

**Thèse de doctorat**

**Pour obtenir le grade de Docteur de l'Université de**  
**VALENCIENNES ET DU HAINAUT-CAMBRESIS**  
**et de l'Université MOHAMMED V AGDAL**

Discipline, spécialité selon la liste des spécialités pour lesquelles l'Ecole Doctorale est accréditée :  
**Science des matériaux**

**Présentée et soutenue par BACHAR, Ahmed.**

**Le 15/02/2012, à Valenciennes**

**Ecole doctorale :**

Sciences Pour l'Ingénieur (SPI)

**Equipe de recherche, Laboratoire :**

Laboratoire des Matériaux Céramiques et Procédés Associés (LMCPA)

**Élaboration et Caractérisations de bioverres**  
**Si-Ca-Na-O et Si-Ca-Na-O-F dopés à l'azote**

**JURY**

**Président du jury**

- Hildebrand, Frédéric. Directeur de Recherches INSERM. Université de Lille 2.

**Rapporteurs**

- Oudadesse, Hassane. Professeur. Université de Rennes 1.

- Obbade, Saïd. Professeur. Université Joseph Fourier de Grenoble.

**Examineurs**

- Hampshire, Stuart. Professeur. Université de Limerick, Ireland.

- Bentiss, Fouad. Professeur habilité. Université d'El Jadida, Maroc.

**Directeur de thèse**

- Follet, Claudine. Professeur. Université de Valenciennes et du Hainaut-Cambrésis.

**Co-directeur de thèse :** Saadi, Mohamed. Professeur. Université de Rabat, Maroc.

**Co-encadrant :** Albert-Mercier, Cyrille. Maître de Conférences. Université de Valenciennes.



# Remerciements

*Je dédie ce mémoire :*

*A ma femme Amandine ;*

*A mes chers parents, pour leur soutien ;*

*A mes frères et Soeurs (Abdellah, Abdelhadi, El Mahdi, Habiba, Zineb) ;*

*Ainsi qu'à Imade et à tous ceux qui me sont chers ;*



Ce travail a été réalisé au **laboratoire de Matériaux Céramiques et Procédés Associés (LMCPA, EA 2443)** de l'Université de Valenciennes et du Hainaut Cambrésis (UVHC). Je tiens à remercier Anne LERICHE, Professeur de l'UVHC et Directrice du Laboratoire, pour m'avoir accueilli et permis d'accomplir ce travail.

Je remercie également Claudine FOLLET, Professeur de l'UVHC et Mohamed SAADI, Professeur de l'Université de Rabat qui ont assuré la direction conjointe de ma thèse. Je tiens à leur exprimer ici toute l'expression de ma gratitude et de mon profond respect pour leur disponibilité, leurs conseils et leurs encouragements pendant l'élaboration de ce travail.

Mes remerciements vont plus particulièrement à Cyrille ALBERT-MERCIER, Maître de Conférences de l'UVHC, qui m'encadrée durant cette thèse et avec qui j'ai eu beaucoup de plaisir à travailler. Sa grande expérience, son efficacité et ses conseils m'ont été d'une aide précieuse et m'ont permis de mener de bien ce travail.

Je souhaite remercier Frédéric HILDEBRANDT, Directeur de Recherches INSERM de l'Université de Lille 2, qui m'a fait l'honneur de présider ce jury de thèse.

J'adresse mes sincères remerciements à Hassane OUDADESSE, Professeur de l'Université de Rennes 1 et Saïd OBBADE, Professeur de l'Université de Joseph Fourier de Grenoble, pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail en acceptant de rapporter sur mon travail de thèse.

Je remercie également Stuart HAMPSHIRE, Professeur de l'Université de Limerick et Fouad BENTIS, Professeur Habilité de l'Université d'El Jadida d'avoir accepté de faire partie du jury.

Je remercie très sincèrement, Arnaud TRICOTEAUX, Maître de Conférences de l'UVHC, pour toute son aide, et en particulier dans la réalisation des essais mécaniques.

Je tiens à remercier Jean-Christophe HORNEZ, Maître de Conférences de l'UVHC, pour son aide lors des essais biologiques. Merci à Franck BOUCHART, Maître de Conférences de l'UVHC, et Edwige MEURICE, ATER à l'UVHC, pour leur contribution à la réalisation des tests biofilms. Merci également à Mohamed RGUITI, Maître de Conférences de l'UVHC, pour son aide et sa disponibilité pour les études piézoélectriques.

Je tiens également à remercier le Centre Commun de Mesures RMN à l'Université de Lille 1 et plus particulièrement Bertrand REVEL pour son travail lors de l'acquisition des spectres RMN.

Je remercie très sincèrement Cherry FHAI et Frédéric HILDEBRAND du Groupement de Recherche sur les Biomatériaux de l'Université de Lille 2, pour la réalisation des essais préliminaires de cytocompatibilité *in vitro*. Merci également pour leur aide lors de l'interprétation des résultats et de m'avoir fait l'honneur d'assister à ma soutenance de thèse.

J'aimerais ensuite adresser mes remerciements aux personnes qui ont contribué à cette thèse et avec qui travailler fut un réel plaisir.

Gérard MOREAU, Ingénieur de Recherche au laboratoire, pour toutes les mesures EDS et photographies MEB. Merci pour sa patience et sa gentillesse.

Eric DUPRET, Informaticien sur le site de Maubeuge, et Carole PETIT, Secrétaire du Laboratoire, qui m'ont énormément aidé lors de la réalisation de ce mémoire. Merci beaucoup pour leur patience...

Je remercie également toute l'équipe du laboratoire : Mathieu, Moha, Emmanuelle, Rémy, Jean-Denis, Christelle, Sophie, Mimi, Stéphanie, Benoît, Corinne, Mélanie, Jeff, Pascal, Hugues, Michel, Jérôme, Françoise, Isabelle, Jaoide, Philippe, pour leur accueil, leur sympathie et la très bonne humeur qui règne tous les jours au laboratoire. Merci pour tous les bons moments passés ensemble.

Introduction.....	1
<b>Chapitre 1 : Etude bibliographique.....</b>	<b>4</b>
I. Contexte de l'étude.....	5
II. Les biomatériaux.....	5
II-1. Qu'est ce qu'un biomatériau ?.....	5
II-1-1. Définition.....	5
II-1-2. Les différents types des biomatériaux.....	6
II-1-3. Biomatériaux pour comblement osseux.....	7
II-2. Les bioverres.....	8
II-3. Notion de bioactivité.....	9
III. Les verres oxynitrurés.....	11
III-1. Le nitrure de silicium.....	11
III-2. Méthode de synthèse des verres oxynitrurés.....	12
III-2-1. Source d'azote.....	13
D'après la bibliographie, il est constaté que la plupart des verres oxynitrurés sont préparés avec le nitrure de silicium en présence de N <sub>2</sub> ou de NH <sub>3</sub> <sup>[18-25]</sup> .....	14
III-2-2. Préparation des verres oxynitrurés.....	14
III-2-3. Domaine de formation des verres oxynitrurés.....	16
III-3. Problèmes associés à la préparation des verres oxynitrurés.....	17
III-4. Les techniques de dosage de l'azote dans les verres oxynitrurés.....	22
III-4-1. Méthode de Grekov.....	22
III-4-1-1. Principe.....	22
III-4-1-2. Procédure expérimentale.....	23
III-4-2. Méthode de Kjeldahl.....	23
III-4-3. Méthode microcoulométrique.....	24
III-4-4. Méthode de Dumas.....	24
III-4-4-1. Principe de la méthode de Dumas.....	24
III-4-4-2. Principe de l'analyse (Figure 9).....	24
III-5. Structures atomiques des verres oxynitrurés.....	25
III-5-1. Mode d'insertion de l'azote.....	25
III-5-2. Nature chimique de l'azote.....	28
III-6. Propriétés des verres oxynitrurés.....	35
IV. Les verres oxyfluorurés.....	38
IV-1. Structure atomique des verres oxyfluorurés.....	39
IV-2. Propriétés des verres oxyfluorurés.....	40
V. Les verres oxyfluoronitrurés.....	42

V-1. Influence du fluor sur le domaine de formation des verres oxynitrurés.....	42
V-2. Propriétés des verres oxyfluoronitrurés.....	45
VI. Conclusion.....	47
<b>Chapitre 2: synthèse et caractérisation des verres oxynitrurés et oxyfluoronitrurés.....</b>	<b>49</b>
I. Etude préliminaire.....	50
I-1 Choix des compositions.....	50
I-2. Protocole opératoire.....	51
I-3. Type de four utilisé.....	53
I-4. Résultat.....	54
II. synthèse des verres oxynitrurés.....	56
II-1. Dopage à l'azote des verres du système Si-Ca-Na-O.....	56
II-2. Identification et quantification du taux d'azote.....	57
II-2-1. Dosage des verres synthétisés par MEB couplé à l'EDS.....	57
II-2-2. Analyse par microsonde électronique (WDS).....	59
II-2-2-1. Analyse qualitative.....	59
II-2-2-2. Analyse quantitative.....	60
II-3. Caractérisation des verres G1Nx.....	61
II-3-1. Caractérisation par diffraction des rayons X.....	62
II-3-2. Caractérisation par spectroscopie infrarouge.....	62
II-3-3. Caractérisation par RMN-MAS de <sup>29</sup> Si. Etude du réseau silicate.....	64
II-3-3-1. Intérêt de l'étude des verres par RMN-MAS du solide.....	64
II-3-3-2. Conditions expérimentales des analyses RMN.....	65
II-3-3-3. Influence du taux d'azote sur la structure des verres G1Nx.....	66
II-3-3-3-1. Etude structurale du verre G1N0.....	66
II-3-3-3-2. Etude structurale des verres G1Nx dopés à l'azote.....	67
a) Analyses qualitatives des spectres – Evolution des spectres en fonction du taux d'azote.....	67
b) Analyses quantitatives des spectres - Nature et pourcentages des entités silicates présentes dans le réseau vitreux.....	68
III. Synthèse des verres oxyfluoronitrurés.....	74
III-1. Protocole expérimental.....	75
III-1-1 Première étape : élaboration des verres de base oxyfluorés.....	75
III-1-2. Deuxième étape : incorporation de l'azote.....	76
III-1-3. Troisième étape : fusion du mélange.....	76
III-2. Fusion des verres G2FNx à différentes températures de fusion.....	76
III-2-1. Fusion à 1200°C.....	76
III-2-2. Fusion à 1300°C.....	79
III-2-3. Fusion à 1400°C.....	80

III-3. Analyse chimique des verres G2FNx.....	82
III-3-1. Détermination du taux de fluor, silicium, sodium et oxygène par la sonde EDS .....	83
III-3-2. Détermination de la perte de masse .....	86
III-3-3. Dosage de l'azote par microsonde (WDS).....	87
III-4. Analyse structurale des verres oxyfluoronitrurés.....	88
III-4-1. Caractérisation par spectroscopie infrarouge.....	88
III-4-2. Caractérisation par Résonance Magnétique Nucléaire .....	90
III-4-2-1. RMN-MAS du <sup>29</sup> Si Etude du réseau silicate .....	90
III-4-2-1-1. Analyse qualitative- Evolution des spectres en fonction du taux d'azote introduit dans les verres.....	90
III-4-2-1-2. Analyse quantitative- Détermination de la nature chimique et du pourcentage des entités silicates présentes dans les verres .....	91
III-4-2-2. RMN-MAS du <sup>19</sup> F .....	96
III-4-2-2-1. Conditions expérimentales des analyses .....	96
III-4-2-2-2. Analyse qualitative- Evolution des déplacements chimiques des spectres en fonction de la quantité d'azote introduite dans les verres .....	96
III-4-2-2-3. Analyse quantitative- Détermination de l'environnement chimique du fluor....	98
IV. Conclusion.....	102
<b>Chapitre 3: Propriétés des verres oxynitrurés et oxyfluoronitrurés.....</b>	<b>104</b>
I. Effet de l'azote sur les propriétés thermiques et physiques .....	106
I-1. Evolution de la température de transition vitreuse (T <sub>g</sub> ) .....	106
I-2. Evolution de la densité.....	109
II. Effet de l'azote sur les propriétés mécaniques.....	111
II-1. Evolution de la dureté.....	111
II-1-1. Définition .....	111
II-1-2. Principe de l'indentation .....	111
II-1-3. Indentation Vickers .....	112
II-1-4. Indentation Size Effect (ISE) .....	112
II-1-4-1. Variation de la dureté avec la charge d'indentation.....	112
II-1-4-2. Modèle de la variation de dureté avec la charge.....	114
II-1-5. Application sur les verres G1Nx et G2FNx .....	114
II-2-6. Indentation Knoop.....	117
II-2. Evolution du module d'Young .....	119
II-2-1. Mesure par Indentation Knoop. Méthode de Marshall.....	119
II-2-2. Mesure par Ultrasons .....	120
II-2-2-1. Introduction.....	120
II-2-2-2. Matériel utilisé.....	120
II-2-2-3. Principe de la mesure des vitesses de propagation des ultrasons.....	121

II-3. Résultats obtenus sur les verres G1Nx et G2FNx .....	122
II-3-1. Dureté.....	122
II-3-2. Module d'Young .....	124
II-3-3. Discussions des résultats .....	125
II-3-4. Discussion sur la déformation de l'empreinte.....	127
III. Evolution de la ténacité .....	130
III-1. Méthode par indentation Vickers (VIF).....	130
III-2. Type de fissuration.....	130
III-3. Expression de la ténacité.....	133
III-4. Résultats expérimentaux .....	135
IV. Conclusion.....	138
<b>Chapitre 4 : Approche préliminaire de la bioactivité et de la cytocompatibilité.....</b>	<b>140</b>
I. Introduction.....	142
II. Formation de l'hydroxyapatite à la surface des verres .....	142
II-1. Choix du milieu utilisé .....	142
II-1-1. Intérêts des tests in vitro.....	142
II-1-2. Présentation du SBF.....	143
II-2. Protocole expérimental.....	143
II-2-1. Préparation des échantillons.....	143
II-2-2. Immersion des échantillons.....	144
II-2-3. Techniques d'analyse des surfaces.....	145
II-3. Effet du fluor sur la formation de l'hydroxyapatite à la surface des verres .....	145
II-3-1. Caractérisation par spectroscopie infrarouge .....	145
II-3-2. Caractérisation par DRX .....	148
II-3-3. Influence du fluor sur le temps de précipitation de l'hydroxyapatite à la surface des verres .....	151
II-4. Effet de l'azote sur le temps de précipitation de l'hydroxyapatite à la surface des verres.....	151
II-4-1. Formation de l'hydroxyapatite à la surface des verres G1Nx .....	151
II-4-1-1. Analyse des surfaces et morphologie des échantillons après immersion.....	151
II-4-1-2. Analyse des surfaces par DRX .....	154
II-4-2. Formation de l'hydroxyapatite à la surface des verres G2FNx.....	156
II-4-2-1. Analyse des surfaces et morphologie des verres G2FNx après immersion .....	156
II-4-2-2. Etude des surfaces par DRX .....	158
III. Approche biologique préliminaire.....	159
III-1 Bibliographie.....	160
III-2. Évaluation de la viabilité cellulaire ou méthode du clonage.....	161
III-2-1. Préparation des échantillons .....	161

