outre, la perte de masse à haute température est produite par la volatilisation de certaines espèces de ces matériaux. Dans le cas des verres en silicates, la volatilisation est favorisée lorsque la teneur en Na<sup>+</sup> et P<sup>+</sup>, ainsi que le rapport massique Na<sub>2</sub>O/CaO augmentent dans le matériau [6, 42-45], tandis que dans les verres en phosphates, la volatilisation de P<sub>x</sub>O<sub>y</sub> est principalement favorisée par la teneur en P<sup>+</sup> fournis par le P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ajouté pour leur obtention [46]. Bien que la vitesse de chauffage et que le flux thermique dans l'analyse ATG soient inférieurs à ceux fournis aux particules atomisées dans une flamme oxyacétylénique, ce test permet a priori de prédire la capacité de volatilisation du matériau à partir des espèces Na<sup>+</sup>, P<sup>+</sup> et O<sup>-</sup> par le procédé d'atomisation.



## 4.2.2 Poudres atomisées par projection flamme oxyacétylénique

Les poudres des quatre systèmes ont été classées selon leur taille en 2 catégories de particules : Fine (*F* : de 75 à 45 µm) et Moyennes (*M* : de 106 à 75 µm). Dans un premier temps, l'étude de l'atomisation des particules par flamme oxyacétylénique a été effectuée sur les poudres fines des quatre systèmes qui ont été évaluées dans les mêmes conditions de projection flamme, avec un rapport acétylène/oxygène de 1/1,7 et une distance d'atomisation de 23 cm. Puis, l'influence de ces deux paramètres de projection, ainsi que l'influence de la taille des particules ont été étudiées sur la poudre 56S0,5 ayant le potentiel le plus élevé dans la formation de la porosité. Les conditions d'atomisation pour chaque poudre sont compilées dans le **Tableau IV-5**.

**Tableau IV-5.** Caractéristiques des poudres initiales et conditions d'atomisation

Matériaux de départ		Conditions d'atomisation	
Poudre	Taille des particules	Rapport volumique Acétylène/Oxygène	Distance d'atomisation [cm]
23S1,4	Fines ( <i>F</i> )	1/1,7	23
18S1,3			
45S5,3			
56S0,5	Fines	1/1,7	28
	Fines et Moyennes ( <i>FM</i> )	1/2,5	
	Moyennes ( <i>M</i> )	1/3,2	
	Fines	1/1,7	
	Moyennes	1/3,2	

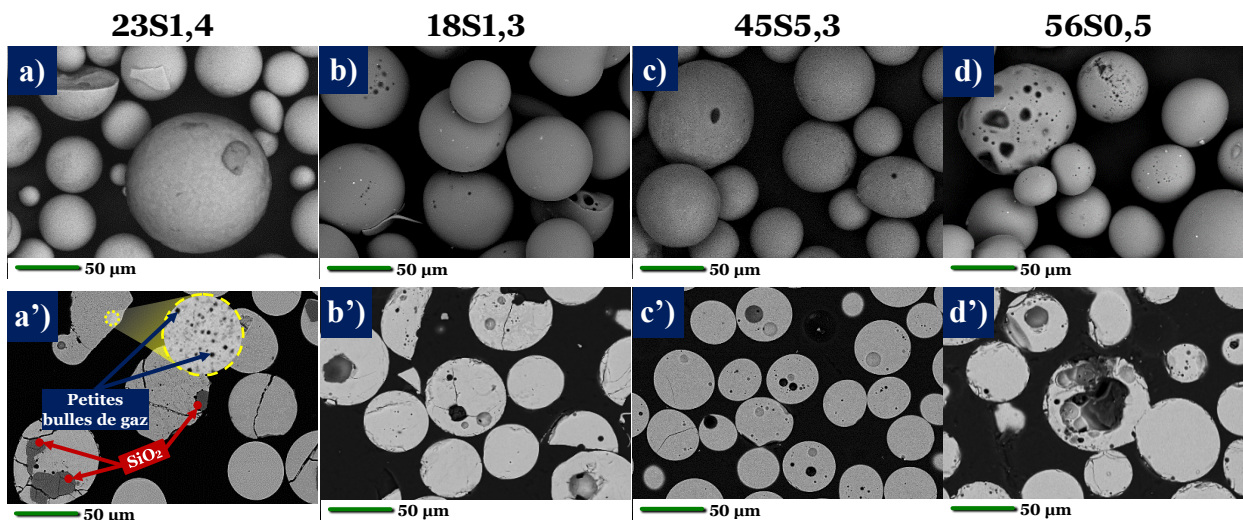
Les flammes oxyacétyléniques ont été formées à partir des mélanges de 22 L·min<sup>-1</sup> d'acétylène (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>) à ~ 83 kPa, comme gaz combustible, et de 37, 55 et 70 L·min<sup>-1</sup> d'oxygène (O<sub>2</sub>) à ~ 345 kPa, comme gaz comburant. Ces mélanges correspondent aux rapports volumiques 1/1,7, 1/2,5 et 1/3,2 de C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>, générant respectivement des flammes oxyacétyléniques neutre, oxydante et super-oxydante.

Les poudres ont été injectées avec un débit massique de ~ 12 g·min<sup>-1</sup> à l'aide de 17 L·min<sup>-1</sup> d'azote comme gaz porteur. La distance d'atomisation entre la sortie de la buse du pistolet à combustion et la surface de l'eau dans le réservoir de trempe était de 23 ou 28 cm. La distance minimale d'atomisation a été fixé à partir d'essais préliminaires. Lors de ces essais, il a été observé que les différents phénomènes de formation de la porosité, discutés tout au long de ce chapitre, peuvent être évalués et évoluent à partir d'une distance d'atomisation de deux fois la longueur de la flamme neutre, oxydante et super-oxydante respectivement de ~ 11,6, 12,1 et 11,1 cm [47, 48].

Les poudres atomisées ont été codifiées selon les matériaux utilisés comme matériau de départ (23S1,4, 18S1,3, 45S5,3 ou 56S0,5) suivi des lettres *F* ou *M* pour la poudre respectivement de taille Fine ou Moyenne. La dernière partie du codage représente l'oxygène (soit 1,7, 2,5 ou 3,2) du rapport volumique C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> utilisé pour former la flamme oxyacétylénique du procédé d'atomisation.

La **Figure IV-4** représente la morphologie de surface et la section transversale des poudres fines des quatre systèmes, atomisées selon le rapport volumique C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>

de 1/1,7 à une distance d'atomisation de 23 cm. L'analyse morphologique indique que l'énergie fournie par la flamme neutre d'oxyacétylène est suffisante pour sphéroïdiser les particules de taille  $F$  atomisées à 23 cm, quel que soit le système. Les quatre poudres atomisées ne présentent pas ou peu de porosité à leur surface.



**Figure IV-4.** Surface et section transversale des particules de taille fine atomisées avec un rapport volumique  $C_2H_2/O_2$  de 1/1,7 et collectées à 23 cm. Poudre : **a)** et **a')** 23S1,4 ; **b)** et **b')** 18S1,3 ; **c)** et **c')** 45S5,3 ; et **d)** et **d')** 56S0,5

La section transversale des particules 23S1,4F1,7 (cf. Figure IV-4a') montre une phase foncée correspondant au  $SiO_2$ . Celle-ci est dérivée de la phase cristalline de la cristobalite alpha, qui n'a pas été intégrée et homogénéisée lors de l'atomisation aux autres phases détectées initialement dans la poudre 23S1,4 (cf. Figure IV-2) ou de phases qui pourraient se former lors de l'atomisation des particules par flamme oxyacétylénique. Bien que les résultats DSC indiquent que le matériau 23S1,4 fond à  $\sim 1525^\circ C$  et que les particules en vol atteignent 70 à 80% [49] de la température maximale atteinte par la flamme neutre d'oxyacétylène ( $\sim 3170^\circ C$  [49-51]), leur homogénéisation n'a pas été complète à cause du faible temps de séjour des particules dans la flamme, de la faible conductivité thermique typique de ces matériaux [52] et de la cinétique réactionnelle des phases insuffisante. Les particules 23S1,4F1,7 ne présentent qu'une fine porosité de  $0,36 \pm 0,08 \mu m$  (cf. grossissement Figure IV-4a').

En revanche, les particules atomisées des autres matériaux (18S1,3, 45S5,3 et 56S0,5) montrent une section transversale homogène après leur vol dans la flamme neutre de  $C_2H_2/O_2$  (cf. Figures IV-4b', IV-4c' et IV-4d'), grâce à la répartition adéquate des phases qui les constituent lors de leur obtention par fusion d'oxydes. Dans les particules atomisées de ces 3 systèmes, on peut observer la formation de porosité, et de façon plus importante dans les particules du système 56S0,5. Ceci est cohérent avec l'analyse ATG (cf. Figure IV-3b), dont la perte de masse, due à la volatilisation des espèces  $Na^+$ ,  $P^+$  et  $O^-$ , a été plus significative que dans les systèmes 18S1,3 et 45S5,3.

Malgré une perte de masse d'environ 3,3% mas. par volatilisation de la poudre 23S1,4, plus élevée que celles des poudres 18S1,3 et 45S5,3 (cf. Figure IV-3b), la surface et le cœur des particules 23S1,4F1,7 ont une porosité négligeable (cf. Figures IV-4a et IV-4a'). Ce fait résulte de la viscosité de la poudre 23S1,4 pratiquement stable lorsque la température augmente jusqu'à approximativement le point de fusion, en raison de la



teneur élevée des phases cristallines ( $\sim 73,8\%$  mas.), ce qui provoque un comportement thermique similaire à celui d'un solide cristallin (cf. Figure I-6) [53–55]. De sorte que les plus petits pores observés dans le grossissement de la Figure IV-4a' correspondent à la coalescence des quelques bulles de la phase vapeur formée. Les mécanismes de croissance des bulles de gaz par diffusion et coalescence, produits notamment dans ce matériau par la volatilisation des espèces  $P_xO_y$ , ne sont significatifs que si les particules atteignent leur état liquide (à  $T_f$ ) d'autant plus que leur viscosité est faible à l'état liquide [53–56]. Dans ce cas, ces petits pores ne croissent pas, car le temps entre la fusion et la solidification de ces particules peut être insuffisant, étant donné que le temps de séjour des particules dans la flamme avant le refroidissement dans le réservoir d'eau est de quelques millisecondes en raison de la vitesse linéaire maximale de  $\sim 60 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$  atteinte par les particules atomisées [49]. En conséquence, la pression croissante des gaz dans ces petits pores génère des contraintes pouvant éventuellement entraîner, lors de la trempe dans l'eau, la fissuration des particules puis favoriser l'échappement de ces gaz des pores vers l'extérieur des particules (cf. Figure IV-4a').

En revanche, la teneur plus élevée de la phase vitreuse (cf. Tableau IV-3) dans les autres matériaux (18S1,3, 45S5,3 et 56S0,5) favorise la diminution progressive de la viscosité (cf. Figure I-6 : solide amorphe et semi-cristallin) des particules en vol avec la chaleur échangée avec la flamme oxyacétylénique. De sorte que la formation et la croissance, par diffusion et coalescence, de bulles de gaz peuvent évoluer même avant la fusion du matériau. Par conséquent, les bulles de gaz deviennent plus importantes en taille comme le montre la section transversale des Figures IV-4b', IV-4c' et IV-4d', même si la volatilisation du matériau 45S5,3 vers  $1550^\circ\text{C}$  est faible (cf. Figure IV-3b).

L'analyse chimique, réalisée par spectrométrie ICP, des poudres avant et après leur atomisation (cf. Tableau IV-6) a permis d'identifier la volatilisation des espèces  $\text{Na}^+$  et  $\text{P}^+$  conforme à celle évaluée par ATG (cf. Figure IV-3).

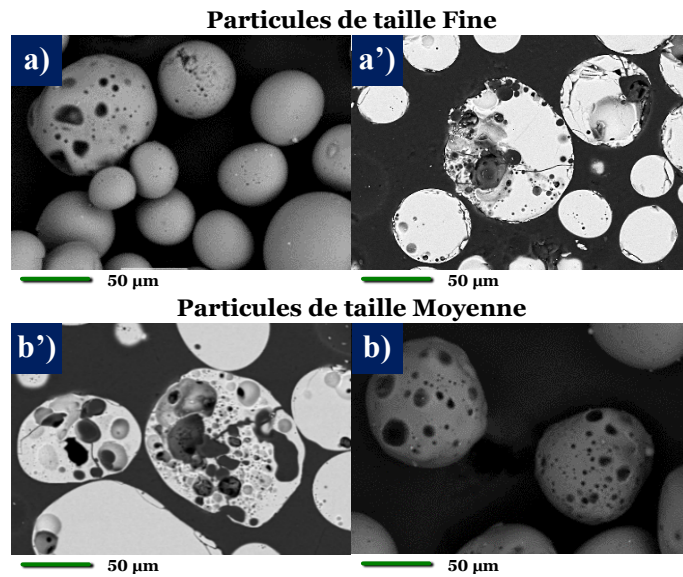
Les particules 56S0,5F1,7 possèdent la volatilisation la plus élevée et les poudres 45S5,3M1,7 la plus faible. La volatilisation des particules 23S1,4F1,7 provient principalement des espèces  $\text{P}^+$  à partir de  $\text{P}_2\text{O}_5$  contenu dans la phase vitreuse de la poudre 23S1,4. Tandis que pour les autres systèmes de poudres atomisées, la volatilisation est principalement due aux espèces  $\text{Na}^+$  provenant de  $\text{Na}_2\text{O}$ , en quantité plus significative dans leur phase vitreuse. Cependant, les espèces  $\text{Na}^+$  semblent se volatiliser davantage dans le matériau 56S0,5 même si sa teneur en  $\text{Na}_2\text{O}$  est similaire à celui de la phase vitreuse des matériaux 18S1,3 et 45S5,3 (cf. Tableau IV-3).

L'analyse ICP indique que plus la taille des particules atomisées est grande, moins la perte de masse des espèces  $\text{Na}^+$  et  $\text{P}^+$ , générant la porosité, est importante. Cependant, la poudre atomisée 56S0,5F1,7 (cf. Figures IV-5a et IV-5a') présente une quantité de pores plus faible que la poudre 56S0,5M1,7 (cf. Figures IV-5b et IV-5b') lorsque leur surface et section transversale sont comparées. Ce fait suggère que lors de l'atomisation des particules les plus fines, une partie des espèces volatilisées parviennent à s'échapper sans laisser de trace après leur solidification. Bien que l'analyse ICP ait identifié un changement de composition chimique important, celui-ci n'influence pas le taux de porosité superficielle et/ou interne des particules atomisées.

**Tableau IV–6.** Composition chimique des poudres préparées, non atomisées et atomisées, analysées par spectrométrie ICP

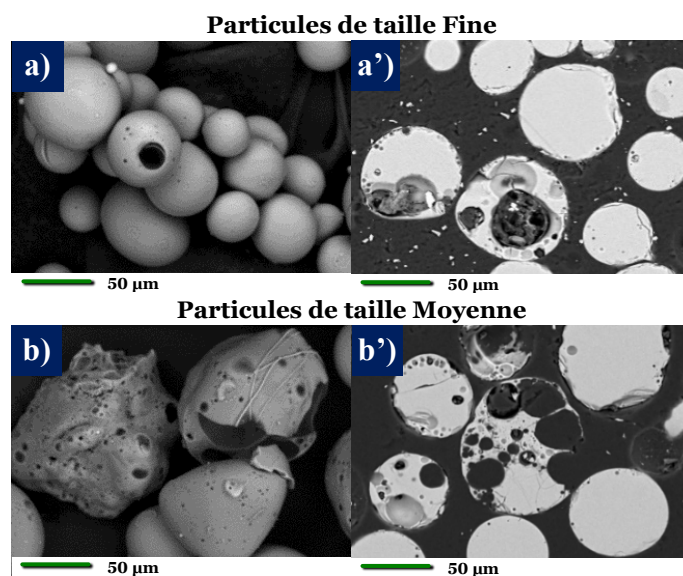
Poudre	Composition ionique avant atomisation [% mas.]					Taille des particules	Composition ionique des particules atomisées à 23 cm avec un rapport volumique C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> /O <sub>2</sub> de 1/1,7 [% mas.]					Différence de composition ionique [Δ% mas.]	
	Si <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	Ca <sup>+</sup>	P <sup>+</sup>	Mg <sup>+</sup>		Si <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	Ca <sup>+</sup>	P <sup>+</sup>	Mg <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	P <sup>+</sup>
<b>23S1,4</b>	18,85	4,68	48,65	26,68	1,14	Fine	19,94	3,08	51,44	24,34	1,20	-1,60	-2,34
<b>18S1,3</b>	14,49	24,87	37,36	22,41	0,87	Fine	15,20	22,96	39,19	21,73	0,92	-1,91	-0,68
<b>56S0,5</b>	48,15	30,98	8,63	12,24	0,00	Fine	51,94	27,73	9,31	11,02	0,00	-3,25	-1,22
						Moyenne	50,30	29,12	9,02	11,56	0,00	-1,86	-0,68
<b>45S5,3</b>	35,68	30,28	29,73	4,31	0,00	Fine	36,89	28,06	30,74	4,31	0,00	-2,22	0,00
						Moyenne	36,15	29,35	30,13	4,37	0,00	-0,93	0,06





**Figure IV–5.** Poudres 56S0,5 fine et moyenne atomisées avec un rapport volumique  $C_2H_2/O_2$  de 1/1,7 et collectées à 23 cm. a) et b) Surface et a') et b') section transversale des particules

Par ailleurs, les poudres 56S0,5F2,5 (cf. Figures IV–6a et IV–6a') et 56S0,5M2,5 (cf. Figures IV–6b et IV–6b') atomisées à 23 cm dans une flamme oxyacétylénique oxydante ( $C_2H_2/O_2 = 1/2,5$ ) présentent moins de pores mais **de taille plus grande** que celles atomisées en utilisant une flamme neutre (cf. Figure IV–5). Par ailleurs, le pourcentage massique des espèces  $Na^+$  et  $P^+$  volatilisées est plus élevé. Par exemple, la poudre 56S0,5F2,5 montre une perte des espèces  $Na^+$  et  $P^+$  respectivement de  $-4,70$  et  $-1,56 \Delta\%$  mas. plus significative que celle subit par la poudre 56S0,5F1,7 ( $-3,25$  et  $-1,22 \Delta\%$  mas., cf. Tableau IV–6). On peut donc en conclure que l'atomisation des particules dans une flamme oxydante produit une coalescence des bulles de gaz plus élevée, ainsi qu'une diminution de la viscosité plus importante ce qui favorise la cinétique de migration des bulles de gaz vers la surface des particules plus élevée.



**Figure IV–6.** Poudres 56S0,5 fine et moyenne atomisées avec un rapport volumique  $C_2H_2/O_2$  de 1/2,5 et collectées à 23 cm. a) et b) Surface et a') et b') section transversale des particules

Une teneur en pores plus élevée a été également mise en évidence dans les particules de taille moyenne, à tel point que sur certaines surfaces de particules des bosses générées par les gaz formés à l'intérieur ont été observées (cf. Figure IV–6b). Néanmoins, l'analyse des teneurs massiques des espèces volatilisées et échappées des particules 56S0,5M2,5 (–2,74 et –0,77 Δ% mas. respectivement des espèces Na<sup>+</sup> et P<sup>+</sup>) sont aussi inférieures à celles de 56S0,5F2,5. Par conséquent, les résultats de l'analyse ICP et la porosité de la section transversale observée dans les particules 56S0,5F2,5 et 56S0,5M2,5 confirment une fois de plus que lors de l'atomisation des particules plus fines, une partie des espèces volatilisées parviennent à s'échapper sans laisser de trace après leur solidification, du fait du flux visqueux élevé dans les particules en vol.

Les particules 56S0,5M3,2 atomisées à **23 cm** dans une flamme oxyacétylénique super-oxydante ( $C_2H_2/O_2 = 1/3,2$ ) ont une croissance et une cinétique de migration des bulles de gaz vers leur surface encore plus élevées que celles atomisées avec les flammes oxydante ( $C_2H_2/O_2 = 1/2,5$ ) et neutre ( $C_2H_2/O_2 = 1/1,7$ ), produisant des particules en forme de coquilles (cf. Figure IV–7). Même la porosité formée à la surface de certaines particules se ferme après la sortie du gaz, ne laissant aucune trace de la volatilisation, en raison de la faible viscosité générée dans les particules en vol par l'échange d'énergie thermique plus élevé qu'elles subissent dans la zone primaire de la flamme plus longue générée par la réaction de combustion super-oxydante de  $C_2H_2/O_2$  [47].

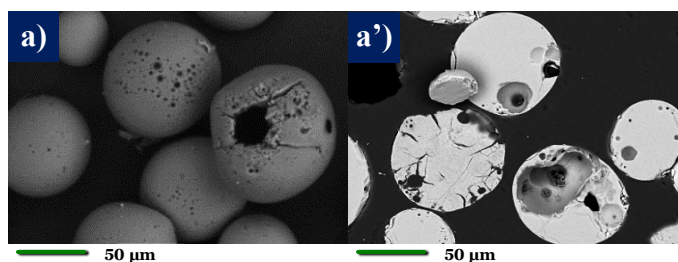


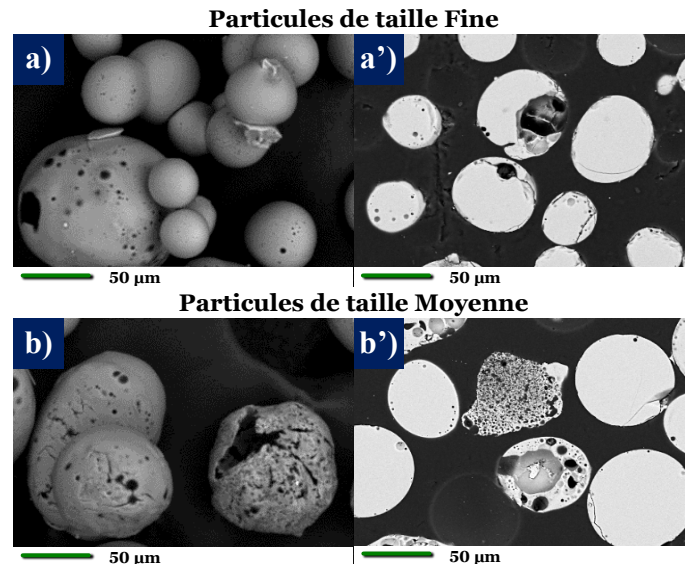
Figure IV–7. Poudre 56S0,5 de taille **moyenne** atomisée avec un rapport volumique  $C_2H_2/O_2$  de **1/3,2** et collectée à **23 cm**. **a)** Surface et **a')** section transversale des particules

Les particules de la poudre du système **56S0,5** atomisées en utilisant une **flamme neutre** et **super-oxydante** à une distance de **28 cm** ont mises en évidence quelques particules en forme de coquille et d'autres avec une porosité faible produite par la volatilisation de certains de ses composants (cf. Figure IV–8).

Les particules des poudres 56S0,5F1,7 (cf. Figures IV–8a et IV–8a') et 56S0,5M3,2 (cf. Figures IV–8b et IV–8b') atomisées à **28 cm** ont montré une plus grande croissance des bulles de gaz et, en conséquence, une migration des bulles plus élevée vers la surface de ces particules que celles obtenues à une distance d'atomisation de **23 cm**, avec des conditions similaires du rapport volumique des gaz de combustion.

Ces résultats suggèrent que l'augmentation de l'oxygène dans la flamme oxyacétylénique et de la distance d'atomisation provoquent une coalescence plus élevée des bulles de gaz et, par la suite, une cinétique de migration vers la surface des particules plus importante. Cette cinétique des phénomènes est due au fait que la longueur de la zone primaire de la flamme est plus longue lorsque la flamme oxyacétylénique devient

plus oxydante [47]. En conséquence, le temps de séjour des particules en vol dans la zone la plus chaude de la flamme augmente conduisant à une viscosité plus faible et une volatilisation plus élevée. Par ailleurs, la distance d'atomisation affecte principalement le temps de vol des particules avant le refroidissement de solidification, de ce fait, la fuite des bulles de gaz de l'intérieur vers la surface des particules augmente.



**Figure IV-8.** Poudres 56S0,5 de tailles fine et moyenne atomisées avec une flamme oxyacétylénique neutre (a) et a') et super-oxydante (b) et b')) collectées à 28 cm. a) et b) Surface et a') et b') section transversale des particules

### 4.2.3 Phénomènes intervenant dans la formation de la porosité dans des poudres atomisées

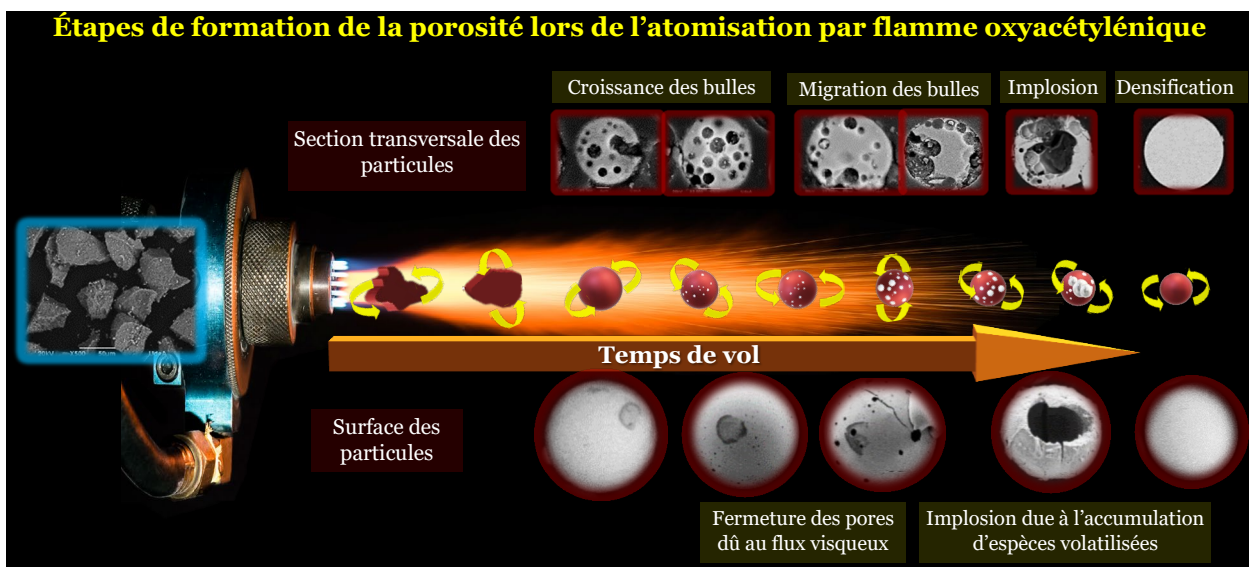
Les résultats du procédé d'atomisation suggèrent que l'énergie thermique fournie aux particules de tailles Fine (*F*) et Moyenne (*M*) dans la flamme neutre d'oxyacétylène est suffisante pour réduire leur viscosité ou les faire fondre. La vitesse relative entre les gaz de combustion de la flamme et chaque particule en vol produit une contrainte de cisaillement qui conduit à leur sphéroïdisation lors du procédé d'atomisation.

Simultanément, les espèces  $\text{Na}^+$  et  $\text{P}^+$  se volatilisent entraînant la formation de bulles de gaz. Si la viscosité des particules est suffisamment faible, la pression de vapeur à l'intérieur des bulles de gaz entraîne à la fois leur croissance (par diffusion et coalescence) et leur migration à la surface des particules. Du fait que l'atomisation des particules dans une flamme oxyacétylénique est de quelques millisecondes, les phénomènes de croissance et de migration des bulles de gaz sont privilégiés lorsque le matériau de départ est suffisamment amorphe, comme l'ont également établi T. Poirier et *al.* [57]. La volatilisation du gaz est régie par la stabilité du réseau vitreux, la quantité des espèces volatilisables et le rapport massique  $\text{Na}_2\text{O}/\text{CaO}$  du matériau. La stabilité du réseau vitreux augmente avec son degré de polymérisation (ou connectivité du réseau, CR : cf. § 1.2.1.1) et la stabilité des cations formateurs de réseau ( $\text{Si}^{4+}$  plus stable que  $\text{P}^{5+}$ ) [6, 58, 59]. L'augmentation de la teneur des espèces volatilisables, ayant une pression de vapeur élevée à haute température (comme les espèces  $\text{Na}^+$  et  $\text{P}^+$ ), dans

le matériau de départ, avantage la diffusion et donc la formation de bulles de gaz dans les particules atomisées [6, 19, 28, 46]. Et, les cations  $\text{Na}^+$ , apportés par le  $\text{Na}_2\text{O}$ , favorisent la mobilité des espèces volatilisables, tandis que les cations  $\text{Ca}^{2+}$  fournis par le  $\text{CaO}$  restreignent leur mobilité, car ils augmentent la rigidité du réseau vitreux [42–45].

Dans les particules de faible taille ( $F$ ) atomisées dans une flamme oxyacétylénique, l'énergie thermique fournie est suffisante pour favoriser la volatilisation et provoquer une diminution excessive de la viscosité des particules, ce qui entraîne à une forte fuite des bulles de gaz et, par conséquent, une tendance à les densifier. En revanche, si la taille des particules atomisées augmente (particules de taille  $M$ ), les bulles de gaz produites à l'intérieur peuvent migrer vers la surface sans s'échapper, du fait d'une viscosité plus élevée dans les particules en raison d'un échange thermique par unité de masse plus faible lors de l'atomisation (cf. Figure IV–5 et IV–6).

Un temps de séjour plus long dans la zone la plus chaude de la flamme, c'est-à-dire dans la flamme primaire (lié à une plus grande quantité d'oxygène dans la flamme oxyacétylénique), favorise une viscosité plus faible des particules en vol et une volatilisation plus élevée de certaines espèces. Ces caractéristiques favorisent la croissance des bulles de gaz par coalescence, de telle sorte que certaines particules (principalement celles de taille moyenne) peuvent atteindre une forme de coquille (cf. Figures IV–6b et IV–7a). De même, la migration des bulles de gaz de l'intérieur vers la surface des particules est plus élevée, et également favorisée par un temps de vol (ou une distance d'atomisation) plus long des particules avant le refroidissement. Cependant, si les bulles de gaz s'échappent suffisamment tôt des particules avant d'atteindre le réservoir d'eau, l'écoulement visqueux à leur surface favorise la fermeture des pores, et par la suite des particules denses sont obtenues [57, 60]. Les étapes de formation de la porosité pour une particule atomisée dans une flamme oxyacétylénique sont schématisées sur la Figure IV–9.



**Figure IV–9.** Évolution d'une particule atomisée dans une flamme oxyacétylénique

D'autres auteurs ont essayé d'expliquer les phénomènes impliqués dans la formation de la porosité lors de l'atomisation de particules par projection thermique. Les résultats de cette étude sont proches de ceux de E. Saucedo *et al.* [60] et de T. Poirier *et al.* [57]. Cependant, les phénomènes identifiés diffèrent de ceux cités par Hossain *et al.* [61], qui ont ajouté et mélangé mécaniquement du  $\text{CaCO}_3$  à un verre de phosphate avant son atomisation par flamme. Selon l'étude de Hossain, la porosité dans les particules est formée uniquement par la volatilisation du  $\text{CaCO}_3$  qui migre sous forme de gaz au cœur des particules en vol. Cette hypothèse est basée sur l'augmentation de la teneur en  $\text{Ca}^+$  (détectée par EDS) autour de la porosité formée, hypothèse évaluée dans la section 4.4 et dont les résultats seront confrontés à ceux de cette section.

Les résultats obtenus et décrits dans cette section, ainsi que les études présentées dans la littérature sur la formation de particules poreuses par projection plasma [60], par projection flamme [57] et les études sur la formation de bulles de gaz dans les fondus rhyolitiques [53–55, 62], ont permis de proposer les phénomènes impliqués dans la formation de la porosité dans les poudres évaluées. Les phénomènes proposés et résumés dans la Figure IV–10 sont dans l'ordre suivant, la **nucléation** de la phase vapeur, suivie de sa **croissance** par diffusion et coalescence, puis la **migration** des bulles de gaz et, finalement, la fermeture de la porosité formée à la surface des particules, après la libération de bulles de gaz, due au **flux visqueux**.

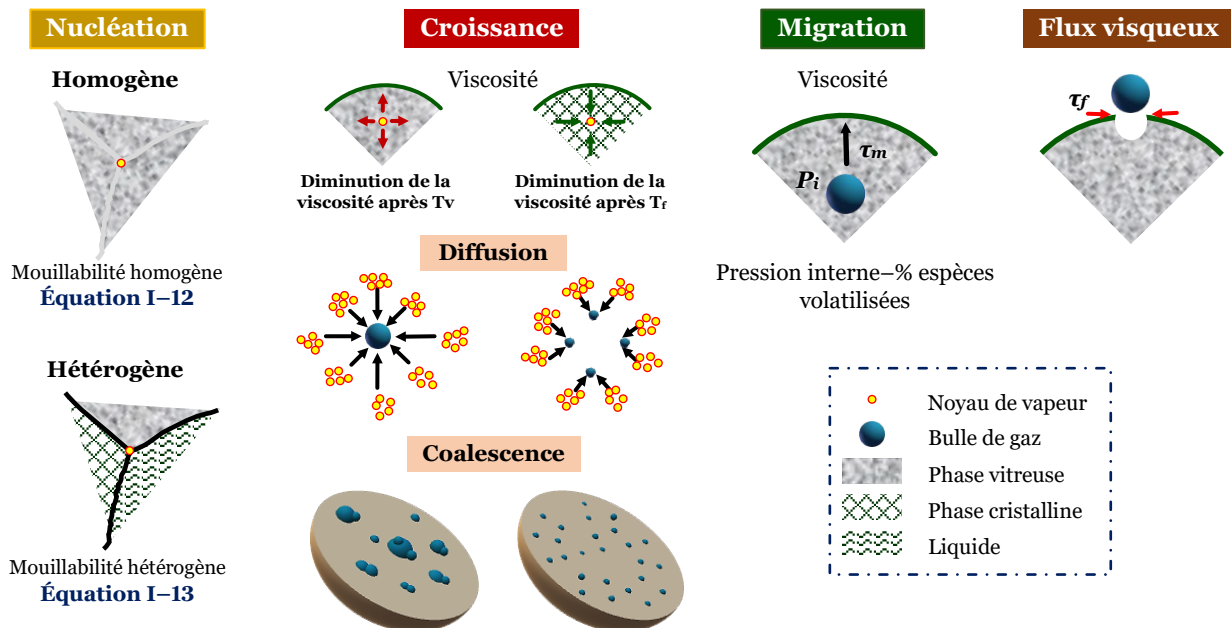


Figure IV–10. Phénomènes proposés intervenant dans la formation, la croissance et la migration de bulles de gaz dans des particules atomisées par projection flamme oxyacétylénique

La nucléation de la phase vapeur (pour laquelle, la volatilisation des espèces dans les matériaux est nécessaire) dépend principalement de sa tension superficielle avec les phases cristallines et/ou vitreuses du matériau. L'énergie de formation de la phase vapeur est plus faible lorsque le matériau des particules atomisées est amorphe, du fait d'une nucléation et d'une mouillabilité homogènes [53, 54], comme cela est prédit par l'Équation I–12. En revanche, l'augmentation de la teneur en phases cristallines dans le

matériau des particules atomisées provoque une altération de la tension superficielle des gaz et, en conséquence, son énergie de formation augmente en raison d'une nucléation et d'une mouillabilité hétérogènes [55, 62–64] (cf. Équation I–13).

La croissance des bulles de gaz est d'abord régulée par la diffusion des espèces volatilisées (cas des espèces  $\text{Na}^+$  et  $\text{P}^+$ , cf. Tableau IV–6) puis par leur coalescence. Ces deux mécanismes de croissance dépendent de l'évolution de la résistance visqueuse du matériau des particules atomisées [53–56], elle-même influencée par leur cristallographie (cf. Figure I–6). La diminution progressive de la viscosité produite dans les matériaux amorphes favorise la croissance des bulles de gaz résultant de l'augmentation de leur pression interne du gaz. Tandis que la viscosité élevée des matériaux cristallins avant leur température de fusion limite l'expansion des bulles de gaz et favorise donc une augmentation de la pression interne du gaz. De plus, les matériaux semi-cristallins ont une évolution de la résistance visqueuse en fonction du type et de la teneur des phases vitreuses et cristallines [65–67].

Le temps de migration des bulles de gaz ( $\tau_m$ ) est régulé par leur pression interne accumulée et la résistance visqueuse du matériau. De sorte que la cinétique de migration des bulles de gaz est très élevée lorsque leur pression interne est excessive et la résistance visqueuse des particules chute drastiquement (par exemple à  $T_f$ ), comme cela se produit dans les matériaux cristallins. Le temps de migration des bulles de gaz est également affecté par les changements morphologiques que subissent les particules lors du procédé d'atomisation par projection flamme [49, 68]

Le temps de fermeture des pores ( $\tau_f$ ) après la libération des bulles de gaz est déterminé par la viscosité à la surface des particules au cours du procédé d'atomisation.

La teneur en oxygène de la flamme oxyacétylénique et la distance d'atomisation régulent la croissance et la migration des bulles de gaz. Par conséquent, la rétention des pores formés à la surface des particules en vol nécessite une énergie thermique échangée et une distance d'atomisation suffisantes pour atteindre le temps de nucléation de la phase vapeur, de la croissance et de la migration ( $\tau_{ncm}$ ) des bulles de gaz, sans atteindre le temps de fermeture ( $\tau_f$ ) de la porosité à la surface par le flux visqueux.

Le procédé d'atomisation a également montré que les particules ne conservent pas une quantité homogène de porosité à leur surface. Cette observation est due :

- à l'accumulation de chaleur dans les parties angulaires des particules irrégulières lorsqu'elles sont dans la flamme ;
- au gradient radial de température de la flamme, plus élevée au centre et plus faible vers sa périphérie. Par conséquent, l'énergie thermique échangée par les particules varie puisqu'elles ne se déplacent pas à la même distance radiale de l'axe central de la flamme à cause de leur distribution granulométrique ;
- et à la taille variable des particules, de sorte que l'énergie thermique échangée par unité de masse, la teneur en masse des espèces volatilisables et la distance de migration des bulles de gaz vers la surface des particules n'est pas la même.





### 4.3 Évolution de la porosité dans des particules de verre atomisées à la flamme oxyacétylénique

À partir de l'étude de l'influence des caractéristiques de la matière de départ et des conditions d'atomisation par projection flamme oxyacétylénique sur la formation de la porosité dans les particules en vol (cf. § 4.2), il a été identifié qu'une teneur élevée de la phase vitreuse, des éléments volatilisables ( $\text{Na}^+$  et  $\text{P}^+$ ) et du rapport massique  $\text{Na}_2\text{O}/\text{CaO}$  (qui influence la mobilité des ions) dans le matériau de départ, ainsi qu'une taille des particules appropriée ont nécessaires pour favoriser l'évolution de la formation et la croissance des bulles de gaz et, en conséquence, obtenir des particules poreuses au cours du procédé d'atomisation étudié dans cette chapitre.

Pour cette raison, cette section présente d'abord une nouvelle composition chimique de verre développée. Ensuite, la capacité des particules préparées puis atomisées à former de la porosité par rapport aux particules du verre 45S5,3, de caractéristiques physico-chimiques similaires à la poudre commerciale du verre 45S5 Bioglass®, est évaluée. Compte tenu de la faible porosité obtenue dans les poudres fines, cette étude portera sur les particules de taille moyenne **M** et grosses **G**.

#### 4.3.1 Physico-chimie, cristallographie et comportement thermique du verre 43S2,5 développé

Les poudres d'oxydes décrites dans le Chapitre II (cf. § 2.3.4) ont été mélangées dans les proportions indiquées dans le Tableau IV–7 pour la fabrication d'un nouveau verre par fusion de caractéristiques plus appropriées pour l'élaboration de particules poreuses par atomisation par projection flamme oxyacétylénique.

**Tableau IV–7.** Pourcentages massique et molaire des oxydes utilisés dans la préparation du verre 43S2,5 par la méthode de fusion d'oxydes

Proportion d'oxydes [% mas.]					Rapport molaire Ca/P
(% mol.)					
SiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O	CaO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	MgO	
42,42	26,97	19,51	9,70	1,40	2,54
(44,34)	(27,33)	(21,85)	(4,29)	(2,19)	

Cette nouvelle composition chimique proposée (43S2,5) est principalement basée sur celle du verre 45S5 Bioglass®. Cependant, les teneurs en  $\text{Na}_2\text{O}$  et  $\text{CaO}$  ont été respectivement augmentée et diminuée pour augmenter le rapport massique  $\text{Na}_2\text{O}/\text{CaO}$  du verre afin de favoriser la formation et la croissance de bulles de gaz dans les particules lors du procédé d'atomisation. Un faible pourcentage de  $\text{MgO}$  (1,40% mas.) a été également ajouté pour favoriser la minéralisation précoce et réduire la dégradation du verre lors d'une éventuelle exposition à un milieu physiologique [69–72]. Enfin, le rapport molaire  $\text{Ca}/\text{P}$ , qui influence la bioactivité du verre, a été ajusté à 2,5 en dessous de celui du verre 45S5 Bioglass® (verre commercial ayant la meilleure bioactivité), car après le processus d'atomisation ce rapport molaire tend à augmenter.

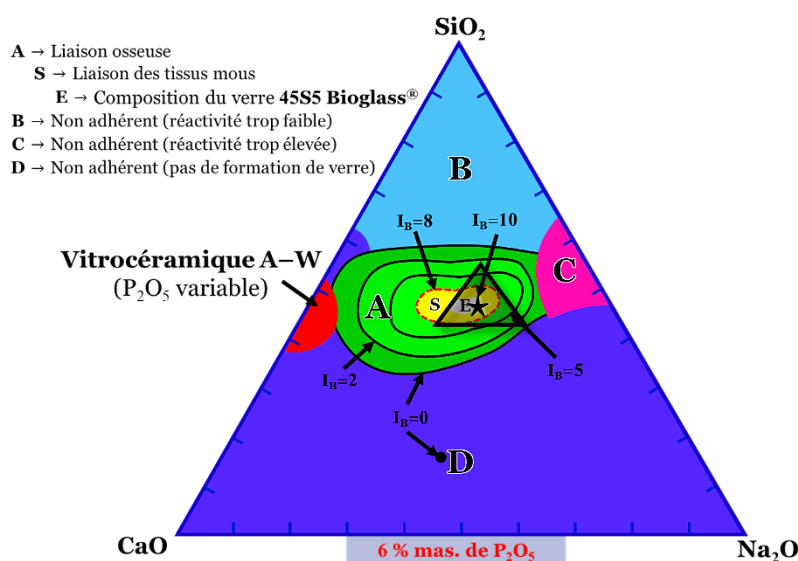
De l'analyse chimique par ICP, la composition chimique nominale du verre développé a été estimée à 42,5 SiO<sub>2</sub>–26,7 Na<sub>2</sub>O–19,4 CaO–9,9 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>–1,5 MgO avec un rapport molaire Ca/P de 2,50 (cf. Tableau IV–8). C'est pourquoi, selon le codage utilisé par Larry L. Hench [1], ce nouveau verre a été nommé 43S2,5.

**Tableau IV–8.** Composition chimique du verre 43S2,5 déterminée par spectrométrie ICP

Composition chimique élémentaire [% mas.] (% mol.)					Composition chimique estimée en oxydes [% mas.] (% mol.)					Rapport molaire Ca/P	Rapport massique Na <sub>2</sub> O/CaO
Si <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	Ca <sup>+</sup>	P <sup>+</sup>	Mg <sup>+</sup>	SiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O	CaO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	MgO		
33,85	33,68	23,64	7,32	1,51	42,55	26,68	19,44	9,86	1,47	2,50	1,37
(33,87)	(41,16)	(16,58)	(6,64)	(1,75)	(44,51)	(27,05)	(21,79)	(4,36)	(2,29)		

Ce verre contient ~ 26,7% mas. de Na<sub>2</sub>O (potentiellement volatilisable) supérieur aux pourcentages des poudres présentées dans la section précédente. De même, cette nouvelle poudre a un rapport massique Na<sub>2</sub>O/CaO de 1,37, inférieur à celui de la poudre 56S0,5 mais supérieur à celui des autres poudres élaborées (cf. Tableau IV–2). Cette composition en Na<sub>2</sub>O et ce rapport Na<sub>2</sub>O/CaO devraient favoriser la formation de bulles de gaz pour obtenir des particules poreuses (hypothèse à vérifier dans cette section).

Parmi les multiples études réalisées avec des verres bioactifs, selon le diagramme ternaire de SiO<sub>2</sub>–CaO–Na<sub>2</sub>O ayant 6% mas. de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, la composition du verre 43S2,5 pourrait se situer, de manière estimée, dans la région A et plus précisément dans la région S (cf. Figure IV–11 : triangle noir). Et ceci, même si sa teneur en P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> est de ~ 3,9% mas. plus élevée (P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> : 9,9% mas., cf. Tableau IV–8) et que ce verre contient ~ 1,5% mas. de MgO. Cela suggère que la composition chimique de ce verre pourrait présenter un éventuel comportement bioactif [1, 73]. De plus, la teneur de 1,5% mas. de MgO dans la composition chimique du verre pourrait favoriser sa biocompatibilité et réabsorption en milieu physiologique et/ou au contact avec des tissus osseux, comme indiqué par plusieurs auteurs [69–72].



**Figure IV–11.** Comportement bioactif selon la composition chimique en masse du verre pour le système ternaire SiO<sub>2</sub>–CaO–Na<sub>2</sub>O avec 6% mas. de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. \* représente la composition chimique massique du verre 43S2,5 recalculé pour les oxydes SiO<sub>2</sub>, CaO et Na<sub>2</sub>O. Modifiée de [73–75]



Le diffractogramme des rayons X de la poudre 43S2,5 montre un diagramme typique d'un matériau amorphe sans ordre atomique à longue portée (cf. Figure IV-12). Ce réseau vitreux provoqué par le bon équilibre entre les cations modificateurs et formateurs de réseau dans la masse fondue et la cinétique de refroidissement (trempe à l'eau), a empêché la cristallisation tout en conservant le réseau atomique typique de l'état liquide. Cependant, ce verre présente deux bosses entre  $18^\circ < 2\theta < 24^\circ$  et  $27^\circ < 2\theta < 38^\circ$  relatives aux bandes de diffraction d'un réseau atomique ordonné à très courte portée typique de certains verres [3, 76-78].

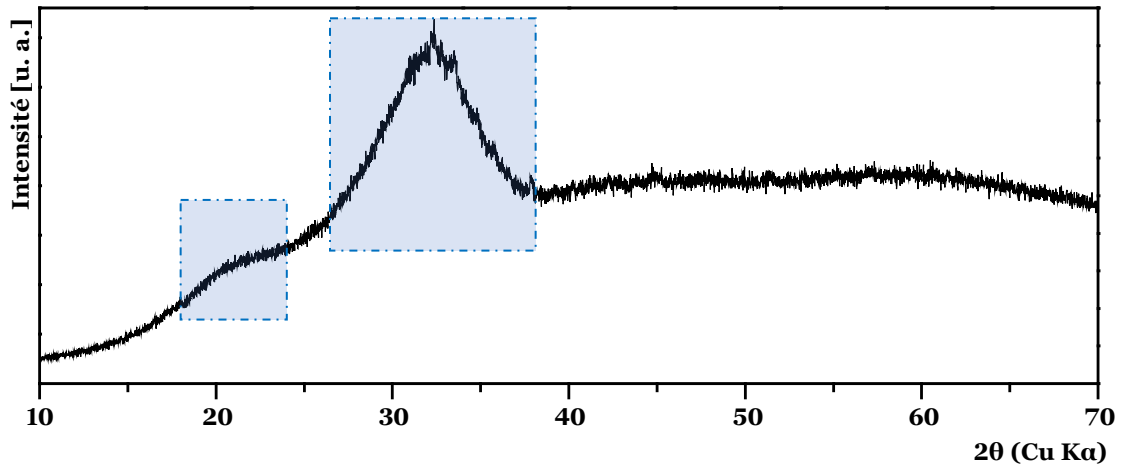


Figure IV-12. Diffractogramme du verre 43S2,5 obtenu par fusion d'oxydes suivie d'une trempe

Semblables à la poudre commerciale 45S5 Bioglass® (cf. Figure III-2) et aux poudres présentées dans la section précédente (cf. Figure IV-1), les particules de taille moyenne (*M* : Figure IV-13a) et grosse (*G* : Figure IV-13b) du verre 43S2,5 présentent une morphologie irrégulière avec une forte tendance à la formation de particules à bords pointus et fins à cause de la fracture fragile typique du processus de broyage des matériaux à haute teneur en phase vitreuse [35, 58]. De même, les sections transversales des particules *M* (Figure IV-13a') et *G* (Figure IV-13b') du verre 43S2,5 montrent une densité élevée, typique du procédé de fusion suivi d'une trempe à l'eau.

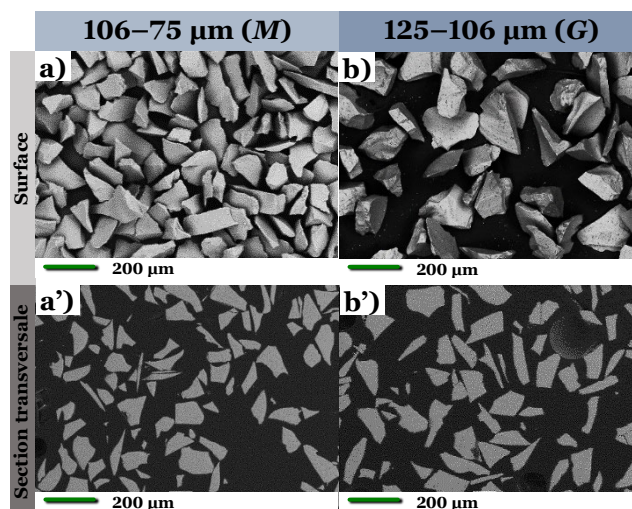


Figure IV-13. Poudre de verre 43S2,5 de granulométrie :  
a) et a') 106-75 μm (*M*) et b) et b') 125-106 μm (*G*)

La Figure IV–14 montre la réponse DSC et ATG de l'analyse des échanges thermiques de la poudre de verre 43S2,5 entre 25 et 1 600°C. Initialement, un échange endothermique se produit progressivement dû à un changement de la pente de la courbe DSC à ~ 490°C corrélé à la température vitreuse ( $T_v$ ) du verre 43S2,5. La teneur en MgO de ce verre pourrait être responsable de sa transition vitreuse légèrement inférieure à celle trouvée pour le verre 45S5 Bioglass® (entre 505–551°C [35]) en raison de l'énergie de liaison Mg–O plus faible par rapport à celle du Si–O [79].

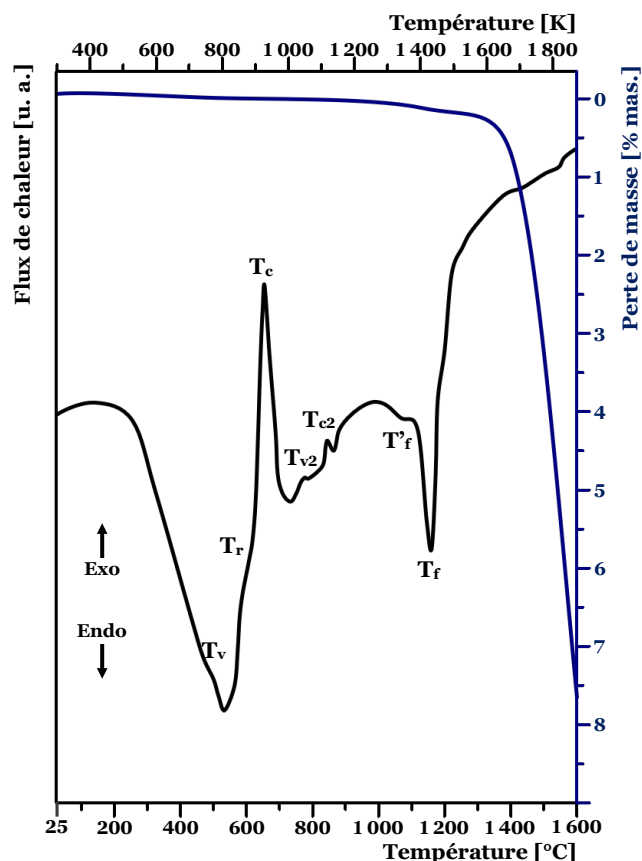


Figure IV–14. Comportement thermique de la poudre de verre 43S2,5 analysée par DSC et ATG

Après la transition vitreuse, il se produit un léger phénomène de séparation *glass-in-glass phase* (typique des verres avec un réseau vitreux à base de cations  $Si^+$  et  $P^+$  [37–39]) qui favorise le ramollissement ( $T_r$ ), moins perceptible que celui observé dans la poudre 45S5,3 (cf. Figure IV–3a). Puis, un pic exothermique, dont le maximum est observé à 650°C, est attribué à la température de cristallisation ( $T_c$ ) de la phase vitreuse riche en silicium, qui se produit autour de cette température [35, 36, 40]. Le changement de pente à ~ 776°C et le pic à 837°C sont respectivement corrélés aux températures des secondes transitions vitreuses ( $T_{v2}$ ) et de cristallisation ( $T_{c2}$ ), qui pourraient être le résultat de la pseudo-transformation thermodynamique de l'une des phases séparées dans le phénomène *glass-in-glass phase* qui finit par cristalliser en une nouvelle phase. Enfin, une fusion partielle ( $T'_f$ ) de certaines des phases constitutives de la poudre a lieu à ~ 1 076°C, qui atteint sa fusion complète ( $T_f$ ) à 1 150°C.

La poudre du verre 43S2,5 ne présente pas une perte de masse significative entre 25°C et  $T_f$ . Cependant, la courbe ATG (cf. Figure IV–14) montre une perte de

masse de la poudre à partir de  $\sim 1\ 230^{\circ}\text{C}$  atteignant une perte de  $\sim 7,6\%$  mas. à  $1\ 600^{\circ}\text{C}$ . Cette perte de masse est associée à la volatilisation des espèces  $\text{Na}^+$ ,  $\text{P}^+$  et  $\text{O}^-$ , similaires à celle présentée par certains matériaux analysés dans la section 4.2.1.2.

### 4.3.2 Atomisation des poudres de verre 43S2,5 et 45S5,3 de tailles moyenne et grosse à la flamme oxyacétylénique

Selon l'étude précédente, l'utilisation de particules de verre de taille moyenne ( $M$ ) permet d'obtenir une coalescence plus élevée des bulles de gaz pendant le processus d'atomisation par rapport à la taille fine ( $F$ ). Aussi, les granulométries des poudres des verres 43S2, 5 et 45S5,3 ont été ajustées selon les gammes de tailles des particules  $M$  ( $106\text{--}75\ \mu\text{m}$ ) et  $G$  ( $125\text{--}106\ \mu\text{m}$ ) ou  $\hat{G}$  ( $150\text{--}106\ \mu\text{m}$ ).

Les poudres de verre 43S2,5 dans les gammes de tailles des particules  $M$  et  $G$  ont été atomisées avec des flammes formées avec un rapport volumique  $\text{C}_2\text{H}_2/\text{O}_2$  de  $1/1,7$  et de  $1/3,2$  et collectées à 30, 50, 70 et 104 cm (cf. Tableau IV–9). Tandis que le mélange des particules  $M$  et  $\hat{G}$  (noté  $M\hat{G}$ ) de la poudre 45S5,3 a été atomisé qu'avec une flamme oxyacétylénique neutre ( $1/1,7$ ) à des distances d'atomisation de 30, 50 et 70 cm.

**Tableau IV–9.** Conditions d'atomisation des poudres de verre 43S2,5 et 45S5,3 par flamme oxyacétylénique

Poudre de verre (Granulométrie)	Rapport volumique $\text{C}_2\text{H}_2/\text{O}_2$	Distance d'atomisation [cm]
43S2,5 ( $M$ et $G$ )	$1/1,7$	30, 50 et 70
43S2,5 ( $G$ )	$1/3,2$	50, 70 et 104
45S5,3 ( $M\hat{G}$ )	$1/1,7$	30, 50 et 70

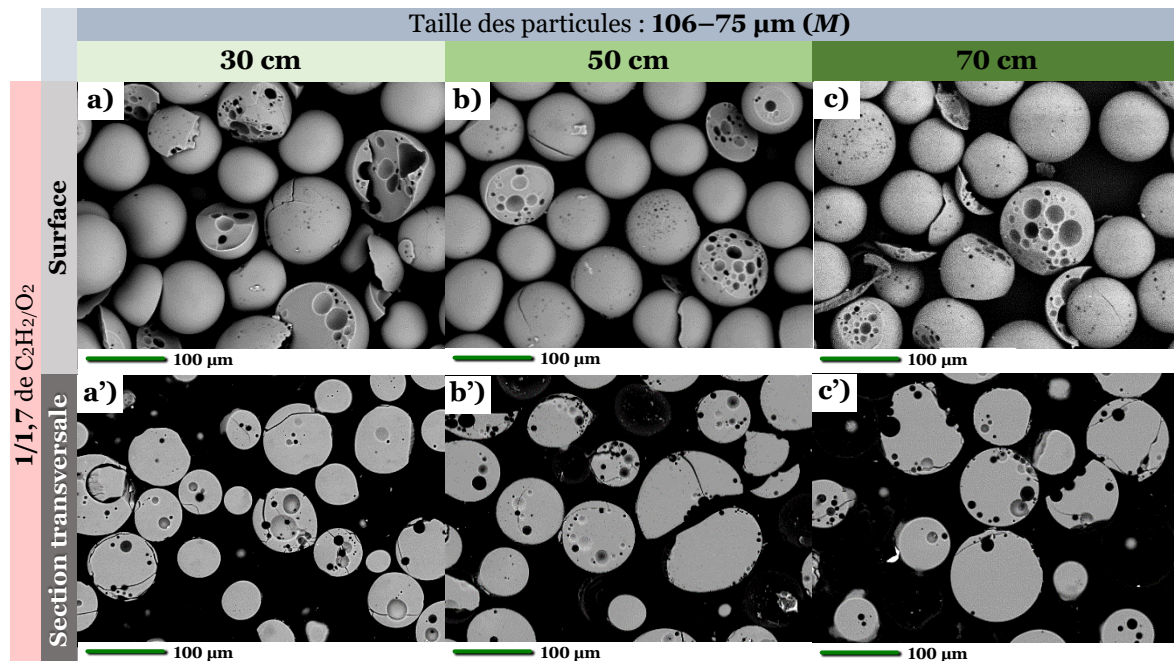
Bien qu'en théorie un taux de volatilisation plus élevé soit atteint à la température la plus élevée des particules, la distance d'atomisation a été augmentée dans cette section pour évaluer l'évolution de la volatilisation et mieux contrôler le rôle de la viscosité (notamment celle de la surface) des particules en vol afin d'améliorer la porosité à leur surface. Le codage utilisé dans la section 4.2.2 a été conservé, 43S2,5 $M$  et 43S2,5 $M$ 3,2 représentent respectivement les poudres de verre 43S2,5 de taille  $M$  non atomisée et atomisée à l'aide d'une flamme ayant un rapport  $\text{C}_2\text{H}_2/\text{O}_2$  de  $1/3,2$ .

La nouvelle poudre de verre 43S2,5 élaborée a, en général, mis en évidence pour toutes les conditions d'atomisation un fort potentiel dans la formation de bulles de gaz, qui aboutissent à terme à la production de la porosité dans les particules atomisées à la flamme oxyacétylénique, comme le montre les Figures IV–15, IV–16 et IV–17.

Les particules 43S2,5 $M$ 1,7 présentent à une distance d'atomisation de 30, 50 et 70 cm (cf. Figures IV–15a, IV–15b et IV–15c, respectivement) une faible porosité résiduelle sur leur surface. Les particules les plus fines semblent complètement denses, la faible porosité restante à la surface est principalement observée sur les particules les plus grosses de cette gamme de taille. Cette porosité à la surface des particules devient légèrement plus perceptible lorsque la distance d'atomisation augmente. La section



transversale de ces particules a mis en évidence la formation de la porosité produite par les bulles de gaz qui existaient encore au moment du refroidissement rapide. Pour cette raison, la fracture survenue dans certaines particules a été associée à la contraction volumique au choc thermique lors du refroidissement et à la pression interne élevée des bulles de gaz cherchant à s'échapper, qui ensemble ont dépassé la résistance maximale du matériau des particules atomisées par projection flamme oxyacétylénique.

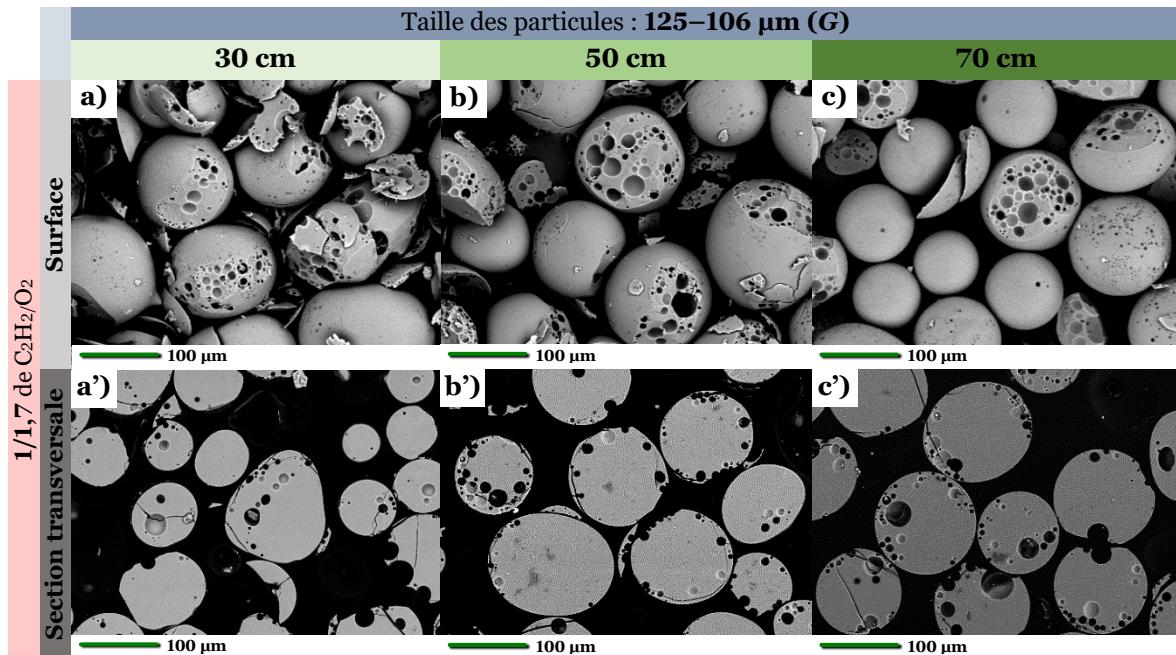


**Figure IV–15.** Poudre de verre 43S2,5 de taille 106–75 µm (*M*) atomisée avec un rapport volumique C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> de 1/1,7 à une distance d’atomisation de : **a)** et **a’)** 30 cm ; **b)** et **b’)** 50 cm ; et **c)** et **c’)** 70 cm. **a), b)** et **c)** Surface et **a’), b’)** et **c’)** section transversale des particules

La section transversale des particules 43S2,5*M*1,7 atomisée à une distance de 30 cm (*cf.* Figure IV–15a’), par rapports à celles atomisées à 50 et 70 cm, révèle une formation plus élevée et plus uniforme de la porosité. Celle-ci tend à se situer vers la surface des particules pour une distance d’atomisation plus grande à 50 cm (*cf.* Figure IV–15b’) et 70 cm (*cf.* Figure IV–15c’).

Les particules 43S2,5*G*1,7 révèlent une légère augmentation de la porosité à la surface des particules par rapport à la gamme de taille *M* (*cf.* Figure IV–16). Comme dans la gamme de taille *M*, les particules de verre ont tendance à se fracturer lors de la trempe rapide dans l’eau après atomisation. Cependant, la fracture révèle la porosité de la sous-surface des particules 43S2,5*G*1,7 (*cf.* Figures IV–16a, IV–16b et IV–16c) contrairement aux particules 43S2,5*M*1,7 qui avaient principalement tendance à se fracturer vers le milieu des particules (*cf.* Figures IV–15a, IV–15b et IV–15c).

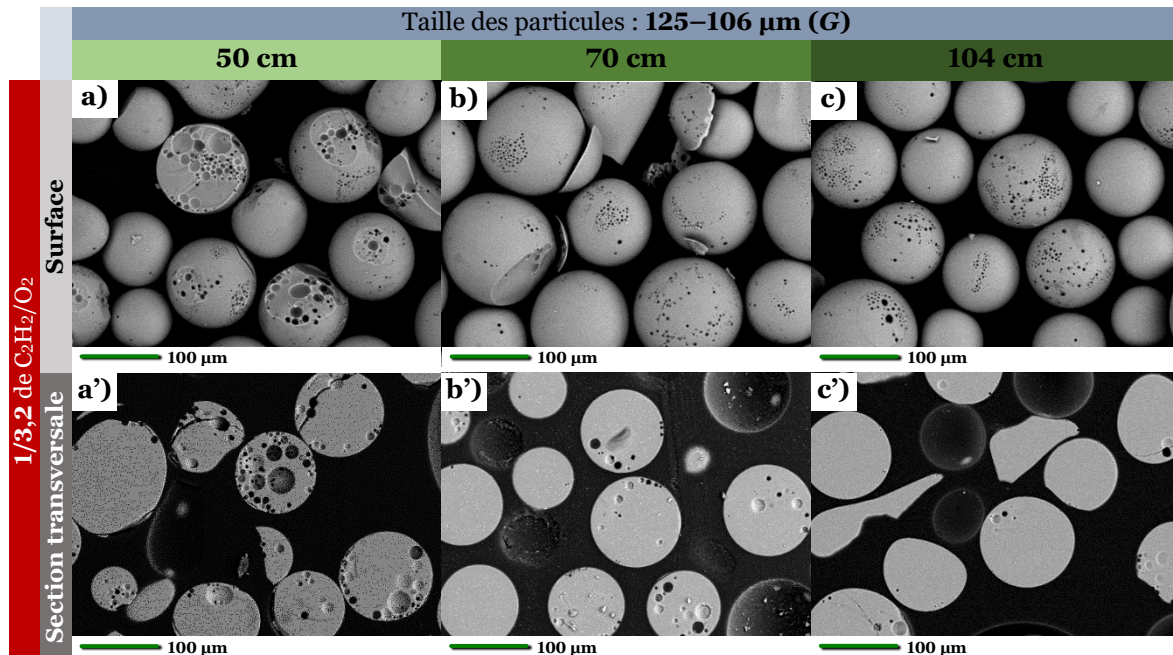
Similaire aux résultats de la section 4.2.2, plus les particules sont grosses, plus la taille des pores est grande. De sorte que, les particules 43S2,5*G*1,7 (les plus grosses) atomisées à l’aide d’une flamme neutre d’oxyacétylène ont montré en général une tendance à former des pores légèrement plus grands par rapport à ceux générés dans les particules 43S2,5*M*1,7. Cela est associé à une tendance plus élevée de la coalescence des bulles de gaz situées au cœur des plus grosses particules au cours de l’atomisation.



**Figure IV-16.** Poudre de verre **43S2,5** de taille 125–106 µm (**G**) atomisée avec un rapport volumique  $C_2H_2/O_2$  de **1/1,7** à une distance d’atomisation de : **a)** et **a’)** 30 cm ; **b)** et **b’)** 50 cm ; et **c)** et **c’)** 70 cm. **a), b)** et **c)** Surface et **a’), b’)** et **c’)** section transversale des particules

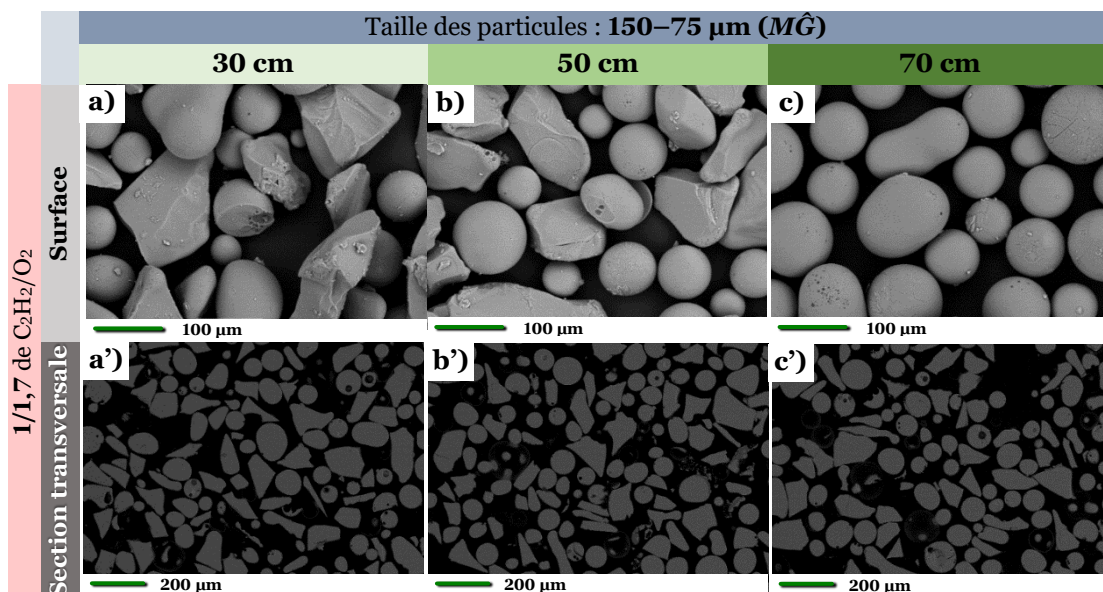
Une énergie thermique plus élevée échangée par les particules en vol lors de l’utilisation d’un rapport volumique  $C_2H_2/O_2$  de **1/3,2** (flamme super-oxydante) entraîne une plus grande différence de porosité avec la distance d’atomisation de 50 cm par rapport à 70 ou 104 cm lors de la comparaison des surfaces et des sections transversales des particules atomisées (cf. Figure IV-17). Cette énergie thermique plus importante échangée par les particules en vol et donc la diminution plus efficace de leur viscosité déclenchent ensemble des cinétiques plus importantes des phénomènes de formation, de croissance et de migration des bulles de gaz (porosité qui est située davantage vers la périphérie des particules ; cf. § 4.2.3). Ainsi, pour une distance d’atomisation courte (**50 cm**), les particules ayant une porosité importante, distribuée de leur cœur à leur surface (cf. Figure IV-17a’), ont tendance à se fracturer (cf. Figure IV-17a), comme l’ont également montré les particules **43S2,5M1,7** et **43S2,5G1,7** après la trempe dans l’eau (cf. Figures IV-15b et IV-16b).

L’énergie thermique plus élevée échangée par les particules en vol en utilisant une flamme super-oxydante d’oxyacétylène pourrait également favoriser un dégazage continu sur une plus grande plage des distances d’atomisation. Cependant, le taux de volatilisation élevé, qui favorise la pénurie plus précoce des espèces volatilisables, ainsi que le refroidissement progressif éventuel du cœur des particules en vol lorsqu’elles sont hors de la flamme provoquent une diminution de la production des bulles de gaz. Ces faits expliquent pourquoi à mesure que la distance d’atomisation augmente, la tendance des particules à se fracturer diminue (cf. Figures IV-17b et IV-17c). C’est aussi pourquoi, la section transversale des particules **43S2,5G3,2** (cf. Figures IV-17b’ et IV-17c’) présente la plus faible porosité résiduelle par rapport aux autres conditions d’atomisation de la poudre **43S2,5G** en utilisant une flamme neutre d’oxyacétylène.



**Figure IV–17.** Poudre de verre **43S2,5** de taille 125–106 μm (*G*) atomisée avec un rapport volumique  $C_2H_2/O_2$  de **1/3,2** à une distance d’atomisation de : **a)** et **a’)** 50 cm ; **b)** et **b’)** 70 cm ; et **c)** et **c’)** 104 cm. **a), b)** et **c)** Surface et **a’), b’)** et **c’)** section transversale des particules

À des fins de comparaison, les particules de verre **45S5,3** (semblable au verre 45S5 Bioglass®) ont été évaluées avec les conditions d’atomisation similaires à celles des particules du verre 43S2,5. Bien que la taille des particules du verre **45S5,3** ait été de 150–75 μm (*MĜ*, taille plus grande que celle utilisée dans la section 4.2.2) et que la distance d’atomisation ait été modifiée pour favoriser conjointement le contrôle de la viscosité et la coalescence des bulles de gaz, la porosité restante était minimale à la fois en surface et à l’intérieur de ces particules (cf. Figure IV–18). Ceci s’explique par la teneur en CaO qui rend son réseau vitreux rigide pour favoriser la volatilisation espèces.



**Figure IV–18.** Poudre de verre **45S5,3** de taille 150–75 μm (*MĜ*) atomisée avec un rapport volumique  $C_2H_2/O_2$  de **1/1,7** à une distance d’atomisation de : **a)** et **a’)** 30 cm ; **b)** et **b’)** 50 cm ; et **c)** et **c’)** 70 cm. **a), b)** et **c)** Surface et **a’), b’)** et **c’)** section transversale des particules



Ces résultats permettent à nouveau de corroborer, en plus de la cristallographie, l'importance de la teneur en composés volatilisables et du rapport massique  $\text{Na}_2\text{O}/\text{CaO}$  (qui régule la rigidité du réseau vitreux) du matériau de départ, dans ce cas, le verre 43S2,5 développé à partir des proportions d'oxydes regroupés dans le [Tableau IV-7](#) pour vérifier les observations identifiées dans la section 4.2. En outre, il est devenu évident que la viscosité des particules en vol, contrôlée par l'énergie thermique échangée par unité de masse (taille de particule), est essentielle dans la formation et la rétention de la porosité à leur intérieur et à leur surface. C'est pourquoi la porosité a préférentiellement tendance à rester davantage dans les grosses particules (43S2,5G1,7, cf. [Figure IV-16](#)) que dans les particules de taille moyenne (43S2,5M1,7, cf. [Figure IV-15](#)), les deux atomisées avec une flamme neutre à la même distance. De même, l'énergie thermique élevée échangée par les particules en vol dans une flamme super-oxydante d'oxyacétylène, cas des particules 43S2,5G3,2 (cf. [Figure IV-17](#)), favorise une diminution importante de leur viscosité puis une plus forte tendance à leur densification complète par rapport aux particules atomisées dans une flamme neutre (43S2,5G1,7, cf. [Figure IV-16](#)). Par conséquent, dans des conditions très spécifiques de morphologie des particules de départ et d'atomisation, il est possible d'obtenir une porosité interne dans certaines particules 43S2,5G3,2 (cf. [Figure IV-17a'](#)).