III-2-2. Optimisation du broyage des poudres.....	161
III-2-3. Influence de la composition du bol de broyage et des billes .....	162
III-2-4. Suivi par MEB-EDS de la composition chimique au cours du broyage.....	162
III-2-5. Influence du temps de broyage .....	164
III-3. Culture cellulaire.....	166
III-3-1. Méthodes expérimentales .....	167
III-3-2. Résultats des tests de cytotoxicité.....	168
IV. Etude de la formation des biofilms sur les verres oxynitrurés et oxyfluoronitrurés.....	169
IV-1. Les biofilms .....	169
IV-1-1. Qu'est ce qu'un biofilm ? .....	169
IV-1-2. Formation des biofilms.....	170
IV-2. Tests de formation de biofilms .....	171
IV-3. Application aux bioverres oxynitrurés des systèmes Si-Ca-Na-N et Si-Ca-Na-N-F .....	173
IV-3-1. Préparation de la souche bactérienne.....	174
IV-3-1-1. Souches bactériennes utilisées .....	174
IV-3-1-2. Culture des souches bactériennes.....	174
IV-3-1-3. Stérilisation des échantillons.....	174
IV-3-3. Mise en contact des échantillons avec les bactéries .....	175
IV-3-3-1.Préparation de la population bactérienne .....	175
IV-3-3-2. Préparation des échantillons.....	175
IV-3-3-3. Révélation par le cristal violet.....	176
IV-3-3-4. Mesure de la densité optique.....	177
IV-4. Résultats et discussion .....	178
V. Conclusion.....	184
Conclusion générale.....	187
Référence bibliographique.....	193
Annexes.....	207



# **INTRODUCTION**

La connaissance des propriétés physico-chimiques des biomatériaux est essentielle dans la conception des implants osseux. Les biomatériaux utilisés peuvent être : des métaux, des alliages (316L...), des polymères (silicones), des matériaux naturels (corails ...) et des céramiques (hydroxyapatite, phosphates de calcium et verres). Le verre le plus connu est celui de Hench nommé Bioglass®, sa composition chimique massique est  $45\text{SiO}_2\text{-}24,5\text{CaO-}24,5\text{Na}_2\text{O-}6\text{P}_2\text{O}_5$ . Ces verres ont la particularité d'être des biomatériaux réactifs appelés aussi matériaux bioactifs. Cela signifie que ces matériaux sont capables de créer une liaison chimique intime et stable avec les tissus vivants. L'application actuelle des bioverres en massif se fait dans le domaine des implants auditifs. Toutefois, leur application comme substituts osseux est en suspens en raison de leurs faibles propriétés mécaniques par rapport aux biocéramiques, d'où l'idée innovante de renforcer les bioverres en y introduisant de l'azote.

Les verres oxynitrurés ont été découverts dans les années 80 comme phase intergranulaire dans les composés à base de nitrure de silicium densifiés en présence d'additifs de frittage. La phase liquide, formée avec la silice et les additifs nécessaires au frittage permettant une dissolution-diffusion-précipitation du nitrure de silicium bêta, se retrouve aux joints de grains sous forme de verre. L'analyse de ce verre a montré la présence d'azote se substituant à l'oxygène dans le réseau avec une valence de trois au lieu de deux ce qui induit une densification du réseau. De nombreux travaux ont été menés sur ces verres oxynitrurés et ont montré que de faibles ajouts d'azote conduisent à une augmentation de la température de transition vitreuse, du coefficient de dilatation thermique, de la densité, de la viscosité, du module d'élasticité, de la dureté et de la ténacité du verre. Des travaux plus récents ont également montré une augmentation importante de la résistance en flexion.

Après une étude bibliographique sur les biomatériaux et sur le thème du dopage à l'azote de différents verres, le deuxième chapitre est consacré à la mise au point de protocoles d'élaboration de verres dopés à l'azote des systèmes :  $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-CaO}$ , appelés verres oxynitrurés et  $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-CaO-CaF}_2$  appelés verres oxyfluoronitrurés. Une étude des différentes techniques de dosage de l'azote dans les verres est également présentée. Ensuite, les résultats d'analyses structurales de ces verres oxynitrurés et oxyfluoronitrurés par spectroscopie d'absorption Infra-rouge et par Résonance Magnétique Nucléaire Nucléaire, sont discutés. Ces analyses permettent d'une part, de déterminer sous quelle forme chimique l'azote s'y insère, et d'autre part, d'observer son influence sur la structure du réseau vitreux en fonction du taux d'azote inséré.

## Introduction

Le troisième chapitre concerne l'évolution de plusieurs propriétés physico-chimiques et mécaniques: densité, températures de transition vitreuse, dureté, module d'Young en fonction du taux d'azote inséré dans les verres. Des mesures de ténacité des verres ont été également déterminées par une technique locale : l'indentation Vickers. En outre, une étude approfondie concernant les modes de fissuration a été appréhendée.

Le dernier chapitre présente la bioactivité *in vitro* des verres oxynitrurés et oxyfluoronitrurés, dans le but de vérifier si ces verres conservent ou non leur réactivité c'est à dire leur bioactivité. En plus des tests réalisés dans du SBF, les résultats d'une approche biologique préliminaire sont discutés, ceci afin d'observer si les verres dopés à l'azote présentent bien une cytocompatibilité vis-à-vis de cellules. Enfin, l'analyse de tests bactériologiques, appelés tests biofilms, est commentée. Les biofilms correspondent à la formation d'une matrice polymère particulièrement résistante aux méthodes de décontamination habituelle. Ces tests visent à savoir si la surface des verres est propice ou non au développement de souches bactériennes sous forme de biofilms. Ces tests sont d'une grande importance. En effet, la présence de bactéries, sous forme de biofilms sur les matériaux utilisés en milieu hospitalier, est le phénomène responsable des contagions bactériennes contractées lors d'une hospitalisation, contagieuse, appelées infections nosocomiales



## **Chapitre 1 : Etude bibliographique**

## **I. Contexte de l'étude.**

Ce travail s'inscrit dans la continuité des travaux qui ont débuté dans l'équipe des bioverres au Laboratoire des Matériaux Céramiques et Procédés Associés de l'Université de Valenciennes sous la direction du Professeur Claudine Follet. Cette équipe de recherche travaille sur des verres des systèmes  $\text{SiO}_2\text{-CaO-Na}_2\text{O-P}_2\text{O}_5$  et  $\text{SiO}_2\text{-CaO-Na}_2\text{O-P}_2\text{O}_5\text{-CaF}_2$ . En plus de leur biocompatibilité, ces verres comportent une propriété supplémentaire : c'est la bioactivité. Un verre est dit bioactif lorsqu'immérgé dans le fluide physiologique, il développe à sa surface une couche d'hydroxyapatite cristallisée carbonatée. Cette couche est par sa composition en calcium et en phosphore similaire à la phase minérale de l'os. Elle permet ainsi au matériau d'être utilisé comme implant osseux dans un organisme humain. Toutefois, les bioverres étudiés sont des matériaux fragiles. Dans le cadre de cette thèse, nous avons tenté d'améliorer leurs propriétés mécaniques par l'insertion de l'azote. Nous avons mis en évidence par ailleurs le rôle de l'azote sur la bioactivité et la cytotoxicité des bioverres.

## **II. Les biomatériaux**

### **II-1. Qu'est ce qu'un biomatériau ?**

#### **II-1-1. Définition**

Selon la définition donnée lors de la « 2<sup>nd</sup> Consensus Conference on Definitions in Biomaterials <sup>[1]</sup> », un biomatériau est un matériau destiné à être en contact avec les tissus vivants et/ou le fluide physiologique pour évaluer, traiter, modifier les formes ou remplacer tous tissus, organes ou fonctions du corps.

Ces matériaux doivent, d'une part satisfaire des caractères physico-chimiques appropriés aux sites d'implantation et à la fonction à remplir, et d'autre part être biocompatibles. La notion de biocompatibilité d'un biomatériau est définie par l'acceptation tissulaire de l'implant par l'organisme <sup>[2]</sup>.

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

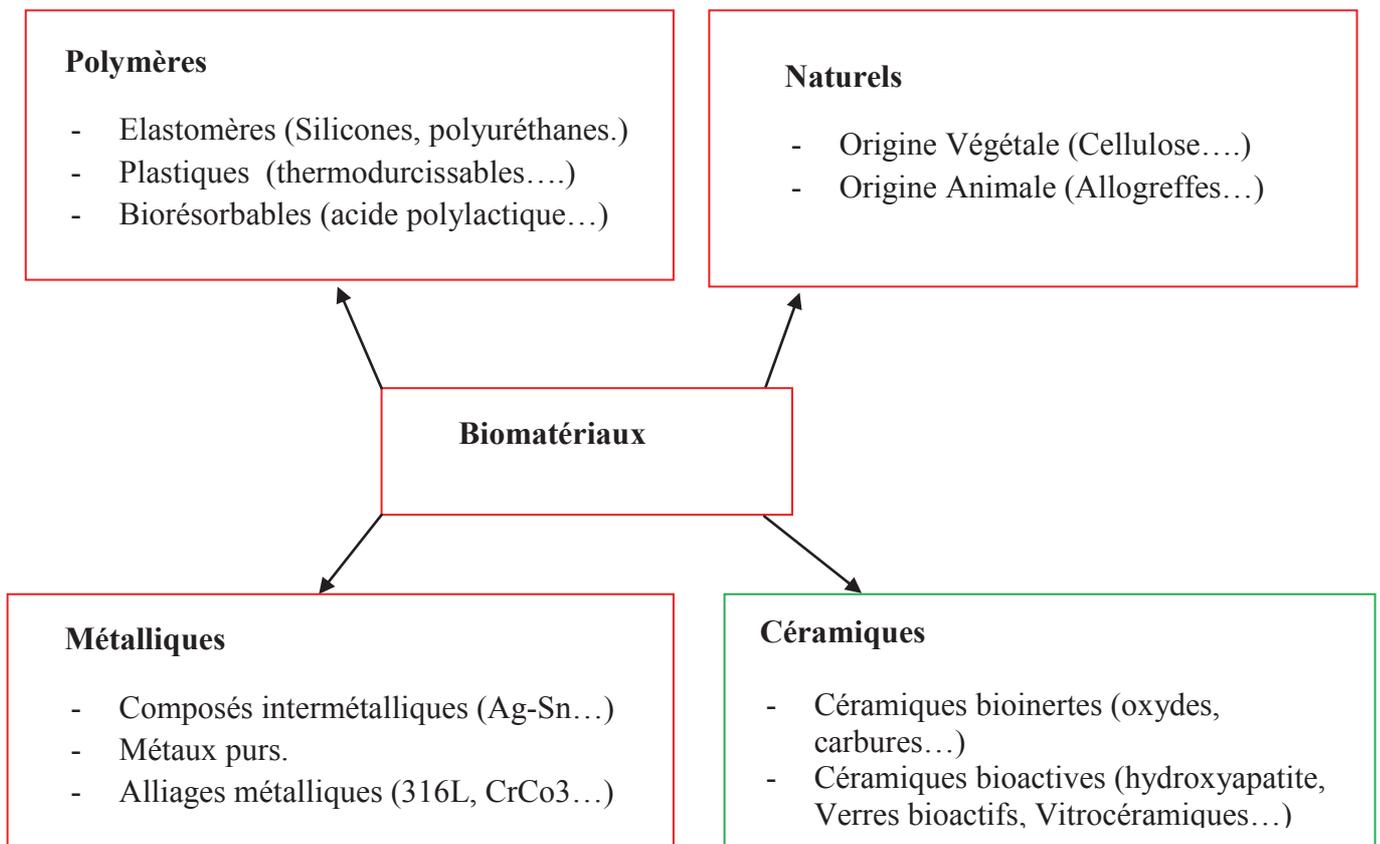
Actuellement, les biomatériaux représentent, au niveau international, un enjeu considérable. En effet, plus de 5% de la population est porteuse d'un biomatériau implanté. En France, 3,2 millions de personnes sont porteuses d'un biomatériau, toutes sortes confondues <sup>[3]</sup>. La préservation de l'intégrité corporelle et de l'autonomie des personnes est un enjeu majeur de

notre société. Plusieurs axes de recherche se mettent au point pour concevoir et développer de nouveaux matériaux destinés à remplir des tâches que le corps n'est plus capable d'assurer. Ces matériaux trouvent ainsi des applications aussi bien en chirurgie cardiaque (valves cardiaques, stents), en ophtalmologie (lentilles de contact) qu'en chirurgie orthopédique, maxillo-faciale ou dentaire (prothèses, comblement osseux, substitution).

## II-1-2. Les différents types des biomatériaux

Il existe une grande diversité de biomatériaux, pouvant être classés en quatre grandes catégories, suivant leur nature chimique (*Figure 1*) :

- Les biomatériaux à base de polymères de synthèse.
- Les biomatériaux d'origine naturelle

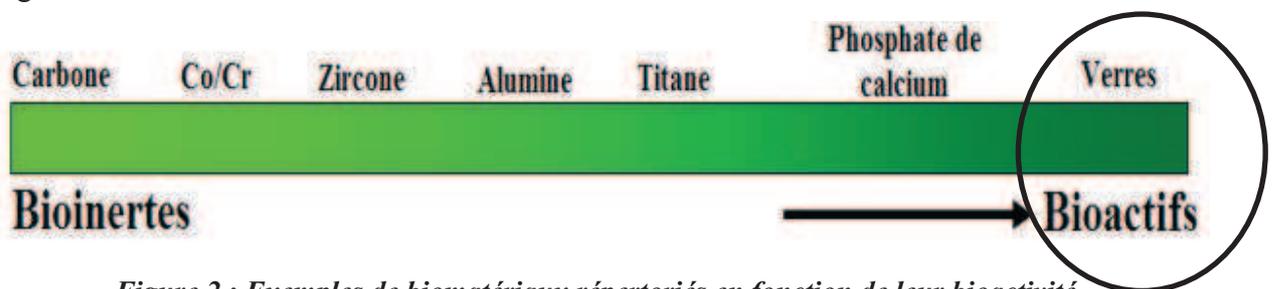


*Figure 1 : Classification des biomatériaux.*

Certains matériaux ont tenu une place de choix mais leurs limites sont rapidement apparues. Les prothèses métalliques entraînent des complications dues à l'intolérance des débris d'usure métallique. Les plastiques qui sont la base des surfaces de glissement des prothèses articulaires, tendent à se déformer, le temps d'implantation étant ainsi limité. Les ciments de type méthacrylate de méthyle, qui servent à fixer les prothèses, peuvent entraîner des relargages toxiques.

Les chirurgies dentaires et orthopédiques s'orientent depuis des années vers les matériaux d'origine synthétique, dont les plus performants sont les céramiques phosphocalciques et les verres bioactifs. Ces biomatériaux sont principalement utilisés comme revêtements prothétiques ou pour le comblement de pertes osseuses [4].

Le classement des biomatériaux peut se faire en fonction de leur nature, et aussi en fonction de leur bioactivité (*Figure 2*). Un matériau est dit bioactif lorsqu'immérgé dans un fluide physiologique, il développe à sa surface une couche d'hydroxyapatite cristallisée carbonatée [5]. Cette couche, contenant du calcium et du phosphore, est similaire chimiquement à la phase minérale de l'os. Il permet ainsi au matériau d'être utilisé comme implant osseux dans un organisme humain.



*Figure 2 : Exemples de biomatériaux répertoriés en fonction de leur bioactivité.*

### **II-1-3. Biomateriaux pour comblement osseux**

L'os est le meilleur substitut de comblement osseux. Il est le seul à présenter des propriétés d'ostéoinduction, d'ostéointégration, d'ostéogénèse et d'ostéoconduction. Cependant, la quantité disponible d'os est très limitée et les matériaux de substitution osseuse présentent une alternative intéressante aux greffes osseuses.

Le matériau peut être ostéoconducteur : ces matériaux sont envahis par l'ensemble des cellules générant la croissance de tissus. Cette invasion s'effectue par les pores des matériaux. Ce phénomène est tridimensionnel et conduit à la production d'une matrice osseuse comblant les porosités de l'implant [6].

Le matériau peut être ostéoinducteur : ces matériaux sont capables de générer la différenciation et la croissance de cellules osseuses en site extra-osseux [7]. De nombreuses recherches tentent de développer ce type de matériaux en associant des facteurs de croissance tels que les B M P (Bone Morphogenetic Proteins) au biomatériau [5,8].

Le matériau peut être biorésorbable : les biomatériaux placés dans l'organisme sont altérés suite à des activités enzymatiques, cellulaires, bactériennes et virales. Leur disparition s'effectue au profit d'un remplacement à terme par les tissus osseux dont ils favorisent la croissance par ostéoconduction ou ostéoinduction. La biorésorption implique d'une part une

biodégradation du matériau qui correspond à une perte des propriétés physiques du matériau par phagocytose par les macrophages et résorption par les cellules ostéoclastiques, et d'autre part une biodissolution qui est, en fait, une perte des propriétés chimiques. Les produits de dégradation du matériau sont éliminés par voie rénale ou métabolisés [9]. Ces réactions dépendent des critères physico-chimiques des implants : porosité, état de surface, cristallinité et composition.

Parmi les matériaux de comblement osseux existants, nous citerons : les greffes, les céramiques phosphocalciques, les bioverres et le carbonate de calcium.

## **II-2. Les bioverres**

Parmi les biomatériaux ostéoconducteurs qui sont couramment utilisés en chirurgie orthopédique, il existe, entre autres, le phosphate de calcium, l'hydroxyapatite, la fluoroapatite, et plus récemment les verres biologiquement actifs. Ces derniers comportent deux catégories bien distinctes : les bioverres et les vitrocéramiques cristallisées.

Le premier, et le plus connu comme verre bioactif a été développé au début des années 70 par Hench et ses collaborateurs. Il est nommé 45S5 et contient 45% en masse de  $\text{SiO}_2$ , 24,5% en masse de  $\text{CaO}$  et de  $\text{Na}_2\text{O}$ , et 6% en masse de  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Ce bioverre est commercialisé sous le nom de Bioglass® [10].

On définit un verre, comme étant biologiquement actif, par sa capacité, lorsqu'il est en contact avec le tissu cellulaire, à montrer une biocompatibilité *in vitro* et *in vivo*, une absence des procédés inflammatoires et toxiques et une prédisposition à l'ostéoconductivité en présence de précurseurs ostéogénétiques capables de favoriser un lien biologique à l'interface os/verre [11].

La liaison des bioverres à l'os est due à la formation d'une couche d'hydroxyapatite carbonatée qui est développée sur la surface du verre *in vitro* et *in vivo*. Des études *in vitro* ont établi la cinétique d'une série de réactions à la surface qui mènent à cette formation d'apatite sur les substrats de matériaux. Un intérêt clinique récent des bioverres a été étendu pour inclure des substances particulières pour des applications de greffes osseuses [12].

L'importance de ces verres est liée à leur capacité, en contact avec des fluides de corps, de simuler la croissance d'hydroxyapatite carbonatée sur leur surface. L'hydroxyapatite carbonatée est le composant minéral principal de l'os et sa croissance est due à un mécanisme d'échange ionique entre la surface de verre et les fluides du corps [13].

Un important travail de recherche réalisé dans notre laboratoire portant sur l'influence des quatre composants du verre de L. L. Hench sur la réactivité des verres du système  $\text{SiO}_2\text{-CaO-Na}_2\text{O-P}_2\text{O}_5$  dans lesquels le phosphore est introduit en petite quantité (jusqu'à 6 % molaire de

P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), a été réalisé par I. Lebecq [147]. Son étude a permis de mettre en évidence trois comportements différents de réactivité des verres du système SiO<sub>2</sub>-CaO-Na<sub>2</sub>O dopés au phosphore et non dopés en présence de fluide physiologique simulé, en fonction de la composition du verre. Dans la continuité de ces recherches, la thèse réalisée par A. Pardini [159] a porté sur l'analyse structurale par Résonance magnétique Nucléaire du <sup>31</sup>P et du <sup>29</sup>Si des bioverres du système SiO<sub>2</sub>-CaO-Na<sub>2</sub>O dopés et non dopés au phosphore, dans le but de pouvoir relier leur structure et leur réactivité dans un fluide physiologique simulé. Cet auteur a constaté que le phosphore se présentait majoritairement sous forme de complexes orthophosphates associés aux cations modificateurs (Na<sup>+</sup> et Ca<sup>2+</sup>), et minoritairement sous forme de complexes pyrophosphates. Ces complexes présents dans le réseau silicate accélèrent ainsi la formation d'apatite. L'ajout progressif du phosphore conduit à une polymérisation progressive du réseau silicate et à une modification de la nature chimique des entités phosphate. En effet l'ajout du P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> qui engendre un enrichissement en calcium du réseau phosphate, permet une apparition plus rapide de la couche de phosphate de calcium amorphe (phase précurseur de la formation de l'apatite). Enfin, la thèse de C. Duée [88] a consisté à établir des plans de mélange de plusieurs verres dans les systèmes SiO<sub>2</sub>-CaO-Na<sub>2</sub>O, SiO<sub>2</sub>-CaO-Na<sub>2</sub>O-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> et SiO<sub>2</sub>-CaO-Na<sub>2</sub>O-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-CaF<sub>2</sub> en fonction de leur composition. Sept propriétés des verres ont été analysées à l'aide de plans d'expériences : la température de fusion des mélanges de poudres, les températures de transition vitreuse et de cristallisation, la plage de travail, la masse volumique, la bioactivité des verres et enfin l'épaisseur de la couche d'apatite formée à la surface du verre. Les évolutions de ces propriétés ont ainsi pu être mises en évidence en fonction de la composition des verres.

### **II-3. Notion de bioactivité**

Selon les compositions des verres bioactifs, les mécanismes, la vitesse de formation et/ou la force des liaisons à l'interface os/implant sont différents. Le taux de formation des liaisons interfaciales peut ainsi être corrélé à la bioactivité du matériau.

La limite de bioactivité approximative, pour les verres du système Na<sub>2</sub>O-CaO-SiO<sub>2</sub> dopés avec 6% en masse de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, a été déterminée par Hench [14]. L'influence de la composition sur la liaison biologique dans ce système est montrée sur la figure suivante (*Figure 3*).

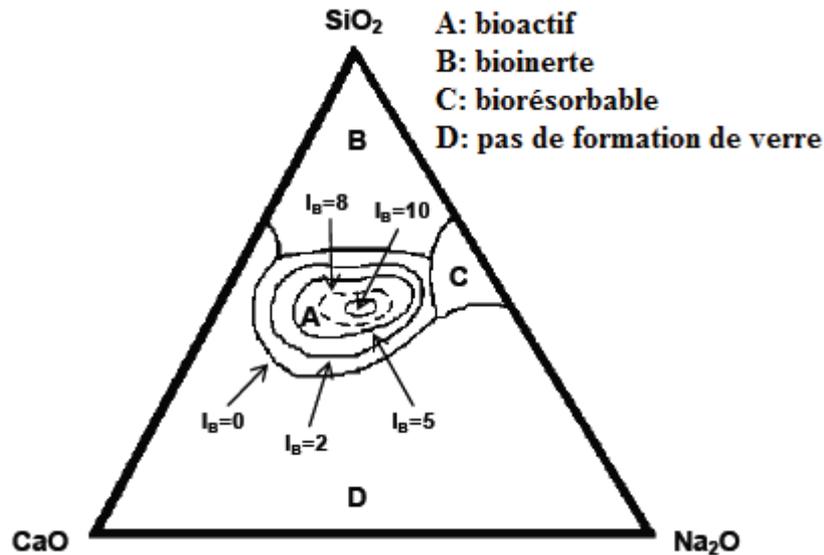


Figure 3 : Indice de bioactivité  $I_B$  dans le système  $SiO_2-CaO-Na_2O + 6 \% P_2O_5$  [14].

L'indice de bioactivité  $I_B$  est déterminé de la façon suivante :

$$I_B = \frac{100}{t_{0,5bb}} \quad \text{Eq(1)}$$

avec  $t_{0,5bb}$  : le temps pour que plus de 50% de l'interface soit liée à l'os.

Dans la zone A de bioactivité du système  $SiO_2-CaO-Na_2O-P_2O_5$ , l'indice de bioactivité  $I_B$  varie de 2 à 10 (Figure 3). Les verres dont la teneur en silice est comprise entre 40 et 52% en masse, possèdent un  $I_B$  compris entre 10 et 12,5. L'indice de bioactivité le plus élevé est obtenu pour le Bioglass<sup>®</sup>, composé en % massique de 45% de  $SiO_2$ , 24,5% de  $Na_2O$ , 24,5% de  $CaO$  et 6% de  $P_2O_5$  [10]. Cependant, l'introduction d'éléments autres que le calcium et le sodium dans la matrice du verre, provoque de larges modifications de l'indice de bioactivité. A titre d'exemple, Greenspan et al [15] ont montré que l'introduction de 3% d'aluminium supprimait la bioactivité du verre.

Le point commun des verres reconnus comme bioactifs est la formation d'une couche d'hydroxyapatite carbonatée biologiquement active à la surface des implants lors des tests *in vitro* et *in vivo* [16]. Cependant, les différences importantes observées sur la capacité d'un verre bioactif à se lier aux tissus osseux montrent une interdépendance complexe entre les facteurs physicochimiques, tels que la morphologie, les concentrations ioniques à l'interface verre/fluides biologiques ou encore les cinétiques de relargage.

Les verres situés dans la zone B sont quasi inertes et donnent lieu à une capsule fibreuse à l'interface implant-tissu. Les verres de la zone C sont totalement résorbés en 10-30 jours dans

le corps humain. La région D correspond à des compositions qui ne permettent pas la formation de verre.

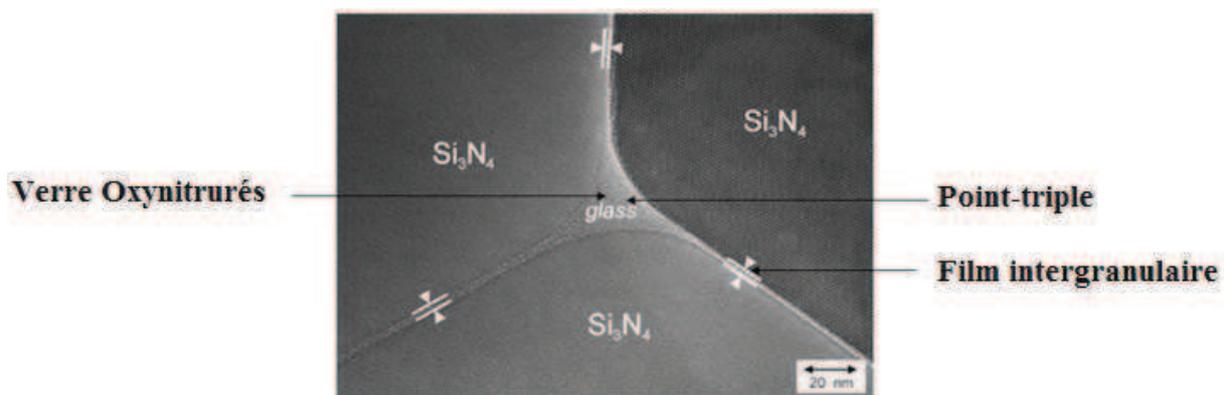
### **III. Les verres oxynitrurés**

#### **III-1. Le nitrure de silicium**

Le nitrure de silicium a fait l'objet de nombreuses recherches dans le domaine des matériaux céramiques au cours des dernières années en raison de sa résistance mécanique élevée, sa résistance à l'usure, sa température de décomposition élevée, sa résistance à l'oxydation, sa bonne durabilité chimique, son faible coefficient de frottement et son excellente propriété au choc thermique. En raison de ces caractéristiques intéressantes,  $\text{Si}_3\text{N}_4$  est fortement recommandé pour des applications à haute température.  $\text{Si}_3\text{N}_4$  existe sous deux formes cristallographiques :  $\alpha$  est la phase basse température et  $\beta$  existe à haute température.  $\text{Si}_3\text{N}_4$  est difficile à densifier, d'une part en raison des liaisons Si-N covalentes et d'autre part par une température de frittage limitée à 1700-1800 °C, en raison de sa sublimation vers 1850°C. La réaction de sublimation est la suivante :



Une des solutions consiste à ajouter des additifs de frittage tels que des oxydes  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  <sup>[17]</sup> ..., qui réagissent avec la couche de silice sur la surface du  $\text{Si}_3\text{N}_4$  et créent des phases liquides qui améliorent la densification du nitrure de silicium <sup>[18]</sup>. Quand ces phases liquides se refroidissent, des verres oxynitrurés <sup>[19]</sup> apparaissent dans les joints de grains et aux points triples du nitrure de silicium (Figure 4).



**Figure 4 : Micrographie haute résolution (TEM) du nitrure de silicium montrant un point-triple, un film intergranulaire et un verre oxynitruré.**

Cette technique de frittage a permis de mettre en évidence la formation de verres oxynitrurés pour la première fois.

### **III-2. Méthode de synthèse des verres oxynitrurés.**

Des études bibliographiques [17,18] montrent que la synthèse des verres oxynitrurés est plus complexe que celle des verres d'oxydes conventionnels pour plusieurs raisons. En effet, elle dépend fortement des conditions de synthèse:

- les réactifs : liste restreinte de nitrures utilisés comme source d'azote [19].
- l'atmosphère : la nécessité d'une très faible teneur en oxygène au cours de la fusion pour éviter l'oxydation du verre [20].
- la température : la nécessité de hautes températures (jusqu'à 1950°C) pour la fusion et l'homogénéisation des réactifs.
- les creusets : inertes chimiquement

Si-O-N [21] est la simple composition des verres oxynitrurés qui peuvent se former par fusion de SiO<sub>2</sub> et Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, à une température supérieure à 1800°C. Cette température élevée est nécessaire pour réaliser une fusion homogène de ces verres. Sous ces conditions, d'une part, le nitrure de silicium se décompose en Si<sup>4+</sup> et N<sup>3-</sup> et d'autre part SiO<sub>2</sub> se décompose en SiO(g) et O<sub>2</sub>(g), entraînant ainsi des pertes de masse.