La rétention non uniforme ou nulle de la porosité à l'intérieur et surtout à la surface des particules, en faisant varier la taille des particules, la distance d'atomisation et les rapports volumiques acétylène/oxygène, s'explique par :

- a) **l'énergie thermique excessive accumulée à la surface des particules.** La faible conductivité des verres provoque des gradients de température (plus importants dans les particules les plus grosses), qui favorisent l'écoulement visqueux de surface (même à des distances de 70 cm) et donc, la cinétique de fermeture des pores à la surface des particules après la fuite de gaz. Le gradient de température défavorise l'obtention d'une porosité homogène dans les particules lorsque leur granulométrie augmente (énergie thermique plus faible au centre des particules), effet représenté graphiquement sur la [Figure IV-19](#) ;
- b) **la morphologie initiale des particules atomisées.** Idéalement, dans l'atomisation de **particules sphériques**, fines, moyennes et grossières, le flux de chaleur est similaire dans toutes les directions, de sorte que les bulles de gaz, à la même distance  $r$  du cœur des particules, croissent et migrent avec une cinétique identique (cf. [Figure IV-19a](#)). Au contraire, les **particules de morphologie irrégulière**, ce qui est le cas des particules broyées, présentent un flux thermique qui dépend de leur géométrie. De sorte que la température et la viscosité de la particule dépendent de la région, et donc, la cinétique de formation et de migration des bulles de gaz n'est pas uniforme dans toute la particule (cf. [Figure IV-19b](#)). Par conséquent, il est difficile d'obtenir des particules avec des caractéristiques similaires étant donné la morphologie irrégulière et différente de chaque particule, ainsi que les trajectoires que chacune peut avoir dans la flamme oxyacétylénique (elle-même ayant des profils de température) qui engendrent différents échanges d'énergie thermique ;

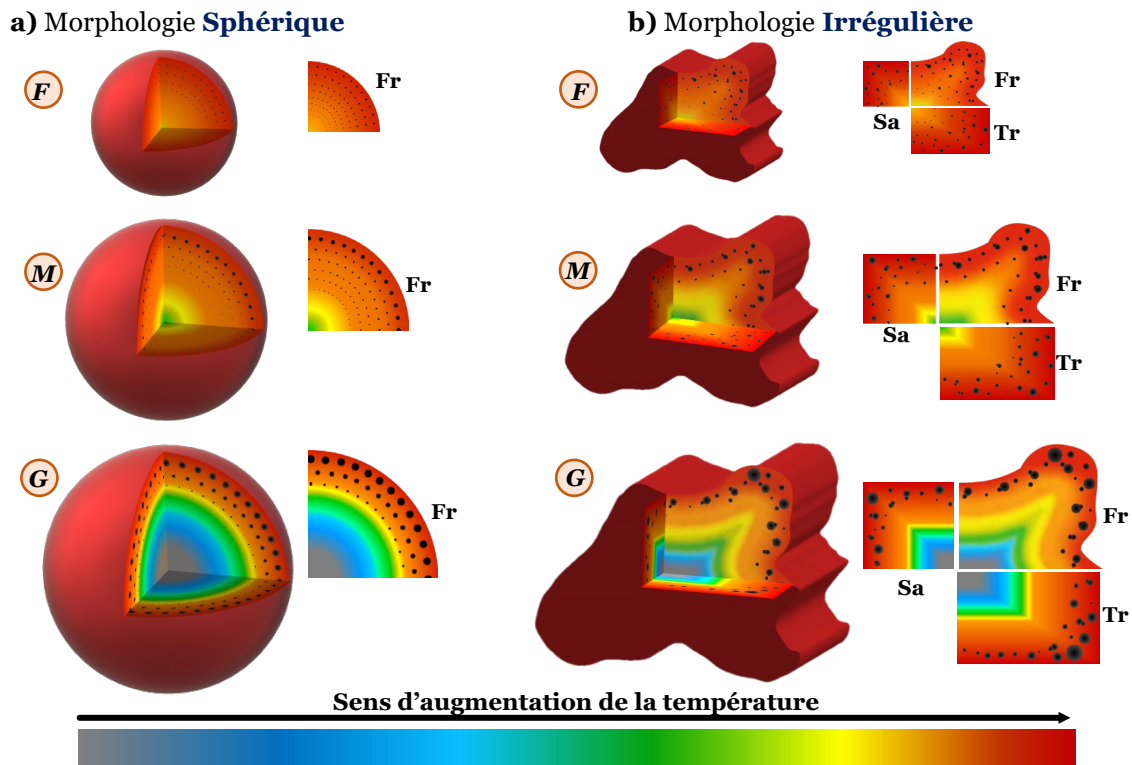


Figure IV–19. Schéma de flux de chaleur dans la coupe de particules Fines (*F*), Moyennes (*M*) et Grosses (*G*) de morphologie **sphérique** et **irrégulière**. Vues des plans Frontal (**Fr**), Transversal (**Tr**) et Sagittal (**Sa**)

c) **l'évolution morphologique constante des particules en vol** et, par conséquent, **du flux de chaleur échangé**, comme le montre la Figure IV–20, provoque une inhomogénéité dans la formation et la migration des bulles de gaz au sein des particules. Des changements constants du flux thermique pourraient, en théorie, favoriser la nucléation des bulles de gaz. Cependant, la diminution excessive de la viscosité favorise une migration rapide des bulles qui réduit leur croissance par coalescence et la rétention de la porosité dans les particules, effet également observé dans la section 4.2.2.

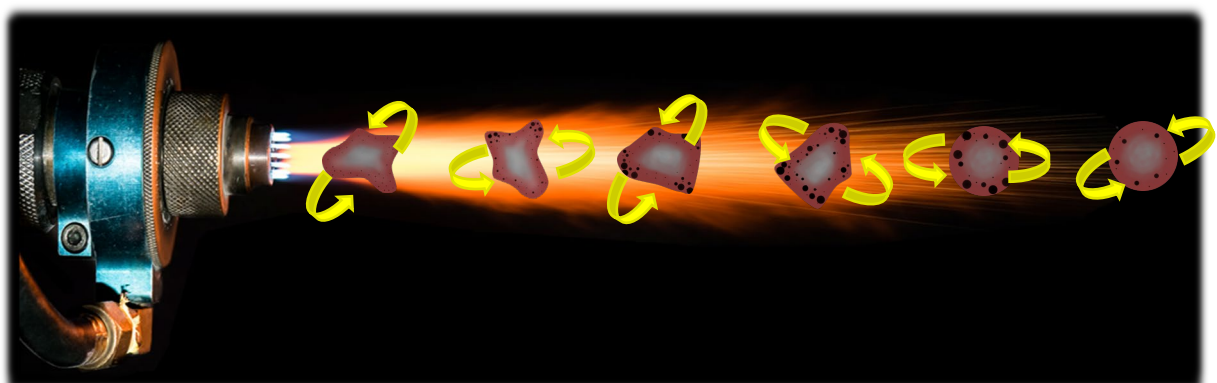


Figure IV–20. Schématisation de l'évolution de la morphologie des particules en vol lors de leur atomisation dans la flamme oxyacétylénique

## 4.4 Influence d'un agent externe sur la formation de la porosité dans des verres atomisés par projection flamme oxyacétylénique

Les études menées par K. Hossain *et al.* [61] et J. Kraxner *et al.* [80] indiquent respectivement la nécessité d'utiliser des agents externes ou de réaliser une activation alcaline des particules de verre pour favoriser la formation de la porosité et son interconnectivité lors de l'atomisation d'un verre bioactif par projection flamme. Cependant, les mécanismes proposés sur l'effet de l'agent externe ou de l'activation alcaline ne semblent pas correspondre aux résultats des études présentées dans ce manuscrit dans les sections 4.2 et 4.3 et ceux cités par d'autres chercheurs [57, 60] sur des particules atomisées sans l'utilisation d'autres composés.

De ce fait, l'effet d'un agent externe mélangé aux particules des verres 43S2,5 et 45S5,3 est par la suite évalué pour l'obtention de particules poreuses en utilisant le procédé d'atomisation par projection flamme oxyacétylénique.

Cette section présente d'abord les caractéristiques des agents externes utilisés. Puis, l'influence de l'ajout de ces agents externes sur la formation et la rétention de la porosité interconnectée entre la surface et le cœur des particules de verre atomisées dans la flamme oxyacétylénique est évaluée. Enfin, les mécanismes mis en jeu lors de l'atomisation des mélanges par projection flamme oxyacétylénique sont proposés.

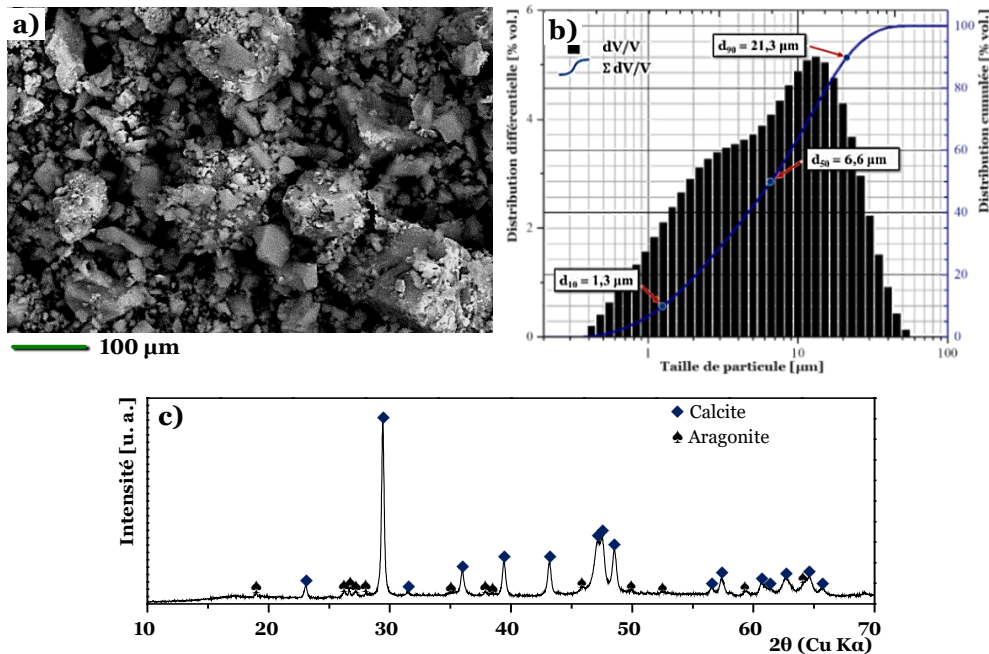
### 4.4.1 Caractéristiques de l'agent externe et des mélanges des poudres de départ

La Figure IV–21 montre la morphologie, la distribution granulométrique et la cristallographie de la poudre de carbonate de calcium ( $\text{CaCO}_3$ ) principalement utilisée comme agent externe dans l'évaluation de son effet sur la formation et la rétention de la porosité dans des particules de verre atomisées par projection flamme.

La poudre  $\text{CaCO}_3$  est composée de particules irrégulières dont les plus fines ont une forte tendance à adhérer aux plus grosses (Figure IV–21a).

Selon les résultats de l'analyse granulométrique par diffraction laser (*cf.* Figure IV–21b), la poudre a un  $d_{10} = 1,3 \mu\text{m}$ , un  $d_{50} = 6,6 \mu\text{m}$  et un  $d_{90} = 21,3 \mu\text{m}$ . Cette distribution des particules est significativement plus petite par rapport aux gammes de tailles des particules *M* (75–106  $\mu\text{m}$ ) et *G* (106–125  $\mu\text{m}$ ) des verres utilisés.

La poudre  $\text{CaCO}_3$  utilisée comme agent externe est composée des phases cristallines de calcite (♦) et d'aragonite (♠) selon le diffractogramme DRX analysé à l'aide du logiciel HighScore (*cf.* Figure IV–21c). La quantification des phases par l'analyse de Rietveld a permis de déterminer que la phase Calcite et la phase Aragonite sont dans un pourcentage massique respectivement de 92,3 et 7,7% mas. dans la poudre  $\text{CaCO}_3$ .



**Figure IV-21.** Poudre de carbonate de calcium. **a)** Morphologie, **b)** Distribution granulométrique ; **c)** Diffractogramme DRX

Le carbonate de calcium se décompose à des températures comprises entre 700 et 800°C et sa masse volumique, sa conductivité thermique et sa chaleur massique sont respectivement de 2,71 g·cm<sup>-3</sup>, d'environ 5 W·m<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup> et de 0,83 kJ·kg<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup> [81].

Afin de vérifier l'effet identifié du CaCO<sub>3</sub> lors de l'élaboration de particules poreuses par atomisation, la poudre de chlorure de sodium (NaCl, Merck, Allemagne) a été également utilisée comme agent externe. Cette poudre NaCl est composée de particules de taille comprise entre 15 et 90 µm, dont sa masse volumique, sa température de fusion et son point d'ébullition sont respectivement de 2,16 g·cm<sup>-3</sup>, de 801°C et de 1 413°C selon la fiche technique de la société Merck [82]. Sa conductivité thermique et sa chaleur massique sont similaires à celles du CaCO<sub>3</sub> [83, 84].

Pour évaluer l'effet de l'agent externe sur la formation de la porosité lors de l'atomisation par flamme oxyacétylénique, les poudres des verres **43S2,5** (de taille *M* et *G*) et **45S5,3M**, sans séchage pour éviter d'éliminer l'humidité qui a tendance à être adsorbée sur leur surface, ont été mélangées avec du CaCO<sub>3</sub> ou du **NaCl** (Agent Externe : AE) dans des proportions massiques de 1/1, 1/2 et 1/3 en **43S2,5/CaCO<sub>3</sub>**, de 1/2 en **45S5,3M/CaCO<sub>3</sub>** et de 1/2 en **43S2,5M/NaCl**. Le mélange pondéral verre et agent externe a été homogénéisé mécaniquement pendant environ une heure.

Les mélanges des rapports massiques 1/1 (Figure IV-22a), 1/2 (Figure IV-22b) et 1/3 (Figure IV-22c) en 43S2,5/CaCO<sub>3</sub> non atomisés révèlent que seules certaines particules de la poudre CaCO<sub>3</sub> adhèrent à la surface irrégulière des particules de la poudre de verre 43S2,5 ; la plupart d'entre elles restent sous forme libre. Bien que la teneur massique de l'agent externe augmente dans le rapport massique des mélanges 1/2 et 1/3 par rapport à 1/1 en 43S2,5/CaCO<sub>3</sub>, son interaction avec la surface des particules de verre 43S2,5 de même taille ne semble pas avoir été significativement modifiée (cf. grossissements de la Figure IV-22). Cette interaction verre/agent externe

dépend davantage du **rapport de la surface spécifique** entre la poudre de verre et de l'agent externe, comme cela a également été mentionné par K. Hossain *et al.* [61], que du rapport massique  $43S2,5/CaCO_3$ . L'augmentation de  $CaCO_3$  se traduit par une plus grande quantité de particules libres dans les mélanges de  $43S2,5/CaCO_3$ .

Les particules de  $CaCO_3$  (de taille entre  $0,7$  et  $10,8 \mu m$ ) à la surface du verre  $43S2,5$  ont une taille moyenne de  $6,1 \pm 2,7 \mu m$ , selon les mesures réalisées par le logiciel Image J. L'interaction entre les poudres  $43S2,5$  et  $CaCO_3$  est favorisée par l'activation de surface du verre  $43S2,5$  résultant de la rupture du réseau vitreux, par suite de l'éventuelle lixiviation produite avec la vapeur d'eau de l'environnement (*cf.* § 1.2.1.2.2 : *weathering*), ainsi que par la tendance des particules plus fines de  $CaCO_3$  à s'agglomérer sur des particules plus grosses, du fait de leur énergie de surface plus élevée.

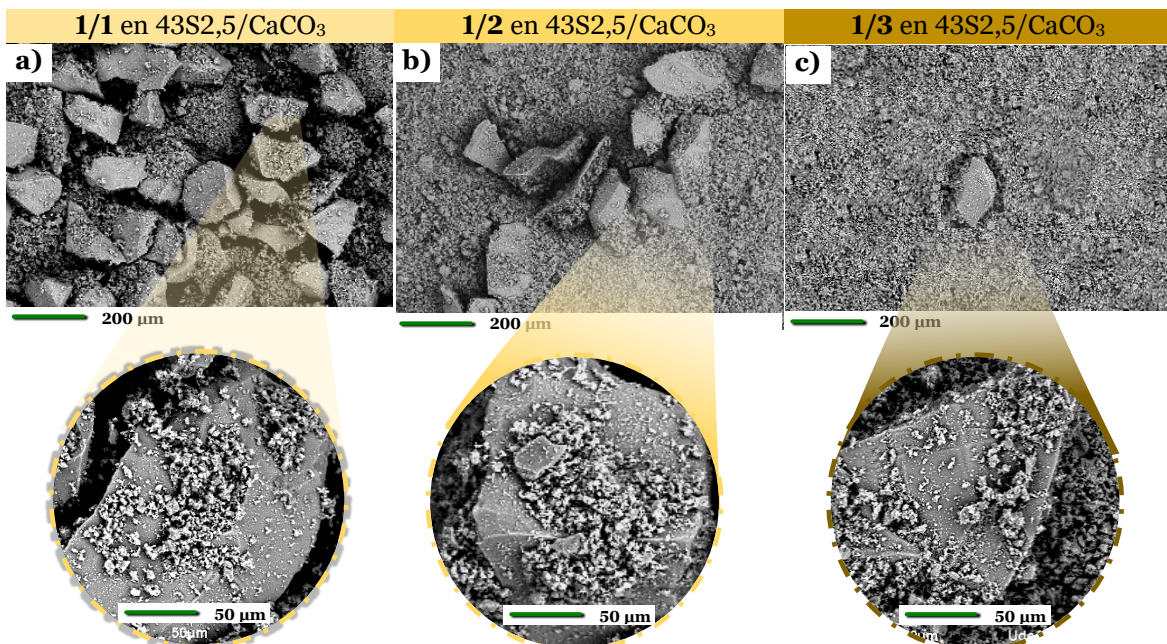


Figure IV-22. Mélanges des poudres  $43S2,5/CaCO_3$  de rapport massique : a) 1/1 ; b) 1/2 ; et c) 1/3

Le mélange des poudres  $45S5,3M/CaCO_3$  ont mis en évidence des caractéristiques similaires aux mélanges des poudres  $43S2,5/CaCO_3$ . En revanche, le mélange des poudres  $43S2,5/NaCl$  (*cf.* Figure IV-23) a présenté une plus faible teneur en particules de  $NaCl$  adhérant à la surface des particules de verre  $43S2,5$  du fait de sa granulométrie plus importante par rapport à la poudre  $CaCO_3$ , en accord avec l'effet du rapport de la surface spécifique des particules sur l'interaction verre/AE qui diminue [61].

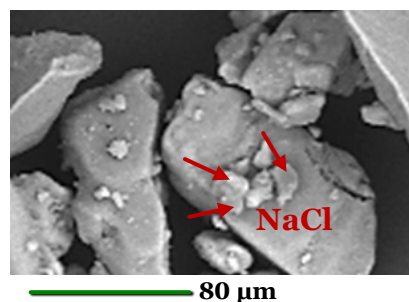


Figure IV-23. Mélange des poudres  $43S2,5/NaCl$  de rapport massique 1/2

## 4.4.2 Effet de l'atomisation des mélanges des particules de verre et d'agent externe sur la formation de la porosité

Les mélanges massiques de verre/AE de la section précédente (cf. 4.4.1) ont été atomisés en utilisant les conditions présentées dans le **Tableau IV–10**. Dans cette étude, les flammes ont été formées avec des rapports volumiques  $C_2H_2/O_2$  de 1/1,7 et 1/3,2. La distance d'atomisation a été fixée à 70 cm à partir des meilleures conditions de tests préliminaires d'atomisation de verre/AE réalisés entre 23 et 100 cm, pour lesquelles un meilleur compromis entre la porosité interne et à la surface des particules de verre est obtenu. Les particules atomisées ont été collectées sur un filtre en tissu pour réduire les fractures produites par le choc thermique lors de l'atomisation sur l'eau.

La poudre **45S5,3M**, de faible tendance à la formation de la porosité par atomisation par projection flamme oxyacétylénique **sans** agent externe (cf. § 4.3.2), a été atomisée avec l'ajout de  $CaCO_3$  pour vérifier l'effet sur la formation de la porosité. De même, le  $NaCl$  a été utilisé pour évaluer l'effet d'un agent externe qui ne se décompose pas lors du procédé d'atomisation (contrairement à la poudre  $CaCO_3$ ).

**Tableau IV–10.** Conditions d'atomisation des mélanges massiques des poudres de verre et d'agent externe (AE) par projection flamme oxyacétylénique

Poudre de verre (Granulométrie)	Agent externe	Rapport massique Verre : AE	Rapport volumique $C_2H_2 : O_2$	Distance d'atomisation [cm]
43S2,5 (M)	$CaCO_3$	1/1	1/1,7	70
43S2,5 (G)		1/2	1/3,2	
-----		1/3	-----	
<b>45S5,3 (M)</b>	-----	-----	1/1,7	
-----	-----	1/2	-----	
43S2,5 (M)	$NaCl$	-----	1/3,2	

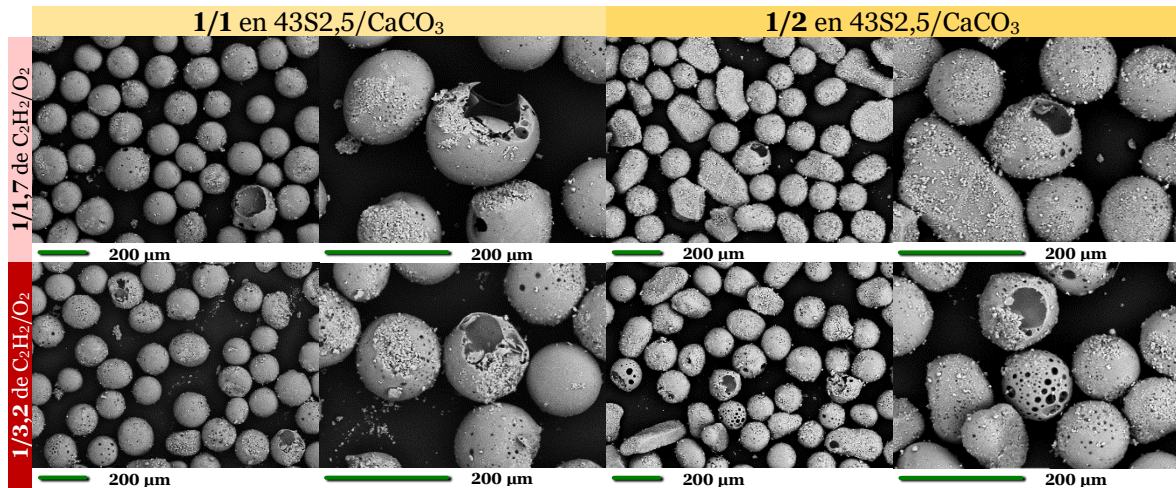
Les poudres des mélanges massiques 1/1 et 1/2 en 43S2,5/ $CaCO_3$ , atomisées avec les rapports volumiques 1/1,7 et 1/3,2 de  $C_2H_2/O_2$  et collectées à 70 cm ne présentent que des particules de  $CaCO_3$  à la surface des particules de verre (cf. **Figure IV–24** : particules atomisées à partir de la poudre 43S2,5M/ $CaCO_3$ ), de taille moyenne de  $3,7 \pm 1,4 \mu m$  et comprises entre 1,7 et 5,2  $\mu m$ . Cela suggère que la plupart des particules d'agent externe adhèrent à la surface du verre et celles qui sont libres dans le mélange massique initial (cf. **Figure IV–22**) ont tendance à se décomposer lors de l'atomisation.

De façon générale, les particules atomisées à partir du mélange massique 1/1 en 43S2,5M/ $CaCO_3$  sont de forme sphérique et présentent une faible teneur en porosité de surface, tout comme les particules atomisées sans  $CaCO_3$  (cf. **Figures IV–15, IV–16 et IV–17**). Cependant, les particules du mélange massique 1/2 en 43S2,5/ $CaCO_3$  atomisées en utilisant un rapport volumique  $C_2H_2/O_2$  de 1/3,2 présentent une porosité plus élevée sur leur surface et, sous toutes les conditions d'atomisation, certaines particules se sont effondrées sur elles-mêmes (cf. **Figure IV–24**).

Une augmentation de la teneur en  $CaCO_3$  dans le rapport massique initial, de 1/1 à 1/2 en verre/AE, entraîne une augmentation qualitative de la teneur en  $CaCO_3$  restant

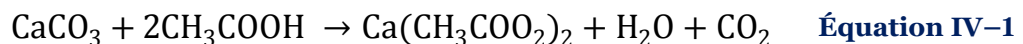


sur les particules de verre atomisées. Ce qui entraîne que les particules atomisées à partir du rapport massique 1/2 comparées à celles du rapport 1/1 en 43S2,5/CaCO<sub>3</sub>, montrent une diminution de leur sphéroïdisation (cf. Figure IV–24). Cette diminution de la sphéroïdisation est légèrement plus importante avec l'atomisation par une flamme neutre (moins énergétique) comparée à une flamme super-oxydante d'oxyacétylène.

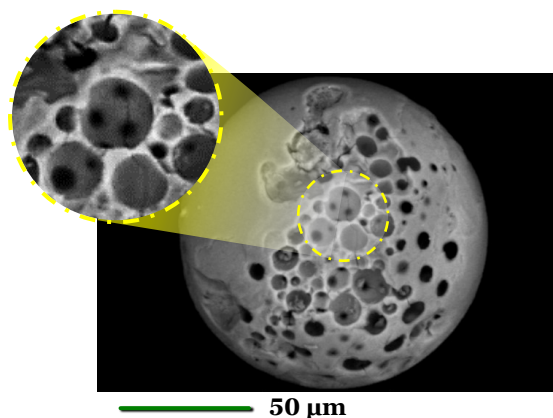


**Figure IV–24.** Poudres des mélanges massiques 1/1 et 1/2 en 43S2,5M/CaCO<sub>3</sub> atomisées en utilisant une flamme de rapport volumique C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> de 1/1,7 et de 1/3,2

Par la suite, les particules de CaCO<sub>3</sub> restant sur les particules de verre atomisées ont été dissoutes dans une solution d'eau avec 15% vol. d'acide acétique glacial (Merck, Allemagne) sous agitation pendant 10 min, afin de révéler la porosité formée à la surface des particules de verre (cf. Figure IV–25). La dissolution du CaCO<sub>3</sub> résulte de la réaction d'hydrolyse\* de l'anion carbonate avec l'acide acétique [85] selon l'Équation IV–1.



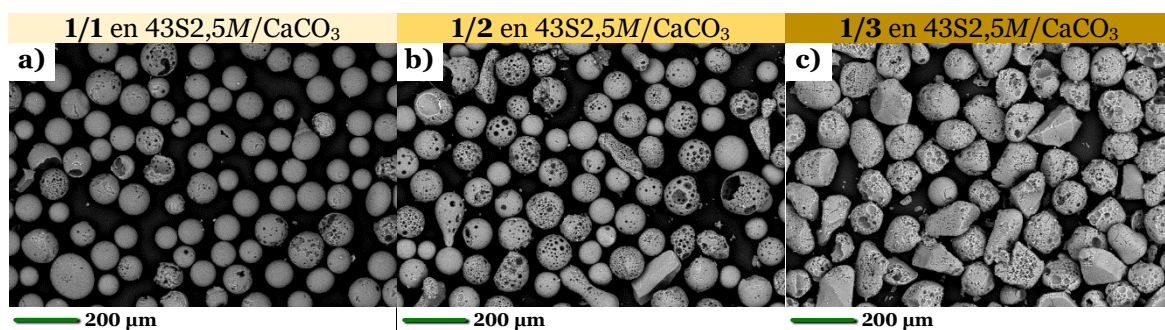
La dissolution du CaCO<sub>3</sub> a dévoilé la porosité superficielle cachée par celui-ci qui n'a pas réussi à se décomposer (CaCO<sub>3</sub>→CaO+CO<sub>2</sub>↑) lors du procédé d'atomisation par projection flamme oxyacétylénique. Le grossissement sur la Figure IV–25 montre une porosité en forme de cratère (différente de la porosité généralement produite par les bulles de gaz), qui s'interconnecte avec la porosité interne des particules.



**Figure IV–25.** Particule 43S2,5M/CaCO<sub>3</sub> (rapport massique 1/1) atomisée dans une flamme super-oxydante 1/3,2 de C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> et nettoyée à l'acide acétique

Les micrographies MEB de la Figure IV–26, pour lesquelles le  $\text{CaCO}_3$  restant après atomisation a été dissous, présentent l'évolution morphologique et de la porosité de la surface des particules de verre en fonction de la teneur en agent externe dans le mélange initial (1/1, 1/2, 1/3 en 43S2,5M/ $\text{CaCO}_3$ ). La sphéroïdisation des particules lors de l'atomisation diminue avec l'augmentation du  $\text{CaCO}_3$  dans le rapport massique du mélange initial, et ceci même en utilisant une flamme super-oxydante (1/3,2 de  $\text{C}_2\text{H}_2/\text{O}_2$ , flamme qui favorise un échange thermique plus important). En particulier, les particules atomisées à partir d'un rapport de mélange 1/1 en 43S2,5M/ $\text{CaCO}_3$  présentent une surface plus lisse (cf. Figure IV–26a), ce qui suggère une fusion adéquate des particules dans la flamme. En revanche, les particules de verre atomisées ont tendance à conserver une morphologie irrégulière lorsque le rapport de mélange augmente de 1/1 à 1/3 en 43S2,5M/ $\text{CaCO}_3$ . (cf. Figure IV–26b et IV–26c).

Le carbonate de calcium a une influence marquée sur la rétention de la porosité à la surface des particules de verre atomisées avec une flamme de rapport volumique  $\text{C}_2\text{H}_2/\text{O}_2$  de 1/3,2. Le rapport massique 1/1 en 43S2,5M/ $\text{CaCO}_3$  (cf. Figure IV–26a) favorise dans certaines particules la rétention de la porosité à la surface (comparé aux résultats de la section 4.3.2) et dans d'autres la densification totale. En revanche, une teneur élevée en  $\text{CaCO}_3$  (rapport de mélange 1/3) diminue la porosité à la surface, tout en favorisant la formation de cratères de surface. Une teneur intermédiaire en carbonate de calcium (rapport de mélange 1/2) favorise la rétention de la porosité interconnectée entre celle de la surface et celle de l'intérieur des particules.



**Figure IV–26.** Particules 43S2,5M/ $\text{CaCO}_3$  atomisées dans une flamme super-oxydante 1/3,2 de  $\text{C}_2\text{H}_2/\text{O}_2$  et nettoyées dans une solution d'acide acétique, rapport massique :  
**a)** 1/1 ; **b)** 1/2 ; et **c)** 1/3

La Figure IV–27 compile les résultats de l'atomisation des poudres, constituées de particules de verre 43S2,5 dans la gamme de taille **M** et **G** avec un rapport massique 1/1 et 1/2 en 43S2,5/ $\text{CaCO}_3$ , en utilisant un rapport volumique  $\text{C}_2\text{H}_2/\text{O}_2$  de 1/1,7 et de 1/3,2. La sphéroïdisation des particules en vol devient plus difficile lorsque la granulométrie des particules de verre est plus grande et la teneur en  $\text{CaCO}_3$  est plus élevée. Cependant, un échange d'énergie thermique plus élevé, favorisé par l'atomisation en utilisant une flamme super-oxydante d'oxyacétylène ( $\text{C}_2\text{H}_2/\text{O}_2 = 1/3,2$ ), minimise ces effets.

Les particules atomisées dans ces conditions présentent une porosité de surface qui varie en taille, en morphologie et en interconnexion avec la porosité interne des particules de verre (créée par la volatilisation de certaines espèces). Les particules atomisées à partir du rapport massique 1/1 en 43S2,5M/ $\text{CaCO}_3$  avec une flamme 1/1,7 de  $\text{C}_2\text{H}_2/\text{O}_2$  ont une porosité de surface constituée de petits pores. En général, leur



nombre diminue pour les particules atomisées avec une flamme 1/3,2 mais leur taille augmente. Les plus petites particules de la poudre de verre 43S2,5G, atomisées dans les mêmes conditions, ont un comportement similaire à celles de la gamme M. Cependant, les plus grosses particules de la gamme G montrent une augmentation de la porosité interconnectée à la surface (entre les cratères à la surface et la porosité interne) lors de l'utilisation d'une flamme 1/1,7 et 1/3,2 de C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>, formant des cratères plus profonds lors de l'atomisation avec une flamme super-oxydante (cf. Figure IV-27).

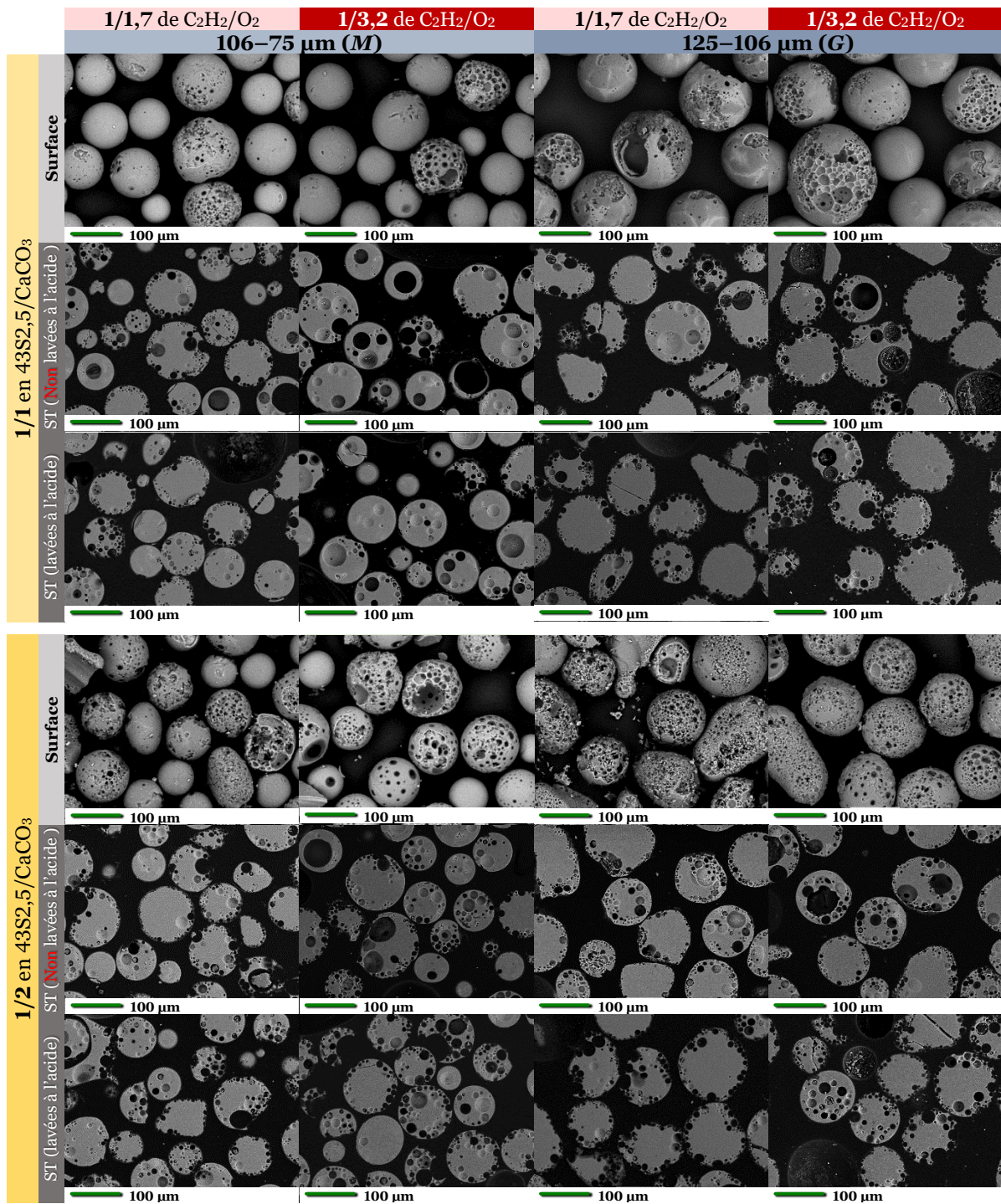


Figure IV-27. Particules 43S2,5M et G atomisées de rapport massique 1/1 et 1/2 en 43S2,5/CaCO<sub>3</sub> et un rapport volumique C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> de 1/1,7 et de 1/3,2. Micrographies de la surface et de la section transversale (ST) des particules avant et après de nettoyage à l'acide acétique

Les particules de verre de taille *M* et *G* du rapport massique 1/2 en 43S2,5/CaCO<sub>3</sub> atomisées avec une flamme neutre d'oxyacétylène (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> = 1/1,7), présentent une porosité plus élevée à la surface qui diminue avec leur taille des particules. L'augmentation de particules de CaCO<sub>3</sub> libre dans le rapport massique initial entraîne une diminution de l'énergie thermique échangée par les particules de verre en vol, tandis que les particules de CaCO<sub>3</sub> adhérentes sur les particules de verre pénètrent légèrement leur surface formant la porosité type cratère (cf. Figure IV–27).

L'augmentation d'oxygène de 1,7 à 3,2 dans le rapport volumique C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> de la flamme, grâce à l'effet du CaCO<sub>3</sub> libre sur l'échange thermique lors de l'atomisation des poudres du mélange 1/2 en verre/AE (cf. Figure IV–27), favorise la rétention de la porosité et la formation de cratères à la surface (révélés à l'aide de la solution d'acide acétique) qui relie la porosité interne des particules de verre. La diminution modérée de la viscosité à la surface des particules de verre favorise la pénétration des particules de CaCO<sub>3</sub> qui ne se décomposent pas complètement et la rétention de la porosité restante à la surface (produit par des gaz qui s'échappent) due à l'écoulement visqueux lent. Ces caractéristiques sont plus évidentes dans les particules 43S2,5*M*, car les particules 43S2,5*G* en vol ont une viscosité plus élevée rendant difficile la pénétration des particules de CaCO<sub>3</sub> dans leur surface et la cinétique de migration des bulles de gaz formées. Ce comportement est associé à la plus faible énergie thermique échangée par unité de masse par les particules de taille *G* par rapport à celles de taille *M*.

La Figure IV–27 montre que les particules de verre 43S2,5 atomisées avec du carbonate de calcium présentent une augmentation significative de la porosité résiduelle par rapport à celle obtenue dans les particules de verre 43S2,5 atomisées sans agent externe (cf. § 4.3.2). La croissance par coalescence des bulles de gaz au cœur des particules est généralement plus importante lorsque la taille des particules de verre 43S2,5 augmente quelle que soit la condition d'atomisation, à l'exception des plus grosses particules ( $\geq 110 \pm 8,5 \mu\text{m}$ ) dont l'énergie thermique échangée par unité de masse est faible. Ce résultat est similaire à celui trouvé dans les résultats des sections précédentes (cf. § 4.2.2 et 4.3.2). La section transversale des particules de verre 43S2,5 non lavées et lavées dans la solution d'acide acétique montre une porosité similaire.

La répartition de la porosité dans la section transversale des particules de verre tend à présenter un comportement similaire à celui trouvé lors de l'atomisation de particules sans CaCO<sub>3</sub>, tant dans ces travaux que dans ceux cités par T. Poirier et al. [57]. Cependant, il est à noter que dans la section transversale des particules atomisées à 70 cm dans la condition 43S2,5*G*3,2 et sans ajout de particules de CaCO<sub>3</sub> (cf. Figure IV–17), la rétention des bulles de gaz à leur intérieur était quasi nulle, tandis qu'avec l'ajout de l'agent externe la rétention de pores était élevée à l'intérieur des particules atomisées. Cette constatation a également été faite avec les particules de taille moyenne (cf. Figure IV–27). La distribution de la porosité interne dépend de la taille des particules et du flux de chaleur (fonction de la morphologie des particules : cf. Figure IV–19). L'atomisation de la poudre de rapport massique initial 1/1 en 43S2,5/CaCO<sub>3</sub> en utilisant une flamme 1/1,7 de C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> entraîne une tendance des plus petites particules (< 75  $\mu\text{m}$ ) à se densifier et une meilleure répartition de la porosité dans les particules de taille intermédiaire (75–100  $\mu\text{m}$ ). Alors que dans les particules

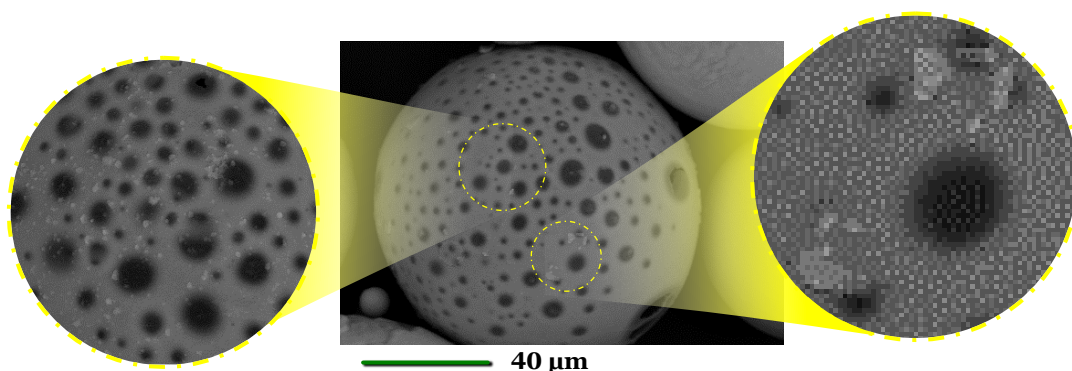


plus grosses ( $\geq 100 \mu\text{m}$ ) ces conditions produisent des noyaux solides et des porosités de tailles variables près de la surface. Cependant, une augmentation du rapport volumique  $\text{C}_2\text{H}_2/\text{O}_2$  de 1/1,7 à 1/3,2 entraîne, en général, une coalescence des bulles de gaz plus élevée, ainsi qu'une meilleure distribution de porosité, en particulier, dans les particules de taille intermédiaire (cf. Figure IV–27).

L'augmentation de  $\text{CaCO}_3$  dans le rapport massique de 1/1 à 1/2 en 43S2,5/ $\text{CaCO}_3$  désavantage la répartition homogène de la porosité dans les plus grosses particules de verre 43S2,5 ( $\geq 100 \mu\text{m}$ ), alors qu'elle est favorisée dans celles de taille intermédiaire et certaines particules fines atomisées dans une flamme neutre d'oxyacétylène (1/1,7). Une énergie thermique échangée plus élevée par les particules lors de l'atomisation dans une flamme super-oxydante d'oxyacétylène (1/3,2), améliore une répartition plus homogène de la porosité dans les particules de taille  $< 100 \pm 6,5 \mu\text{m}$ . Au contraire, elle est désavantagée par l'augmentation de la taille des particules du verre 43S2,5.

Un effet similaire a été cité par K. Hossain et al. [61] en atomisant un mélange des poudres de  $\text{CaCO}_3$  et de verre de phosphate, dont le système contenait un pourcentage massique de 64,7  $\text{P}_2\text{O}_5$ –14,1  $\text{Na}_2\text{O}$ –11,0  $\text{MgO}$ –10,2  $\text{CaO}$  avec un rapport massique  $\text{Na}_2\text{O}/\text{CaO}$  de 1,4. Les hypothèses citées suggèrent que le  $\text{CaCO}_3$  agit comme un agent porogène, car les gaz formés lors de la décomposition migrent vers l'intérieur des particules en vol, formant la porosité dans les particules de verre. Cependant, les études ne mentionnent pas la raison de la présence de carbonate de calcium à la surface des particules de verre après atomisation et la nécessité de les éliminer par dissolution avec de l'acide acétique pour révéler la porosité. De même, l'influence de la volatilisation des espèces des verres n'est pas indiquée.

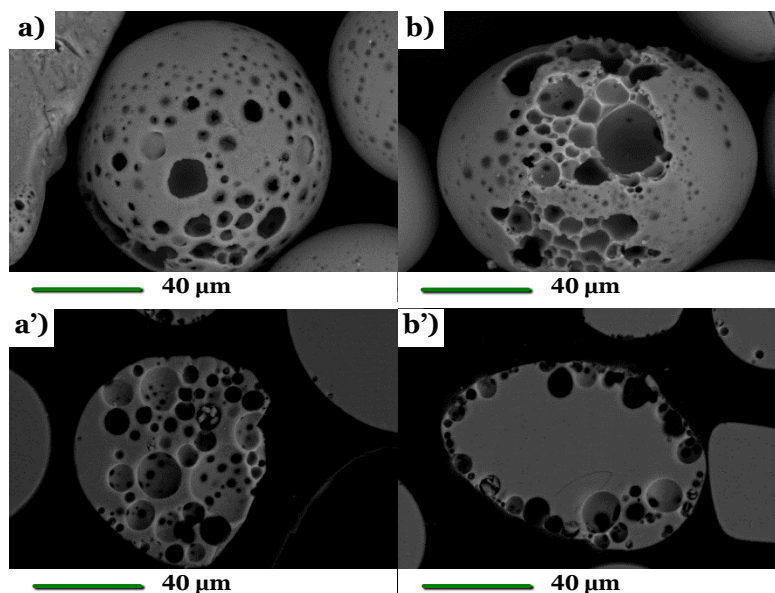
De ce fait, une poudre de rapport massique 1/2 en 43S2,5M/**NaCl** a été atomisée avec une flamme 1/3,2 de  $\text{C}_2\text{H}_2/\text{O}_2$  et collectée à 70 cm (cf. Figure IV–28) pour évaluer l'effet d'un agent externe ( $\text{NaCl}$ ,  $T_f$  : 800,7°C [86]) de  $T_f$  proche de la température de décomposition ( $T_d$ ) du  $\text{CaCO}_3$  ( $T_d$  de la Calcite  $> 750^\circ\text{C}$ ) sans se décomposer.



**Figure IV–28.** Poudre de rapport massique 1/2 en 43S2,5M/**NaCl** atomisée avec un rapport volumique  $\text{C}_2\text{H}_2/\text{O}_2$  de 1/3,2. Micrographie d'une particule sans nettoyer le  $\text{NaCl}$  à sa surface

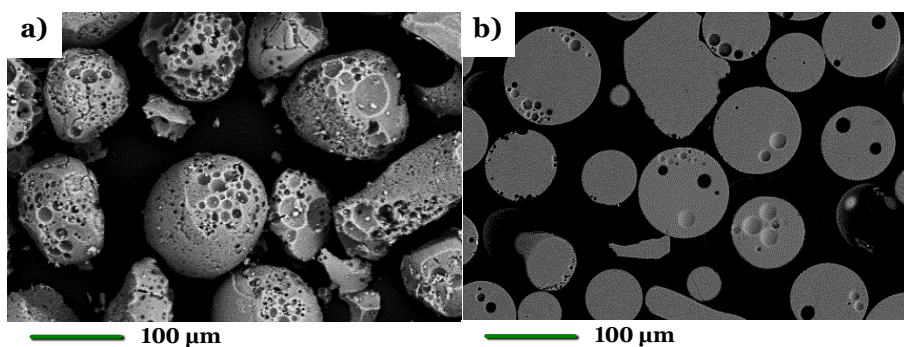
Dans certaines particules de verre 43S2,5M atomisées dans ces conditions, la porosité de surface formée a tendance à rester. De même, les grossissements de certaines zones de la particule montrent la présence de petites particules de  $\text{NaCl}$  restantes, similaire à ce qui se produit lors de l'utilisation de  $\text{CaCO}_3$ .

Le nettoyage à l'eau du NaCl restant à la surface des particules de verre **43S2,5M** a révélé un type de porosité très similaire à celui trouvé dans les particules atomisées avec du CaCO<sub>3</sub> (cf. Figures IV-29a et IV-29b). De même, la distribution de la porosité à l'intérieur des particules (cf. Figures IV-29a' et IV-29b') a présenté un comportement similaire à celui observé dans la poudre **43S2,5M/CaCO<sub>3</sub>** atomisée (cf. Figure IV-27).



**Figure IV-29.** Poudre de rapport massique 1/2 en **43S2,5M/NaCl** atomisée avec un rapport volumique C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> de 1/3,2. Micrographies des particules de verre nettoyées à l'eau. **a)** et **b)** Surface ; **a')** et **b')** Section transversale.

Dans le cas de la poudre **45S5,3**, la surface des particules atomisées avec une flamme 1/3,2 de C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> à partir du rapport de mélange 1/2 en **45S5,3M/CaCO<sub>3</sub>** (cf. Figure IV-30a) a montré des cratères non interconnectés après dissolution du CaCO<sub>3</sub>, de morphologie semblable à celle observée sur la surface des particules de verre obtenues à partir de l'atomisation de la poudre **43S2,5M/CaCO<sub>3</sub>** (cf. Figure IV-27).



**Figure IV-30.** Poudre du rapport de mélange 1 / 2 en **45S5,3 M/CaCO<sub>3</sub>** atomisée en utilisant une flamme 1/3,2 de C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>. **a)** Surface et **b)** section transversale des particules

Cependant, les particules atomisées ont présenté une interconnexion quasi nulle entre la porosité type cratère à la surface et la porosité interne des particules, causée essentiellement par la faible porosité interne formée lors de l'atomisation dans la flamme (cf. Figure IV-30b). Ceci est associé au faible rapport massique Na<sub>2</sub>O/CaO de

la poudre **45S5,3** (0,98, cf. Tableau IV–2), qui se traduit par une faible tendance à volatiliser les éléments de son réseau vitreux lorsqu'elle est atomisée par une flamme oxyacétylénique, comme observée dans la poudre 45S5,3 atomisée sans  $\text{CaCO}_3$  (cf. Figure IV–18). Cependant, la mobilité limitée des espèces volatilisables  $\text{Na}^+$  et  $\text{P}^+$ , causée par la rigidité des liaisons chimiques du  $\text{Ca}^+$ , est favorisée lorsque l'énergie thermique échangée par les particules en vol est plus élevée, comme celle qui a lieu dans l'élaboration des revêtements en bioverre par projection plasma APS (cf. § 3.4).

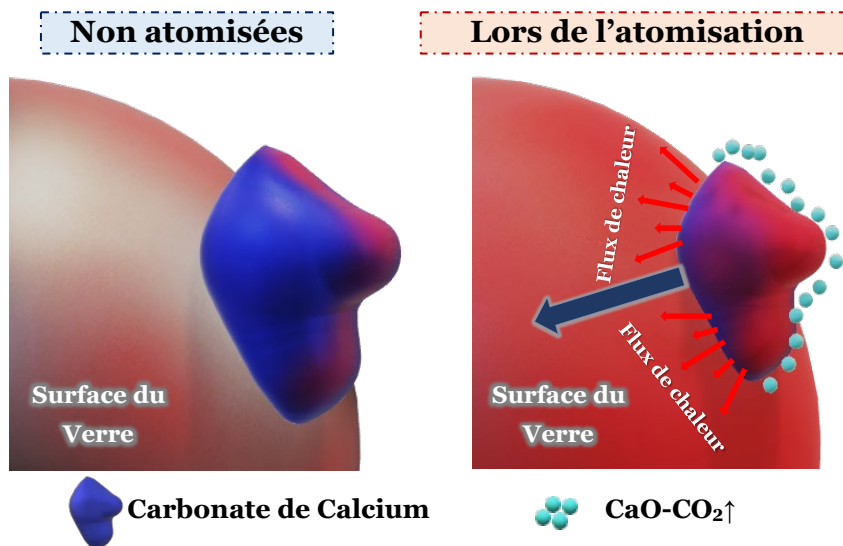
### 4.4.3 Mécanismes de formation de la porosité lors de l'atomisation de mélanges d'un verre avec un agent externe

Les particules de verre 43S2,5 irrégulières et angulaires (cf. Figure IV–13) injectées dans une flamme oxyacétylénique subissent à la fois une sphéroïdisation et une volatilisation des éléments volatilisables. Les particules en vol doivent atteindre un état de fusion ou de fusion partielle ( $T_p \geq T_f$ ) ou un état semi-plastique ( $T_v < T_p < T_f$ ), de sorte que les forces de cisaillement produites par les gaz de combustion sphéroïdisent les particules en vol [49, 57, 68], comme l'illustre la Figure I–18. En même temps que les particules sont sphéroïdisées, l'énergie thermique échangée par la flamme oxyacétylénique provoque l'évaporation de certaines espèces telles que  $\text{Na}^+$ ,  $\text{P}^+$  et  $\text{O}^-$  qui génèrent des bulles de gaz et provoquent, dans certaines conditions d'atomisation, une porosité résiduelle à l'intérieur et à la surface des particules de verre atomisées.

Bien que la modification de la composition chimique du verre **45S5,3** pour développer le verre **43S2,5**, basée sur les résultats obtenus dans ce chapitre (cf. § 4.2), permet d'augmenter la tendance à la formation de bulles de gaz, une porosité résiduelle interconnectée entre la surface et le cœur des particules atomisées n'a pas été atteinte (cf. Figures IV–15, IV–16 et IV–17). En effet, la rétention de la porosité nécessite un contrôle précis de la viscosité, à la fois, à l'intérieur des particules pour réguler la cinétique des phénomènes de formation et de migration des bulles de gaz vers la surface (cf. Figure IV–10), et à la surface des particules pour contrôler le flux visqueux qui tend à fermer la porosité formée lors de la fuite des bulles gaz.

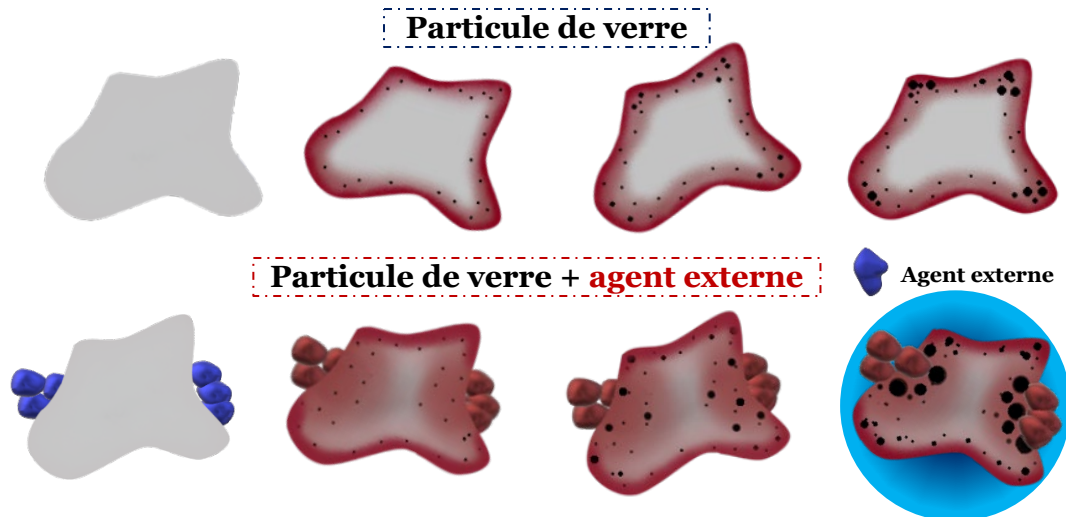
Les particules de verre, en général, ont tendance à présenter des gradients de température qui se manifestent par des comportements visqueux hétérogènes, en raison du profil de température de la flamme oxyacétylénique, ainsi que de la morphologie irrégulière et de la faible conductivité thermique des particules de verre ( $\lambda_p : \sim 1,10 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  [52]), comme cela a été représenté sur la Figure IV–19. Le comportement visqueux a tendance à être homogène lorsque la taille des particules diminue [57] et/ou lorsque la puissance de la source d'énergie augmente [49, 68] (en modifiant le rapport volumique  $\text{C}_2\text{H}_2/\text{O}_2$  de 1/1,7 à 1/3,2). Cependant, une énergie de la flamme oxyacétylénique élevée favorise principalement la migration des bulles de gaz, du fait d'une diminution excessive de la viscosité des particules qui désavantage la rétention de porosité avec la distance d'atomisation (cf. Figure IV–17).

Au contraire, l'atomisation des poudres des mélanges de particules de verre et d'un agent externe permet dans certaines conditions d'obtenir des particules poreuses avec une porosité interne et une porosité à leur surface interconnectées. Par exemple, les particules de  $\text{CaCO}_3$  adhérant à la poudre de verre 43S2,5 lors de la préparation du mélange de départ (cf. Figure IV-22) puis, du fait de la rotation des particules de verre en vol et de la diminution de leur viscosité de surface à partir de la température de transition vitreuse ( $T_v$  :  $\sim 490^\circ\text{C}$  pour le 43S2,5, cf. Figure IV-14), pénètrent la surface des particules de verre au cours du procédé d'atomisation (cf. Figure IV-31).



**Figure IV-31.** Schéma de la pénétration ( $\Rightarrow$ ) et de la diminution de la taille des particules de carbonate de calcium, par décomposition ( $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2 \uparrow$ ), fixées sur la surface d'une particule de verre en vol au cours du procédé d'atomisation

Lors du procédé d'atomisation, la surface des particules de carbonate de calcium se décompose en  $\text{CaO}$  et  $\text{CO}_2$  (gazeux :  $\uparrow$ ), provoquant une diminution de leur taille, qui dépend de l'équilibre entre l'énergie thermique échangée par convection avec la flamme oxyacétylénique et celle transférée par conduction (flèches rouges) au cœur de la particule de verre (cf. Figure IV-31). Les particules de calcite ( $\text{CaCO}_3$ ), dont la conductivité thermique est entre 4,5 et 5,5  $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  [87, 88], plus élevée que celle des verres (0,8–1,3  $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  [52, 89]), pénétrant la surface des particules de verre, favoriseraient un transfert plus efficace de l'énergie thermique de la flamme oxyacétylénique vers le cœur de la particule. En conséquence, la croissance par coalescence des bulles de gaz est favorisée à la fois par l'augmentation progressive de la température au fur et à mesure qu'elles migrent vers la surface des particules de verre, et par la trajectoire parcourue lors dudit trajet ; comme cela a été schématisé sur la Figure IV-32. De même, la modification morphologique des particules en vol vers une surface à plus faible énergie (processus de sphéroïdisation, cf. Figure I-18) pourrait impacter consécutivement la trajectoire de migration des bulles de gaz formées favorisant davantage leur croissance lors de l'atomisation. Ceci expliquerait pourquoi une augmentation de la porosité transversale se produit lors de l'atomisation de poudres de verre avec un agent externe (cf. Figure IV-27) par rapport à l'atomisation des poudres sans agent externe (cf. Figures IV-15 et IV-16).



**Figure IV-32.** Représentation de l'évolution du flux de chaleur et de la formation de la porosité dans des particules irrégulières de verre sans et avec un agent externe

Par ailleurs, si l'énergie thermique échangée par les particules en vol du mélange verre/AE n'est pas suffisante (débit massique de particules atomisées et/ou temps des particules en vol faible, également influencés par le rapport volumique  $C_2H_2/O_2$ ) pour favoriser la décomposition totale du  $CaCO_3$ , les particules restant à la surface du verre (Figure IV-24) nuisent à la fermeture des pores par l'écoulement visqueux. En conséquence, la dissolution des particules de  $CaCO_3$  avec une solution d'acide acétique provoque et met en évidence la formation de cratères à la surface des particules de verre qui, en fonction de la profondeur, peuvent s'interconnecter avec la porosité interne, comme cela est représenté sur la Figure IV-32 (particule avec un cercle bleu).

De plus, le  $CaCO_3$  libre dans le mélange verre/agent externe capte une partie de l'énergie thermique qui pourrait être échangée par les particules de verre en vol dans la flamme. Par conséquent, le comportement visqueux et la volatilisation de espèces  $Na^+$ ,  $P^+$  et  $O^-$  des particules de verre, ainsi que la volatilisation du  $CaCO_3$  adhérent à leur surface peuvent être contrôlés avec la teneur de  $CaCO_3$  libre dans le mélange de départ.

Dans les mélanges avec moins de particules de  $CaCO_3$  libres (rapports  $1/\leq 1$  en  $43S_{2,5}/CaCO_3$ ), les particules de verre  $43S_{2,5}$  en vol échangent une plus grande quantité d'énergie thermique provoquant : **a)** une volatilisation plus élevée du  $CaCO_3$  adhérent à leur surface lors du procédé d'atomisation (cf. Figure IV-24) ; par conséquent, la tendance à la formation de cratères diminue (cf. Figure IV-27) ; **b)** un écoulement visqueux excessif dû à une faible viscosité à la surface ; de sorte que les particules en vol ont tendance à présenter un comportement similaire à celui présenté par les particules sans ajout de  $CaCO_3$  (cf. § 4.3.2), dont la viscosité de surface ne dépend que de l'échange d'énergie thermique entre la flamme oxyacétylénique et les particules, ainsi que de la conductivité thermique du matériau des particules atomisées.

Une quantité élevée de  $CaCO_3$  libre (cas du rapport  $1/3$  en  $43S_{2,5}/CaCO_3$ ) capte une grande partie de l'énergie thermique de la flamme oxyacétylénique pendant sa décomposition. Ainsi, les particules de verre et les particules de  $CaCO_3$  adhérent à la surface du verre échangent moins de chaleur et, par conséquent : **a)** la viscosité des particules de verre en vol, atomisées à partir du mélange massique  $1/3$  de verre/ $CaCO_3$ ,

évolue avec une cinétique apparemment plus faible par rapport à celle obtenue lors de l'atomisation des mélanges massiques 1/1 et 1/2. Cette diminution de l'énergie thermique échangée désavantage la sphéroïdisation des particules de verre (cf. Figure IV-26), ainsi que la formation d'une porosité plus interconnectée dans les particules ; **b**) la décomposition des particules de  $\text{CaCO}_3$  est moins efficace, ce qui pourrait entraîner des cratères plus grands à la surface des particules de verre. Cependant, la faible viscosité à la surface des particules de verre en vol entraîne la formation de cratères de profondeur limitée révélés à la suite de la dissolution du  $\text{CaCO}_3$  restant à la surface de celles-ci lors de leur traitement avec l'acide acétique.

Les effets de l'agent externe dont la conductivité thermique est supérieure à celle du verre ont tendance à être similaires, comme cela a été observé dans l'atomisation du verre **43S2,5M** avec du **NaCl** comme agent externe (cf. Figure IV-29), dont la conductivité thermique est comprise entre 3,13 et 3,87  $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  [86]. Cependant, la rétention de la porosité à l'intérieur comme à la surface des particules, ainsi que leur interconnexion, n'est pas favorisée par un agent externe lorsque les particules de verre ne présentent pas une volatilisation des éléments adéquate pour générer de la porosité. Ce fait a été constaté par l'atomisation d'un mélange des poudres verre **45S5,3M** et de  $\text{CaCO}_3$  dans une flamme 1/3,2 de  $\text{C}_2\text{H}_2/\text{O}_2$ . Les particules de verre avaient montré une faible tendance à volatiliser des espèces au cours du procédé d'atomisation par projection flamme oxyacétylénique (section 4.2.2). En conséquence, les particules de verre à la suite de la dissolution du  $\text{CaCO}_3$  ont montré des cratères à leur surface non interconnectés du fait de leur faible porosité interne (cf. Figure IV-30).

## 4.5 Conclusions sur les particules poreuses élaborées par atomisation à la flamme oxyacétylénique

Tout au long de ce chapitre, l'atomisation par projection flamme oxyacétylénique a montré un fort potentiel pour le développement de particules sphériques et poreuses.

La sphéroïdisation des particules en vol dépend principalement de l'énergie thermique échangée lors de leur atomisation dans une flamme de combustion. Cette énergie thermique favorise un écoulement visqueux à leur surface lorsque la température de fusion partielle ou totale ( $T_p \geq T_f$ ) est atteinte ou même dans un état semi-plastique ( $T_p \geq T_v$ ) typique des matériaux amorphes, ce qui permet leur sphéroïdisation grâce aux forces de cisaillement et à l'effet centrifuge résultant de leur interaction dans l'écoulement des gaz de combustion du procédé d'atomisation.

L'élaboration de particules poreuses par atomisation par projection flamme oxyacétylénique nécessite une maîtrise de la cinétique des phénomènes de nucléation des espèces volatilisées, de leur croissance par diffusion et coalescence et de la migration des bulles de gaz, ainsi que du comportement d'écoulement visqueux à la surface des particules de verre en vol. Cette cinétique est fortement influencée à la fois par les caractéristiques du matériau de départ et les conditions d'atomisation.





### 4.5.1 Effet des matériaux de départ et des conditions d'atomisation dans l'obtention de particules poreuses

La composition chimique des particules atomisées joue un rôle fondamental dans la formation des bulles de gaz et la rétention de la porosité. Dans les particules atomisées de cette étude, la porosité a été générée par la volatilisation des espèces  $\text{Na}^+$ ,  $\text{P}^+$  et  $\text{O}^-$ . Par conséquent, au cours de l'atomisation de particules dans une flamme oxyacétylénique, avec un même rapport volumique  $\text{C}_2\text{H}_2/\text{O}_2$ , les phénomènes de nucléation de la phase vapeur et de croissance (par diffusion et coalescence) des bulles de gaz sont favorisés à la fois par l'augmentation de la teneur en composés volatilisables ( $\text{Na}_2\text{O}$  et/ou  $\text{P}_2\text{O}_5$ ) et par la diminution de la rigidité vitreuse (liée au rapport massique  $\text{Na}_2\text{O}/\text{CaO}$ ), ce qui avantage la formation de la porosité dans les particules en vol. De même, la volatilisation des espèces est favorisée si le transfert d'énergie thermique échangée par les particules en vol augmente, comme cela a été observé pour atomiser les particules de verre, en augmentant de 1,7 à 3,2 l'oxygène dans le rapport volumique  $\text{C}_2\text{H}_2/\text{O}_2$  dans la flamme de combustion.

La cristallographie du matériau constituant les particules influence principalement son comportement visqueux en vol dans la flamme oxyacétylénique. Une diminution progressive de la viscosité, typique des matériaux amorphes ou semi-cristallins à partir de la température  $T_v$ , se traduit par une évolution croissante des phénomènes de nucléation et de croissance des bulles de gaz. Au contraire, une chute rapide de la viscosité mise en évidence dans les matériaux cristallins en atteignant une température  $T_p \geq T_f$  ou générée par un échange d'énergie thermique élevée, provoque une cinétique de migration excessive des bulles de gaz, diminuant leur croissance et rendant difficile leur rétention pour former la porosité dans les particules.

La conductivité thermique détermine le comportement d'écoulement visqueux à la surface des particules en vol. De ce fait, la faible conductivité thermique typique des verres provoque une forte concentration d'énergie thermique à la surface des particules en vol, entraînant un écoulement visqueux élevé qui accélère la fermeture de la porosité formée par la fuite des bulles de gaz provenant de l'intérieur des particules. De même, la morphologie irrégulière des particules atomisées, ainsi que leur faible conductivité thermique provoquent des flux thermiques inhomogènes qui conduisent à des cinétiques variées dans l'évolution de la croissance et de la migration des bulles de gaz lors du procédé d'atomisation. Par conséquent, la porosité a tendance à augmenter et à s'accumuler préférentiellement dans certaines zones des particules en vol.

La taille des particules influence les caractéristiques et la répartition de la porosité dans les particules atomisées. Une granulométrie de particules plus grande favorise la coalescence des bulles de gaz du fait d'un volume plus élevé de nucléation de la phase vapeur, ainsi qu'une trajectoire plus importante des bulles de gaz dans les particules lors de leur fuite. Cependant, l'atomisation des particules de grande taille et de faible conductivité thermique conduit à la concentration de la porosité à la sous-surface.

En théorie, une répartition de la porosité interne pourrait être plus homogène au sein de la particule en favorisant un plus grand échange d'énergie thermique par unité

de masse, soit en réduisant la taille de la particule, soit en augmentant la puissance de la source de chaleur (par exemple en modifiant le rapport volumique de 1/1,7 à 1/3,2 de  $C_2H_2/O_2$  de la flamme de combustion). Cependant, l'augmentation de l'énergie thermique échangée par unité de masse des particules en vol favorise la diminution de la viscosité, avantageant surtout le phénomène de migration des bulles de gaz.

La distance d'atomisation régit le temps d'évolution des phénomènes de nucléation de la phase vapeur, ainsi que de croissance et de migration des bulles de gaz dans les particules en vol, influencé à la fois par les caractéristiques du matériau de départ et par l'énergie thermique échangée par unité de masse lors du procédé d'atomisation. De sorte que la teneur et la distribution de la porosité dans les particules atomisées sont contrôlées par la distance de refroidissement, mais il existe une distance limite (déterminée par les caractéristiques du matériau de départ et les conditions du procédé d'atomisation) au-dessus de laquelle les particules en vol tendent à se densifier.

#### 4.5.2 Effet d'un agent externe sur la formation de particules poreuses de verre par atomisation à la flamme

Lors de l'ajout d'un agent externe aux particules de verre, celui-ci reste majoritairement sous forme libre et une petite proportion adhère à la surface des particules de verre. De ce fait, le mélange de particules de verre et d'un agent externe présente plusieurs effets qui favorisent la rétention de la porosité interconnectée à la fois à l'intérieur et à la surface des particules atomisées par projection flamme.

Les particules d'agent externe sous forme libre limitent l'énergie thermique échangée par les particules (verre/AE) dans la flamme, ce qui favorise le contrôle de la viscosité et, en conséquence, l'évolution graduelle des phénomènes de nucléation de la phase vapeur, et, de croissance et de migration des bulles de gaz dans les particules de verre atomisées. Cependant, leur viscosité et donc leur sphéroïdisation ont tendance respectivement à augmenter et à diminuer lorsque la teneur en agent libre augmente.

L'agent externe qui adhère au verre pénètre dans la surface des particules en vol lorsque leur viscosité diminue lors du procédé d'atomisation par projection flamme.

Si les particules d'agent externe qui adhèrent à la surface des particules de verre ne se volatilisent pas (ou ne se décomposent pas) complètement lors de l'atomisation des mélanges verre/agent externe, des cratères se forment à la surface des particules de verre après l'élimination de l'agent externe non volatilisé par une méthode de dissolution ou de lixiviation. Ces cratères favorisent l'interconnexion de la porosité de la sous-surface des particules de verre, qui typiquement tendent à présenter un écoulement visqueux élevé qui ferme la porosité de surface générée par la fuite des gaz, comme cela a été observé dans les particules atomisées sans agent externe.

De même, si la conductivité thermique de l'agent externe est supérieure à celle des particules de verre atomisées, les particules de l'agent externe qui parviennent à pénétrer la surface du verre lors du procédé de projection flamme oxyacétylénique favorisent le transfert d'énergie thermique échangée dans la flamme vers le cœur des



particules de verre en vol. Par conséquent, une évolution précoce de la nucléation de la phase vapeur et de la croissance des bulles de gaz peut être favorisée grâce à ce meilleur transfert d'énergie thermique, ce qui entraîne une augmentation de la porosité au cœur des particules de verre atomisées et donc favorise l'obtention de particules poreuses.

## 4.6 Perspectives pour l'obtention de particules poreuses par atomisation par projection flamme

Les travaux de recherche réalisés sur le procédé d'atomisation par projection flamme oxyacétylénique ouvrent la voie à de nombreuses possibilités d'investigation pour le développement de particules poreuses de verre bioactif pour d'éventuelles applications biomédicales. Les études futures pourraient donc envisager :

- **L'étude d'autres combustibles** (gaz naturel, méthane, propane...) pour la formation de la flamme du procédé d'atomisation. D'autres gaz de combustion pourraient permettre de contrôler et/ou prolonger l'échange thermocinétique des particules en vol. De ce fait, la taille des particules poreuses ainsi que la porosité obtenues pourraient être diverses ;
- **la réduction de la gamme de taille des particules du verre atomisé.** Cela pourrait amener les particules atomisées à subir un échange d'énergie thermique plus similaire et, par conséquent, la taille, la distribution et l'interconnectivité de la porosité formée pourraient être mieux contrôlées par les conditions du procédé d'atomisation par projection flamme ;
- **l'évaluation de l'effet de différents agents externes** ayant des conductivités thermiques variables et supérieures à celle des particules de verre. Les agents qui favorisent la conduction thermique vers le cœur des particules de verre atomisées, pourraient favoriser une meilleure évolution des phénomènes de formation des bulles de gaz lors du procédé d'atomisation ;
- **l'amélioration du rapport entre la surface spécifique des particules d'agent externe et des particules de verre atomisées.** Une plus petite taille de l'agent externe par rapport à la taille des particules de verre pourrait conduire à une meilleure conductivité thermique vers le cœur des particules de verre (ce qui favoriserait les phénomènes de formation de bulles de gaz) et à une plus grande formation de cratères à leur surface ;
- **l'identification de l'effet des conditions d'atomisation sur l'évolution de la composition chimique des verres atomisés.** La connaissance de ces évolutions permettra d'ajuster la composition chimique initiale des verres pour les adapter aux éventuelles applications biomédicales envisagées.
- **l'Infiltration des particules poreuses** avec des molécules actives ou des nanoparticules céramiques pour les doter respectivement d'un effet bactérien pour diminuer les infections nosocomiales (l'un des défis de l'industrie biomédicale) ou d'une meilleure performance mécanique (particulièrement la résistance à la fracture) sans affecter leur réponse biologique lors de leur utilisation en tant que biomatériau. **Dans le chapitre V, une première**

**approche de cette étude proposée est faite.**

- **l'élaboration de revêtements bioactifs à partir de particules de verre infiltrées de nanoparticules céramiques.** Les dépôts élaborés à partir des particules poreuses de verre (de composition chimique qui favorise la réponse biologique, malgré la volatilisation d'espèces produites lors du procédé de projection plasma à pression atmosphérique) infiltrées avec des nanoparticules céramiques peuvent avoir la résistance mécanique et la performance biologique nécessaires pour leur utilisation sur des prothèses orthopédiques.