L'incorporation d'un cation modificateur de réseau diminue la température de fusion et la viscosité et facilite la dissolution de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> sans apparition de décompositions significatives. Les alcalins et les alcalino-terreux aident alors à la formation de verres oxynitrurés à des températures en dessous de 1600°C [22,23,24].

L'ajout d'aluminium a des effets majeurs sur la formation des verres oxynitrurés du système M-Si-Al-O-N, où M est le cation modificateur. L'aluminium augmente le domaine de vitrification des verres oxynitrurés par rapport au système M-Si-O-N. Il diminue la température de fusion, augmente la solubilité de l'azote, réduit la perte de poids des verres et élimine aussi la séparation des phases. Il augmente également la résistance, la durabilité chimique du verre et réduit la tendance de la matière fondue à cristalliser [25,26].

Jack [18] a étudié les verres oxynitrurés des systèmes Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-MgO-SiO<sub>2</sub> et AlN-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>, contenant au moins 10% d'azote massique. Cet auteur a remarqué une similitude entre la structure des composés SiO<sub>4</sub> dans les silicates et entre celle des unités SiN<sub>4</sub> dans le nitrure de silicium, pour lesquels les atomes d'oxygène ou d'azote sont tétraédriquement orientés autour du silicium central. Il en a déduit qu'en raison de la similitude entre les longueurs de liaison de Si-N (0,174nm), Si-O (0,170nm) et Al-O (0,175nm), l'azote peut s'insérer dans la structure d'alumino-silicate selon la réaction

suivante :



Cette insertion mène à la formation de nouveaux verres oxynitrurés. Ces derniers peuvent être aussi utilisés pour les applications à haute résistance mécanique en raison de leur viscosité élevée.

### **III-2-1. Source d'azote**

Il existe plusieurs sources pour incorporer l'azote dans les verres d'oxydes:

- Sous forme gazeuse :  $\text{N}_2$  ou  $\text{NH}_3$ .
- Sous forme solide cristallisé :  $\text{SiO}_2\text{N}_2$  [27].
- Sous forme de composés nitrurés tels que :  $\text{AlN}$ ,  $\text{Mg}_2\text{N}_2$ ,  $\text{Ca}_3\text{N}_2$  et  $\text{Si}_3\text{N}_4$ .

D'après Dancy et al [28], le taux d'azote inséré dans les verres d'oxydes n'est pas élevé dans le cas de l'utilisation de  $\text{N}_2$  ou de  $\text{NH}_3$  comme source d'azote. Ces auteurs ont constaté que la vitesse d'insertion de l'azote est extrêmement faible puisqu'il faut 24 heures de fusion à 1550 °C sous une atmosphère de  $\text{N}_2$  pour insérer 2,5 % massique maximum d'azote dans un verre du système  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ .

Par contre, lorsque le nitrure de silicium ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) est ajouté aux réactifs [25] puis l'ensemble fondu dans des creusets de molybdène à 1600°C pendant seulement 1,5 à 2,5 heures sous atmosphère d'azote, l'insertion de l'azote est plus rapide, et atteint des niveaux significativement plus élevés [28] (*Tableau 1*).

% molaires						
x	Na <sub>2</sub> O	CaO	SiO <sub>2</sub>	Si <sub>3</sub> N <sub>3</sub>	N( théorique)	N(expérimental)
<b>Na<sub>2</sub>O-(3-x)SiO<sub>2</sub>-(x/3)Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub></b>						
0	25,00		75,00	0,00	0,00	0,00
0,125	25,53		73,40	1,06	1,39	0,94
0,250	26,09		71,74	2,17	2,81	1,08
0,375	26,67		70,00	3,33	4,26	2,53
0,500	27,27		68,18	4,55	5,71	2,99
<b>Na<sub>2</sub>O-1/2CaO-(3-x)SiO<sub>2</sub>-(x/3)Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub></b>						
0,000	22,22	11,11	66,67	0,00	0,00	0,00
0,125	22,64	11,32	65,09	0,94	1,31	0,21
0,250	23,08	11,54	63,46	1,92	2,59	1,95
0,375	23,53	11,76	61,76	2,94	3,92	2,55
0,500	24,00	12,00	60,00	4,00	5,26	3,32

**Tableau 1 : Analyse du taux d'azote inséré dans les verres du système SiO<sub>2</sub>-Na<sub>2</sub>O-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> et Na<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub>-CaO-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> dopés avec Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> sous N<sub>2</sub><sup>[29]</sup>.**

D'après la bibliographie, il est constaté que la plupart des verres oxynitrurés sont préparés avec le nitrure de silicium en présence de N<sub>2</sub> ou de NH<sub>3</sub><sup>[18-25]</sup>.

### III-2-2. Préparation des verres oxynitrurés

Pour mettre en évidence l'importance du protocole opératoire de ces types de verres, Wusirika<sup>[30]</sup> a comparé deux protocoles opératoires dans différents systèmes de verres. Dans le premier, les oxydes et le nitrure de silicium ont été fondus dans des creusets de molybdène sous balayage d'azote. Dans le second, les mêmes compositions ont été fondues en deux étapes : les oxydes ont été d'abord fondus dans des creusets de platine à 1650°C, puis broyés et mélangés avec la quantité appropriée de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> pour être refondus à 1650°C dans des creusets de molybdène sous balayage d'azote. La quantité d'azote ajoutée initialement est de 4% massique pour toutes les compositions. Le *Tableau 2* représente le taux d'azote mesuré dans les différents verres.

Système	Taux d'azote ajouté (% massique)	Taux massique d'azote mesuré	
		Protocole 1 : 1 étape	Protocole : 2 étapes
Li <sub>2</sub> O-SiO <sub>2</sub> -Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	4	1,9	3,4
CaO-SiO <sub>2</sub> -Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	4	-	3,8
BaO-SiO <sub>2</sub> -Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	4	1,2	3,9
Li <sub>2</sub> O-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> -Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	4	Creusets attaqués	2,9
CaO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> -Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	4	1,6	3,5
BaO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> -Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	4	2,2	2,8
MgO-SiO <sub>2</sub> -Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	4	3,6	3,6
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> -Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	4	3,5	3,2
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> -Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	4	Creusets attaqués	2,8
K <sub>2</sub> O-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> -Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	4	-	0,4

**Tableau 2 : Taux d'azote mesurés dans différent systèmes <sup>[30]</sup> selon deux protocoles différents.**

Wusirika <sup>[30]</sup> a remarqué que, pour les verres contenant uniquement Li, Ca ou Ba, le taux massique d'azote inséré est plus important pour les verres préparés en deux étapes. En effet, lorsque les verres sont préparés en une étape, il se produit une volatilisation d'azote plus importante en raison de l'oxydation de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> par le CO<sub>2</sub> issu de la décomposition thermique des carbonates. Un exemple de réaction est donné avec CaCO<sub>3</sub> comme réactif :



La préparation des verres oxynitrurés de système Si-Ca-Na-O-N contenant du sodium est encore plus complexe à cause de la volatilisation du sodium sous forme de Na<sub>3</sub>N. Ces systèmes ont été préparés par Frishat et al <sup>[31]</sup> en trois étapes : la première étape a consisté à élaborer un verre d'oxyde de base à 1350°C, la deuxième étape a été de refondre le verre avec le nitrure de silicium à la même température, et la dernière étape a consisté d'ajouter Na<sub>2</sub>O sous une pression réduite d'argon.

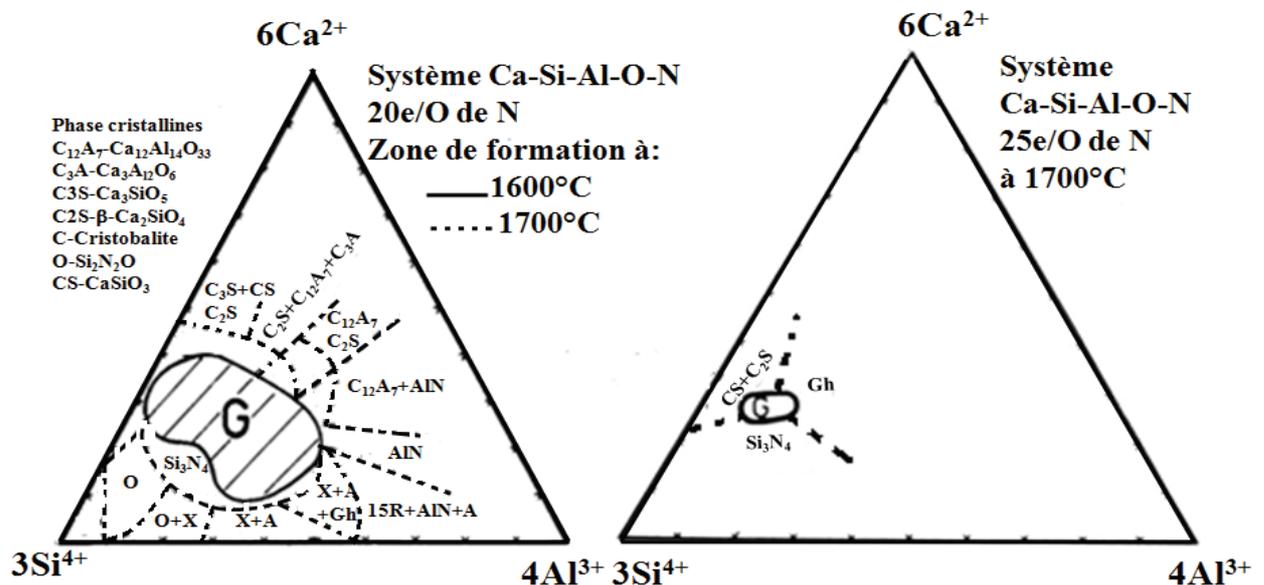
Pour la préparation des verres oxynitrurés du système Na<sub>2</sub>O-CaO-SiO<sub>2</sub> <sup>[30-32]</sup>, les oxydes ont été fondus dans un creuset de platine à 1350 °C pendant 6 heures puis coulés à la température ambiante. Le verre obtenu a été broyé et mélangé avec diverses quantités de nitrure de silicium. L'ensemble a été fondu à nouveau dans un creuset de graphite durant 12 heures à 1450°C sous balayage d'azote, les creusets ayant été recouverts pour éviter la volatilisation de sodium.

Pour la préparation des verres oxynitrurés, les composants d'oxyde, tels que la silice et les oxydes modificateurs, sont mélangés avec  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Puis, les réactifs sont fondus dans des creusets de graphite recouverts de nitrure de bore à des températures appropriées selon les compositions du verre. En raison de la viscosité élevée des verres oxynitrurés lors de la fusion, la vitesse de refroidissement n'est pas un critère critique par rapport aux verres traditionnels d'oxydes. Par exemple, les verres du système Y-Si-Al-O-N peuvent se former avec une vitesse de refroidissement de  $2\text{ °C/min}$  [33].

### III-2-3. Domaine de formation des verres oxynitrurés

L'augmentation de la teneur en azote modifie la zone de formation des verres oxynitrurés. En effet, l'augmentation de la teneur en azote augmente la possibilité de formation des liaisons covalentes directionnelles qui mène à la cristallisation du verre après refroidissement. Hampshire [34] a montré l'existence d'une limite du taux d'insertion de l'azote (10 % massique de N) pour des verres du système Mg-Si-Al-O-N, ces verres oxynitrurés nécessitent une trempe plus rapide pour geler les unités structurales.

Drew et al [23] ont étudié l'influence du taux d'azote et de la température sur la zone de formation des verres du système Ca-Si-Al-O-N (Figure 5).



*Figure 5 : Domaine de vitrification des verres du système Ca-Si-Al-O-N :a) dopés à 20% équivalent d'azote à 1600°C et à 1700°C, b) 25% équivalent d'azote à 1700°C [23].*

L'analyse de la Figure 5a montre que pour 20% d'équivalent d'azote, la zone de formation (G) du verre fondu à 1700°C est supérieure à celle du verre fondu à 1600°C en raison d'une dissolution plus facile de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  dans le verre fondu à 1700°C. La Figure 5b montre que la

zone de formation des verres diminue significativement lorsque le taux en équivalent d'azote augmente à 25%. Ces auteurs ont donc conclu que l'introduction de taux élevés de nitrure de silicium exige une augmentation de la température pour faire fondre tous les composants entrant dans la composition du verre.

Loehman <sup>[21]</sup> a montré que l'incorporation d'aluminium favorise la formation des verres oxynitrurés. En effet, dans les systèmes Mg-Si-Al-O-N et Ca-Si-Al-O-N contenant 10 % massique de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, cet auteur a observé que l'addition d'aluminium élargissait la zone de formation des verres, augmentant ainsi la solubilité du nitrure de silicium dans les verres, et supprimait donc la séparation de phases (Figure 6).

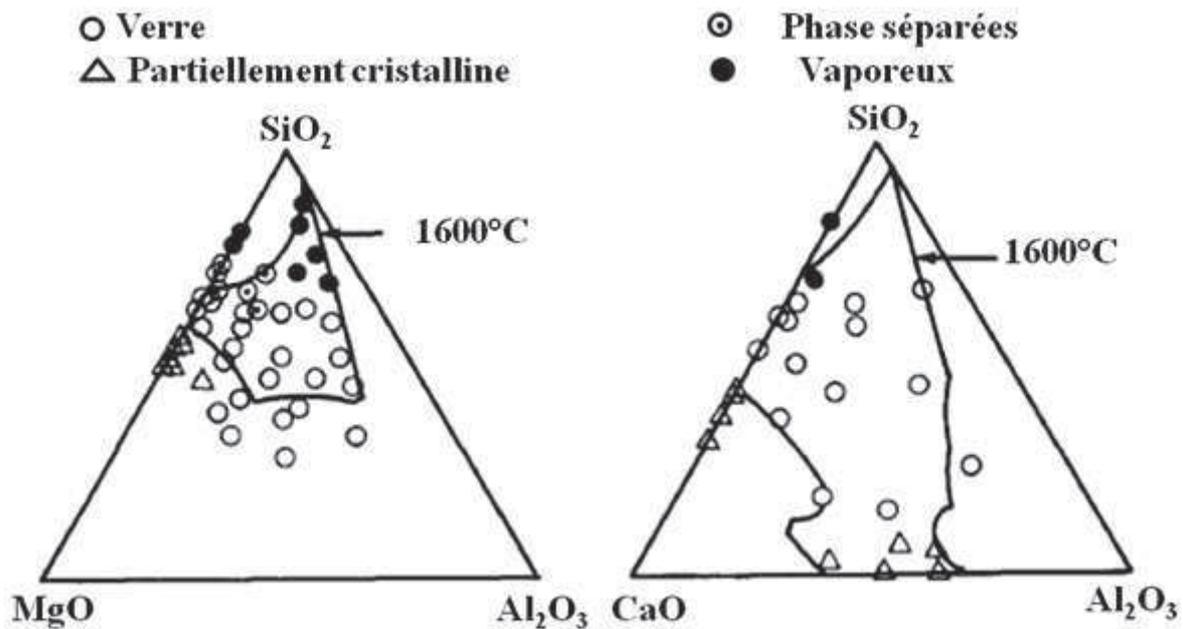


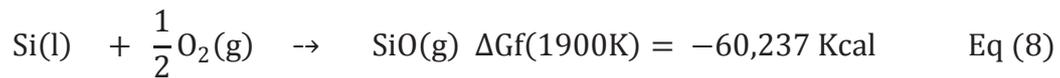
Figure 6 : Domaines de formation des verres du système: a) Mg-Si-Al-O-N et b) Ca-Si-Al-O-N fondus à 1600°C <sup>[21]</sup>.