## 4.7 Références bibliographiques

- [1] L.L. Hench, An introduction to bioceramics, Second, Imperial College Press, 2013. doi:10.1142/p884.
- [2] Z. Zhang, Y. Xiao, J. Voncken, Y. Yang, R. Boom, N. Wang, Z. Zou, Phase equilibria in the Na<sub>2</sub>O–CaO–SiO<sub>2</sub> system, *J. Am. Ceram. Soc.* 94 (2011) 3088–3093. doi:10.1111/j.1551-2916.2011.04442.x.
- [3] C.C. Lin, L.C. Huang, P. Shen, Na<sub>2</sub>CaSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>–P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> based bioactive glasses. Part 1: Elasticity and structure, *J. Non. Cryst. Solids.* 351 (2005) 3195–3203. doi:10.1016/j.jnoncrysol.2005.08.020.
- [4] J.R. Jones, A.G. Clare, *Bio-Glasses: An introduction*, John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK, 2012. doi:10.1002/9781118346457.
- [5] D.S. Brauer, R.M. Wilson, T. Kasuga, Multicomponent phosphate invert glasses with improved processing, *J. Non. Cryst. Solids.* 358 (2012) 1720–1723. doi:10.1016/j.jnoncrysol.2012.04.027.
- [6] J.E. Shelby, *Introduction to glass science and technology*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2007. doi:10.1039/9781847551160.
- [7] V. Correcher, J. Garcia-Guinea, M.A. Bustillo, R. Garcia, Study of the thermoluminescence emission of a natural α–cristobalite<sup>†</sup>, *Radiat. Eff. Defects Solids.* 164 (2009) 59–67. doi:10.1080/10420150802270995.
- [8] A. Kazemi, M.A. Faghihi-Sani, H.R. Alizadeh, Investigation on cristobalite crystallization in silica-based ceramic cores for investment casting, *J. Eur. Ceram. Soc.* 33 (2013) 3397–3402. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2013.06.025.
- [9] D.E. Damby, E.W. Llewellyn, C.J. Horwell, B.J. Williamson, J. Najorka, G. Cressey, M. Carpenter, The α–β phase transition in volcanic cristobalite, *J. Appl. Crystallogr.* 47 (2014) 1205–1215. doi:10.1107/S160057671401070X.
- [10] M.T. Islam, K.M.Z. Hossain, N. Sharmin, A.J. Parsons, I. Ahmed, Effect of magnesium content on bioactivity of near invert phosphate-based glasses, *Int. J. Appl. Glas. Sci.* 8 (2017) 391–402. doi:10.1111/ijag.12320.
- [11] D.S. Brauer, C. Rüssel, W. Li, S. Habelitz, Effect of degradation rates of resorbable phosphate invert glasses on in vitro osteoblast proliferation, *J. Biomed. Mater. Res. Part A.* 77A (2006) 213–219. doi:10.1002/jbm.a.30610.
- [12] M. Maciejewski, T.J. Brunner, S.F. Loher, W.J. Stark, A. Baiker, Phase transitions in amorphous calcium phosphates with different Ca/P ratios, *Thermochim. Acta.* 468 (2008) 75–80. doi:10.1016/j.tca.2007.11.022.
- [13] A. Gee, V.R. Deitz, Pyrophosphate formation upon ignition of precipitated basic calcium phosphates, *J. Am. Chem. Soc.* 77 (1955) 2961–2965. doi:10.1021/ja01616a009.
- [14] D. Moreno, F. Vargas, J. Ruiz, M.E. López, Solid-state synthesis of alpha tricalcium phosphate for cements used in biomedical applications, *Boletín de la Soc. Española Cerámica y Vidr.* 59 (2020) 193–200. doi:10.1016/j.bsecev.2019.11.004.
- [15] Z. Zyman, A. Goncharenko, D. Rokhmistrov, Phase evolution during heat treatment of amorphous calcium phosphate derived from fast nitrate synthesis, *Process. Appl. Ceram.* 11 (2017) 147–153. doi:10.2298/PACI702147Z.
- [16] J.H. Welch, W. Gutt, High-temperature studies of the system calcium oxide–phosphorus pentoxide, *J. Chem. Soc.* (1961) 4442–4444. doi:10.1039/JR9610004442.
- [17] P. Ducheyne, K.E. Healy, D.W. Huttmacher, D.W. Grainger, C.J. Kirkpatrick, *Comprehensive biomaterials*, Elsevier, Amsterdam, Netherlands, 2011.
- [18] P.H. Larsen, P.F. James, Chemical stability of MgO/CaO/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–phosphate glasses in solid oxide fuel cell environment, *J. Mater. Sci.* 33 (1998) 2499–2507. doi:10.1023/A:1004332614379.
- [19] R. Boigelot, Y. Graz, C. Bourgel, F. Defoort, J. Poirier, The SiO<sub>2</sub>–P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> binary system: New data concerning the temperature of liquidus and the volatilization of phosphorus, *Ceram. Int.* 41 (2015) 2353–2360. doi:10.1016/j.ceramint.2014.10.046.
- [20] R.K. Iler, *The chemistry of silica: Solubility, polymerization, colloid and surface properties, and biochemistry*, John Wiley & Sons, Inc., Canada, 1979.
- [21] G.S. Lázaro, S.C. Santos, C.X. Resende, E.A. dos Santos, Individual and combined effects of the elements Zn, Mg and Sr on the surface reactivity of a SiO<sub>2</sub>–CaO–Na<sub>2</sub>O–P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> bioglass system, *J. Non. Cryst. Solids.* 386 (2014) 19–28. doi:10.1016/j.jnoncrysol.2013.11.038.
- [22] A. Saboori, M. Rabiee, F. Moztarzadeh, M. Sheikhi, M. Tahriri, M. Karimi, Synthesis, characterization and in vitro bioactivity of sol-gel-derived SiO<sub>2</sub>–CaO–P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>–MgO bioglass, *Mater. Sci. Eng. C.* 29 (2009) 335–340. doi:10.1016/j.msec.2008.07.004.
- [23] S. Jalota, S.B. Bhaduri, A.C. Tas, A new rhenanite (β-NaCaPO<sub>4</sub>) and hydroxyapatite biphasic biomaterial for skeletal repair, *J. Biomed. Mater. Res. Part B Appl. Biomater.* 80B (2007) 304–316. doi:10.1002/jbm.b.30598.
- [24] N.K. Orlov, A.K. Kiseleva, P.A. Milkin, P. V. Evdokimov, V.I. Putlyaev, Reaction sintering of bioceramic based on substituted calcium phosphates CaMPO<sub>4</sub> (M = K, Na), *Inorg. Mater. Appl. Res.* 11 (2020) 394–402. doi:10.1134/S2075113320020276.
- [25] N.K. Orlov, P.V. Evdokimov, P.A. Milkin, A.V. Garshev, V.I. Putlayev, V.V. Grebenev, J. Günster, Phase equilibria in CaNaPO<sub>4</sub>–CaKPO<sub>4</sub> system and their influence on formation of bioceramics based on mixed Ca–K–Na phosphates,



- J. Eur. Ceram. Soc. 39 (2019) 5410–5422. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2019.07.044.
- [26] W. Höland, G.H. Beall, Glass-ceramic technology, Second, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA, 2012. doi:10.1002/9781118265987.
- [27] G. Berger, R. Gildenhaar, U. Ploska, Rapid resorbable, glassy crystalline materials on the basis of calcium alkali orthophosphates, *Biomaterials*. 16 (1995) 1241–1248. doi:10.1016/0142-9612(95)98131-W.
- [28] A. Fluegel, Glass viscosity calculation based on a global statistical modelling approach, *Glas. Technol. Eur. J. Glas. Sci. Technol. Part A*. 48 (2007) 13–30.
- [29] F. Tietz, Phase relations of NASICON materials and compilation of the quaternary phase diagram  $\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{SiO}_2-\text{ZrO}_2$ , *AIMS Mater. Sci.* 4 (2017) 1305–1318. doi:10.3934/matersci.2017.6.1305.
- [30] K.S. Ivanov, Optimization of the structure and properties of foam-glass ceramics, *Mag. Civ. Eng.* 89 (2019) 52–60. doi:10.18720/MCE.89.5.
- [31] R. Subasri, H. Näfe, Phase evolution on heat treatment of sodium silicate water glass, *J. Non. Cryst. Solids*. 354 (2008) 896–900. doi:10.1016/j.jnoncrysol.2007.08.037.
- [32] H. Krüger, V. Kahlenberg, R. Kaindl, Structural studies on  $\text{Na}_6\text{Si}_3\text{O}_{19}$ —a monophyllosilicate with a new type of layered silicate anion, *Solid State Sci.* 7 (2005) 1390–1396. doi:10.1016/j.solidstatesciences.2005.08.002.
- [33] R. Yaokawa, H. Nakano, M. Ohashi, Growth of  $\text{CaSi}_2$  single-phase polycrystalline ingots using the phase relationship between  $\text{CaSi}_2$  and associated phases, *Acta Mater.* 81 (2014) 41–49. doi:10.1016/j.actamat.2014.08.009.
- [34] K.K. Inglis, J.P. Corley, P. Florian, J. Cabana, R.D. Bayliss, F. Blanc, Structure and sodium ion dynamics in sodium strontium silicate investigated by multinuclear solid-state NMR, *Chem. Mater.* 28 (2016) 3850–3861. doi:10.1021/acs.chemmater.6b00941.
- [35] A.R. Boccaccini, D.S. Brauer, L. Hupa, *Bioactive glasses: Fundamentals, technology and applications*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2017. doi:10.1039/9781782622017.
- [36] W. Leenakul, T. Tunkasiri, N. Tongsir, K. Pengpat, J. Ruangsuriya, Effect of sintering temperature variations on fabrication of 45S5 bioactive glass-ceramics using rice husk as a source for silica, *Mater. Sci. Eng. C*. 61 (2016) 695–704. doi:10.1016/j.msec.2015.12.029.
- [37] D. Bellucci, V. Cannillo, A. Sola, An overview of the effects of thermal processing on bioactive glasses, *Sci. Sinter.* 42 (2010) 307–320. doi:10.2298/SOS1003307B.
- [38] L. Lefebvre, J. Chevalier, L. Gremillard, R. Zenati, G. Thollet, D. Bernache-Assolant, A. Govin, Structural transformations of bioactive glass 45S5 with thermal treatments, *Acta Mater.* 55 (2007) 3305–3313. doi:10.1016/j.actamat.2007.01.029.
- [39] A. El-Ghannam, E. Hamazawy, A. Yehia, Effect of thermal treatment on bioactive glass microstructure, corrosion behavior,  $\zeta$  potential, and protein adsorption, *J. Biomed. Mater. Res.* 55 (2001) 387–395. doi:10.1002/1097-4636(20010605)55:3<387::AID-JBM1027>3.0.CO;2-V.
- [40] V. Cannillo, A. Sola, Different approaches to produce coatings with bioactive glasses: Enamelling vs plasma spraying, *J. Eur. Ceram. Soc.* 30 (2010) 2031–2039. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2010.04.021.
- [41] A.R. Boccaccini, Q. Chen, L. Lefebvre, L. Gremillard, J. Chevalier, Sintering, crystallisation and biodegradation behaviour of Bioglass®-derived glass-ceramics, *Faraday Discuss.* 136 (2007) 27. doi:10.1039/b616539g.
- [42] A.K. Varshneya, J.C. Mauro, Chapter 9. The viscosity of glass, in: *Fundam. Inorg. Glas.*, Elsevier, 2019: pp. 215–251. doi:10.1016/B978-0-12-816225-5.00009-2.
- [43] Z.F. Tong, J.L. Qiao, X.Y. Jiang, Kinetics of  $\text{Na}_2\text{O}$  evaporation from  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{MgO}-\text{TiO}_2-\text{Na}_2\text{O}$  slags, *Ironmak. Steelmak.* 44 (2017) 237–245. doi:10.1080/03019233.2016.1210354.
- [44] Z.T. Zhang, S. Sridhar, J.W. Cho, An investigation of the evaporation of  $\text{B}_2\text{O}_3$  and  $\text{Na}_2\text{O}$  in F-free mold slags, *ISIJ Int.* 51 (2011) 80–87. doi:10.2355/isijinternational.51.80.
- [45] M. Li, T. Utigard, M. Barati, Kinetics of  $\text{Na}_2\text{O}$  and  $\text{B}_2\text{O}_3$  loss from  $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$  slags, *Metall. Mater. Trans. B*. 46 (2015) 74–82. doi:10.1007/s11663-014-0168-y.
- [46] D. Gupta, K.M.Z. Hossain, I. Ahmed, V. Sottile, D.M. Grant, Flame-spheroidized phosphate-based glass particles with improved characteristics for applications in mesenchymal stem cell culture therapy and tissue engineering, *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 10 (2018) 25972–25982. doi:10.1021/acsami.8b05267.
- [47] E. Cadavid, C. Parra, F. Vargas, Study of oxyacetylene flames used on thermal spraying, *Rev. Colomb. Mater.* (2016) 15–26.
- [48] J. Henao, C.A. Poblano-Salas, F. Vargas, A.L. Giraldo-Betancur, J. Corona-Castuera, O. Sotelo-Mazón, Chapter 2. Principles and applications of thermal spray coatings, in: *IGI Global*, 2021: pp. 31–70. doi:10.4018/978-1-7998-4870-7.ch002.
- [49] P.L. Fauchais, J.V.R. Heberlein, M.I. Boulos, *Thermal spray fundamentals: From powder to part*, Springer US, Boston, MA, 2014. doi:10.1007/978-0-387-68991-3.
- [50] The Linde groupe, Acetylene, (2010) 1–24. [https://www.linde-gas.com/en/images/BrochureAcetylene\\_57698\\_12\\_tcm17-369135.pdf](https://www.linde-gas.com/en/images/BrochureAcetylene_57698_12_tcm17-369135.pdf) (consulté le 25 juillet 2021).
- [51] Linde Flamm®, Flame solutions, The Linde Groupe. (2010) 1–13. [https://www.linde-gas.com/en/images/LINDOFLAMMFlame\\_solutions\\_tcm17-99422.pdf](https://www.linde-gas.com/en/images/LINDOFLAMMFlame_solutions_tcm17-99422.pdf) (consulté le 25 juillet 2021).
- [52] Matweb, Schott Glass 8625 Biocompatible Glass. <http://www.matweb.com/search/datasheet.aspx?matguid=83360c41bd6342d198083b5398f87a76> (consulté le 26 juillet 2021).
- [53] V. Lyakhovskiy, S. Hurwitz, O. Navon, Bubble growth in rhyolitic melts: Experimental and numerical investigation, *Bull. Volcanol.* 58 (1996) 19–32. doi:10.1007/s004450050122.
- [54] O. Navon, V. Lyakhovskiy, Vesiculation processes in silicic magmas, *Geol. Soc. London, Spec. Publ.* 145 (1998) 27–50. doi:10.1144/GSL.SP.1996.145.01.03.
- [55] O. Navon, A. Chekhmir, V. Lyakhovskiy, Bubble growth in highly viscous melts: Theory, experiments, and autoexplosivity of dome lavas, *Earth Planet. Sci. Lett.* 160 (1998) 763–776. doi:10.1016/S0012-821X(98)00126-5.
- [56] M. Ripepe, E. Gordeev, Gas bubble dynamics model for shallow volcanic tremor at Stromboli, *J. Geophys. Res. Solid Earth*. 104 (1999) 10639–10654. doi:10.1029/98JB02734.
- [57] T. Poirier, G. Quercia, Formation of hollow vitreous and semi-crystalline microspheres in slag flame spraying, *Ceram. Int.* 41 (2015) 369–377. doi:10.1016/j.ceramint.2014.08.080.
- [58] K.J. Rao, *Structural chemistry of glasses*, Elsevier, 2002. doi:10.1016/B978-0-08-043958-7.X5017-1.



- [59] J. Barton, C. Guillemin, *Le verre: Science et technologie*, EDP Sciences, Les Ulis, 2005.
- [60] E.M. Saucedo, Y.M. Perera, D. Robles, Plasma assisted novel production process of glass-ceramic spheres in the quaternary system  $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ , *Ceram. Int.* 38 (2012) 3161–3165. doi:10.1016/j.ceramint.2011.12.019.
- [61] K.M.Z. Hossain, U. Patel, A.R. Kennedy, L. Macri-Pellizzeri, V. Sottile, D.M. Grant, B.E. Scammell, I. Ahmed, Porous calcium phosphate glass microspheres for orthobiologic applications, *Acta Biomater.* 72 (2018) 396–406. doi:10.1016/j.actbio.2018.03.040.
- [62] W.R. Wilcox, V.H.S. Kuo, Gas bubble nucleation during crystallization, *J. Cryst. Growth.* 19 (1973) 221–228. doi:10.1016/0022-0248(73)90043-2.
- [63] J.E. Gardner, M.-H. Denis, Heterogeneous bubble nucleation on Fe-Ti oxide crystals in high-silica rhyolitic melts, *Geochim. Cosmochim. Acta.* 68 (2004) 3587–3597. doi:10.1016/j.gca.2004.02.021.
- [64] N. Cluzel, D. Laporte, A. Provost, I. Kannewischer, Kinetics of heterogeneous bubble nucleation in rhyolitic melts: Implications for the number density of bubbles in volcanic conduits and for pumice textures, *Contrib. to Mineral. Petrol.* 156 (2008) 745–763. doi:10.1007/s00410-008-0313-1.
- [65] O.R. Klegues Montedo, D. Hotza, A.P. Novaes de Oliveira, R. Meszaros, N. Travitzky, P. Greil, Crystallisation kinetics of a  $\beta$ -spodumene-based glass ceramic, *Adv. Mater. Sci. Eng.* 2012 (2012) 1–8. doi:10.1155/2012/525428.
- [66] I.M. Kalogeras, H.E. Hagg Lobland, The nature of the glassy state: Structure and glass transitions, *J. Mater. Educ.* 34 (2012) 69–94. [https://lapom.unt.edu/sites/default/files/tgkalogeraslobland\\_1.pdf](https://lapom.unt.edu/sites/default/files/tgkalogeraslobland_1.pdf).
- [67] P. Zhang, W.H. Ma, S.J. Zhang, Y. Lei, J.H. Wen, Thermodynamic simulation of viscosity of  $\text{TiO}_2\text{-Ti}_2\text{O}_3\text{-CaO}$  ternary slag, *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.* 281 (2017) 012047. doi:10.1088/1757-899X/281/1/012047.
- [68] L. Pawlowski, *The science and engineering of thermal spray coatings*, Second, John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK, 2008. doi:10.1002/9780470754085.
- [69] M.J. Monsalve Arias, Élaboration de revêtements de verres bioactifs par projection thermique sur des substrats en alliage de titane et en acier inoxydable à partir de la synthèse de poudres  $3\text{SiO}_2\text{-11P}_2\text{O}_5\text{-(58-x)CaO-xMgO}$ , Université de Limoges/Université d'Antioquia, 2014.
- [70] E. Dietrich, H. Oudadesse, A. Lucas-Girot, M. Mami, In vitro bioactivity of melt-derived glass 46S6 doped with magnesium, *J. Biomed. Mater. Res. Part A.* 88A (2009) 1087–1096. doi:10.1002/jbm.a.31901.
- [71] J. Ma, C.Z. Chen, D.G. Wang, J.H. Hu, Synthesis, characterization and in vitro bioactivity of magnesium-doped sol-gel glass and glass-ceramics, *Ceram. Int.* 37 (2011) 1637–1644. doi:10.1016/j.ceramint.2011.01.043.
- [72] M. Vallet-Regí, A.J. Salinas, J. Roman, M. Gil, Effect of magnesium content on the in vitro bioactivity of  $\text{CaO-MgO-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$  sol-gel glasses, *J. Mater.* (1999) 515–518. doi: 10.1039/a808679f
- [73] W. Cao, L.L. Hench, Bioactive materials, *Ceram. Int.* 22 (1996) 493–507. doi:10.1016/0272-8842(95)00126-3.
- [74] L.L. Hench, Bioceramics: From concept to clinic, *J. Am. Ceram. Soc.* 74 (1991) 1487–1510. doi:10.1111/j.1151-2916.1991.tb07132.x.
- [75] L.L. Hench, The story of Bioglass®, *J. Mater. Sci. Mater. Med.* 17 (2006) 967–978. doi:10.1007/s10856-006-0432-z.
- [76] L. Altomare, D. Bellucci, G. Bolelli, B. Bonferroni, V. Cannillo, L. De Nardo, R. Gadow, A. Killinger, L. Lusvardi, A. Sola, N. Stiegler, Microstructure and in vitro behaviour of 45S5 bioglass coatings deposited by high velocity suspension flame spraying (HVSFS), *J. Mater. Sci. Mater. Med.* 22 (2011) 1303–1319. doi:10.1007/s10856-011-4307-6.
- [77] J. Liu, S.C.F. Rawlinson, R.G. Hill, F. Fortune, Strontium-substituted bioactive glasses in vitro osteogenic and antibacterial effects, *Dent. Mater.* 32 (2016) 412–422. doi:10.1016/j.dental.2015.12.013.
- [78] C. Gabbi, A. Cacchioli, B. Locardi, E. Guadagnino, Bioactive glass coating: Physicochemical aspects and biological findings, *Biomaterials.* 16 (1995) 515–520. doi:10.1016/0142-9612(95)91123-G.
- [79] S.M. Rabiee, N. Nazparvar, M. Azizian, D. Vashae, L. Tayebi, Effect of ion substitution on properties of bioactive glasses: A review, *Ceram. Int.* 41 (2015) 7241–7251. doi:10.1016/j.ceramint.2015.02.140.
- [80] J. Kraxner, M. Michalek, A.R. Romero, H. Elsayed, E. Bernardo, A.R. Boccaccini, D. Galusek, Porous bioactive glass microspheres prepared by flame synthesis process, *Mater. Lett.* 256 (2019) 126625. doi:10.1016/j.matlet.2019.126625.
- [81] K.S.P. Karunadasa, C.H. Manoratne, H.M.T.G.A. Pitawala, R.M.G. Rajapakse, Thermal decomposition of calcium carbonate (calcite polymorph) as examined by in-situ high-temperature X-ray powder diffraction, *J. Phys. Chem. Solids.* 134 (2019) 21–28. doi:10.1016/j.jpcs.2019.05.023.
- [82] Merck, Fiche technique-Chlorure de sodium, (2021) 1–8. [https://www.merckmillipore.com/FR/fr/product/msds/MDA\\_CHEM-106404?Origin=PDP](https://www.merckmillipore.com/FR/fr/product/msds/MDA_CHEM-106404?Origin=PDP).
- [83] M. Salanne, D. Marrocchelli, C. Merlet, N. Ohtori, P.A. Madden, Thermal conductivity of ionic systems from equilibrium molecular dynamics, *J. Phys. Condens. Matter.* 23 (2011) 102101. doi:10.1088/0953-8984/23/10/102101.
- [84] Matweb, Calcium Carbonate, Calcite ( $\text{CaCO}_3$ ). [http://www.matweb.com/search/datasheet\\_print.aspx?matguid=bea4bfa9c8bd462093d50da5eebe78ac](http://www.matweb.com/search/datasheet_print.aspx?matguid=bea4bfa9c8bd462093d50da5eebe78ac) (consulté le 27 août 2021).
- [85] E. V. Blinkova, E.I. Eliseev, Dissolution of calcium carbonate in aqueous solutions of acetic acid, *Russ. J. Appl. Chem.* 78 (2005) 1064–1066. doi:10.1007/s11167-005-0450-5.
- [86] MatWeb, Sodium Chloride, NaCl (Halite). <http://www.matweb.com/search/datasheet.aspx?matguid=472cb23059a343df924c69c25a1779ee> (consulté le 15 janvier 2021).
- [87] M.H. Vakili, H. Ebadi-Dehaghani, M. Haghshenas-Fard, Crystallization and thermal conductivity of  $\text{CaCO}_3$  nanoparticle filled polypropylene, *J. Macromol. Sci. Part B.* 50 (2011) 1637–1645. doi:10.1080/00222348.2010.543033.
- [88] K.K. GmbH, Calcite ( $\text{CaCO}_3$ ). <https://www.korth.de/en/materials/detail/Calcite> (consulté le 26 juillet 2021).
- [89] A.K. Varshneya, J.C. Mauro, Chapter 12. Thermal conductivity and acoustic properties of glass, in: *Fundam. Inorg. Glas.*, Elsevier, 2019: pp. 283–291. doi:10.1016/B978-0-12-816225-5.00012-2.



# Chapitre V

## *Scaffolds* en particules poreuses de verre bioactif infiltrées







# 5

## *Scaffolds* en particules poreuses de verre bioactif infiltrées

---

« Happiness can be found, even in the darkest of times,  
if one only remembers to turn on the light »

–J. K. Rowling–

Ce chapitre se concentre sur l'évaluation du potentiel de microparticules poreuses de verre pour la mise en forme de *scaffolds*. Les conditions d'élaboration des microparticules poreuses de verre sont celles qui ont données les meilleurs résultats dans le [Chapitre IV](#). Dans un premier temps, l'effet de la microporosité des particules de verre et de la milliporosité de la structure des pièces formées par l'action d'un agent porogène (NaCl) sur la cinétique de libération d'un principe actif infiltré est analysé. Puis, la réponse biologique des *scaffolds* à base de microparticules de verre poreuses non infiltrées et infiltrées de nanoparticules de zircone yttrée est évaluée.

---

<b>5.1 Défis des <i>scaffolds</i> en verre bioactif</b>	<b>202</b>
<b>5.2 Particules poreuses de verre bioactif non infiltrées et infiltrées avec un renfort céramique</b>	<b>203</b>
<b>5.3 <i>Scaffolds</i> élaborés à partir des particules poreuses de verre bioactif 51S9</b>	<b>206</b>
<b>5.4 Réponse biologique des <i>scaffolds</i> en particules poreuses de verre 51S9</b>	<b>208</b>
5.4.1 Effet de la libération d'un principe actif dans un <i>scaffold</i> sur l'inhibition bactérienne	209
5.4.2 Viabilité des ostéoblastes au contact des <i>scaffolds</i> en particules poreuses non infiltrées et infiltrées de YSZ	212
5.4.3 Adhésion d'ostéoblastes au contact des <i>scaffolds</i> en particules poreuses non infiltrées et infiltrées de YSZ	214
5.4.4 Exposition des <i>scaffolds</i> en particules poreuses non infiltrées et infiltrées de YSZ à un fluide SBF	215
<b>5.5 Conclusions sur les <i>scaffolds</i> élaborés avec des particules poreuses des verre 51S9</b>	<b>217</b>
<b>5.6 Perspectives des <i>scaffolds</i> élaborés en particules poreuses de verre bioactif</b>	<b>218</b>
<b>5.7 Références bibliographiques</b>	<b>219</b>

## 5.1 Défis des scaffolds en verre bioactif

Ces dernières années, les industries tissulaire et orthopédique ont uni leurs forces sur les principes biologiques et la science des matériaux pour développer des greffes artificielles (ou *scaffolds* idéaux) qui favorisent une réponse biomécanique similaire à celle des greffes autologues (Gold standard) [1, 2]. Le *scaffold* idéal doit avoir [1–7] :

- une structure hautement poreuse et interconnectée qui sert de guidage pour la migration des cellules osseuses et la croissance osseuse et vasculaire (afin de favoriser le transport des nutriments et des déchets métaboliques) ;
- des propriétés chimiques de surface appropriées qui stimulent l'adhésion et la prolifération des cellules pour la formation de nouveaux tissus osseux et vaisseaux sanguins à partir de vaisseaux préexistants (angiogenèse) ;
- une bonne biocompatibilité, ainsi qu'une cinétique de réabsorption similaire à celle de la croissance de la nouvelle matrice extracellulaire osseuse ;
- des propriétés mécaniques similaires à celles des tissus à remplacer.

Si certains biomatériaux artificiels peuvent répondre à certaines caractéristiques idéales des *scaffolds*, l'élaboration de greffes artificielles dotés des propriétés biomécaniques appropriées constitue actuellement un défi pour l'ingénierie tissulaire.

Parmi les biomatériaux artificiels les plus prometteurs qui activent des mécanismes spéciaux *in vivo* pour la régénération du tissu osseux endommagé ou absent, causé par une blessure ou une maladie, se trouvent les verres bioactifs [2, 8, 9], comme cela a été discuté tout au long de cette thèse. Les verres bioactifs sont considérés comme les biomatériaux les plus biocompatibles dans le domaine de la régénération osseuse car ils stimulent une réponse biologique d'ostéoinduction, d'ostéogenèse, d'ostéoconduction, d'ostéointégration et d'angiogenèse (cf. § 1.2.2) similaire à celle générée par les tissus naturels [1, 4–6]. C'est pourquoi le verre 45S5 Bioglass®, le plus bioactif, a été qualifié comme le *Gold Standard* parmi les biomatériaux artificiels [4].

Le développement d'architectures de porosité hiérarchique (*scaffolds*) similaire à celle présentée dans les tissus osseux naturels (cf. Figure I–1) a permis d'améliorer la réponse biologique des biomatériaux artificiels pour la réparation osseuse [3, 7]. Les tailles de porosité comprises entre 10–50 nm, 50–100 µm et 100–500 µm stimulent respectivement l'augmentation de la bioactivité (en augmentant la surface d'échange ionique), l'adhésion et la colonisation cellulaire, la croissance osseuse et la revascularisation, ce qui conduit à favoriser conjointement la formation d'une matrice extracellulaire osseuse [1, 4, 10]. Cependant, l'ingénierie orthopédique et tissulaire est confrontée à un obstacle dans le développement des *scaffolds* avec des propriétés biomécaniques appropriées pour le remplacement des tissus, car les matériaux mécaniquement résistants ont tendance à être bio-inertes, tandis que les matériaux biodégradables/bioactifs ont tendance à être mécaniquement faibles [11]. Les verres bioactifs se distinguent notamment par leur faible résistance à la rupture [2, 4]. De plus, la porosité requise dans les *scaffolds* ( $\geq 50\%$  vol.), pour favoriser la migration cellulaire, la croissance tissulaire et la vascularisation, diminue les propriétés mécaniques des pièces (cf. § 1.3.2), ce qui contre-indique leur utilisation [1, 7, 10, 12].



En plus des caractéristiques physico-chimiques, mécaniques et morphologiques recherchées dans les architectures poreuses pour remplir des fonctions similaires aux greffes autologues, les industries tissulaire et orthopédique ont cherché à fournir des services supplémentaires dans les *scaffolds* de dernière génération. La porosité hiérarchique offre des propriétés uniques pour l'incorporation, le stockage et la libération contrôlée de biomolécules in situ, telles que les facteurs de croissance et les antibiotiques qui favorisent respectivement la croissance de nouveaux tissus et facilitent la guérison en inhibant l'action bactérienne [1, 11]. L'incorporation de médicaments pour lutter contre les infections du site chirurgical orthopédique a suscité un intérêt particulier en raison des problèmes de santé que peuvent provoquer l'adhésion de bactéries et la formation et la croissance de biofilms (cf. § 1.3.4).

Bien que différentes techniques et stratégies aient été développées pour l'élaboration de *scaffolds* à partir de verre bioactif, aucune technique et/ou stratégie conduisant à l'élaboration d'architectures poreuses de ce biomatériau avec des caractéristiques adaptées à une application biomédicale spécifique n'a encore été trouvée (cf. § 1.3.2). La modification morphologique des verres bioactifs est proposée comme une stratégie qui peut avantager l'infiltration de biomatériaux (inertes ou bioactifs) et/ou de biomolécules dans leur matrice et, éventuellement, favoriser leur libération contrôlée, pour leur utilisation dans différentes applications biomédicales.

Parmi les techniques destinées à la modification morphologique des verres bioactifs, l'atomisation à la flamme a suscité un intérêt particulier (cf. § 1.3.4), ce qui en a fait la raison de l'étude présentée au **Chapitre IV**. Ce **Chapitre V** vise à montrer l'intérêt de l'élaboration de particules poreuses par atomisation par projection flamme oxyacétylénique pour leur utilisation dans la mise en forme de *scaffolds* pour des applications biomédicales. Tout d'abord, les caractéristiques physico-chimiques des particules poreuses de verre bioactif non infiltrées et infiltrées de nanoparticules céramiques sont présentées. Puis, des *scaffolds* constitués de particules poreuses infiltrées avec des principes actifs sont étudiés pour évaluer l'influence de la porosité hiérarchique (de l'ordre de la microporosité et la milliporosité) des architectures sur la libération contrôlée et prolongée des principes actifs, ainsi que sur leur inhibition de l'adhésion et la prolifération des bactéries pathogènes. Enfin, la capacité des particules poreuses à stocker des nanoparticules céramiques pour renforcer leur tenue mécanique, ainsi que la réponse biologique des *scaffolds* élaborés avec ces particules de verre bioactif non infiltrées et infiltrées sont également évaluées.

## **5.2 Particules poreuses de verre bioactif non infiltrées et infiltrées avec un renfort céramique**

Les particules poreuses de verre bioactif utilisées dans ce chapitre ont été élaborées en utilisant le procédé d'atomisation par projection flamme oxyacétylénique à partir de la poudre de verre 43S2,5 préparée par fusion d'oxydes (cf. § 4.3.1). Les conditions d'élaboration consistaient à atomiser les particules du verre 43S2,5 de

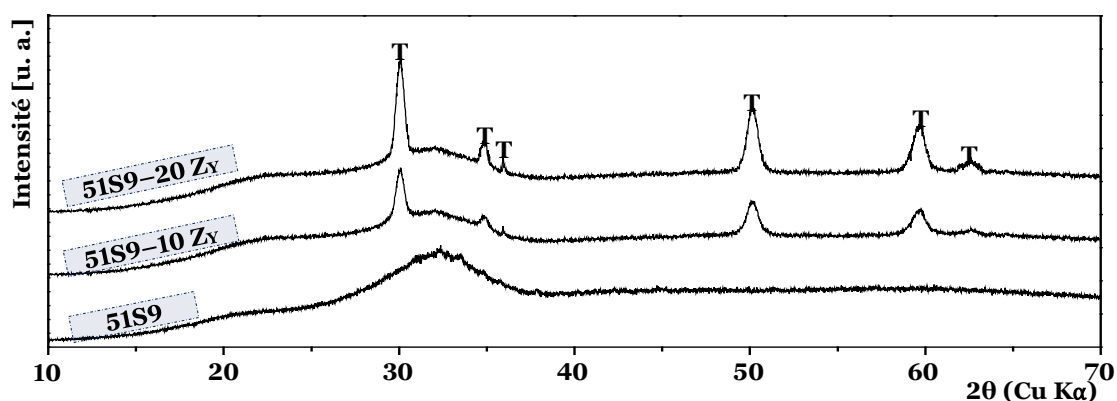
taille moyenne ( $M$  : 75–106  $\mu\text{m}$ ) en utilisant un rapport massique 1/2 en 43S2,5/ $\text{CaCO}_3$ , un rapport volumique des gaz de combustion de 1/3,2 de  $\text{C}_2\text{H}_2/\text{O}_2$  et une distance de collecte des particules de 70 cm, correspondant aux meilleures conditions d'atomisation trouvées dans la section 4.4 du Chapitre IV pour développer une porosité de surface modérément interconnectée avec celle formée à l'intérieur des particules.

Lors du procédé d'atomisation par projection flamme oxyacétylénique, la poudre de verre 43S2,5 subit une évolution de sa composition chimique et, de l'analyse par ICP, sa composition chimique élémentaire et celle estimée en oxydes sont présentées dans le Tableau V-1. Sa composition chimique estimée après le procédé d'atomisation a été de 51,4%  $\text{SiO}_2$ –20,1%  $\text{Na}_2\text{O}$ –23,4%  $\text{CaO}$ –3,3%  $\text{P}_2\text{O}_5$ –1,8%  $\text{MgO}$  en masse, avec un rapport molaire Ca/P de 8,96 et un rapport massique  $\text{Na}_2\text{O}/\text{CaO}$  de 0,85. Selon la nomenclature proposée par Larry L. Hench [4], le matériau de ces particules pourrait donc être appelé verre 51S9 compte tenu de son arrangement atomique principalement vitreux.

**Tableau V-1.** Composition chimique, analysée par ICP, des microparticules poreuses du verre 43S2,5 après atomisation par projection flamme oxyacétylénique

Composition chimique élémentaire [% mas.] (% mol.)					Composition chimique estimée en oxydes [% mas.] (% mol.)					Rapport molaire Ca/P	Rapport massique $\text{Na}_2\text{O}/\text{CaO}$
Si <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	Ca <sup>+</sup>	P <sup>+</sup>	Mg <sup>+</sup>	SiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O	CaO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	MgO		
41,3	25,6	28,7	2,5	1,9	51,4	20,1	23,4	3,3	1,8	8,96	0,85
(43,5)	(33,0)	(21,2)	(2,4)	(2,3)	(51,4)	(19,5)	(25,1)	(1,4)	(2,6)		

Le diffractogramme de la réponse de la diffraction des rayons X de la poudre de ce verre 51S9 (cf. Figure V-1) a montré un comportement similaire à celui de la poudre de verre 43S2,5 (cf. § 4.3.1), dont la teneur en phase vitreuse est de ~ 100% mas.