### III-3. Problèmes associés à la préparation des verres oxynitrurés

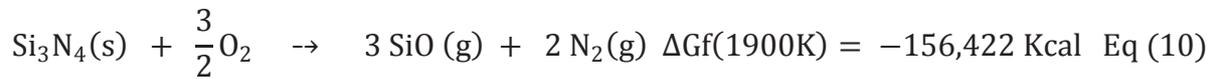
En raison de la nature des composés utilisés pour la synthèse des verres oxynitrurés et des températures élevées nécessaires pour leur fusion et leur homogénéisation, la stabilité chimique des réactifs entrant dans la composition est un facteur important.

Considérons le système Si-O-N : la stabilité chimique des composants (SiO<sub>2</sub> et Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) entrant dans la composition peut être prévue par l'énergie libre de Gibbs <sup>[21]</sup> à 1900K, selon les réactions suivantes :





La combinaison des réactions (6) et (7), et (6) et (8) donne :



La valeur négative élevée de l'énergie de Gibbs de la réaction (8) implique que l'oxydation active du nitrure de silicium sous atmosphère normale est inévitable. La réaction (10) indique aussi clairement que  $\text{Si}_3\text{N}_4$  réagira avec n'importe quelle quantité d'oxygène présente dans l'atmosphère du four. Ainsi, les conditions de réduction sont nécessaires pour la synthèse des verres oxynitrurés.

En plus de la stabilité de l'azote et du silicium, des réactions d'oxydo-réduction éventuelles avec d'autres composés entrant dans la composition du verre doivent être identifiées pour éviter des réactions de décomposition (*Figure 7*).

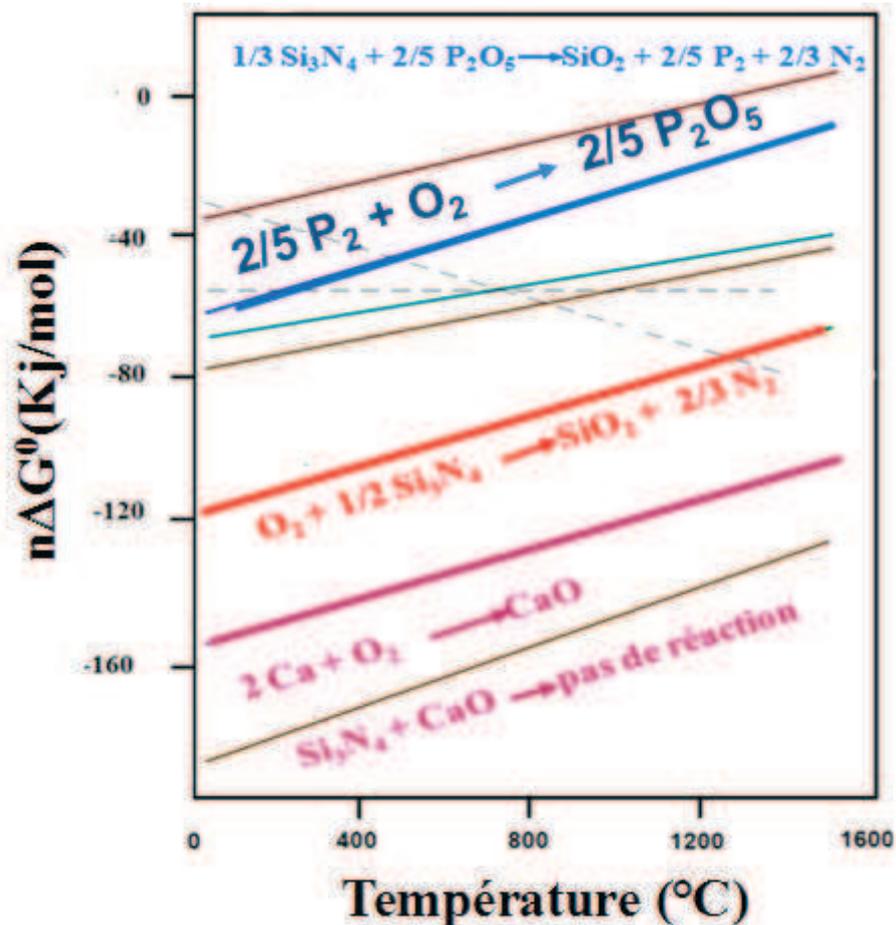
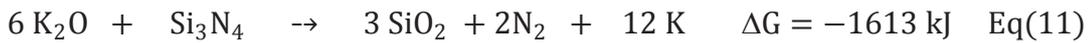


Figure 7 : Energies de Gibbs d'oxydes en fonction de la température <sup>[21]</sup>.

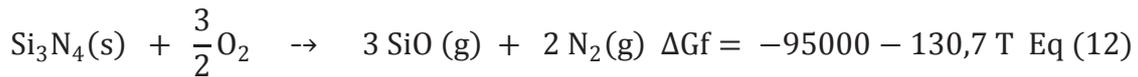
D'après la Figure 7, les oxydes contenus dans les verres possédant des  $\Delta G_0$ , plus négatifs que le nitrure de silicium, seront réduits tandis que ce dernier sera oxydé. Les espèces réduites pourront alors être perdues lors de la fusion sous forme d'un gaz. Ainsi, les oxydes métalliques tels que CaO, Li<sub>2</sub>O, BaO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sont des constituants stables dans les systèmes de Si-O-N, tandis que d'autres oxydes comme Na<sub>2</sub>O, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> et TiO<sub>2</sub> sont réduits par le nitrure de silicium. Ces réactions d'oxydo-réduction sont rencontrées pour d'autres nitrures : Li<sub>3</sub>N, Ca<sub>3</sub>N<sub>2</sub> et Mg<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, utilisés également dans la préparation de verres oxynitrurés.

Ces réactions d'oxydoréductions ont été mises en évidence par plusieurs auteurs <sup>[21,30]</sup>.

Wusikara <sup>[30]</sup> a remarqué, lors de l'élaboration des verres du système K<sub>2</sub>O-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, des fumées excessives et des pertes considérables d'azote, même si auparavant les mélanges d'oxydes ont été décarbonatés. En effet, le dosage de la quantité de potassium présent dans le verre après la fusion indique une perte de 30% de cet élément. Cet auteur a expliqué cette perte par la réaction suivante :



Wusikara <sup>[30]</sup> s'est intéressé ensuite à l'analyse des vapeurs déposées sur les parois froides du four. Il a remarqué que la composition de ces vapeurs est proche de celle de SiO. Cette observation peut être expliquée par le fait que la pression d'oxygène dans le four n'était pas assez faible pour éviter la formation de SiO. Hampshire et al <sup>[35]</sup> ont calculé la pression partielle d'oxygène nécessaire pour empêcher la volatilisation de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> selon la réaction suivante :



Le *Tableau 3* représente les valeurs des P<sub>O<sub>2</sub></sub> (=P<sub>SiO/2</sub>) à différentes températures pour éviter l'oxydation de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.

P <sub>O<sub>2</sub></sub> (Pa)	T (°C)
5	1300
2×10 <sup>2</sup>	1500
5×10 <sup>3</sup>	1700

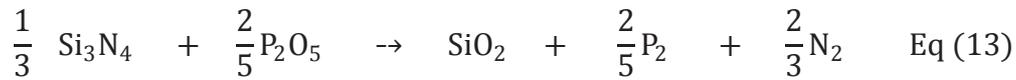
**Tableau 3 : Valeurs de P<sub>O<sub>2</sub></sub> (=P<sub>SiO/2</sub>) à différentes températures.**

Ces valeurs montrent que lorsque la pression de l'oxygène est trop élevée, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> s'oxyde en SiO<sub>2</sub>. Cependant, pour chaque température, il correspond un intervalle de P<sub>O<sub>2</sub></sub> dans lequel Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> est raisonnablement stable. Ces intervalles existent dans la plupart des verres oxynitrurés, mais ils sont seulement définis de manière expérimentale pour chaque type de verre

Jankowski et al <sup>[36]</sup> se sont intéressés à la synthèse des verres du système Na-B-Si-Al-O-N. Ils ont également constaté, lors de la fusion de ces verres, des dégagements gazeux importants. Des analyses chimiques élémentaires de ces verres ont montré des taux expérimentaux de sodium, de bore et d'azote moins élevés par rapport aux taux théoriques. Ils ont donc conclu qu'en plus de l'instabilité des éléments cités précédemment, le sodium et le bore étaient aussi instables dans les verres oxynitrurés.

Baik et al <sup>[37]</sup> ont constaté la présence de bulles à la surface des verres du système Y-Si-Al-O-N dopés à 15 % massique d'azote. Ces bulles indiquent une perte d'azote lors de la fusion de ce système. Schrimpf et al <sup>[32]</sup> ont également observé la présence de bulles dans les verres du système Si-Na-Ca-O-N dues aux volatilisations du sodium et de l'azote.

Loehman <sup>[27]</sup> a montré que les verres oxynitrurés contenant du phosphore sont difficilement élaborables. Lors de la fusion de ces types de verres, le phosphore réagit avec de nitrure et produit des dégagements gazeux sous forme de N<sub>2</sub> et P<sub>2</sub>.



En effet, comme le *Tableau 4* l'indique, l'énergie libre de Gibbs de la réaction (13) est négative à différentes températures, donnant lieu à une décomposition des composés Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> et P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

Température (°C)	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> ΔG <sub>0r</sub> ( kJ.mol <sup>-1</sup> )
400	-123,52
600	-157,32
800	-189,41
1000	-219,30
1200	-246,84

**Tableau 4 : Valeurs des énergies libres de Gibbs de la réaction 16**

L'analyse du *Tableau 4*, montre qu'en présence de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, la diminution de la température n'amène pas l'équilibre vers un mélange plus stable. En revanche la diminution progressive du ΔG<sub>0</sub> suggère une force motrice plus petite pour la réaction ci-dessus. Par conséquent, si la cinétique est lente, la perte est réduite au minimum lors de la fusion de ces verres.

Les mêmes considérations thermochimiques s'appliquent également à la sélection des types de creusets utilisés pour la fusion de ces verres.

D'une manière générale, les possibilités des réactions entre le nitrure de silicium et les autres composants des verres sont regroupées dans le *Tableau 5*:

Réactions	$\Delta G$ à 1600°C (kJ)	Remarques
$6Li_2O + Si_3N_4 \rightarrow 12Li + 2N_2 + 3SiO_2$	+197	Impossible
$6Na_2O + Si_3N_4 \rightarrow 12Na + 2N_2 + 3SiO_2$	- 1270	possible
$6K_2O + Si_3N_4 \rightarrow 12K + 2N_2 + 3SiO_2$	-1613	possible
$6MgO + Si_3N_4 \rightarrow 6Mg + 2N_2 + 3SiO_2$	+436	Impossible
$6CaO + Si_3N_4 \rightarrow 6Ca + 2N_2 + 3SiO_2$	+ 1052	Impossible
$6BaO + Si_3N_4 \rightarrow 6Ba + 2N_2 + 3SiO_2$	+ 650	Impossible
$2Y_2O_3 + Si_3N_4 \rightarrow 4Y + 2N_2 + 3SiO_2$	+985	Impossible
$2La_2O_3 + Si_3N_4 \rightarrow 4La + 2N_2 + 3SiO_2$	+566	Impossible

Tableau 5: Compatibilité des oxydes avec  $Si_3N_4$  à 1600°C<sup>[27]</sup> sous atmosphère normale.

Ainsi, les oxydes  $Rb_2O$  et  $Cs_2O$  sont réduits par des réactions similaires à celles du Tableau 7. Par contre, les alcalino-terreux sont stables lors de la fusion de ces verres oxynitrurés.

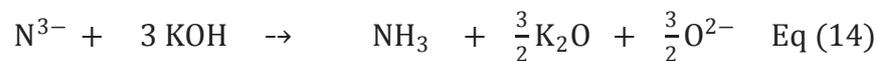
### III-4. Les techniques de dosage de l'azote dans les verres oxynitrurés

L'azote est un élément chimique difficilement dosable, bien qu'il soit un élément chimique courant et important. Cependant, quelques auteurs ont essayé de le doser en utilisant différentes techniques.

#### III-4-1. Méthode de Grekov

##### III-4-1-1. Principe

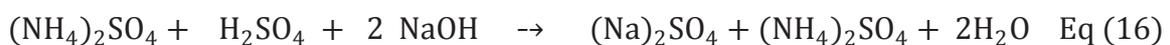
L'analyse chimique de l'azote par la méthode de Grekov est une méthode alternative pour la détermination de la teneur en azote. Cette technique<sup>[33]</sup> est basée sur une fusion alcaline entre 400 et 500 °C avec le composé nitruré qui va permettre de former de l'ammoniac selon la réaction suivante :



L'ammoniac libéré est entraîné avec un léger flux d'azote ( $40 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ ) puis neutralisé dans une solution de réception contenant de l'acide sulfurique ( $H_2SO_4$ ) selon la réaction suivante :



Après l'absorption, l'excès d'acide sulfurique est titré par une solution normalisée de soude.



### III-4-1-2. Procédure expérimentale

Les solutions étalons sont préparées à partir des produits commerciaux : NaOH 0,1 M et H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,01 M. Le volume de neutralisation est obtenu à partir de la pente de pH = f(V<sub>NaOH</sub>) (pH = ±0,2).

Les échantillons sont pesés (20mg) et mélangés à 4g de KOH puis séchés pendant une heure à 125°C dans un bac d'alumine. Le four est préchauffé à 150°C sous un débit d'azote de 60 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>. Après séchage, le bac d'alumine contenant l'échantillon est placé dans la zone chaude du four, l'extrémité du capillaire est placé dans un bêcher contenant 25 mL de la solution de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, le débit de gaz est ramené à 40 mL min<sup>-1</sup> à t = 450°C (Figure 8) :



*Figure 8 : Photo d'analyseur d'azote <sup>[34]</sup>.*

Le taux d'azote est calculé selon l'équation suivante :

$$\text{L'excès } H_2SO_4(\text{mol}) = \frac{V_{NaOH} \times M_{NaOH}}{2}$$

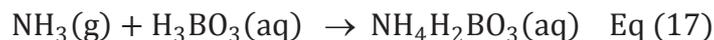
$$\text{L'initiale } H_2SO_4(\text{mol}) = \frac{V_{blanc} \times M_{NaOH}}{2}$$

$$\text{Le taux d'azote } \%N = \left( \frac{\frac{V_{NaOH} \times M_{NaOH}}{2} - \frac{V_{blanc} \times M_{NaOH}}{2}}{m_{\text{échantillon}}} \right) \times 14,0067 \times 100$$

### III-4-2. Méthode de Kjeldahl

Cette méthode de dosage a été utilisée par différents auteurs <sup>[38,39]</sup>. Elle consiste à porter au reflux l'échantillon dans un milieu d'acide sulfurique additionné d'un mélange catalytique afin de convertir les composés azotés en sulfate d'ammonium. L'addition de la soude produit de l'ammoniac. Celui-ci est ensuite acheminé par une canalisation et neutralisé dans une

solution d'acide borique ( $H_3BO_3$ ). L'ammoniac est alors transformé en borate d'ammonium selon la réaction suivante :



L'azote qui est ainsi recueilli est totalement récupéré sous forme de borate d'ammonium et peut donc être déterminé par un titrage acide-base en présence d'un acide comme l'acide chlorhydrique. La limite de détection est de 0,2 % massique en azote.

### **III-4-3. Méthode microcoulométrique <sup>[40]</sup>**

Cette méthode de dosage permet d'analyser des traces d'azote. Elle est particulièrement adaptée aux produits légers. L'échantillon est injecté dans un courant d'hydrogène à travers un tube de pyrolyse contenant un catalyseur au nickel à 750°C. L'azote est converti en ammoniac qui est dirigé vers une cellule de titration, et qui réagit avec les protons remplacés coulométriquement au fur et à mesure de leur consommation.

### **III-4-4. Méthode de Dumas <sup>[41]</sup>**

#### **III-4-4-1. Principe de la méthode de Dumas**

L'analyse de l'azote total, se trouvant dans une matrice organique, peut être réalisée par la méthode de Dumas. Celle-ci consiste en une combustion totale de la matrice sous oxygène. Les gaz produits sont alors réduits par du cuivre puis desséchés. Le  $CO_2$  est piégé et l'azote est ensuite quantifié à l'aide d'un détecteur universel.

#### **III-4-4-2. Principe de l'analyse (Figure 9)**

- Injection de l'échantillon et de l'oxygène dans le tube de combustion à 940°C (1)
- Combustion « flash » (2)
- La combustion de la nacelle (3) atteint temporairement la température de 1800°C
- Oxydation complémentaire et piégeage des halogènes sur de l'oxyde de cobalt (= oxyde cobalto cobaltique argenté) et de l'oxyde de chrome (= sesquioxyde de chrome granulaire) (4)
- Réduction des oxydes d'azote en  $N_2$  et piégeage des composés soufrés et de l'excès d'oxygène par du cuivre à 700°C (5)
- Les gaz présents dans l'hélium sont les suivants :  $N_2$ ,  $CO_2$  et  $H_2O$  (6)
- Piégeage des éléments non dosés :  $H_2O$  par de l'anhydride (perchlorate de magnésium anhydre granulaire) (7) et du  $CO_2$  par de l'ascarite (hydroxyde de sodium sur silice) (8)
- Séparation chromatographique de l'azote et du méthane éventuellement présent à la suite d'une prise d'essai trop importante (9)

- Détection sur catharomètre (10)
- Collection du signal et traitement des données (11).

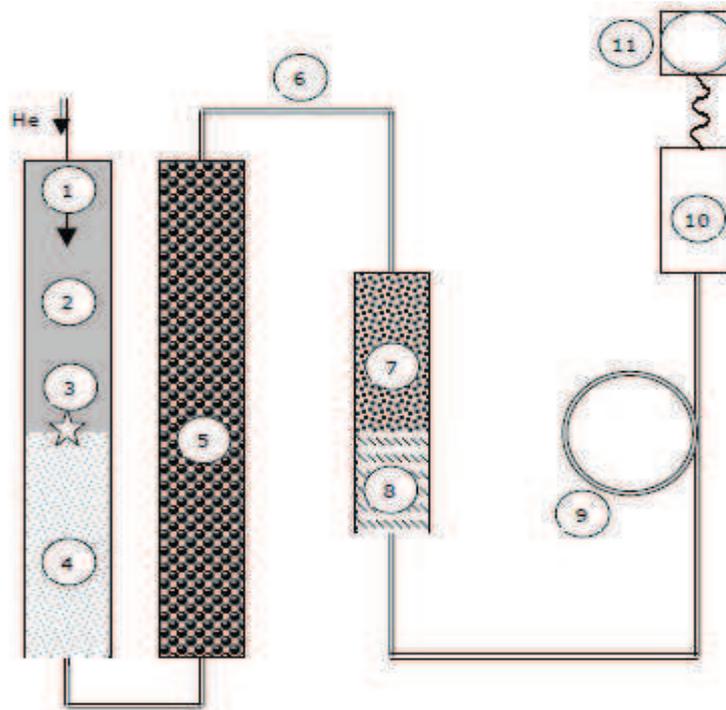


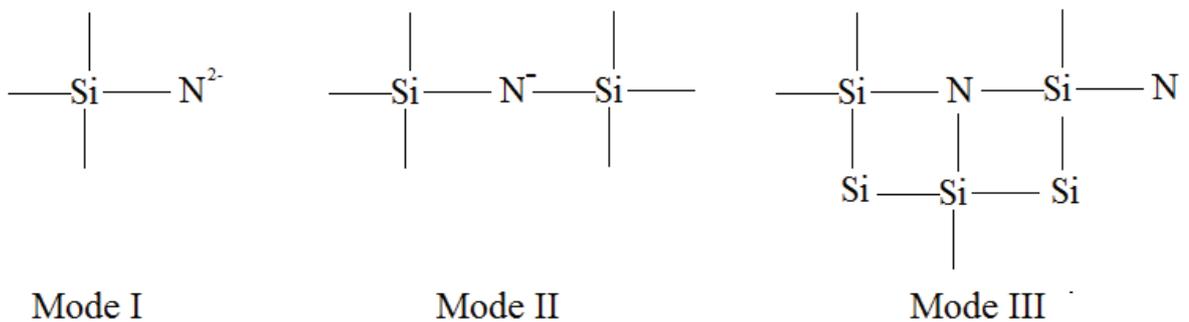
Figure 9 : Schéma du principe de l'analyse.

### III-5. Structures atomiques des verres oxynitrurés

#### III-5-1. Mode d'insertion de l'azote

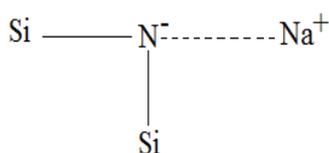
L'analyse de la structure atomique des verres oxynitrurés est essentielle pour l'explication des propriétés ultérieures lorsque la composition des verres change. Des études utilisant la spectroscopie Raman <sup>[42]</sup>, la spectroscopie Infrarouge <sup>[43]</sup>, la diffraction des neutrons <sup>[44]</sup> et la Résonance Magnétique Nucléaire <sup>[45]</sup>, ont permis d'expliquer le mode d'insertion de l'azote dans des verres d'oxydes et la structure atomique des ces verres.

L'atome d'azote peut être lié à un, deux ou trois atomes de silicium selon les réactions modes suivants :



Comme pour l'oxygène, ces modèles suggèrent l'existence d'azote pontant et non pontant dans le réseau du verre. Ces azotes non pontants peuvent ainsi être équilibrés par des cations modificateurs du réseau.

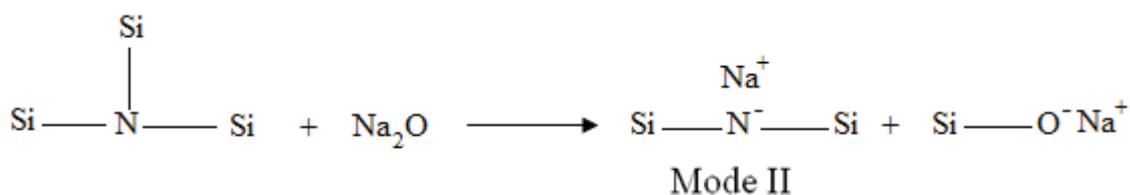
Unuma et al <sup>[46]</sup> ont montré par RMN du <sup>29</sup>Si que pour un système Na-Si-O-N, les groupes structuraux II (Si—N<sup>-</sup>—Si) sont entourés d'ions Na<sup>+</sup>, agissant comme compensateur de charge comme indiqué ci-dessous :



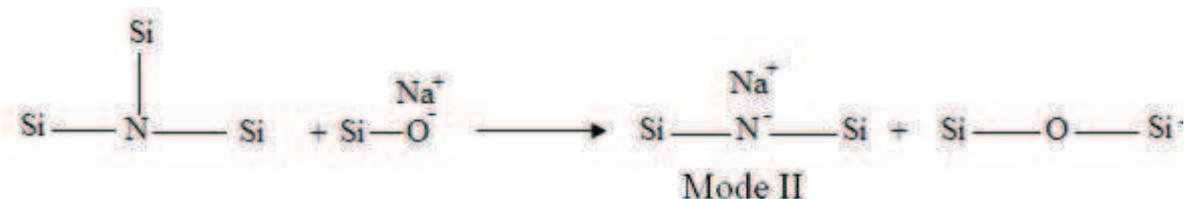
Des études de RMN-MAS <sup>[47]</sup> de <sup>29</sup>Si ont montré que, pour les verres du système Y-Si-Al-O-N, 80% de l'azote étaient trivalents (mode III) alors que 20% étaient bivalents (mode II). Grâce à la RMN-MAS du <sup>29</sup>Si, il a été constaté que, pour les verres du système Y-Al-Si-O-N, la formation des liaisons Si-N est préférée aux liaisons de type Al-N, lorsque l'aluminium est présent dans le verre <sup>[47]</sup>. Cela a été confirmé par des études réalisées par XPS <sup>[48]</sup>.

Jin et al <sup>[49]</sup> ont montré, grâce à la diffraction des neutrons, que le nombre de coordination moyenne de l'azote est de 2,42 dans les verres oxyniturés de composition molaire : 20Na<sub>2</sub>O-(80-3x)SiO<sub>2</sub>-xSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (avec x de 0 à 4 mole). Ainsi, la majorité des atomes d'azote ont une coordination 3 (mode III), avec des coordinences minoritaires de 2 et 1. Ces auteurs ont proposé deux mécanismes pour expliquer la formation des atomes d'azote en coordinence 2.

- Dans le premier mécanisme, le nitrure de silicium (Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) réagit avec Na<sub>2</sub>O pour former de l'azote en coordinence 2 et des oxygènes non pontants selon la réaction suivante.



- Le deuxième mécanisme consiste en la réaction de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> avec les oxygènes non pontants du verre pour former toujours de l'azote en coordinence 2 et des oxygènes pontants.



D'après ces auteurs, le deuxième mécanisme est le plus réaliste, correspondant à la formation de la liaison Si-N et Si-O-Si. En effet, ce modèle peut expliquer l'amélioration des propriétés physico-chimiques et mécaniques observées pour les verres oxynitrés. Ce modèle consiste en effet, à la transformation des oxygènes non pontants Si-O<sup>-</sup> en oxygènes pontants Si-O-Si. Sakka<sup>[50]</sup> a étudié, par diffraction des neutrons, deux verres du système Na-Si-O dopé à 4% massique d'azote et non dopé (Figure 10).

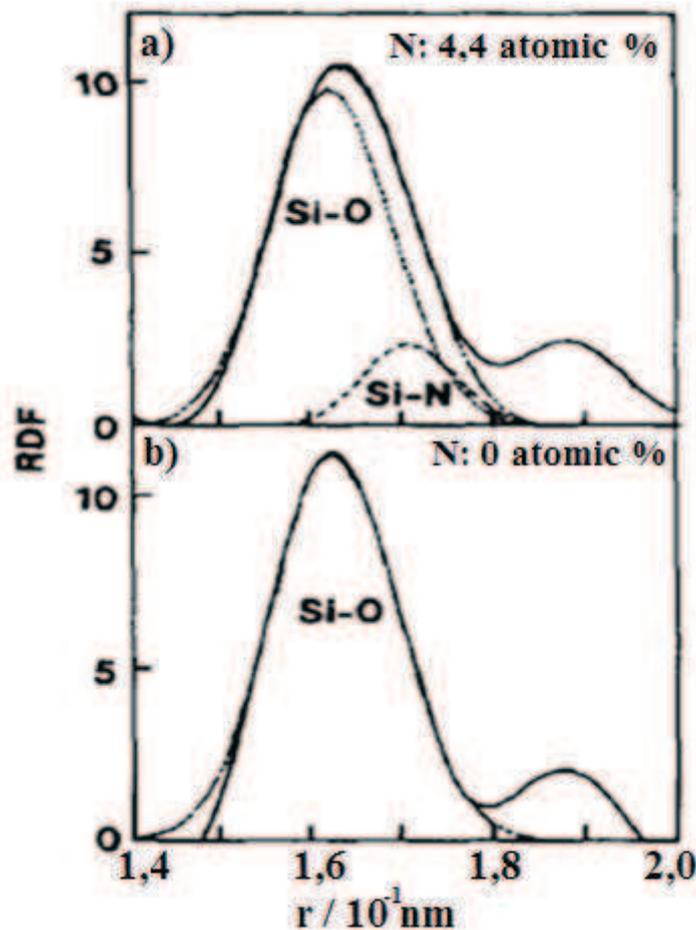


Figure 10: Fonctions de la distribution radiale (RDF) du verre  $20\text{Na}_2\text{O}-80\text{SiO}_2$ <sup>[49]</sup> a) dopé et b) non dopé à l'azote.

Lorsque l'azote est incorporé dans le réseau vitreux, le pic à 0,1627 nm, correspondant à la liaison Si-O (Figure 10.b) du verre non nitruré, se déplace vers une valeur plus élevée : 0,1650 nm (Figure 10.a). La décomposition du spectre du verre dopé à l'azote montre ainsi l'existence de deux types de liaison : Si-N et Si-O. La longueur de la liaison Si-N a été estimée à 0,1709 nm.

Grâce à la RMN-MAS de <sup>29</sup>Si et la Spectroscopie RAMAN, Bunker et al<sup>[51]</sup> ont suggéré une représentation schématique de la structure du verre oxynitruré M-Si-Al-O-N (Figure 11).

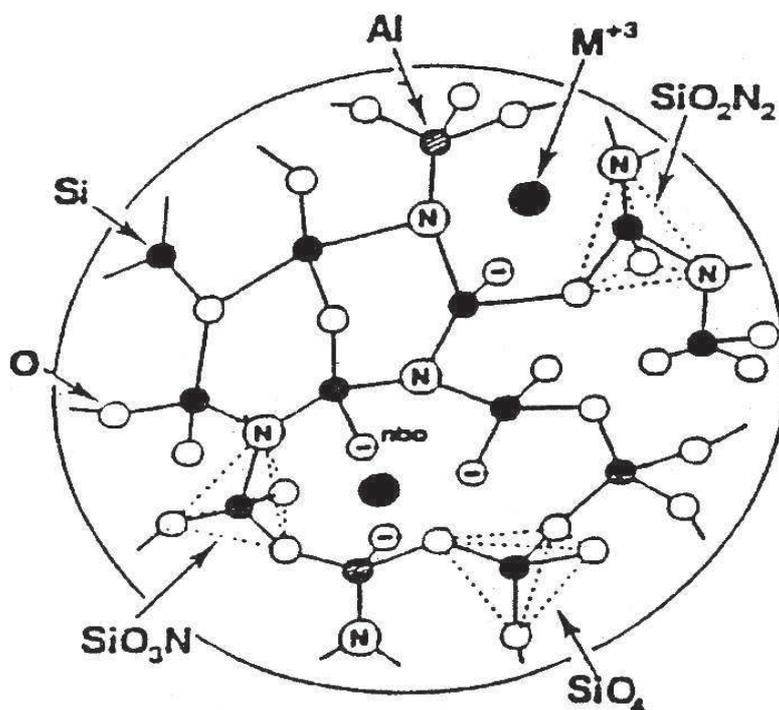


Figure 11 *Structure atomique et la teneur oxynitrée du système M-Si-Al-O-N.*

Dans cette structure, les cations  $\text{Si}^{4+}$  et  $\text{Al}^{3+}$  apparaissent dans des positions tétraédriques, et sont liés à des atomes d'oxygène ou d'azote. Selon la concentration d'azote dans le verre, des unités structurales  $\text{SiO}_4$ ,  $\text{SiO}_3\text{N}$  et  $\text{SiO}_2\text{N}_2$  peuvent se former dans le réseau. Les cations  $\text{M}^{3+}$  équilibrent les charges négatives supplémentaires des tétraèdres  $[\text{AlO}_4]^-$  et agissent aussi comme des modificateurs du réseau si le rapport de  $\text{M}:\text{Al} > 1:3$ .