**Figure V-1.** Diffractogrammes des microparticules de verre 51S9 non infiltrées (51S9) et infiltrées avec des nanoparticules de YSZ (51S9-10  $Z_Y$  et 51S9-20  $Z_Y$ ). T : phase cristalline T- $\text{Zr}_{0,83}\text{Y}_{0,16}\text{O}_{1,91}$

De la composition chimique et de la cristallographie du verre 51S9, un éventuel comportement biologique a été estimé à partir du diagramme  $\text{SiO}_2$ – $\text{Na}_2\text{O}$ – $\text{CaO}$ . Ce matériau, dont la composition chimique ré-estimée en fonction de ce système ternaire est de 51%  $\text{SiO}_2$ , 25%  $\text{CaO}$  et 21%  $\text{Na}_2\text{O}$  en masse, pourrait présenter une réponse biologique similaire à celle des biomatériaux de la région A de la Figure IV-11, lesquels forment des liens avec le tissu osseux dur en milieu biologique entre 20 et

12,5 jours, selon l'indice de bioactivité ( $I_B$ ) respectif compris entre 5 et 8. Si cette plage d' $I_B$  est inférieure à celle présentée par le verre 45S5 Bioglass® et par la vitrocéramique Biosilicate®, elle est supérieure à celle présentée par l'hydroxyapatite (cf. Tableau I-4).

Ces particules de poudre de verre 51S9, dont la masse volumique (analysée par pycnométrie à l'hélium) est de  $2,6 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ , ont mis en évidence une porosité interconnectée (cf. Figure V-2) avec la porosité interne formée lors du processus d'atomisation des particules de verre 43S2,5. Les particules atomisées ont montré une porosité de  $56,4 \pm 4,1\%$  surf. avec une taille des pores comprise entre 1 et  $46 \mu\text{m}$  selon l'analyse réalisée à l'aide du logiciel Image J (cf. Figure V-2b). La porosité ouverte ( $P_{\text{ouv}}$ ) a été estimée par la méthode de la poussée d'Archimède à  $41,4 \pm 1,1\%$  vol.

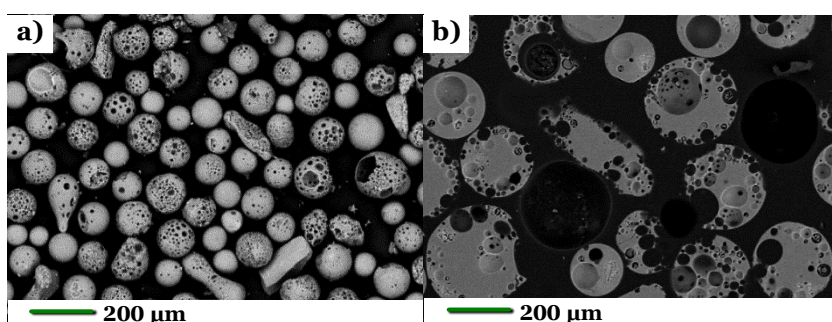


Figure V-2. Microparticules poreuses du verre 51S9 après atomisation par flamme oxyacétylénique. a) surface ; b) section transversale

Les particules poreuses de verre 51S9 ont été infiltrées, selon le procédé décrit à la section 2.1.5, avec des suspensions céramiques de zircone yttrée (YSZ) à 28 et 46% mas. en solide afin d'atteindre respectivement  $\sim 10$  et 20% mas. en nanoparticules dans la porosité ouverte de celles-ci. Ces teneurs en solide de la suspension de YSZ ont été calculées sur la base du principe d'infiltration et du taux volumique de porosité ouverte estimée des particules poreuses de 51S9 ( $P_{\text{ouv}} \sim 41,4 \pm 4,6\%$  vol. ) puis ajustées à l'aide de l'analyse Rietveld de la phase cristalline  $T\text{-Zr}_{0,83}\text{Y}_{0,16}\text{O}_{1,91}$  des DRX (cf. Figure V-1). Les particules poreuses de verre 51S9 infiltrées avec une suspension de YSZ chargée à 28 et 46% mas. en solide ont présenté une teneur estimée respective de  $\sim 9,6 \pm 0,5$  (51S9-10Z<sub>Y</sub>) et  $20,3 \pm 1,3\%$  mas. (51S9-20Z<sub>Y</sub>) de la phase T, homologue à celle de la poudre YSZ de départ de US Res. Nanom. (cf. Figure III-7).

Les micrographies MEB de la surface des particules infiltrées (cf. Figure V-3) révèlent une accumulation des nanoparticules de YSZ qui tendent à remplir la porosité de surface interconnectée avec la porosité interne des particules poreuses de verre 51S9.

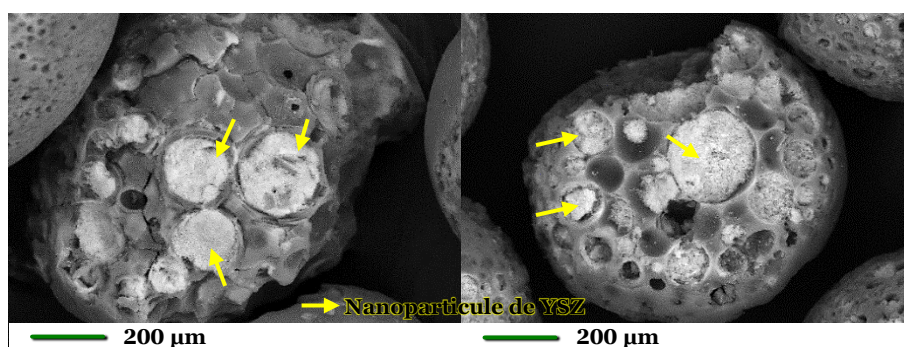
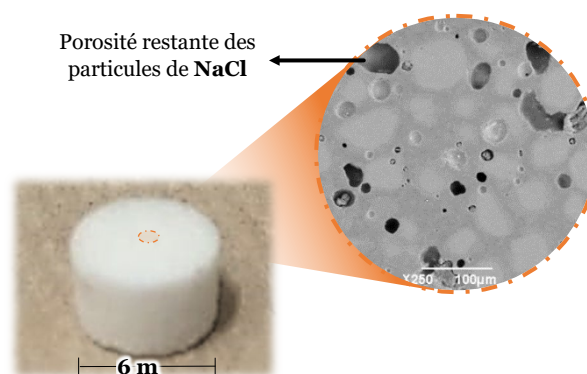


Figure V-3. Particules poreuses de verre 51S9 infiltrées avec des nanoparticules de YSZ

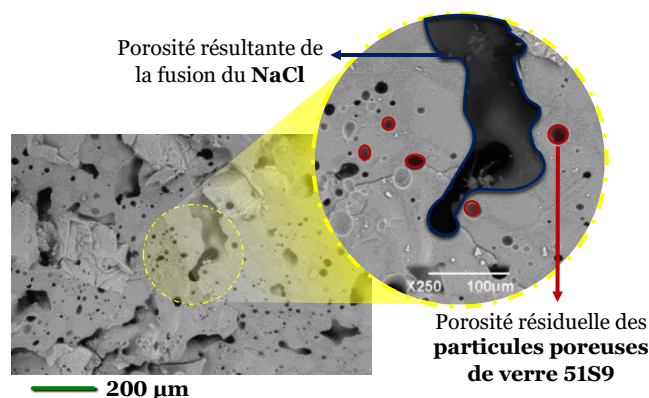
### 5.3 Scaffolds élaborés à partir des particules poreuses de verre bioactif 51S9

Les *scaffolds* élaborés à partir de particules poreuses de verre 51S9 non infiltrées, obtenus par la méthode de pressage uniaxial puis un traitement thermique de frittage et enfin la solubilisation de l'agent porogène de NaCl dans l'eau pure (cf. § 2.1.5), ont mis principalement en évidence deux types de porosités. La première est dans la plage de la milliporosité (entre 100 et 370  $\mu\text{m}$ ) et l'autre dans la plage de la microporosité (entre 5 à 90  $\mu\text{m}$ ). La milliporosité résiduelle et une partie de la microporosité résiduelle des *scaffolds* frittés (cf. Figure V-4), résultent de la solubilisation des particules d'agent porogène NaCl (taille des particules comprise entre 100 et 500  $\mu\text{m}$ ), mélangées aux particules poreuses pour former ces architectures.



**Figure V-4.** Scaffold formé à partir des particules poreuses de verre 51S9 non infiltrées après solubilisation des microparticules de NaCl et grandissement de la surface

Par ailleurs, lors du traitement thermique de frittage, ces particules de NaCl favorisent la formation de canaux de porosité (cf. Figure V-5 : région entourée en bleu). Cette porosité formée résulte de l'écoulement des cristaux de NaCl par les processus de la tectonique salifère\* (halotectonique\* et halocinèse\*) [13] du fait de la plasticité et de la faible densité de ce sel. Ces processus sont favorisés par l'effet de la compression (80 MPa) et de la température de frittage (740°C ; 60°C en dessous de la  $T_f$  du NaCl : 800°C [14]) exercées lors de l'élaboration de ces architectures poreuses.



**Figure V-5.** Surface de fracture d'un *scaffold* en particules de verre 51S9 non infiltrées après la solubilisation des particules de l'agent porogène NaCl

Une autre microporosité résiduelle dans la partie la plus dense des *scaffolds* (cf. Figure V-5 : entourée en rouge) est attribuée à la porosité des particules poreuses de verre 51S6 obtenues lors de l'atomisation des particules 43S2.5 à la flamme oxyacétylénique (cf. Figure V-2b). Cela démontre que, bien que l'écoulement visqueux du verre 51S9 pendant le frittage ait tendance à densifier les pièces, le traitement thermique de frittage choisi a favorisé la densification partielle des *scaffolds* pour obtenir une architecture à porosité hiérarchique à évaluer dans cette étude.

La section de fracture typique des *scaffolds* constitués de particules poreuses de verre 51S9 infiltrées avec des nanoparticules de YSZ est présentée sur la Figure V-6. Les nanoparticules de YSZ sont restées principalement dans la porosité ouverte et interconnectée à la périphérie des particules poreuses. La microporosité résiduelle (libre des nanoparticules de YSZ) à l'intérieur des particules formant l'architecture est associée à la porosité fermée des particules poreuses de verre 51S9 (cf. Figure V-2b) qui ne parvient pas à se densifier lors du traitement thermique de frittage des *scaffolds*.

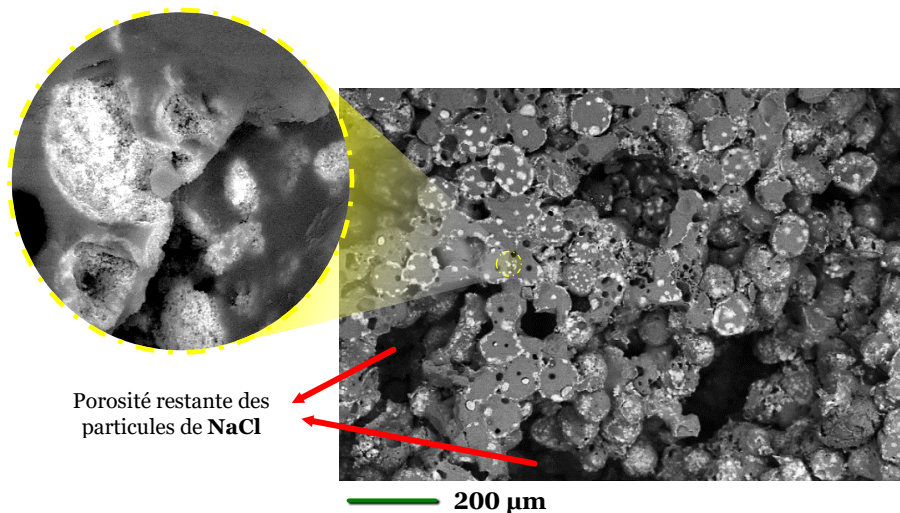
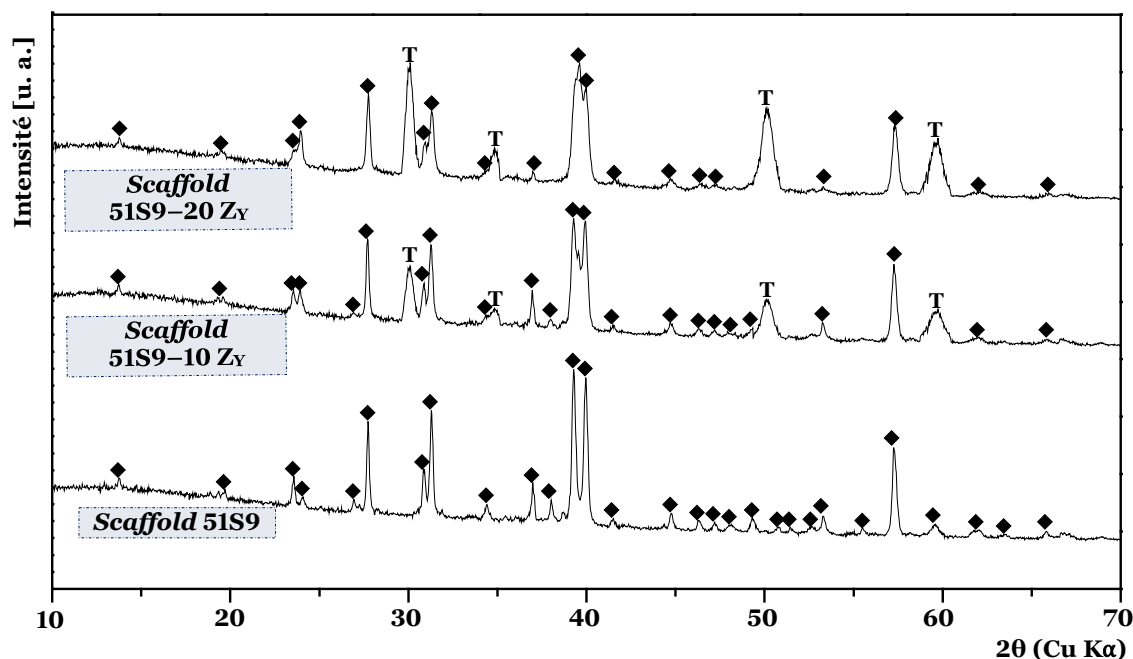


Figure V-6. Surface de fracture typique d'un *scaffold* en particules poreuses de verre 51S9 infiltrées avec des nanoparticules de YSZ

Similairement aux *scaffolds* composés de particules de 51S9 non infiltrées, les *scaffolds* de particules poreuses infiltrées avec des nanoparticules de YSZ ont la macroporosité typique formée par la dissolution des particules d'agent porogène NaCl. Ces *scaffolds* montrent généralement moins de densification que ceux sans nanoparticules, de dimensions similaires et frittés dans les mêmes conditions. La densification plus faible est associée à la présence des nanoparticules de YSZ dans les pores des particules poreuses. Ces nanoparticules à la surface des particules de verre provoquent une augmentation de la masse par unité de volume de la pièce, tout en captant une partie de l'énergie fournie lors du frittage et en limitant la conductivité thermique, ce qui ralentit la densification due au flux visqueux des particules de verre.

Les différences de porosité ouverte ( $P_{ouv}$ ) des *scaffolds* avec et sans nanoparticules de YSZ corroborent ce fait. L'analyse par la poussée d'Archimède montre une augmentation de  $P_{ouv}$  de  $47,4 \pm 1,5\%$  vol. dans les *scaffolds* en particules poreuses de verre 51S9 non infiltrées à  $53,3 \pm 2,6$  et  $58,2 \pm 5,2\%$  vol. dans ceux avec une teneur respective de nanoparticules de YSZ de  $\sim 10$  et  $20\%$  mas.

Le traitement thermique de frittage des *scaffolds* en particules poreuses de 51S9 non infiltrées ou infiltrées avec des nanoparticules de YSZ favorise la cristallisation de la phase combéite ( $\text{Na}_{2,2}\text{Ca}_{1,9}\text{Si}_3\text{O}_9$  :  $\blacklozenge$ ) par la dévitrification de la phase vitreuse du matériau du verre 51S9 (cf. Figure V-7). La cristallisation de la phase combéite diminue lorsque la teneur en YSZ augmente, passant de  $55,4 \pm 1,3\%$  mas. à  $51,2 \pm 0,8\%$  mas. et  $44,4 \pm 1,6\%$  mas. de phase cristallisée respectivement dans les *scaffolds* 51S9 (sans YSZ), 51S9-10Z<sub>Y</sub> (10% mas. YSZ) et 51S9-20 Z<sub>Y</sub> (20% mas. YSZ). Les diffractogrammes DRX montrent également une deuxième phase (phase T, cf. Figure V-7) associée aux nanoparticules de YSZ présentes dans les *scaffolds* 51S9-10 Z<sub>Y</sub> et 51S9-20 Z<sub>Y</sub>.



**Figure V-7.** Diffractogrammes des *scaffolds* en particules de verre 51S9 non infiltrées et infiltrées avec 10 et 20% mas. en nanoparticules de YSZ (51S9-10Z<sub>Y</sub> et 51S9-20 Z<sub>Y</sub>, respectivement). Phases cristallines de T-Zr<sub>0,83</sub>Y<sub>0,16</sub>O<sub>1,91</sub> (T) et de la combéite ( $\blacklozenge$  :  $\text{Na}_{2,2}\text{Ca}_{1,9}\text{Si}_3\text{O}_9$ )

La phase combéite cristallise typiquement lors du frittage des *scaffolds* formés à base de verres bioactifs du système  $\text{SiO}_2\text{-CaO-Na}_2\text{O-P}_2\text{O}_5$ , y compris ceux à base du verre 45S5 Bioglass®. Le pourcentage massique de cette phase, selon la littérature, peut varier entre 30 et 80% mas. en fonction de la composition chimique et des propriétés thermiques du matériau, ainsi que des conditions de frittage [15-18].

## 5.4 Réponse biologique des *scaffolds* en particules poreuses de verre 51S9

Cette section présente tout d'abord l'évaluation de la cinétique de libération d'un principe actif infiltré dans la porosité hiérarchique des *scaffolds* sur l'inhibition de la croissance et de la prolifération de souches bactériennes. Puis, la réponse biologique, analysant la viabilité et l'adhésion d'ostéoblastes ainsi que l'évolution de la formation de couches d'apatite, des *scaffolds* composés par des particules poreuses de verre 51S9 non infiltrées et infiltrées de nanoparticules de YSZ est évaluée.



## 5.4.1 Effet de la libération d'un principe actif dans un scaffold sur l'inhibition bactérienne

Dans cette partie, les *scaffolds* ont été élaborés à partir des particules poreuses de verre 51S9, puis infiltrés ou non avec une solution de Principe Actif (PA) de l'antibiotique du Sulfate de Gentamicine (SG). Ce principe actif du SG a été choisi pour son efficacité à inhiber l'adhérence, la prolifération et la croissance des souches de bactéries pathogènes à Gram positif et à Gram négatif (cf. § 2.3.5). La Concentration Minimale Inhibitrice (CMI) du SG, déterminée sur des souches à Gram positif de staphylocoque doré est de  $4 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$  et sur des souches à Gram négatif de *Klebsiella pneumoniae* et de *Pseudomonas aeruginosa* de  $2 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ . La cinétique de libération et l'effet inhibiteur des *scaffolds* en particules poreuses de 51S9 chargés en SG sur les souches de staphylocoque doré sont présentées dans cette section.

### 5.4.1.1 Cinétique de libération du sulfate de gentamicine stocké dans des *scaffolds* en particules poreuses de 51S9

Les *scaffolds* élaborés à partir de  $0,23 \pm 0,01$  g de particules poreuses de verre 51S9 ont été chargés avec une teneur moyenne de  $1,20 \pm 0,03$  mg et  $2,42 \pm 0,06$  mg en sulfate de gentamicine (basé sur les estimations du SG de l'analyse ICP de la quantité résiduelle d'ions soufre dans la solution d'infiltration), en utilisant une suspension respectivement de  $\sim 2,2$  et  $\sim 4,4\%$  mas. en SG, pour atteindre un rapport massique SG/verre 51S9 de  $\sim 5 \text{ mg}_{\text{SG}}\cdot\text{g}_V^{-1}$  et  $\sim 10 \text{ mg}_{\text{SG}}\cdot\text{g}_V^{-1}$ , nommés respectivement 5 SG et 10 SG.

L'évolution de la libération du sulfate de gentamicine, chargé dans les *scaffolds* en particules poreuses, en milieu liquide (eau osmosée), analysée à l'aide de l'ICP, montre un comportement dépendant de la teneur en principe actif chargé dans l'architecture poreuse (cf. Figure V–8). Les *scaffolds* 5 SG et 10 SG montrent une libération de  $\sim 55\%$  mas. du SG dans les premières 48 h, puis la cinétique de libération du SG ralentit. À partir du 4<sup>ème</sup> jour d'exposition en milieu liquide, elle n'évolue pratiquement plus.

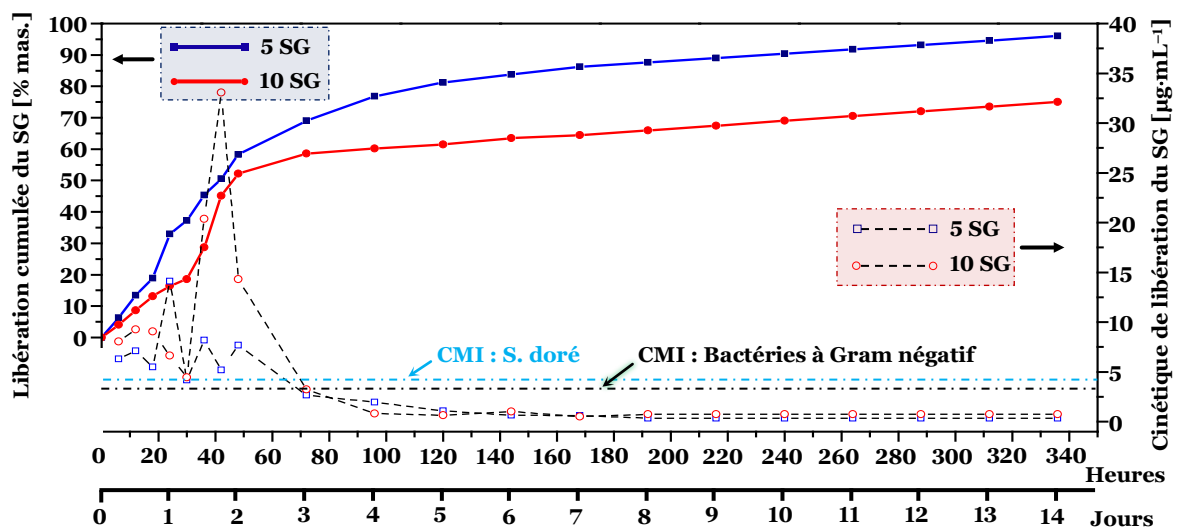


Figure V–8. Évolution de la libération du Sulfate de Gentamicine (SG) dans les *scaffolds* infiltrés avec une teneur de 5 et 10 mg en SG par gramme de particules poreuses de verre 51S9

Si le taux massique de libération cumulée des *scaffolds* a tendance à être similaire à 48 heures pour les deux teneurs en sulfate de gentamicine (5 SG : 58,3% mas. ; 10 SG : 53,6% mas.), il est différent à 14 jours (5 SG : 96% mas. ; 10 SG : 75% mas.). La quantité massique cumulée libérée par les *scaffolds* infiltrés avec 10 SG (48 h : ~ 1,26 mg ; 14 jours : ~ 1,81 mg) est supérieure à celle de ceux infiltrés avec 5 SG (48 h : ~ 0,70 mg ; 14 jours : ~ 1,15 mg). Mais dans les deux cas, les microgrammes du sulfate de gentamicine libérés des *scaffolds* 5 SG et 10 SG par millilitre de milieu liquide d'exposition sont supérieurs à la CMI pour inhiber les souches de staphylocoque doré, de *klebsiella pneumoniae* et de *Pseudomonas aeruginosa* (cf. Tableau II-4), pendant environ les premières 72 h. Après 72 et 120 h d'exposition au milieu liquide, la cinétique de libération du SG des échantillons a significativement diminué jusqu'à des valeurs inférieures à la CMI pour les souches respectivement à Gram positif et à Gram négatif.

En général, selon la littérature, les premières étapes de libération du sulfate de gentamicine chargé dans des *scaffolds* sont caractérisées par une cinétique de diffusion rapide depuis la porosité la plus interconnectée des pièces [19–22]. La libération du principe actif dans des architectures de porosité élevée de taille macroscopique tend à 100% mas. pendant 24 h [22–24]. Cette libération dépend des caractéristiques physiques (morphologie, taille et surface des pores) de l'architecture développée et de l'interaction chimique entre le biomatériau et le principe actif (cf. § 1.3.4).

Dans le cas des *scaffolds* 5 SG et 10 SG (cf. Figure V-8), la libération plus rapide dans les premières 48 h est associée, bien évidemment, au SG stocké dans la porosité plus externe, de grande taille et interconnectée des *scaffolds*. Le SG dans la macroporosité provoquée par l'agent porogène NaCl et la microporosité résiduelle des particules poreuses de verre 51S9 sont les responsables de la libération respectivement de type accélérée (*burst*)/atypique et prolongée (cf. courbe  $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$  normalisée au temps : Figure V-8). La porosité de morphologie hétérogène et de faible taille déclenche des libérations complexes du principe actif, provoquées par la combinaison de l'effet de la capillarité lors de la libération du SG de la porosité vers le milieu aqueux, ainsi que des effets des interactions hydrogène-gentamicine (H-SG) et gentamicine-gentamicine (SG-SG) favorisées par l'augmentation du SG dans les *scaffolds* [25, 26].

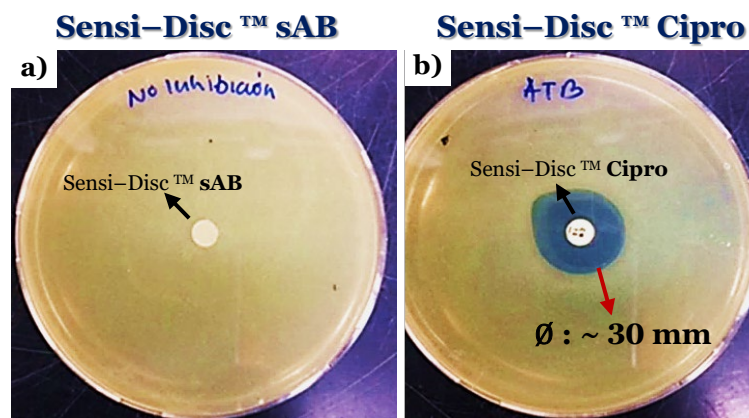
Ensuite, la cinétique de libération diminue typiquement en raison d'un désapprovisionnement du principe actif dans la porosité la plus externe/interconnectée ou macroscopique. La libération prolongée du SG entre le troisième et le quatorzième jour d'exposition des *scaffolds* 5SG et 10SG peut être principalement associée au SG infiltré dans la microporosité résiduelle des *scaffolds* (cf. Figure V-5) provenant de la porosité interconnectée des particules poreuses de verre 51S9 obtenue par l'atomisation de la poudre 43S2,5 avec la projection flamme oxyacétylénique (cf. Figure V-2). La cinétique de libération ralentie et inférieure à la CMI pour les souches à Gram positif et à Gram négatif après le sixième jour, même sans atteindre la libération complète du SG des *scaffolds*, est due: **a**) principalement, au rapport de la taille de la microporosité des *scaffolds* et de la concentration du SG qui favorise les phénomènes capillaires et les interactions H-SG et SG-SG lors de sa libération ; et **b**) à l'équilibre chimique entre le SG dans les *scaffolds* et le milieu aqueux. Par conséquent, une teneur du SG plus élevée dans les *scaffolds* 10 SG favorise ces deux effets entraînant un taux massique de libération plus faible du SG, comme celui observé après 72 heures (cf. Figure V-8).



### 5.4.1.2 Inhibition bactérienne des *scaffolds* chargés du sulfate de gentamicine

Compte tenu de l'effet inhibiteur du sulfate de gentamicine (SG) sur différentes souches de bactéries pathogènes selon les tests préliminaires de la méthode de dilution en bouillon (cf. § 2.3.5), l'effet de la cinétique de libération du SG chargé dans les *scaffolds* 5 SG et 10 SG sur le contrôle de l'adhésion, la prolifération et la croissance d'une souche de staphylocoque doré ATCC®29213™ a été évalué.

La culture d'une souche du staphylocoque doré semée dans une boîte de Pétri à une concentration de  $5 \times 10^8$  bactéries·mL<sup>-1</sup> (cf. § 2.2.5.2) a tout d'abord été testée pendant 18 heures à 37°C en contact avec des échantillons de contrôle, sans antibiotique (Sensi-Disc™ sAB) et avec 5 µg de l'antibiotique ciprofloxacine (Sensi-Disc™ Cipro). Le Sensi-Disc™ sAB n'a montré aucun effet inhibiteur sur la souche du staphylocoque doré (cf. Figure V-9a). En revanche, le Sensi-Disc™ Cipro a provoqué un halo translucide de ~ 30 mm de diamètre au sein de la culture de la souche du staphylocoque doré (cf. Figure V-9b), caractéristique de l'effet d'un principe actif sur l'inhibition de la prolifération et la croissance bactérienne.

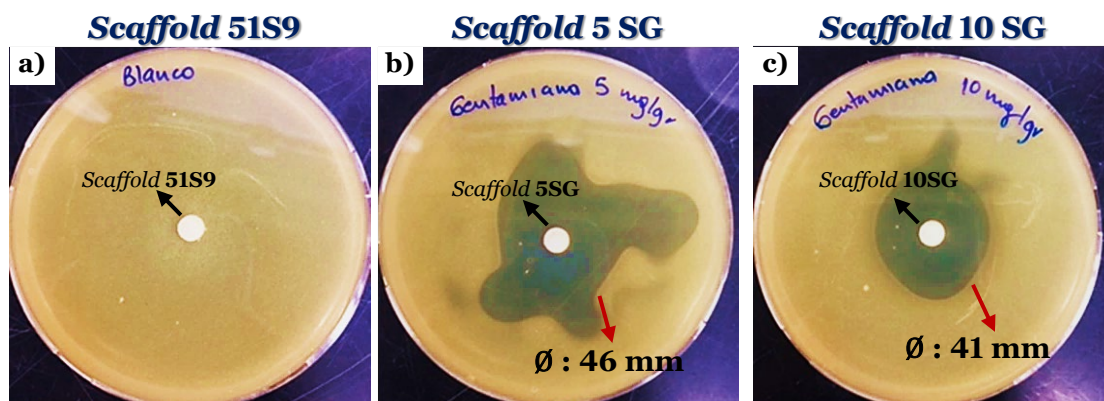


**Figure V-9.** Réponse inhibitrice des disques de sensibilité bactérienne au contact avec une culture de la souche du staphylocoque doré. **a)** disque sans antibiotique (Sensi-Disc™ sAB) ; **b)** disque avec l'antibiotique ciprofloxacine (Sensi-Disc™ Cipro)

Les *scaffolds* élaborés en particules poreuses de verre 51S9 sans principe actif n'ont pas mis en évidence un effet inhibiteur au contact avec la culture de la souche bactérienne du staphylocoque doré (cf. Figure V-10a). En revanche, les *scaffolds* 5 SG et 10 SG, chargés respectivement avec 5 et 10 mg<sub>SG</sub>·g<sub>v</sub><sup>-1</sup> du sulfate de gentamicine par gramme de verre 51S9, ont provoqué la formation d'un halo d'inhibition respectivement d'environ 46 et 41 mm (cf. Figures V-10b et V-10c) du fait de la libération de molécules de SG des architectures poreuses. Cet effet met en évidence l'efficacité du principe actif infiltré dans des architectures pour inhiber l'adhésion et la prolifération et, donc, la croissance des bactéries sur des pièces destinées à des applications biomédicales.

Si les *scaffolds* 5 SG et 10 SG ont un effet inhibiteur sur la souche bactérienne du staphylocoque doré, les pics de libération accélérée/atypique du SG, mis en évidence sur la courbe de la cinétique de libération en µg·mL<sup>-1</sup> de la Figure V-8 par ces *scaffolds* dans les premières 48 h, provoque la formation de halos d'inhibition géométriquement non uniformes (cf. Figures V-10b et V-10c). La taille des halos d'inhibition dépend du

contenu du SG libéré, tandis que sa géométrie dépend de la cinétique de libération du SG dans chaque direction des *scaffolds*. Les mécanismes complexes de libération du SG [25, 26] favorisent pendant les premières heures une libération imprévisible, qui dépend des caractéristiques de la porosité (taille, géométrie et interconnectivité) uniques pour chaque *scaffold* et variables dans sa propre architecture. De sorte que ces mécanismes peuvent ralentir la libération du principe actif lorsqu'augmente la teneur en SG (cf. Figure V-10c). Au contraire, en fonction du rapport probabiliste taille des pores/teneur en SG, une libération accélérée/atypique entraîne des inhibitions préférentielles. Ces taux de libération imprévisibles peuvent favoriser une cinétique de libération du SG plus élevée depuis les *scaffolds* chargés à  $5 \text{ mg}_{\text{SG}} \cdot \text{g}^{-1}$ , comme celle observée autour de 22 h (cf. Figure V-8 : courbe  $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ ). Cela explique le halo d'inhibition plus importante (de 46 mm) et plus irrégulier autour du *scaffold* 5 SG (cf. Figure V-10b) par rapport à celui généré par le *scaffold* 10 SG (cf. Figure V-10c), qui a montré un pic de libération du SG vers 42 heures d'évaluation (cf. Figure V-8).



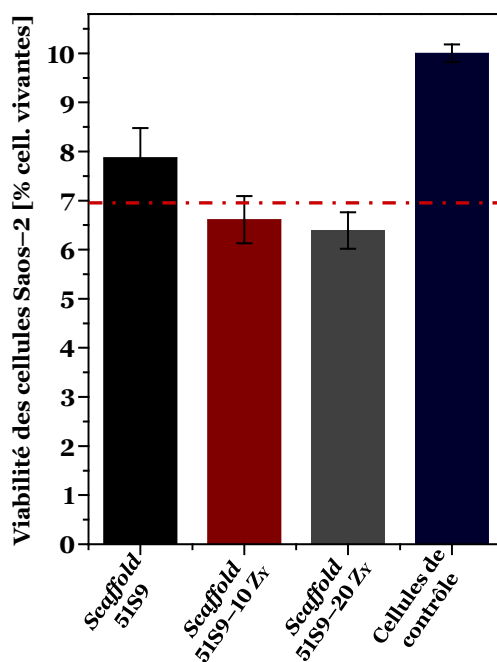
**Figure V-10.** Réponse inhibitrice des *scaffolds* en verre 51S9 **a)** non infiltré (*Scaffold* 51S9), **b)** infiltré à  $5 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$  (*Scaffold* 5SG) et **c)** infiltré à  $10 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$  (*Scaffold* 10SG) en SG/verre lors du contact avec une culture de la souche bactérienne du staphylocoque doré

## 5.4.2 Viabilité des ostéoblastes au contact des *scaffolds* en particules poreuses non infiltrées et infiltrées de YSZ

Dans cette section, les particules poreuses de verre 51S9 ont été d'abord infiltrées ou non avec une suspension de nanoparticules de zircone yttrée (YSZ), puis les *scaffolds* ont été réalisés à partir de ces particules infiltrées ou non de YSZ.

Les cellules ostéoblastiques Saos-2 (ATCC® HTB-85™)ensemencées sur des *scaffolds* constitués de particules poreuses de verre 51S9 non infiltrées avec des nanoparticules de YSZ ont montré une viabilité moyenne de  $78,7 \pm 6,1\%$  de cellules vivantes (cf. Figure V-11). Ce fait suggère que la composition chimique de la poudre de verre 51S9 avec laquelle les *scaffolds* ont été fabriqués (cf. Tableau V-1), ainsi que son arrangement atomique après le traitement thermique de frittage, qui avait une teneur de 55,4 et 44,6% mas. respectivement des phases combéite et vitreuse, n'avaient pas un effet cytotoxique potentiel sur les ostéoblastes, selon les limites fixées dans la norme ISO 10993-5 [27] qui établit un potentiel non cytotoxique pour les matériaux ayant une viabilité cellulaire  $\geq 70\%$  de cellules vivantes.

La viabilité des ostéoblastes ensemencées diminue de  $78,7 \pm 6,1\%$  à  $66,1 \pm 4,8$  et  $63,9 \pm 3,7\%$  de cellules vivantes lorsque la teneur en YSZ infiltrées dans les particules poreuses de verre 51S9 constituant les *scaffolds* augmente respectivement de 0% à 10 et 20% mas. (cf. Figure V–11). Cette diminution de la viabilité cellulaire est causée par la libération d'ions  $Y^{3+}$  des nanoparticules de zircone yttrée ( $Y_2O_3$ ), qui provoque l'apoptose\* des ostéoblastes et, en conséquence, une cytotoxicité > 30% de cellules mortes (limite maximale fixée par la norme ISO 10993–5 [27]). Cependant, cet effet nocif des ions  $Y^{3+}$  a été utilisé favorablement dans certaines applications biomédicales pour inhiber l'adhésion et la croissance des cellules cancéreuses [28, 29].

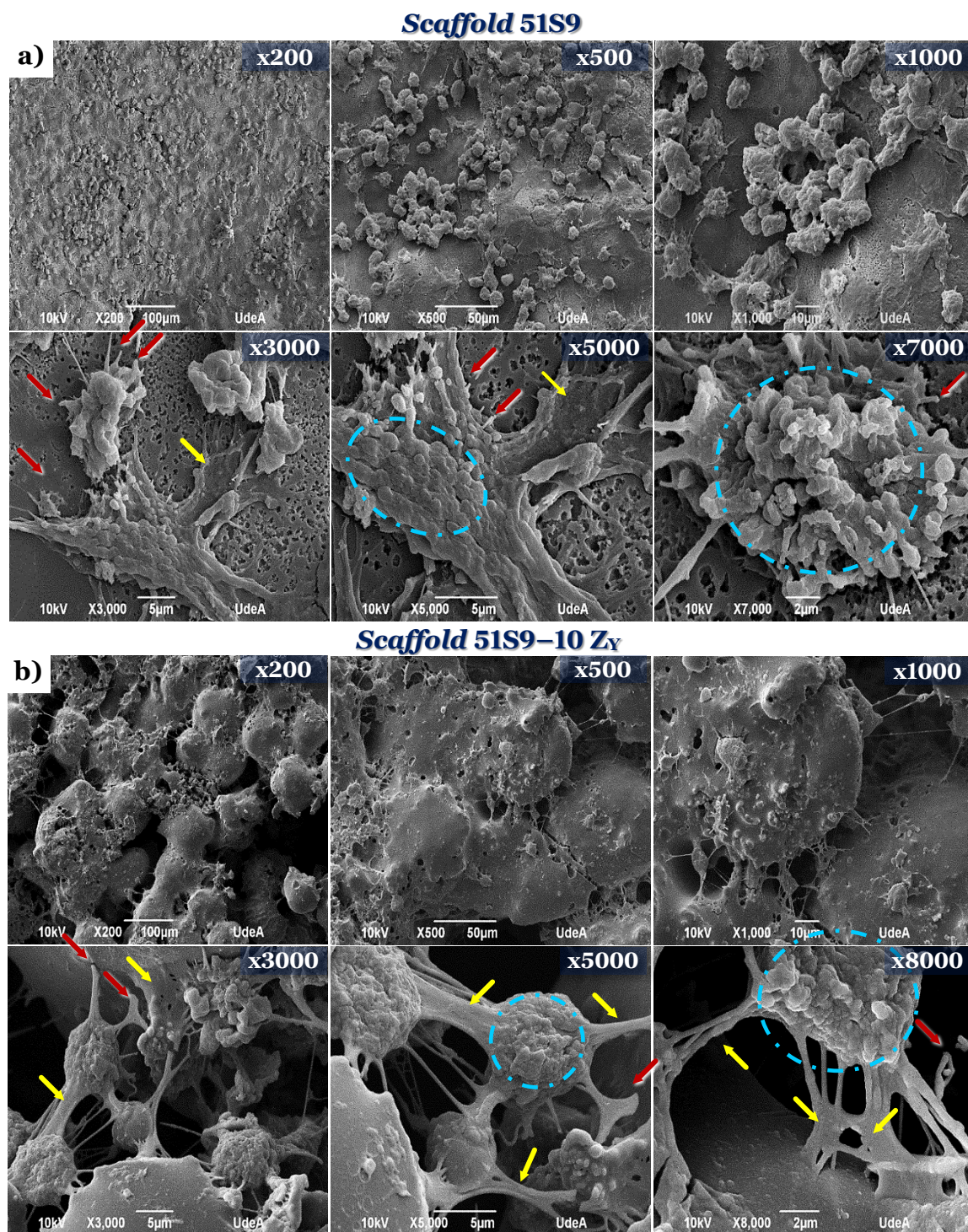


**Figure V–11.** Viabilité cellulaire des ostéoblastes Saos–2 au contact de *scaffolds* en particules de verre 51S9 non infiltrées et infiltrées avec des nanoparticules de YSZ

Si la viabilité cellulaire des *scaffolds* en particules de verre 51S9 sans YSZ est acceptable (78,7% cell. vivantes), elle est bien inférieure à celle citée pour la poudre et les *scaffolds* à base du verre 45S5 Bioglass®, entre 96 et 112% cell. vivantes [6, 30, 31]. Cela s'explique par l'effet de la composition chimique du verre 51S9 et la cristallisation de la phase combéite produit lors du frittage des *scaffolds*. Les changements de la teneur en  $SiO_2$ , ainsi que du rapport massique  $Na_2O/CaO$  et du rapport molaire  $Ca/P$  des particules poreuses de verre 51S9 (cf. Tableau V–1) par rapport le verre 43S2,5 (cf. Tableau IV–8), provoquent une restriction de la mobilité des cations d'échange en milieu aqueux, compte tenu de l'augmentation de la polymérisation et de la rigidité du réseau vitreux, défavorisant la cinétique de formation d'apatite lors de l'exposition au sérum bovin foetal. De même, la phase combéite (cf. Figure V–7, identifiée également dans d'autres biomatériaux frittés [16, 32]), présente en général un réseau atomique plus stable qu'une phase vitreuse (cf. § 1.3.1 et 1.3.2), ce qui contribue à réduire la cinétique de formation d'apatite. Cet effet de la composition chimique (qui affecte la formation d'un environnement physiologique plus approprié pour le développement des ostéoblastes) et l'effet apoptotique des ostéoblastes provoqué par les ions  $Y^{3+}$  libérés des nanoparticules de YSZ expliquent pourquoi les *scaffolds* 51S9–10  $Zr$  et 51S9–20  $Zr$  ont dépassé la limite maximale de cytotoxicité (30% cell. mortes) [27].

### 5.4.3 Adhésion d'ostéoblastes au contact des scaffolds en particules poreuses non infiltrées et infiltrées de YSZ

Les scaffolds en particules poreuses de verre 51S9 non infiltrées (*scaffold* 51S9) et infiltrées avec 10% mas. de nanoparticules de YSZ (*scaffold* 51S9-10 Z<sub>Y</sub>), exposés à une culture d'ostéoblastes Saos-2 ont en général montré des monocouches de cellules ostéoblastiques qui recouvraient leur surface, comme le montre la Figure V-12.



**Figure V-12.** Adhésion des ostéoblastes ensemençés dans des *scaffolds* constitués des particules poreuses de verre 51S9 **a)** non infiltrées et **b)** infiltrées des nanoparticules de YSZ (51S9-10 Z<sub>Y</sub>)

De même, les cellules ostéoblastiques Saos-2 ont mis en évidence la formation de filipodes (cf. flèches rouges de la Figure V-12) et de lamellipodes (cf. flèches jaunes de la Figure V-12) qui montrent la tendance de ces cellules à adhérer et à proliférer dans la surface de ce matériau. Les *scaffolds* composés par des particules poreuses de verre 51S9 non infiltrées (cf. Figure V-12a) ont montré la formation d'une monocouche d'ostéoblastes moins homogène et une croissance de ces cellules plus faible, ainsi qu'une quantité de filipodes et de lamellipodes plus petite que les *scaffolds* 51S9-10 Z<sub>Y</sub> infiltrées avec des nanoparticules de YSZ (cf. Figure V-12b).

Outre la composition chimique de la phase vitreuse de la poudre 51S9, qui pourrait théoriquement montrer un indice de bioactivité entre 5 et 8 (cf. § 5.2) inférieur à celui du 45S5 Bioglass® (Gold Standard), des études [15-18, 33] ont cité que la phase combéite formée lors du frittage des *scaffolds* (cf. Figure V-7) favorise la nucléation et la croissance d'apatite à une cinétique bien inférieure à celle du verre 45S5 Bioglass®.

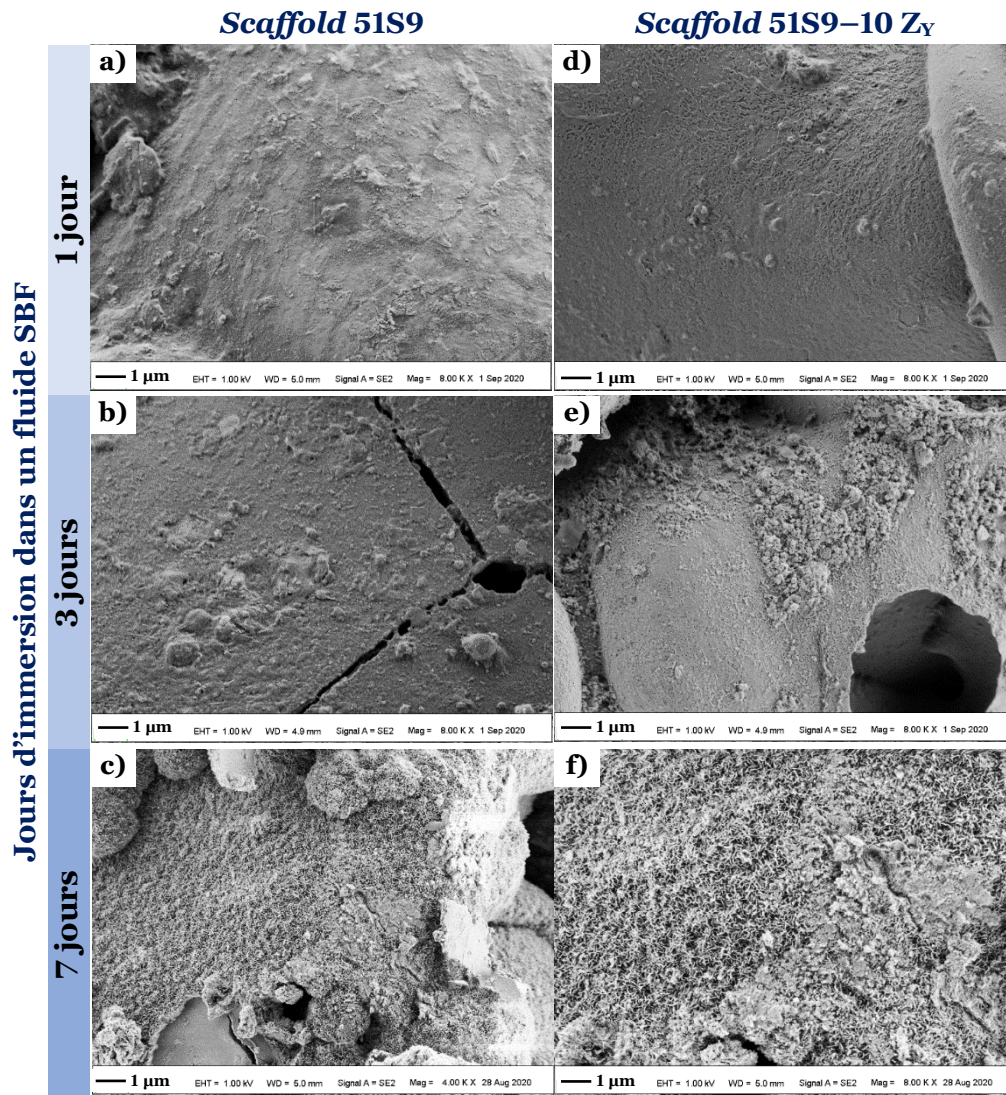
La cinétique de formation des couches d'apatite est défavorisée à la fois par la composition chimique et par la cristallisation du matériau des *scaffolds*. Une faible tendance des cellules ostéoblastes à former des filipodes et des lamellipodes, qui cherchent à se nourrir de la phase en contact et explorer le matériau pour promouvoir la formation d'une matrice osseuse extracellulaire, est observée. La matrice osseuse se forme généralement dans des verres bioactifs au contact de cellules osseuses *in vitro* ou *in vivo* [4-6, 34] (cf. § 1.2.2). Cependant, les nanoparticules de zircone ont un effet catalytique sur la nucléation et la croissance d'apatite [28] qui, associé à une légère diminution de la cristallisation et à l'augmentation de la surface d'échange ionique lors du traitement thermique de frittage des *scaffolds*, explique la tendance des cellules ostéoblastes Saos-2 à croître et à proliférer davantage dans les *scaffolds* 51S9-10 Z<sub>Y</sub> (cf. Figure V-12b) que dans les *scaffolds* 51S9 (cf. Figure V-12a).

#### 5.4.4 Exposition des *scaffolds* en particules poreuses non infiltrées et infiltrées de YSZ à un fluide SBF

Les *scaffolds* en particules poreuses de verre 51S9, dont la porosité ouverte est de  $47,4 \pm 1,5\%$  vol. et la teneur en phase combéite de 55,4% mas., ont été immergés dans un fluide physiologique simulé (SBF) pendant 7 jours. La formation d'une couche d'apatite a été mise en évidence entre 3 et 7 jours, alors qu'un temps d'exposition au fluide SBF inférieur à 72 h ne conduit pas à une croissance visible de cette couche. En revanche, les *scaffolds* 51S9-10 Z<sub>Y</sub>, ayant ~ 10% mas. de YSZ, une porosité ouverte de  $53,3 \pm 2,6\%$  vol. et une cristallisation de 51,2% mas. de combéite, montrent la formation d'une couche d'apatite entre 24 et 72 h d'exposition au fluide SBF (cf. Figure V-13).

Si la porosité ouverte des *scaffolds* favorise l'échange ionique avec le fluide physiologique, la composition chimique et la cristallisation de la combéite dans les *scaffolds* 51S9 provoquent un ralentissement de la migration des cations Na<sup>+</sup>, Ca<sup>+</sup>, P<sup>+</sup> et Si<sup>+</sup> du réseau atomique du verre par rapport à la cinétique cationique produite dans le verre 45S5 Bioglass®, à partir de laquelle une croissance d'apatite est atteinte entre 5 et

10 h d'exposition au fluide SBF [4, 34–36]. Cependant, ces caractéristiques ont un effet moindre dans les *scaffolds* 51S9–10 Z<sub>Y</sub> du fait des effets combinés entre l'augmentation de la surface d'échange d'ions (plus grande porosité ouverte), la légère diminution de la cristallisation et l'effet catalytique des nanoparticules de zircon dans la cinétique de nucléation d'apatite. Ces résultats sont similaires à ceux de K. Ananth et al. [28].



**Figure V–13.** Évolution de la formation d’une couche d’apatite sur des *scaffolds* en particules poreuses de verre 51S9 : **a)**, **b)**, **c)** non infiltrées et **d)**, **e)**, **f)** infiltrées avec des nanoparticules de YSZ. Évaluation à : **a)**, **d)** 1 jour, **b)**, **e)** 3 jours et **c)**, **f)** 7 jours d’immersion dans un SBF

La plus forte tendance à la nucléation et à la croissance des couches d’apatite produite sur la surface des *scaffolds* 51S9–10 Z<sub>Y</sub> (cf. Figures V–13d, V–13e et V–13f) explique une fois de plus la préférence des cellules d’ostéoblastes à adhérer et proliférer sur ces *scaffolds* (cf. Figure V–12b). La formation et, particulièrement, la croissance de la couche d’apatite limitent l’échange d’ions Y<sup>3+</sup> avec le milieu aqueux en contact et, par conséquent, l’effet apoptotique de ces ions mis en évidence lors du test de cytotoxicité diminue (cf. Figure V–11) en conséquence, l’adhérence et la croissance des cellules ostéoblastiques est favorisée (cf. Figure V–12b). Cette formation précoce de la couche d’apatite (entre 24–72 h) dans ces *scaffolds* fournit à leur surface des caractéristiques



physico-chimiques idéales pour que les cellules d'ostéoblastes cherchent à consolider, à partir de cette couche d'apatite, la nucléation et la croissance d'une matrice osseuse extracellulaire, comme en témoigne la formation de lamellipodes (cf. Figure V-12b).

Cependant, la restriction de l'échange d'ions  $Y^{3+}$  par la couche d'apatite n'a pas mis en évidence un effet positif sur la viabilité cellulaire, selon le test de cytotoxicité cellulaire (cf. Figure V-11). Ces résultats s'expliquent par le fait que les ions  $Y^{3+}$  ont un fort effet apoptotique sur les cellules ostéoblastiquesensemencées sur les *scaffolds* 51S9-10  $Z_Y$  dans les premières heures avant la formation de la couche d'apatite, qui pourrait probablement être formée lors de l'exposition à la solution du sérum bovin foetal [37, 38], et donc le résultat final conduit à une viabilité cellulaire faible.

## 5.5 Conclusions sur les *scaffolds* élaborés avec des particules poreuses de verre 51S9

La modification morphologique des particules de verre 43S2,5 par le procédé d'atomisation à la flamme oxyacétylénique permet d'obtenir des particules de porosité superficielle interconnectées avec celle formée à leur intérieur. La phase vitreuse de la poudre 43S2,5 est préservée pendant le procédé d'atomisation. Cependant, la volatilisation pendant le processus d'atomisation et la longue durée des particules en vol (distance d'atomisation : 70 cm) pour atteindre la porosité souhaitée ont provoqué le changement de la composition chimique du verre 43S2,5 en celle du verre 51S9. La teneur en silice plus élevée, le faible rapport massique  $Na_2O/CaO$  et la faible teneur en  $P_2O_5$  révèlent une bioactivité théoriquement inférieure à celle du verre 45S5 Bioglass®.

Les *scaffolds* réalisés avec des particules poreuses de verre 51S9 et des particules de NaCl, comme agent porogène, conduisent à la formation d'architectures avec 47,4% vol. en porosité hiérarchique dans les gammes de la microporosité (< 90 $\mu$ m) et de la milliporosité (entre 100 et 368  $\mu$ m), qui dépendent de la porosité résiduelle des particules poreuses de verre 51S9 et de la taille de l'agent porogène, et, des canaux produits par le processus de la tectonique salifère du NaCl favorisé par le traitement thermique de frittage. L'infiltration de la porosité ouverte des *scaffolds* avec ~ 5 et 10 mg du sulfate de gentamicine par gramme de verre 51S9 favorise l'inhibition bactérienne du staphylocoque doré. L'effet inhibiteur, grâce à la porosité hiérarchique des *scaffolds* en particules poreuses de verre 51S9, dure environ 72 h pour les cultures bactériennes à Gram positif (staphylocoque doré) et pourrait éventuellement durer jusqu'à 120 h pour ceux à Gram négatif (*klebsiella pneumoniae* et *Pseudomonas aeruginosa*).

La microporosité ouverte et interconnectée des particules poreuses de verre 51S9, avant frittage, a été infiltrée par une suspension chargée en nanoparticules de zircone yttrée (YSZ) pour atteindre une teneur massique de ~ 10 et 20% mas. par gramme de verre 51S9. Les *scaffolds* constitués de ces particules infiltrées ont montré des porosités de l'ordre de la microporosité et de la milliporosité. La plupart de la porosité entourant les particules était remplie de nanoparticules de YSZ, tandis que la porosité non infiltrée restante au sein de la matrice des *scaffolds* provenait de la porosité au cœur des particules poreuses de verre 51S9 formée lors de l'atomisation frittage et la

cristallisation. De sorte que la porosité ouverte augmente de 47,4 à 53,3 et 58,2% vol. et la cristallisation de la combéite diminue de 55,4, à 51,2, et 44,4% mas. respectivement pour les *scaffolds* 51S9, 51S9–10Z<sub>Y</sub> et 51S9–20Z<sub>Y</sub>.

Par ailleurs, l'augmentation de la teneur en YSZ de 0 à ~ 10 et 20% mas. dans les *scaffolds* provoque initialement une apoptose des cellules ostéoblastiques compte tenu de la libération d'ions Y<sup>3+</sup> qui entraînent une diminution de la viabilité cellulaire respectivement de 78,7 à 66,1 et 63,9% en cellules vivantes. Cependant, les nanoparticules de zircone dans les *scaffolds* ont agi comme un catalyseur de la formation et de la croissance de couches d'apatite (HA et/ou HAC) lors de l'exposition à un fluide physiologique simulé, couches qui tendent théoriquement à diminuer l'échange d'ions yttrium. Par conséquent, les cellules ostéoblastiquesensemencées dans les *scaffolds* qui survivent aux ions Y<sup>3+</sup> ont tendance à adhérer, à proliférer et à croître plus efficacement que dans les *scaffolds* sans nanoparticules de zircone yttriée. Ainsi la teneur en zircone yttriée favorise la formation d'une concentration plus élevée de lamellipodes caractéristiques dans les cellules qui cherchent à former une matrice osseuse extracellulaire à partir des couches d'apatite rapidement formées.

La diminution de la viabilité cellulaire dans les *scaffolds* 51S9–10Z<sub>Y</sub> et 51S9–20Z<sub>Y</sub> due à l'effet apoptotique des ions Y<sup>3+</sup> pourrait éventuellement être compensée par une meilleure viabilité cellulaire favorisée par l'utilisation des nanoparticules de zircone non stabilisées ou à faible teneur en Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (< 8% mol.), ainsi que par une matrice formée par des particules ayant une composition chimique plus bioactive que celle du verre 51S9. Ceci pourrait être réalisé en ajustant la composition chimique initiale de la poudre 43S2,5, de sorte qu'elle permette de développer des particules poreuses de verre avec une composition chimique plus proche de celle du verre 45S5 Bioglass®, dont l'indice de bioactivité (I<sub>B</sub> : 12,5) est supérieur à celui estimée pour le verre 51S9 (I<sub>B</sub> : 5 à 8).

## 5.6 Perspectives des scaffolds élaborés en particules poreuses de verre bioactif

À partir des études réalisées dans ce chapitre, de nombreux champs de recherche peuvent être envisagés pour exploiter l'intérêt de l'utilisation de particules poreuses de verre bioactif obtenues par le procédé d'atomisation par projection flamme oxyacétylénique. Les travaux futurs pourraient être axés sur le contrôle de :

- **la composition chimique** des particules poreuses du verre bioactif composant les *scaffolds*. Le contrôle de la composition chimique de la poudre de verre à atomiser par projection flamme oxyacétylénique pour l'obtention d'un verre plus bioactif permettrait l'élaboration des greffes artificielles qui favoriseraient une meilleure réponse biologique lors du contact avec des fluides physiologiques *in vitro* ou *in vivo*, ainsi qu'avec des cellules ostéoblastiques ;
- **les architectures poreuses** formées par les particules poreuses de verre bioactif. La taille des particules importante défavorise l'obtention de *scaffolds* ayant des propriétés mécaniques améliorées [10, 39, 40], de sorte que l'intérêt de l'infiltration des nanoparticules de zircone sur ces propriétés n'a pas pu être



évalué. Cependant, l'élaboration de microparticules poreuses de verre bioactif infiltrées avec des renforts céramiques peuvent ouvrir un éventail de possibilités dans l'élaboration de greffons artificiels aux propriétés mécaniques améliorées.

## 5.7 Références bibliographiques

- [1] F. Baino, C. Vitale-Brovarone, Three-dimensional glass-derived scaffolds for bone tissue engineering: Current trends and forecasts for the future, *J. Biomed. Mater. Res. Part A*. 97A (2011) 514–535. doi:10.1002/jbm.a.33072.
- [2] Q. Fu, E. Saiz, M.N. Rahaman, A.P. Tomsia, Bioactive glass scaffolds for bone tissue engineering: State of the art and future perspectives, *Mater. Sci. Eng. C*. 31 (2011) 1245–1256. doi:10.1016/j.msec.2011.04.022.
- [3] X. Liu, W. Huang, H. Fu, A. Yao, D. Wang, H. Pan, W.W. Lu, Bioactive borosilicate glass scaffolds: Improvement on the strength of glass-based scaffolds for tissue engineering, *J. Mater. Sci. Mater. Med.* 20 (2009) 365–372. doi:10.1007/s10856-008-3582-3.
- [4] L.L. Hench, *An introduction to bioceramics*, Second, Imperial College Press, 2013. doi:10.1142/p884.
- [5] J.R. Jones, A.G. Clare, *Bio-Glasses: An introduction*, John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK, 2012. doi:10.1002/9781118346457.
- [6] A.R. Boccaccini, D.S. Brauer, L. Hupa, *Bioactive glasses: Fundamentals, technology and applications*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2017. doi:10.1039/9781782622017.
- [7] J.R. Jones, Review of bioactive glass: From Hench to hybrids, *Acta Biomater.* 23 (2015) S53–S82. doi:10.1016/j.actbio.2015.07.019.
- [8] S.-C. Wu, H.-C. Hsu, S.-H. Hsiao, W.-F. Ho, Preparation of porous 45S5 Bioglass®-derived glass–ceramic scaffolds by using rice husk as a porogen additive, *J. Mater. Sci. Mater. Med.* 20 (2009) 1229–1236. doi:10.1007/s10856-009-3690-8.
- [9] F.M. Stábile, S.Y.M. Stagnaro, J. Ortiga, C. Volzone, Production of porous scaffolds from bioglass 45S5-derived glasses, *Procedia Mater. Sci.* 9 (2015) 558–562. doi:10.1016/j.mspro.2015.05.030.
- [10] V. Guarino, F. Causa, L. Ambrosio, Bioactive scaffolds for bone and ligament tissue, *Expert Rev. Med. Devices*. 4 (2007) 405–418. doi:10.1586/17434440.4.3.405.
- [11] Q. Chen, J.A. Roether, A.R. Boccaccini, Chapter 6. Tissue engineering scaffolds from bioactive glass and composite materials, in: *Top. Tissue Eng.*, 2008. [https://www.oulu.fi/spareparts/ebook\\_topics\\_in\\_t\\_e\\_vol4/](https://www.oulu.fi/spareparts/ebook_topics_in_t_e_vol4/).
- [12] T.S. Huang, M.N. Rahaman, N.D. Doiphode, M.C. Leu, B.S. Bal, D.E. Day, X. Liu, Porous and strong bioactive glass (13–93) scaffolds fabricated by freeze extrusion technique, *Mater. Sci. Eng. C*. 31 (2011) 1482–1489. doi:10.1016/j.msec.2011.06.004.
- [13] M. Allaby, *A dictionary of geology and earth sciences*, Oxford University Press, 2013. doi:10.1093/acref/9780199653065.001.0001.
- [14] MatWeb, Sodium Chloride, NaCl (Halite). <http://www.matweb.com/search/datasheet.aspx?matguid=472cb23059a343df924c69c25a1779ee> (consulté le 15 janvier 2021).
- [15] Q. Nawaz, A. de Pablos-Martín, J. Martins de Souza e Silva, K. Hurlé, A.T.C. Jaimes, D.S. Brauer, A.R. Boccaccini, New insights into the crystallization process of sol-gel-derived 45S5 bioactive glass, *J. Am. Ceram. Soc.* 103 (2020) 4234–4247. doi:10.1111/jace.17124.
- [16] F. Mezahi, A. Lucas-Girot, H. Oudadesse, A. Harabi, Reactivity features of original sol-gel-derived 52S4 glass versus heat treatment temperature, *J. Aust. Ceram. Soc.* 54 (2018) 609–619. doi:10.1007/s41779-018-0189-0.
- [17] O. Peitl, E. Dutra Zanotto, L.L. Hench, Highly bioactive P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>–Na<sub>2</sub>O–CaO–SiO<sub>2</sub> glass-ceramics, *J. Non. Cryst. Solids*. 292 (2001) 115–126. doi:10.1016/S0022-3093(01)00822-5.
- [18] R.L. Siqueira, O. Peitl, E.D. Zanotto, Gel-derived SiO<sub>2</sub>–CaO–Na<sub>2</sub>O–P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> bioactive powders: Synthesis and in vitro bioactivity, *Mater. Sci. Eng. C*. 31 (2011) 983–991. doi:10.1016/j.msec.2011.02.018.
- [19] V. Mamaeva, C. Sahlgren, M. Lindén, Mesoporous silica nanoparticles in medicine—Recent advances, *Adv. Drug Deliv. Rev.* 65 (2013) 689–702. doi:10.1016/j.addr.2012.07.018.
- [20] Y. Wang, Q. Zhao, N. Han, L. Bai, J. Li, J. Liu, E. Che, L. Hu, Q. Zhang, T. Jiang, S. Wang, Mesoporous silica nanoparticles in drug delivery and biomedical applications, *Nanomedicine Nanotechnology, Biol. Med.* 11 (2015) 313–327. doi:10.1016/j.nano.2014.09.014.
- [21] D. Ghosh Dastidar, S. Saha, M. Chowdhury, Porous microspheres: Synthesis, characterisation and applications in pharmaceutical & medical fields, *Int. J. Pharm.* 548 (2018) 34–48. doi:10.1016/j.ijpharm.2018.06.015.
- [22] W. Li, Y. Ding, R. Rai, J.A. Roether, D.W. Schubert, A.R. Boccaccini, Preparation and characterization of PHBV microsphere/45S5 bioactive glass composite scaffolds with vancomycin releasing function, *Mater. Sci. Eng. C*. 41 (2014) 320–328. doi:10.1016/j.msec.2014.04.052.
- [23] R. Harrison, L. Li, Z. Gu, Z.P. Xu, Controlling mesoporous silica-coating of layered double hydroxide nanoparticles for drug control release, *Microporous Mesoporous Mater.* 238 (2017) 97–104. doi:10.1016/j.micromeso.2016.04.031.
- [24] C. Yang, W. Guo, L. Cui, D. Xiang, K. Cai, H. Lin, F. Qu, pH-responsive controlled-release system based on mesoporous bioglass materials capped with mineralized hydroxyapatite, *Mater. Sci. Eng. C*. 36 (2014) 237–243. doi:10.1016/j.msec.2013.12.006.
- [25] D. Arcos, M. Vallet-Regí, Bioceramics for drug delivery, *Acta Mater.* 61 (2013) 890–911. doi:10.1016/j.actamat.2012.10.039.
- [26] W. Xia, J. Chang, Well-ordered mesoporous bioactive glasses (MBG): A promising bioactive drug delivery system, *J. Control. Release*. 110 (2006) 522–530. doi:10.1016/j.jconrel.2005.11.002.
- [27] I. Standard, ISO 10993-5: Biological evaluation of medical devices- Part 5: Tests for in vitro cytotoxicity, ISO. (2009).
- [28] K.P. Ananth, S. Suganya, D. Mangalaraj, J.M.F. Ferreira, A. Balamurugan, Electrophoretic bilayer deposition of



- zirconia and reinforced bioglass system on Ti6Al4V for implant applications: An in vitro investigation, *Mater. Sci. Eng. C* 33 (2013) 4160–4166. doi:10.1016/j.msec.2013.06.010.
- [29] F.M. Alzahrani, K.M.S. Katubi, D. Ali, S. Alarifi, Apoptotic and DNA-damaging effects of yttria-stabilized zirconia nanoparticles on human skin epithelial cells, *Int. J. Nanomedicine*. Volume 14 (2019) 7003–7016. doi:10.2147/IJN.S212255.
- [30] Q. Yao, W. Li, S. Yu, L. Ma, D. Jin, A.R. Boccaccini, Y. Liu, Multifunctional chitosan/polyvinyl pyrrolidone/45S5 Bioglass® scaffolds for MC3T3-E1 cell stimulation and drug release, *Mater. Sci. Eng. C* 56 (2015) 473–480. doi:10.1016/j.msec.2015.06.046.
- [31] Z. Li, B.C. Thompson, H. Hu, K.A. Khor, Rapid fabrication of dense 45S5 Bioglass® compacts through spark plasma sintering and evaluation of their *in vitro* biological properties, *Biomed. Mater.* 11 (2016) 065006. doi:10.1088/1748-6041/11/6/065006.
- [32] R.L. Siqueira, E.D. Zanotto, Facile route to obtain a highly bioactive SiO<sub>2</sub>-CaO-Na<sub>2</sub>O-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> crystalline powder, *Mater. Sci. Eng. C* 31 (2011) 1791–1799. doi:10.1016/j.msec.2011.08.013.
- [33] Y. Zhang, Z. Zhi, T. Jiang, J. Zhang, Z. Wang, S. Wang, Spherical mesoporous silica nanoparticles for loading and release of the poorly water-soluble drug telmisartan, *J. Control. Release*. 145 (2010) 257–263. doi:10.1016/j.jconrel.2010.04.029.
- [34] W. Cao, L.L. Hench, Bioactive materials, *Ceram. Int.* 22 (1996) 493–507. doi:10.1016/0272-8842(95)00126-3.
- [35] L.L. Hench, Bioceramics: From concept to clinic, *J. Am. Ceram. Soc.* 74 (1991) 1487–1510. doi:10.1111/j.1151-2916.1991.tb07132.x.
- [36] L.L. Hench, The story of Bioglass®, *J. Mater. Sci. Mater. Med.* 17 (2006) 967–978. doi:10.1007/s10856-006-0432-z.
- [37] P. Sepulveda, J.R. Jones, L.L. Hench, In vitro dissolution of melt-derived 45S5 and sol-gel derived 58S bioactive glasses, *J. Biomed. Mater. Res.* 61 (2002) 301–311. doi:10.1002/jbm.10207.
- [38] N. Olmo, Bioactive sol-gel glasses with and without a hydroxycarbonate apatite layer as substrates for osteoblast cell adhesion and proliferation, *Biomaterials*. 24 (2003) 3383–3393. doi:10.1016/S0142-9612(03)00200-X.
- [39] G. Khang, M.S. Kim, H.B. Lee, A manual for biomaterials/scaffolds fabrication technology, 2007. doi:10.1142/6408.
- [40] M.N. Rahaman, D.E. Day, B. Sonny Bal, Q. Fu, S.B. Jung, L.F. Bonewald, A.P. Tomsia, Bioactive glass in tissue engineering, *Acta Biomater.* 7 (2011) 2355–2373. doi:10.1016/j.actbio.2011.03.016.



# Conclusion Générale





# Conclusion Générale

« Je suis de ceux qui pensent que la science est d'une grande beauté. Un scientifique dans son laboratoire est non seulement un technicien : il est aussi un enfant placé devant des phénomènes naturels qui l'impressionnent comme des contes de fées »

–Marie Curie–

Ces travaux de thèse se sont inscrits dans un contexte aux forts enjeux de l'industrie biomédicale et pharmaceutique pour identifier, à partir des principes biologiques et de la science des matériaux, des stratégies pour optimiser la réparation et la régénération des tissus osseux, ainsi que pour inhiber les infections du site chirurgical orthopédique en utilisant les verres bioactifs comme biomatériau artificiel.

L'attrait de cet engagement industriel est suscité du fait des excellentes propriétés biologiques de ces verres, comme l'ostéoinduction, l'ostéogenèse, l'ostéoconduction, l'ostéointégration et l'angiogenèse qui favorisent le remodelage osseux à une cinétique similaire à celle des biomatériaux naturels (ou tissus osseux naturels). Ce sont des propriétés qui, en raison des faibles propriétés mécaniques typiques de ces verres, n'ont pas été suffisamment exploitées. Les chercheurs ont donc étudié des stratégies pour leur éventuelle utilisation comme revêtement de prothèses métalliques, d'architectures poreuses et, ces dernières années, comme particules poreuses pour la libération contrôlée de molécules actives pour la prophylaxie et/ou le traitement d'infections ou de maladies. Cependant, diversifier l'applicabilité des verres bioactifs nécessite, d'une part, de contrôler la porosité globulaire formée au cours de la réalisation des revêtements par projection thermique et, d'autre part, d'identifier des procédés alternatifs plus performants pour l'élaboration des particules poreuses.

C'est pourquoi **une première partie de ces travaux de thèse** s'est orientée sur l'identification et l'étude des stratégies d'amélioration des revêtements élaborés par projection plasma à pression atmosphérique à partir de la poudre de verre commerciale 45S5 Bioglass® et de nanoparticules de zircone yttrée (YSZ :8% mol. de  $Y_2O_3$ ).

**Une deuxième partie** s'est attachée à identifier l'influence du matériau de départ et des conditions du procédé d'atomisation par projection flamme oxyacétylénique pour l'élaboration de particules de verre bioactif à porosité interconnectée pour l'éventuelle infiltration d'autres biomatériaux. Ces particules ont été utilisées comme matière de départ pour évaluer leur potentiel en tant que *scaffold* et sont envisagées pour leur utilisation comme poudres de départ dans des travaux futurs pour l'élaboration de revêtements composites de verre bioactif par projection thermique.

Dans ces travaux de thèse, les poudres de verre bioactif, commerciale ou préparées en laboratoire, ont été soumises à des traitements thermocinétiques à l'aide de deux procédés de projection thermique : avec un jet de plasma formé d'Ar/H<sub>2</sub>, pour la réalisation des revêtements, et avec une flamme oxyacétylénique (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>), pour l'élaboration des particules poreuses. L'énergie thermique échangée par les particules de verre en vol à l'intérieur de la source de chaleur (jet de plasma ou flamme de combustion) était modérée par leur enthalpie et à l'extérieur par la distance de projection ou d'atomisation. L'enthalpie était contrôlée, dans le cas du jet de plasma, par le rapport des gaz plasmagènes Ar/H<sub>2</sub> (mis en évidence par une augmentation de H<sub>2</sub>) et l'intensité du courant d'arc, et, dans la flamme de combustion, par l'augmentation de la teneur en oxygène dans le rapport volumique acétylène/oxygène.



## Conclusion Générale

---

En général, lors des deux procédés de projection thermique étudiés, les particules de verre bioactif subissent des modifications physico-chimiques et cristallographiques similaires qui peuvent être classées principalement en celles qui se produisent pendant leur vol et lors de la formation des revêtements ou des particules poreuses.

Les particules de verre, qui atteignent en vol au sein de la source d'énergie thermique une température de particule ( $T_p$ ) supérieure à la température de transition vitreuse ( $T_v$ ), du fait de leur réseau vitreux (typique des matériaux amorphes, y compris les verres), subissent une diminution progressive de la viscosité avec la température qui facilite leur sphéroïdisation en vol par l'action des forces de cisaillement et de l'effet centrifuge résultant de l'écoulement des gaz plasmagènes ou de combustion, typiques des procédés de projection thermique (p. ex. : projection plasma et flamme).

Presqu'en même temps que  $T_p > T_v$ , le réseau vitreux des particules en vol subit une déstabilisation qui conduit à un réarrangement atomique et donc à la cristallisation de sa phase vitreuse, comme cela a été observé dans les revêtements élaborés à partir des particules qui ne fondent pas complètement en vol dans la source de chaleur.