Cette constatation est en accord avec les résultats de Sakka et al <sup>[52]</sup> qui ont montré que 80 % d'atomes d'azote participent à des unités structurales sous forme de  $\text{SiO}_3\text{N}$ . En effet, il est nécessaire de noter que les groupes structuraux  $\text{SiO}_3\text{N}$  ont une charge négative similaire à celle de  $[\text{AlO}_4]$ , exigeant ainsi la présence d'un cation modificateur pour équilibrer les charges. C'est pourquoi, les verres oxynitrés contenant les groupes  $\text{SiO}_3\text{N}$  peuvent contenir plus de cations modificateurs que les verres équivalents d'oxydes.

### III-5-2. Nature chimique de l'azote

Schrimpf et al <sup>[32]</sup> ont caractérisé par spectroscopie infrarouge les verres de composition molaire :  $16\text{Na}_2\text{O}-10\text{CaO}-(74-3x)\text{SiO}_2-x\text{Si}_3\text{N}_4$ , x allant de 0 à 8,75 (Figure 12).

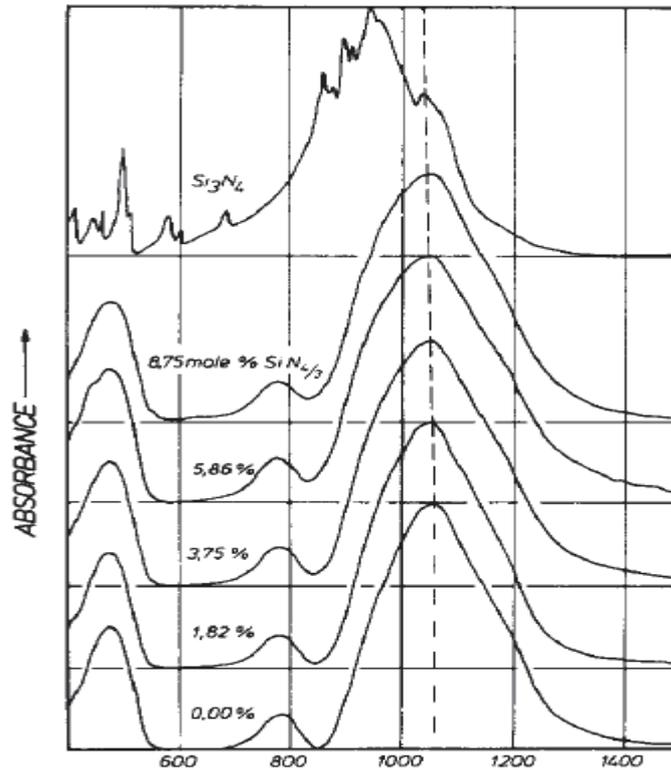


Figure 12 : Spectres infrarouge des verres oxynitrurés Si-Na-Ca-O-N dopés avec différents taux de  $Si_3N_4$ <sup>[32]</sup>.

Ces auteurs ont constaté un déplacement en fréquence de la bande de la liaison Si-O ( $1055\text{ cm}^{-1}$ ) vers celle de la liaison Si-N ( $1000\text{ cm}^{-1}$ ) dans les verres oxynitrurés Si-Na-Ca-O-N, lorsque le taux d'azote augmente. Par contre, aucune bande associée à une liaison de type Na-N ou N-Ca n'a été observée supposant ainsi que la totalité de l'azote est lié au réseau silicate du verre. Brow et al <sup>[29]</sup> ont constaté les mêmes évolutions pour des verres de même système. Hakeem et al <sup>[53]</sup> ont étudié, par RMN-MAS de <sup>29</sup>Si (Figure 13), deux verres oxynitrurés du système Ca-Si-O-N dopés à 33,3 et à 49,5% massiques d'azote.

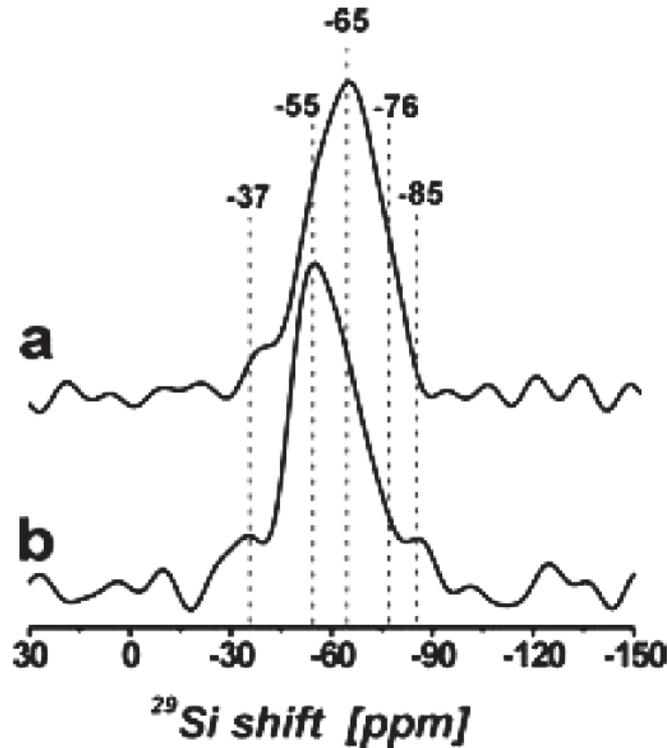


Figure 13 : Spectres RMN-MAS  $^{29}\text{Si}$  des verres oxynitrurés dopés Ca-Si-O-N a) 33 eq % N et b) 49,5 eq % N.

Le déplacement chimique autour de -60 ppm correspond à des liaisons de type Si-N. Ces auteurs ont conclu que le verre dopé à 33,3 eq % N (Figure 13.a) comporte différentes unités structurales  $\text{SiO}_2\text{N}_2$ ,  $\text{SiO}_3\text{N}$  et  $\text{SiO}_4$ . Pour des taux plus élevés en azote (49,5 éq % N) (Figure 13.b), nous observons un décalage des spectres vers des valeurs inférieures, ce qui confirme la formation des entités structurales sous forme de  $\text{SiO}_{4-n}\text{N}_n$  avec  $n \geq 2$ . C'est pourquoi, la formation de  $\text{SiO}_2\text{N}_2$ , de  $\text{SiON}_3$  et même de  $\text{SiN}_4$  est possible dans les verres oxynitrurés pour des taux élevés en azote.

D'autres auteurs <sup>[41,49-52]</sup> ont aussi étudié, par RMN-MAS du  $^{29}\text{Si}$  et de  $^{27}\text{Al}$ , la structure atomique des verres La-Si-Al-O-N contenant jusqu'à 50 % massique d'azote. Ils ont constaté que, pour des teneurs en azote inférieures à 20 % massique, la substitution de l'oxygène par l'azote favorise la formation de la liaison Si-N sous forme de  $\text{SiO}_3\text{N}$  tandis qu'au dessus de 35%, les groupements  $\text{SiO}_2\text{N}_2$  sont dominants. Ils ont également remarqué que, pour les verres ayant plus que 35% d'azote, la plupart des atomes Al sont présents sous forme d' $\text{AlO}_4$ , avec la possibilité de formation des liaisons Al-N <sup>[54]</sup>.

Kruppa et al <sup>[55]</sup> ont caractérisé, par RMN-MAS de  $^{15}\text{N}$ , les verres du système Y-Si-Al-O-N (Figure 14).

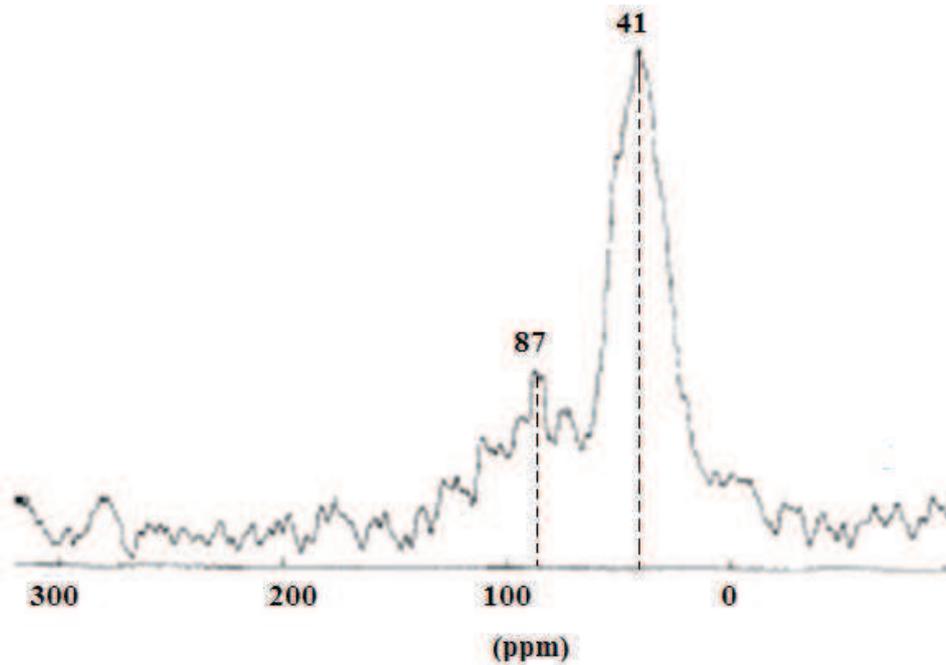


Figure 14 : Spectre RMN-MAS  $^{15}\text{N}$  du verre  $\text{Y}_{1,04}\text{Si}_{1,27}\text{Al}_{1,27}\text{O}_{6-3x/2}\text{N}_x$  contenant 20 % de N [55].

Les auteurs ont observé, sur leur spectre, deux pics de résonance : le premier situé à 41 ppm, et le deuxième, plus large, centré à 87 ppm, indiquant ainsi la présence de deux coordinations distinctes de l'azote. Pour attribuer ces pics, les auteurs ont effectué un traitement thermique à 1100°C sur le verre. La Figure 15 correspond au spectre obtenu après traitement thermique.

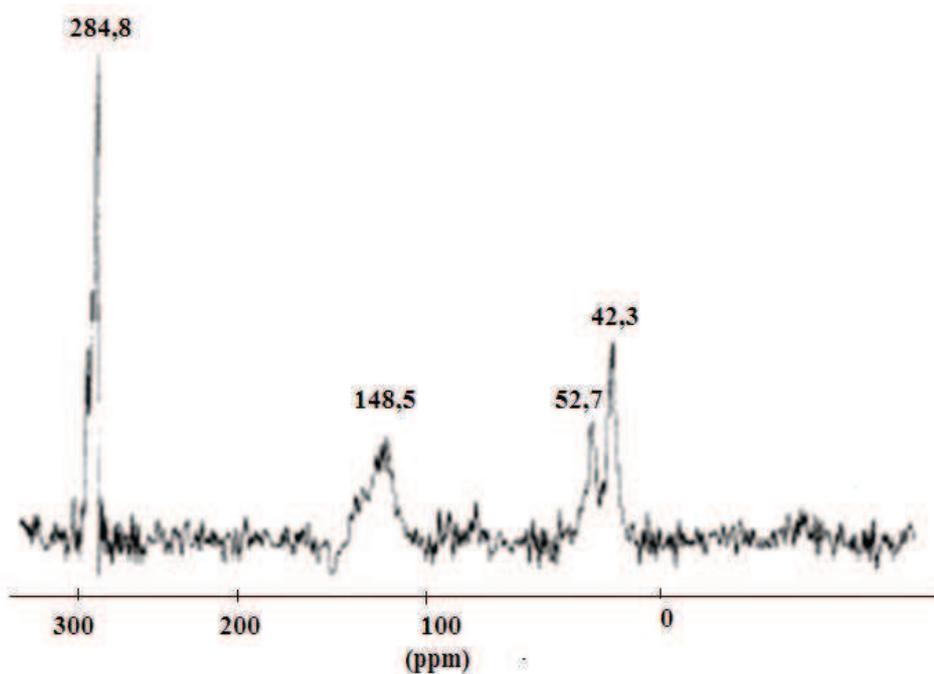
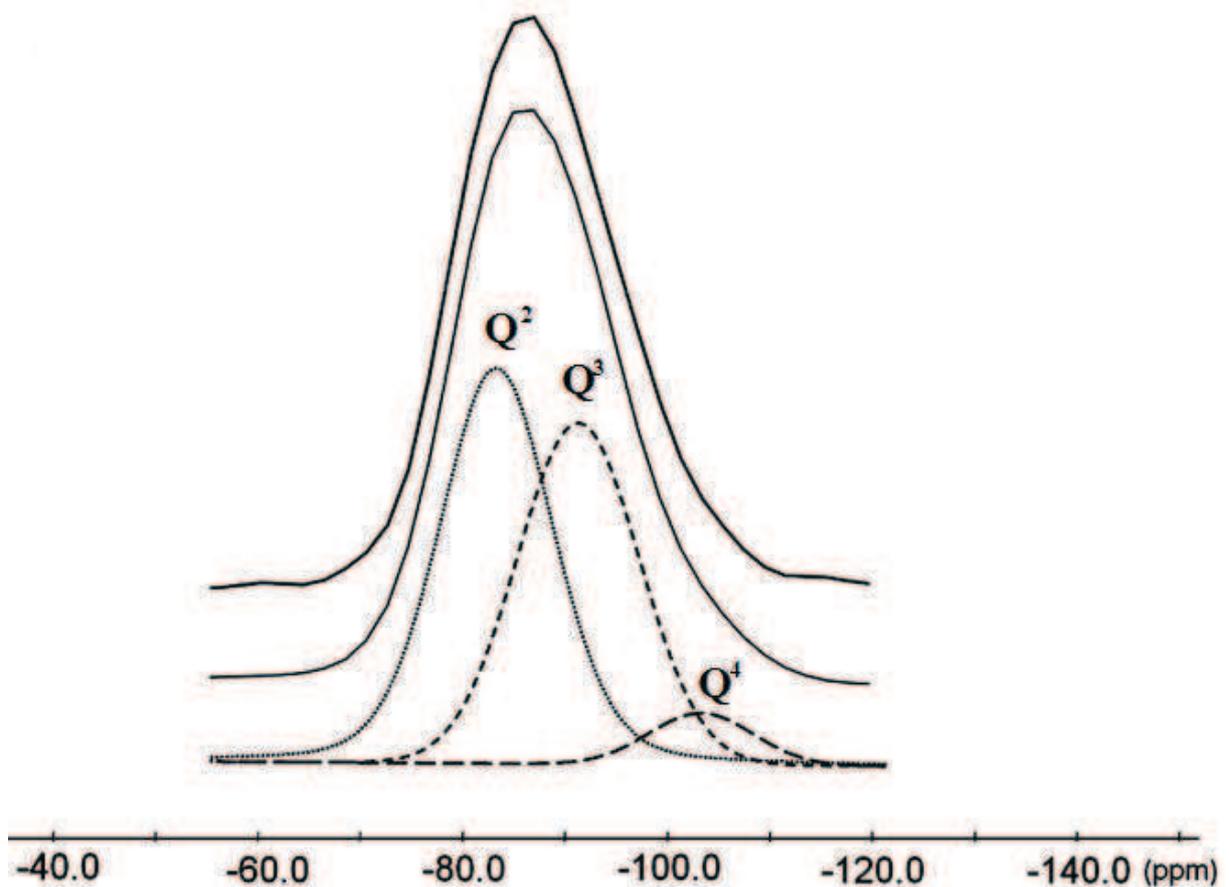


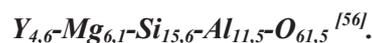
Figure 15: Spectre RMN-MAS  $^{15}\text{N}$  du verre traité à 1100°C contenant 20 % de N.