Lorsque  $T_p$  des particules en vol est proche ou supérieure à la température de fusion ( $T_f$ ) du matériau, la volatilisation de certaines espèces se produit. La formation de ces espèces volatilisées est liée à la présence d'oxydes de sodium et de phosphore dans la composition chimique du matériau. À partir des travaux réalisés par atomisation à la flamme oxyacétylénique, il a été établi que l'énergie de formation des espèces volatilisées  $Na^+$  et  $P^+$  dépend de la cristallographie (plus faible dans les solides amorphes) et de la facilité du matériau à se volatiliser, qui dépend de la stabilité des cations formateurs du réseau vitreux, de la teneur en espèces volatilisables et de la rigidité du réseau atomique (régie par le rapport massique  $Na_2O/CaO$ ) dans le matériau de départ. Dans les deux procédés étudiés, il a été identifié que le taux d'espèces volatilisées (taux de formation des bulles de gaz) à partir des particules de verre en vol augmente avec l'enthalpie de la source d'énergie (soit le jet de plasma, soit la flamme de combustion), favorisant à son tour une plus grande cinétique de migration des bulles de gaz formées du fait de la diminution de la viscosité des particules en vol. Cependant, les particules en vol en périphérie de la source d'énergie thermique et avec l'augmentation de la distance de projection (cas des revêtements) ou d'atomisation (cas de la production des particules poreuses) présentent une cinétique de formation et de migration des bulles de gaz plus faible, du fait de la diminution de la température des particules (et donc de la diminution de la viscosité) et de l'épuisement croissant des espèces volatilisables qui à terme entraînent des changements importants dans la composition chimique du matériau.

Du fait que les cinétiques de croissance et de migration des bulles de gaz dépendent de l'énergie thermique échangée par les particules en vol, des stratégies pour contrôler la formation de ces bulles de gaz ont été proposées au cours de cette thèse.

**Dans le cas des revêtements**, outre l'effet de l'augmentation de la distance d'atomisation et du contrôle de l'enthalpie du plasma, l'utilisation stratégique de systèmes de refroidissement des revêtements en cours de formation par des jets d'air entraîne un léger refroidissement des particules de verre en vol. Ce qui se traduit par une diminution de la volatilisation des espèces  $Na^+$  et  $P^+$  et, par conséquent, des changements dans la composition chimique du matériau. De même, l'ajout d'une suspension de nanoparticules de YSZ pour l'élaboration de revêtements composites a diminué l'énergie thermique échangée par les particules de la poudre de verre 45S5 Bioglass® et, par conséquent, la volatilisation des espèces  $Na^+$  et  $P^+$  a diminué.





**Lors du procédé d'atomisation** pour obtenir des particules poreuses, l'ajout de particules libres d'un agent externe (AE :  $\text{CaCO}_3$  ou  $\text{NaCl}$ ) dans le mélange initial verre/AE régule l'énergie thermique échangée par les particules de verre en vol. Cela favorise un meilleur contrôle de la viscosité des particules en vol et, par conséquent, la croissance des bulles de gaz est favorisée du fait de l'augmentation de la pression interne de gaz, tandis que la migration des bulles de gaz est désavantagée. Au contraire, la croissance des bulles de gaz est limitée lorsque la viscosité des particules en vol chute fortement (comme celle produit à  $T_f$  des solides cristallins), car la faible restriction visqueuse et l'augmentation de la pression interne du gaz favorisent préférentiellement la migration des bulles de gaz qui sortent des particules.

La faible viscosité de la surface des particules de verre, atteinte typiquement lors du procédé d'atomisation à la flamme oxyacétylénique, favorise la fermeture de la porosité produite par la fuite des bulles de gaz. Cependant, l'ajout d'un agent externe, aux poudres de verre de départ pour former un mélange verre/AE, a tendance à adhérer à la surface des particules de verre conduisant à l'obtention de particules de verre à porosité interconnectée entre la porosité interne de leur sous-surface (résultant de la volatilisation des espèces  $\text{Na}^+$  et  $\text{P}^+$ ) et la porosité externe en forme de cratère (résultant de l'AE). Cette porosité externe s'explique par deux phénomènes complémentaires. Les particules d'AE, lors de l'atomisation du mélange verre/AE, ont tendance à pénétrer la surface des particules de verre du fait de la diminution de leur viscosité en surface et de l'effet centrifuge typique du procédé. Par la suite, la dissolution des particules d'AE qui pénètrent la surface du verre et ne se décomposent pas complètement au cours du procédé d'atomisation favorise la formation de cratères à la surface des particules atomisées qui parviennent à s'interconnecter avec la porosité de leur sous-surface.

Enfin, dans les deux procédés étudiés, si les particules de verre en vol parviennent à une fusion complète au cours du procédé de projection thermique, l'arrangement atomique caractéristique de l'état liquide peut être conservé sous forme de réseau vitreux si la cinétique de refroidissement est adéquate ou élevée (cas du refroidissement des particules dans l'eau dans le procédé d'atomisation). En particulier dans les revêtements en construction, la rétention préférentielle d'une phase vitreuse est obtenue en augmentant la pression des jets d'air de refroidissement, ce qui diminue la formation de phases cristallines (telle que la phase  $\alpha\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ ), qui désavantage la réponse biologique des revêtements lorsqu'ils sont exposés à un milieu physiologique.

Lorsque les particules de verre en vol atteignent la fusion, la volatilisation inévitable des espèces  $\text{Na}^+$  et  $\text{P}^+$  lors des procédés de projection plasma et d'atomisation provoque la formation de bulles de gaz qui tendent à former des porosités globulaires dans les revêtements en construction ainsi que dans les particules de verre atomisées.

La cinétique de solidification élevée et l'empilement typique successif des lamelles lors du procédé de projection plasma rendent difficile la migration des bulles de gaz piégées lors de l'écrasement, sur le revêtement en cours de formation, des particules de verre contenant des espèces volatilisées en leur cœur et à leur périphérie. Ces bulles de gaz forment alors la porosité globulaire dans les revêtements, ce qui diminue leurs propriétés mécaniques. Par conséquent, le contrôle de cette porosité peut être réalisé en faisant varier l'enthalpie du jet de plasma et la distance de projection, ainsi qu'en utilisant stratégiquement des jets d'air et/ou des éléments externes qui permettent de contrôler l'énergie thermique échangée par les particules en vol et, par conséquent, de limiter la volatilisation d'espèces.

## Conclusion Générale

---

Une rétention élevée de porosité globulaire à l'intérieur et à la surface des particules de verre est recherchée dans le procédé d'atomisation à la flamme. Pour cela, un contrôle adéquat de la viscosité des particules en vol est nécessaire de telle sorte que l'évolution des phénomènes de formation et de croissance des bulles de gaz soit favorisée, évitant leur migration excessive avant le refroidissement des particules.

Si des revêtements à plus faible porosité globulaire et des particules poreuses à haute porosité ont été obtenus, les procédés de projection plasma et d'atomisation à la flamme conduisent à des changements importants dans la composition chimique des matériaux. Ces changements chimiques conduisent à une diminution significative de la réponse biologique (identifiée en évaluant la cinétique de formation de couches d'HA/HAC après exposition des revêtements à un milieu physiologique simulé), même lorsque la présence de biomatériaux (comme des nanoparticules de YSZ) la favorise par leur effet catalytique sur la production d'apatite à la surface des matériaux.

De ce fait, **la dernière partie de ces travaux de thèse** a été axée sur la détermination de la capacité des particules poreuses de verre développées à être infiltrées par des nanoparticules de YSZ, ainsi que l'évaluation de leur réponse biologique après leur mise en forme d'architectures poreuses (*scaffolds*). L'acquisition de ces connaissances permettront d'établir des stratégies futures dans l'élaboration de revêtements composites à partir de particules de verre poreuses infiltrées. De même, la capacité de charge et la cinétique de libération d'un principe actif (sulfate de gentamicine) des architectures poreuses ont été évaluées sur leur effet bactéricide dans l'inhibition de la prolifération et la croissance de souches bactériennes.

La réponse biologique des *scaffolds*, élaborés à partir de particules poreuses de verre 51S9 développées, était modérée, selon les tests de viabilité et d'adhésion d'ostéoblastes Saos-2, ainsi que l'exposition à un milieu physiologique simulé. Cependant, la réponse biologique était significativement inférieure à celle du verre commercial le plus bioactif, le verre 45S5 Bioglass®. Ce fait a été attribué aux changements importants de la composition chimique des particules de verre lors du procédé d'atomisation par projection flamme oxyacétylénique.

Si les particules poreuses avaient une capacité adéquate à s'infiltrer en nanoparticules, l'utilisation de particules de zircone stabilisée à 8% mol. de  $Y_2O_3$  défavorise encore plus la viabilité cellulaire des *scaffolds* du fait de l'effet apoptotique des ions  $Y^{3+}$  sur les cellules ostéoblastiques. Cependant, les nanoparticules de zircone interviennent comme catalyseur de la cinétique de formation de l'apatite, favorisant l'adhésion d'ostéoblastes à la surface des *scaffolds* élaborés à partir des particules poreuses de verre 51S9 infiltrées avec des nanoparticules de YSZ.

Les particules poreuses de verre 51S9 et l'ajout d'un agent porogène (40% vol. de NaCl) pour l'élaboration des *scaffolds* ont favorisé l'obtention d'architectures dont leur porosité a permis de les doter d'un effet bactéricide contre le staphylocoque doré en y stockant du sulfate de gentamicine (SG). Les caractéristiques de la porosité hiérarchique, de la milliporosité (dérivée de l'agent porogène) et de la microporosité (résiduelle des particules poreuses développées) des architectures ont favorisé l'effet bactéricide qui, selon la concentration minimale inhibitrice et la cinétique de libération du SG étudiée, peut durer jusqu'à 72 et 120 h au contact avec des souches bactériennes respectivement à Gram positif (staphylocoque doré) et à Gram négatif (*Klebsiella pneumoniae* et *Pseudomonas aeruginosa*).



# Glossaire

## A

<b>Anastomose</b>	Communication naturelle ou établie chirurgicalement entre deux organes, deux vaisseaux, deux conduits de même nature.
<b>Angiostimulation</b>	Stimulation de la croissance des vaisseaux sanguins.
<b>Angiogenèse</b>	Développement de vaisseaux capillaires à partir de capillaires préexistants.
<b>Arthroplasties</b>	Intervention chirurgicale ayant pour but de rétablir la forme et la mobilité d'une articulation abîmée ou bloquée.
<b>Apoptose cellulaire</b>	Forme de mort cellulaire programmée, ou "suicide cellulaire", au cours de laquelle se produit une série de processus moléculaires visant à éliminer les cellules inutiles, anormales ou potentiellement cancéreuses qui pourraient déstabiliser l'équilibre de l'organisme. Dans cette méthode, les cellules s'emballent dans de petits paquets membranaires pour que les cellules immunitaires "ramassent les déchets". Cette méthode diffère de la nécrose, dans laquelle les cellules meurent suite à une blessure.

## B

<b>Biodisponibilité</b>	Proportion d'une substance qui atteint la circulation sanguine ou le site d'intérêt sous forme inchangée.
<b>Bactéries planctoniques</b>	Bactéries isolées flottant dans un milieu.

## C

<b>Canaux de Havers</b>	Canaux entourés par des <b>lamelles de Havers*</b> qui sont occupés par les vaisseaux sanguins, les vaisseaux lymphatiques, les nerfs, et la moelle de l'os.
<b>Canalicules</b>	Petit conduit trouvé dans les tissus osseux
<b>Cellules endothéliales</b>	Cellules formant la tunique interne des vaisseaux sanguins.
<b>Cellules myéloïdes progénitrices</b>	Cellules issues de la cellule souche hématopoïétique, qui va pouvoir donner naissance aux granulocytes, monocytes qui deviendront macrophages dans les tissus, plaquettes, globules rouges et cellules dendritiques myéloïdes.
<b>Cellules souches mésenchymateuses</b>	Cellules de la couche interne du périoste du tissu osseux qui se développe en ostéoblastes au cours de l'ostéogenèse.
<b>Chélateur</b>	Élément ou composé qui a la propriété de former un composé soluble et non toxique (un chélate).
<b>Charge électrique formelle</b>	Charge attribuée à un atome dans une molécule, en supposant que les électrons dans toutes les liaisons chimiques sont partagés également entre les atomes, quelle que soit l'électronégativité relative.
<b>Cytokine</b>	Substance élaborée par le système immunitaire, réglant la prolifération de cellules.

## D

<b>Débridement</b>	Dégager en incisant.
<b>Déshydroxylation</b>	Libération du groupe hydroxyle (OH <sup>-</sup> ) et des ions de H <sup>+</sup> formant une molécule d'eau.

## E

<b>Eau déminéralisée</b>	Eau obtenue par des résines échangeuses d'ions (comme dans le système Kati Ani) qui retirent tous les éléments portant une charge électrique (calcium, nitrates, phosphates...). Par contre les résines laissent passer les bactéries, les pesticides...
<b>Eau osmosée</b>	Eau filtrée dépourvue de la majorité de ses sels minéraux, métaux lourds et autres toxiques (comme les nitrates), ainsi que des bactéries, pesticides...
<b>Effet luminescent</b>	Émission de lumière (photons) résultant des transitions électroniques ayant lieu dans des atomes, molécules ou cristaux par l'action d'énergie fournie initialement sous forme électrique, chimique, mécanique ou lumineuse.
<b>Effet radiopathique</b>	Effet montré par certains matériaux lors de leur exposition aux rayonnements ionisants.
<b>Énergie de dissociation</b>	Énergie nécessaire pour dissocier un oxyde en son oxyde individuel.
<b>Énergie d'ionisation</b>	Énergie pour arracher un électron (le moins lié) d'un atome afin de former un ion.



**Eutectique** Transformation réversible d'une phase liquide en plusieurs phases solides distinctes à une température plus basse de celle du point de fusion des phases solides.

### F

**Facteurs de croissance** Substances qui régulent la fabrication ou la croissance de certaines cellules.

**Fibronectine** Glycoprotéine de haut poids moléculaire de la matrice extracellulaire qui se lie aux protéines réceptrices membranaires, appelées intégrines, ainsi qu'aux protéoglycannes de collagène, de fibrine et d'héparane sulfate (par exemple les syndécannes).

**Fibroblastes** Cellules principales du tissu conjonctif (tissu solide dont le rôle est de protéger les tissus et organes qu'il entoure comme la peau, les tendons et le cartilage).

**Fonctionnalisation** Ajout d'une fonction chimique à un matériau.

**Fusion non congruente (ou incongrue)** Transition produite lorsqu'une substance solide ne fond pas uniformément et donc la fusion non homogène résulte dans la formation d'une phase liquide et la cristallisation d'un solide de composition différente.

### G

**Grefe** Matériau consistant à remplacer un tissu malade par un tissu sain (appelé greffon) de caractéristiques physico-chimiques et morphologiques similaires.

**Grefe allogénique** Greffe obtenue d'un donneur de la même espèce biologique (vivant ou mort).

**Grefe autologue** Greffe provenant du même individu (autogrefe). Elle a des avantages comme une colonisation rapide des préostéoblastes et/ou ostéoblastes (ostéoconduction) et une stimulation des cellules souches mésenchymateuses à changer leur phénotype en celui des cellules osseuses.

**Grefe isogénique** Greffe partageant un patrimoine génétique identique (jumeaux vrais).

**Grefe xénogénique** Greffe dérivée d'espèces biologiquement différentes.

### H

**Halocinèse** Recouvre tous les processus liés à la mobilisation et l'écoulement du sel sous l'influence de la gravité, et donc la mise en place et la structure résultante des corps salins (par exemple, dômes salins, plis, diapirs, chevauchements...). Terme employé dans le processus de la tectonique salifère.

**Halotectonique** Processus impliqués dans la mobilisation et à l'écoulement du sel par l'effet de contraintes de compression (ortho-) tectoniques (voir tectonique salifère).

**Hydrolyse** Décomposition chimique d'un corps par fixation d'eau.

### I

**Infection nosocomiale** Infection acquise dans un établissement de soins.

**Infection du site chirurgical-orthopédique** Infection qui survient après une chirurgie orthopédique dans la partie du corps où l'opération a été effectuée.

**Implant** En termes d'objectifs et de fonctionnalités, globalement, la signification est très similaire à celle des prothèses. Quoique, les implants sont des dispositifs artificiels fixés à l'os, tandis que les prothèses peuvent avoir une double fonction, fixe ou amovible.

### L

**Lamelles de Havers** Couches d'os concentriques qui se forment durant la croissance osseuse.

### M

**Macrophage** Grande cellule ayant la propriété d'ingérer et de détruire de grosses particules, comme les cellules lésées ou vieilles, les particules étrangères et les bactéries, par phagocytose (mécanisme permettant aux cellules d'internaliser et de digérer des particules et des micro-organismes).

**Matériau alloplastique** Matériau synthétique qui imite les caractéristiques morphologiques et physico-chimiques du tissu à remplacer. Les **matériaux alloplastiques osseux** sont ceux qui imitent la matrice osseuse et ont des capacités d'ostéoconduction, d'ostéointégration et d'ostéoinduction similaires au tissu hôte.

**Matrice exopolymérique** Polymères de haut poids moléculaire, composés de résidus de sucre qui sont sécrétés par un micro-organisme dans le milieu environnant.

**Microfibrille de cellulose** Structure en forme de fibre constituée par l'assemblage de chaînes de cellulose.



<b>Minéralisation</b>	Processus par lequel les produits chimiques présents dans la matière sont décomposés ou oxydés en des formes plus simples (voir ions). La minéralisation consiste à dissoudre la totalité d'un échantillon dans un mélange d'acides (connu sous le nom de <b>digestion acide</b> ). Si les périodes de minéralisation de la matière peuvent être longues, les systèmes micro-ondes, qui augmentent en température et en pression, permettent de réduire drastiquement le temps de digestion acide.
<b>O</b>	
<b>Orthobiologie</b>	Partie de la science des biomatériaux liée à une large gamme des thérapies biologiques qui entraîne une amélioration de la cinétique de régénération et de récupération du corps humain pour traiter différentes blessures aux muscles, ainsi qu'aux tissus osseux et cartilagineux.
<b>Ostéocyte</b>	Cellule osseuse arrivée à maturité (opposée à ostéoblaste).
<b>Ostéoconduction</b>	Ensemble des phénomènes permettant aux éléments cellulaires (cellules ostéocompétentes), vasculaires et ostéoinducteurs, en provenance du lit osseux de la greffe, d'atteindre la zone osseuse à réparer.
<b>Ostéogène</b>	Processus par lequel un nouveau tissu osseux est formé.
<b>Ostéointégration</b>	Connexion structurale et fonctionnelle directe entre l'os vivant et la surface d'un implant artificiel.
<b>Ostéopénie</b>	Fragilité de l'os, engendrée par une diminution de la densité minérale osseuse.
<b>Ostéostimulation</b>	Stimulation qui favorise la guérison des blessures ou des défauts osseux.
<b>P</b>	
<b>Parentéral</b>	Voie d'administration de médicaments au moyen d'une injection, à côté du tube digestif, ce qui l'oppose à la voie entérale.
<b>Parodontale</b>	Lié au parodonte (ensemble des tissus de soutien qui relient la dent au maxillaire).
<b>Pontage des fissures</b>	Fait référence au matériau utilisé pour combler la fissure de matériaux.
<b>Prions</b>	Protéine responsable de maladies infectieuses. Protéine absente de l'acide nucléique à cause de sa conformation spatiale ou en développant un repliement anormal qui peut devenir une protéine pathogène.
<b>Prothèse</b>	Dispositif artificiel destiné à remplacer un membre, un organe, un tissu ou une articulation.
<b>R</b>	
<b>Raréfaction pathologique</b>	Formation de lacunes dans le tissu osseux provoquées par des phénomènes pathologiques (relatif à la maladie) comme l'ostéoporose.
<b>Remyélinisation</b>	Régénération de la myéline (substance lipidique et protéidique complexe qui forme la gaine de certaines fibres nerveuses).
<b>S</b>	
<b>Stabilité hydrolytique</b>	Capacité d'additifs et de lubrifiants synthétiques à résister à la décomposition chimique (hydrolyse) en présence d'eau.
<b>Stomatologie</b>	Discipline médicale qui traite des maladies de la bouche et des dents.
<b>T</b>	
<b>Température de transition vitreuse</b>	Point d'intersection entre les tangentes aux courbes du liquide et du verre dans le graphe de l'enthalpie ou du volume en fonction de la température.
<b>Tectonique salifère</b>	Ensemble des manifestations tectoniques d'évaporites (dépôts riches en chlorures et sulfates alcalins) liées aux mouvements du sel (voir halocinèse) sous l'influence de la gravité et/ou des contraintes de compression (voir halotectonique).
<b>Toxicité systémique</b>	Effets indésirables survenant dans les tissus vivants après une administration répétée ou continue de substances.
<b>Tricluster d'oxygène</b>	Atome d'oxygène central en coordination trigonale entouré de trois cations formant un réseau à coordination tétraédrique.
<b>V</b>	
<b>Vitrocéramique</b>	Matériau constitué de très petits cristaux disposés dans une phase vitreuse.
<b>Viscosité dynamique</b>	Grandeur physique qui détermine la résistance à l'écoulement laminaire d'un fluide incompressible.



# Productions Scientifiques

L'ensemble des résultats des travaux de thèse de doctorat ont conduit à la publication et à la participation avec communication orale dans des événements scientifiques, ainsi qu'à envisager la publication d'autres articles scientifiques.

## Chapitre I : Verres bioactifs

**Article I–1. Ó.I. Rojas Giraldo.** Bioactive glasses: Background, trends and prospects in Colombia and the World. *Revista Colombiana de Materiales*, (2016) 41–52.

**Article I–2.** P. Forero, F. Romero, **O. Rojas**, A. Giraldo, J. Henao. Thermally sprayed bioactive glass coatings for orthopaedic implants: Current status. *Revista Colombiana de Materiales*. 53 (2021) 70–89. doi:10.17533/udea.rcm.n16a04.

## Chapitre III : Revêtements par projection plasma à partir de la poudre 45S5 Bioglass®

**Article III–1. O. Rojas**, M. Prudent, M.E. López, F. Vargas, H. Ageorges. influence of atmospheric plasma spraying parameters on porosity formation in coatings manufactured from 45S5 Bioglass® powder. *Journal of Thermal Spray Technology*, 29 (2020) 185–198. doi:10.1007/s11666-019-00952-3.

**Article III–2.** E. Cañas, **O. Rojas**, M.J. Orts, H. Ageorges, E. Sánchez. Effect of feedstock and plasma gun on the microstructure and bioactivity of plasma sprayed bioactive glass coatings. *Surface and Coatings Technology*. 406 (2021) 126704. doi:10.1016/j.surfcoat.2020.126704.

**Article III–3. O. Rojas**, M. E. López, F. Vargas, H. Ageorges. Structure, mechanical and bioactive properties of bioactive glass/yttria-stabilized zirconia coating co-sprayed by atmospheric and suspension plasma spraying. **En cours de rédaction.**

**Prés° orale III–1. O. Rojas**, M. Prudent, M. E. López, F. Vargas, H. Ageorges. Study of atmospheric plasma parameters for denser bioactive glass coatings. *International Thermal Spray Conference and Exposition: ITSC, 2019*. Yokohama, Japon.

**Prés° orale III–2. O. Rojas**, M. E. López, F. Vargas, H. Ageorges. Structure and mechanical properties of bioactive glass/yttria-stabilized zirconia coating co-sprayed by atmospheric and suspension plasma spraying. *Rencontres Internationales sur la Projection Thermique : RIPT, 2019*, Juliers (Jülich), Allemagne.

## Chapitre IV : Particules poreuses de verre élaborées par atomisation à la flamme

**Article IV–1. O. Rojas**, R. Muñoz, J.D. Holguín, M.E. López, H. Ageorges, F. Vargas. Phenomena involved in the fabrication of porous particles by oxy-acetylene flame spraying. **Soumis.**



**Article IV–2. O. Rojas**, R. Muñoz, J.D. Holguín, M.E. López, H. Ageorges, F. Vargas. Calcium carbonate influence in the fabrication of porous bioactive glass microparticles by oxy-acetylene flame spraying. *En cours de révision*.

**Prés° orale IV–1. O. Rojas**, F. Vargas, H. Ageorges, M.E. López, L. Arbeláez, R. Muñoz. Fabrication of porous glass powders for zirconia infiltration to be used as raw material in biomedical applications. *Rencontres Internationales sur la Projection Thermique : RIPT, 2017*, Limoges, France.

**Prés° orale IV–2. O. Rojas**, J.D. Holguín, S. Quintero, R. Muñoz, E. López, F. Vargas. Atomización de micropartículas de vidrios de diferente composición química mediante proyección térmica oxiacetilénica. *X Congreso Internacional de Materiales : X CIM, 2019*, Bucaramanga, Colombie.

## Chapitre V : *Scaffolds* en particules poreuses de verre bioactif infiltrées

**Prés° orale V–1. O. Rojas**, M.E. López, F. Vargas, H. Ageorges. Élaboration de particules poreuses de verre bioactif par projection flamme pour la mise en forme de scaffolds bactéricides pour des applications biomédicales. *Colloque : Science et Technologie des Poudres et Matériaux Frittés–STPMF, 2021*, Saint-Etienne, France.

« ¡Ojalá! ... Ojalá podamos ser tan porfiados para seguir creyendo, contra toda evidencia, que la condición humana vale la pena, porque hemos sido mal hechos, pero no estamos terminados »

–Eduardo Galeano–





## Contribution à la compréhension de la formation de la porosité dans des revêtements et des particules de verre bioactif élaborés par projection thermique pour des applications biomédicales

Cette thèse s'inscrit dans les stratégies développées pour atteindre une performance mécanique et biologique dans des verres bioactifs, qui contribue à répondre aux exigences de l'industrie biomédicale et dernièrement de l'industrie pharmaceutique. Une partie des études a mis en évidence l'effet du traitement thermocinétique des microparticules du verre 45S5 Bioglass® sur la formation de la porosité globulaire dans les revêtements élaborés par projection plasma à pression atmosphérique (APS). La compréhension du comportement des particules de 45S5 Bioglass® dans le jet de plasma a permis d'identifier les changements de la composition chimique subis par la poudre projetée du fait de la volatilisation des espèces  $\text{Na}^+$  et  $\text{P}^+$ , et d'établir des stratégies pour réduire les défauts structuraux dans les revêtements. Des revêtements de verre/zircone yttrée (YSZ) élaborés par co-projection APS et plasma de suspensions (SPS) ont été également étudiés. Leur structure consistait en des splats/lamelles de microparticules de verre 45S5 Bioglass® entourés par des nanoparticules de YSZ. La double approche consistant à réduire la porosité globulaire et à ajouter un renforcement de nanoparticules a amélioré la microdureté Vickers des revêtements à base du verre 45S5 Bioglass®. Par ailleurs, les nanoparticules de YSZ ont présenté un effet catalytique sur la formation d'apatite lors de l'exposition de ces revêtements à un fluide physiologique simulé (SBF).

La formation de la porosité dans des particules de verre atomisées par projection flamme (FS) a fait l'objet de la deuxième partie de cette thèse. Cela a conduit à identifier les phénomènes intervenant dans les particules en vol et à établir les conditions d'atomisation appropriées. La formation de la porosité interconnectée dans les particules atomisées est limitée à la fois par la diminution excessive de leur viscosité en vol et par le flux de chaleur hétérogène dans les particules de morphologie irrégulière. La rétention de cette porosité dans les matériaux hautement amorphes ayant une volatilisation importante des espèces lors de l'atomisation est favorisée à l'aide d'un agent externe (AE ; p. ex. :  $\text{CaCO}_3$ ). L'AE limite l'énergie thermique échangée par les particules de verre en vol, telle que la viscosité peut également être contrôlée par le rapport massique verre/AE, en plus des conditions d'atomisation. Cet agent externe à la surface des particules de verre atomisées agit comme formateur de cratères tout en facilitant la conduction de l'énergie thermique vers le centre des particules atomisées si leur conductivité thermique ( $\lambda_p$ ) est plus élevée.

L'utilisation de particules poreuses sous forme d'architectures ayant une porosité hiérarchique (*scaffolds*) constitue la dernière partie des études de cette thèse. Les *scaffolds* ont présenté une inhibition bactérienne en libérant des molécules de Sulfate de Gentamicine (SG) stockées dans leur structure. L'effet inhibiteur des *scaffolds* est prolongé à ~ 72 et 120 heures respectivement pour les souches à Gram positif et à Gram négatif. Les cellules ostéoblastes ont mis en évidence une viabilité modérée au contact de ces *scaffolds* étant donné les changements de la composition chimique des particules de verre 43S2,5 en verre 51S9,0 (selon la nomenclature de L. Hench) lors de l'atomisation par projection flamme. La viabilité cellulaire diminue lors de l'augmentation de la teneur massique de nanoparticules de YSZ infiltrées dans les particules poreuses de verre 51S9,0, en raison de l'apoptose cellulaire causée par la lixiviation des ions  $\text{Y}^+$ . Cependant, l'effet catalytique de YSZ dans la formation d'apatite favorise l'adhésion, la prolifération et la reproduction des cellules ostéoblastiques survivantes dans les *scaffolds* ayant 10% mas. de YSZ.

**Mots-clés :** verre bioactif ; projection plasma de poudres (APS) ; co-projection plasma de poudres et de suspensions (APS/SPS) ; revêtements de verre 45S5 bioglass ; volatilisation de  $\text{Na}_2\text{O}$  et de  $\text{P}_2\text{O}_5$  ; atomisation à la flamme oxyacétylénique ; particules poreuses ; phase vitreuse ; bulles de gaz ; *scaffolds* ; inhibition bactérienne ; bioactivité ; apatite ; nanoparticules de zircone yttrée.

## Contribución a la comprensión de la formación de porosidad en recubrimientos y partículas de vidrios bioactivos elaborados por proyección térmica para aplicaciones biomédicas

Esta tesis es parte de las estrategias desarrolladas para alcanzar un rendimiento mecano-biológico en los vidrios bioactivos, que contribuya a satisfacer las exigencias de la industria biomédica y recientemente de la industria farmacéutica. Una parte del estudio evidenció el efecto del tratamiento termocinético de micropartículas del vidrio 45S5 Bioglass® en la formación de porosidad globular en los recubrimientos elaborados mediante proyección por plasma a presión atmosférica (APS). La comprensión del comportamiento de las partículas de 45S5 Bioglass® en el jet de plasma permitió identificar los cambios de la composición química del polvo depositado debido a la volatilización de especies de Na<sup>+</sup> y de P<sup>+</sup>, y establecer estrategias para disminuir los defectos estructurales en los recubrimientos. Los recubrimientos de vidrio/zirconia estabilizada con itria (YSZ) elaborados por co-proyección APS y de suspensiones por plasma (SPS) fueron también estudiados. Su estructura se componía de splats/lamelas de micropartículas de 45S5 Bioglass® rodeados por nanopartículas de YSZ. El doble enfoque de disminución de la porosidad globular y de adición de refuerzo de nanopartículas mejoró la microdureza Vickers de los recubrimientos a base de vidrio 45S5 Bioglass®. Además, las nanopartículas de YSZ presentaron un efecto catalizador en la formación de apatita al exponer estos recubrimientos a un fluido fisiológico simulado (SBF).

Así mismo, se estudió la formación de porosidad en partículas de vidrio atomizadas mediante proyección por llama (FS). Esto condujo a identificar los fenómenos que ocurren en las partículas en vuelo y establecer las condiciones adecuada de atomización. La formación de porosidad interconectada en las partículas atomizadas está limitada a la vez por la disminución excesiva de su viscosidad en vuelo y el flujo de calor heterogéneo en las partículas de morfología irregular. La retención de esa porosidad en materiales altamente amorfos que tienen una importante volatilización de especies durante la atomización es favorecida utilizando un agente externo (AE; p. ej.: CaCO<sub>3</sub>). El AE limita la energía térmica intercambiada por las partículas de vidrio en vuelo, de manera que la viscosidad puede ser controlada también por la relación másica de vidrio/AE, además de las condiciones de atomización. Este agente externo en la superficie de las partículas de vidrio atomizadas actúa como formador de cráteres al tiempo que facilita la conducción de energía térmica hacia el centro de las partículas atomizadas si su conductividad térmica ( $\lambda_p$ ) es superior.

El uso de partículas porosas en forma de arquitecturas que tienen una porosidad jerárquica (*scaffolds*) constituye la última parte del estudio realizado en esta tesis. Los *scaffolds* presentaron inhibición bacteriana al liberar moléculas de Sulfato de Gentamicina (SG) almacenadas en su estructura. El efecto inhibitorio de los *scaffolds* se prolonga a ~ 72 y 120 horas respectivamente para las cepas Gram positivas y Gram negativas. Las células osteoblásticas evidenciaron una viabilidad moderada al contacto con estos *scaffolds* dada los cambios en la composición química las partículas de vidrio 43S2,5 al 51S9,0 (según la nomenclatura de Hench) durante la atomización mediante proyección por llama. La viabilidad celular disminuye al aumentar el contenido másico de nanopartículas de YSZ infiltradas en las partículas porosas de vidrio 51S9,0, debido a la apoptosis celular causada por la lixiviación de iones de Y<sup>+</sup>. Sin embargo, el efecto catalizador del YSZ en la formación de apatita favorece la adhesión, proliferación y reproducción de células osteoblásticas sobrevivientes en aquellos *scaffolds* que tienen 10% en peso de YSZ.

**Palabras clave:** vidrio bioactivo; proyección por plasma de partículas (APS); co-proyección por plasma de polvos y de suspensiones (APS/SPS); recubrimientos de 45S5 bioglass; volatilización de Na<sub>2</sub>O y P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>; atomización por llama oxiacetilénica; partículas porosas; fase vítrea; burbujas de gas; *scaffolds*; inhibición bacteriana; bioactividad; apatita; nanopartículas de zirconia.



## Contribution to the understanding of porosity formation in coatings and porous particles of bioactive glasses made by thermal spraying for biomedical applications

This PhD work was focused on the strategies developed to achieve a mechano-biological performance in bioactive glasses, which contribute to archive the requirements of the biomedical industry and, more recently, of the pharmaceutical industry. One part of the studies highlighted the effect of the thermokinetic treatment of the 45S5 Bioglass® microparticles on the formation of globular porosity in the coatings manufactured by Atmospheric Plasma Spraying (APS). The understanding of the behaviour of 45S5 Bioglass® particles in the plasma jet made it possible to identify the chemical composition changes undergone by the sprayed powder due to the volatilization of Na<sup>+</sup> and P<sup>+</sup> species, as well as to establish strategies to reduce the structural defects in the coatings and Glass/yttria-stabilized zirconia (YSZ) composite coatings manufactured by co-spraying using APS and suspension plasma spraying (SPS) were also studied. Their structures consisted of 45S5 Bioglass® microparticle splats/lamellae surrounded by YSZ nanoparticles. The double approach of reducing globular porosity and adding nanoparticle reinforcement improved the Vickers microhardness of 45S5 Bioglass® glass-based coatings. Furthermore, YSZ nanoparticles exhibited a catalytic effect on apatite formation upon exposure of these coatings to Simulated Physiological Fluid (SBF).

The porosity formation in glass particles atomized by Flame Spraying (FS) has also been studied. This study led to identifying the phenomena occurring in in-flight particles and to establishing the appropriate atomization parameters. The formation of interconnected porosity in atomized particles is limited by the excessive decrease in their viscosity in-flight and the heterogeneous heat flow in irregular morphology particles. The retention of this porosity, in highly amorphous materials with significant species volatilization during atomization, is promoted using an external agent (AE, e.g., CaCO<sub>3</sub>). The AE limits the thermal energy exchanged by in-flight glass particles, such that viscosity can also be controlled by the glass/AE mass ratio, in addition to atomization conditions. This external agent on the surface of atomized glass particles acts as a crater-forming agent while facilitating the conduction of thermal energy towards the centre of the atomized particles if their thermal conductivity ( $\lambda_p$ ) is higher.

The use of porous particles in hierarchical porosity architectures (scaffolds) constitutes the final part of this PhD work. Scaffolds exhibited bacterial inhibition by releasing gentamicin sulphate (SG) molecules stored in their structure. The inhibitory effect of the scaffolds is prolonged to ~ 72 and 120 hours, respectively, for the Gram-positive and Gram-negative strains. The osteoblast cells demonstrated moderate viability in contact with these scaffolds given the changes in the chemical composition of the particles from 43S2.5 to 51S9.0 glass (according to Hench's nomenclature) during oxy-acetylene flame atomization. Cell viability decreases with the increasing mass content of YSZ nanoparticles infiltrated into 51S9.0 porous glass particles due to cell apoptosis caused by the leaching of Y<sup>+</sup> ions. However, the catalytic effect of YSZ in the apatite formation promotes the adhesion, proliferation, and reproduction of surviving osteoblast cells in those scaffolds having 10% by weight of YSZ.

**Keywords:** *bioactive glass; atmospheric plasma spraying (APS); atmospheric plasma and suspension plasma co-spraying (APS/SPS); 45S5 bioglass coatings; Na<sub>2</sub>O and P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> volatilization; oxy-acetylene flame atomization; porous microparticles; vitreous phase; gas bubbles; scaffolds, bacterial inhibition; bioactivity; apatite; yttria-stabilized zirconia*