La *Figure 15* montre trois pics fins à 42,3, 52,7 et 284,1 ppm et un pic plus large à 148,5 ppm. Ces auteurs ont attribué le pic à 42,3 ppm à l'entité  $\text{SiO}_3\text{N}$ , le pic à 52,7 ppm à  $\text{SiN}_2\text{O}_2$ , tandis que le pic à 148,5 ppm correspond à la phase cristalline azotée  $\text{Y}_2\text{SiAlO}_5\text{N}$ , identifiée par microscopie électronique à balayage couplée à un spectromètre en dispersion d'énergie. Celui à 284,8 ppm est attribué à l'azote qui a substitué des atomes d'oxygène dans la structure  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ .

Grâce à la RMN-MAS du  $^{29}\text{Si}$ , Daucé et al <sup>[56]</sup> ont observé, dans les verres du système Y-Si-Al-O, deux principales résonances situées autour de -83, -91 et -101 ppm attribuées respectivement aux  $\text{Q}^2$  ( $\text{SiO}_4$  avec 2 NBO),  $\text{Q}^3$  ( $\text{SiO}_4$  avec 1 NBO) et  $\text{Q}^4$  ( $\text{SiO}_4$  avec 0 NBO) (*Figure 16*).



*Figure 16 : Spectres RMN- MAS  $^{29}\text{Si}$  d'un verre de composition massique*



Ces auteurs ont montré que l'introduction de l'azote dans le réseau anionique engendre une plus grande variété de l'environnement chimique du silicium. En effet, la décomposition des

spectres montre l'apparition de deux bandes supplémentaires à -70 et -58 ppm qui sont attribuées respectivement aux unités structurales  $\text{SiO}_3\text{N}$  et  $\text{SiO}_2\text{N}_2$  (Figure 17).

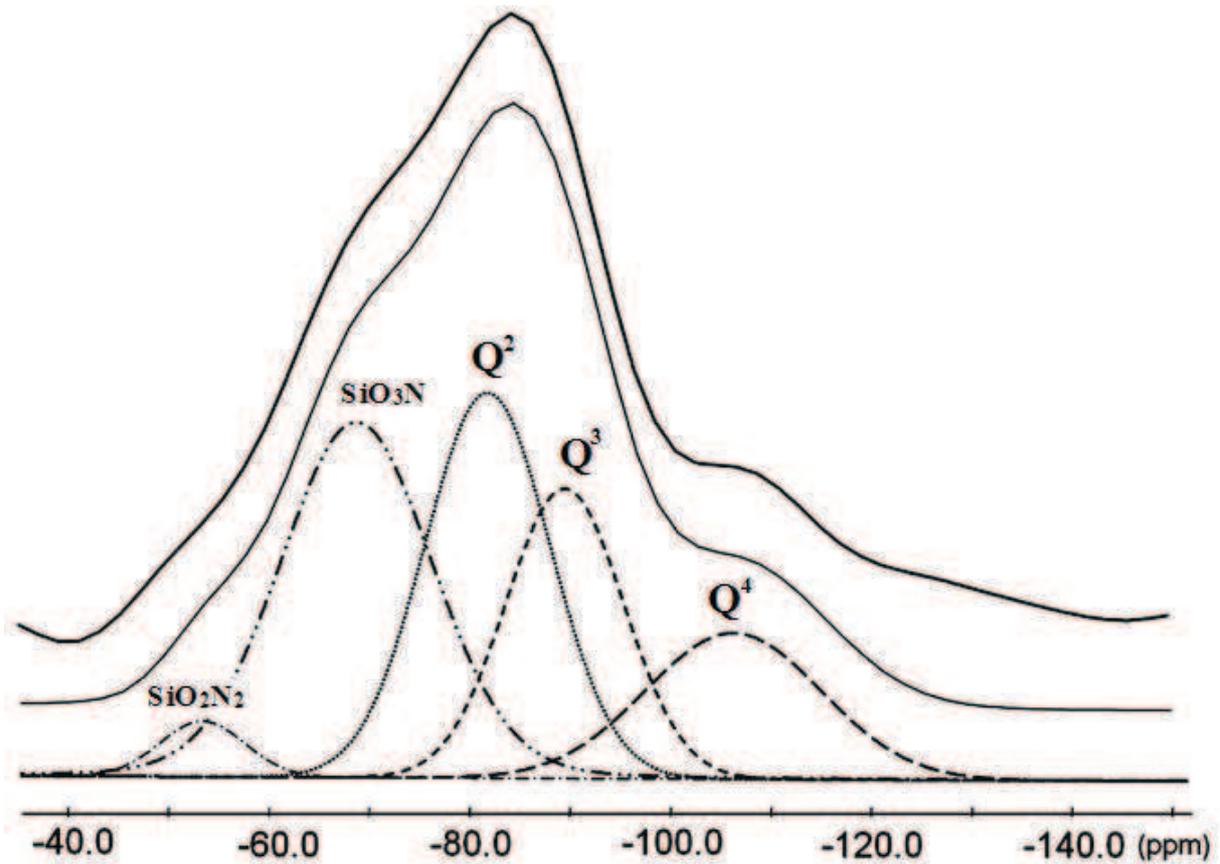


Figure 17 : Spectres RMN- $^{29}\text{Si}$  de  $4,7\text{Mg}_{6,3}\text{-Si}_{16,2}\text{-Al}_{11,8}\text{-O}_{54,9}\text{-N}_{3,9}$  [56].

Unuma et al [46] ont montré, également par RMN-MAS de  $^{29}\text{Si}$ , que l'ajout d'azote dans un verre  $70\text{SiO}_2\text{-}30\text{Na}_2\text{O}$ , entraîne des variations structurales des entités silicates. En effet, lorsque l'azote est ajouté dans ce verre, les proportions des entités  $\text{Q}^1$  et  $\text{Q}^2$  augmentent alors que les entités  $\text{Q}^4$  diminuent (Figure 18).

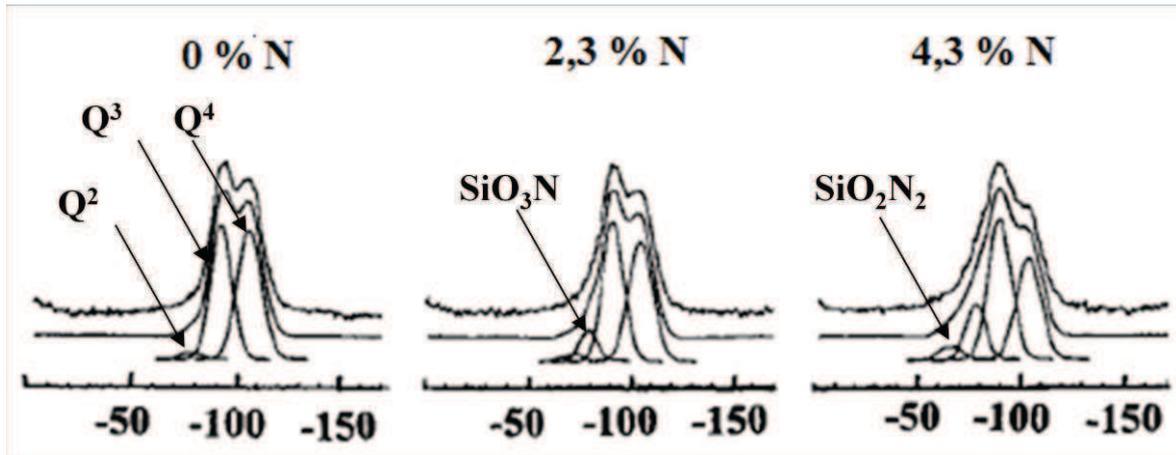
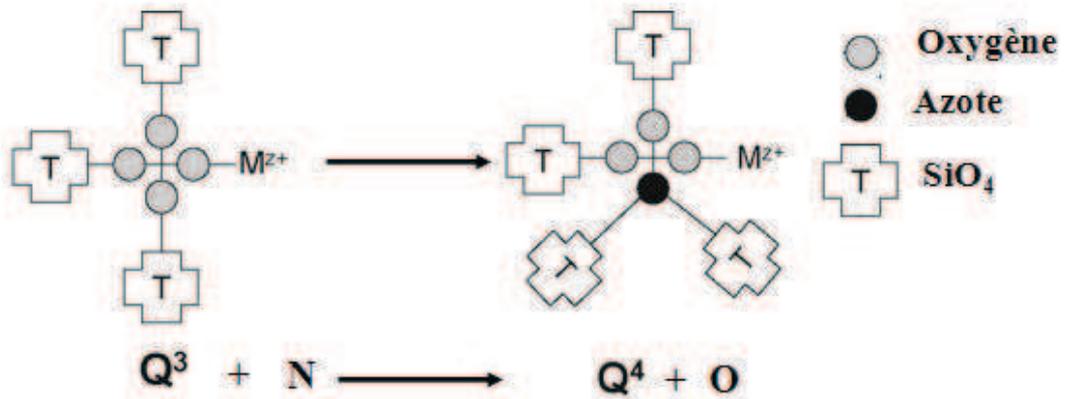


Figure 18 : Spectres RMN-MAS de  $^{29}\text{Si}$  des verres du système Si-Na-O-N dopés à différentes teneurs massique en azote <sup>[46]</sup>.

Tenant compte du changement de déplacement chimique résultant de la substitution d'un O par un N dans  $\text{SiO}_4$  (estimé à +15 ppm) et de la compensation de charge par  $\text{Na}^+$  accompagnant chaque substitution, ces auteurs ont conclu que la totalité de l'azote est liée aux entités silicates, formant ainsi des liaisons Si-N. La présence de deux pics supplémentaires, pour les taux d'azote de 2,3 et 4,3% N, traduit la formation des entités structurales  $\text{SiO}_3\text{N}$  et  $\text{SiO}_2\text{N}_2$ .

Dolekcekic et al <sup>[57]</sup> ont étudié, par Spectroscopie Raman, des verres oxynitrurés du système Er-Si-Al-O-N (% massique de N allant de 0 à 22%). La décomposition des spectres Raman montrent que les pourcentages des unités structurales de  $Q^2$  ( $\text{SiO}_4$  avec 2 NBO) restent constants avec l'augmentation du taux d'azote tandis qu'il y a une diminution des  $Q^3$  ( $\text{SiO}_4$  avec 1 NBO) et une augmentation des  $Q^4$  ( $\text{SiO}_3\text{N}$  avec 1 NBO). Ces auteurs ont expliqué la formation des unités  $Q^4$  par une conversion des  $Q^3$  selon deux réactions possibles  $Q^3 + \text{N} = Q^4$  (Figure 19).

**a) Formation de  $Q^4$  ( $SiO_3N$  avec 1NBO) à partir de  $Q^3$  ( $SiO_4$  avec 1NBO)**



**b) Formation de  $Q^4$  ( $SiO_2N_2$  avec 2NBO) à partir de  $Q^3$  ( $SiO_4$  avec 1NBO)**

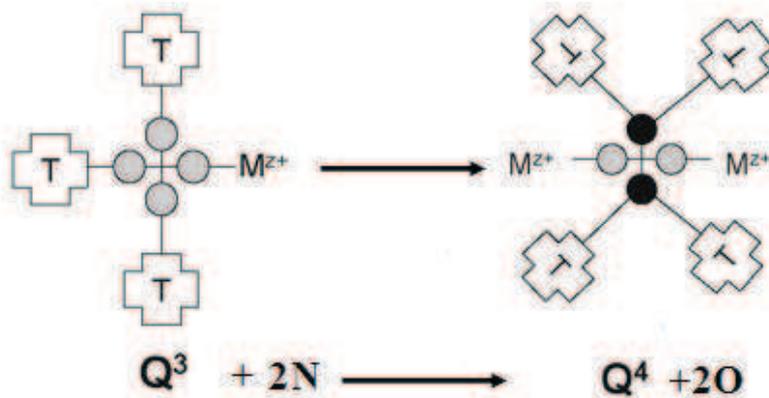


Figure 19: Mécanismes de formation des unités  $Q^4$  à partir de  $Q^3$  en présence d'azote<sup>[57]</sup>.

Ces données montrent que la structure des verres oxynitrurés dépend fortement de la concentration d'azote.

### III-6. Propriétés des verres oxynitrurés

Une des premières tentatives d'insertion d'azote dans le verre a été effectuée par Mulfinger<sup>[19]</sup>. Ce dernier a constaté que l'incorporation de 0,33 % massique de taux d'azote dans des verres silicates, conduisait à une augmentation de la température de fusion et de la viscosité. De nombreux chercheurs ont étudié l'effet de la substitution de l'azote sur d'autres propriétés des verres<sup>[23]</sup>. Par exemple, l'évolution de plusieurs propriétés des verres du système Y-Si-Al-O-N, a été étudiée en fonction du taux d'azote variant de 1 à 10% molaires<sup>[24]</sup>. Les auteurs ont observé que l'ajout d'azote induisait une augmentation de la température de transition vitreuse ( $T_g$ ), de la dureté et de la ténacité mais une diminution du coefficient de dilatation

thermique. Loehman <sup>[58]</sup> a été le premier à signaler une corrélation directe entre les propriétés mécaniques et le taux d'azote contenu dans les verres oxynitrurés. Cependant, ces différents auteurs n'ont pas pris en compte le changement de la concentration de silicium lors de l'élaboration du verre, l'effet de l'azote seul ne peut pas être clairement identifié.

Drew et al <sup>[23]</sup> ont étudié l'effet de l'azote sur les propriétés mécaniques de telle façon à conserver les rapports des cations constants, pour obtenir ainsi comme seule variable le rapport N/O. Les mêmes auteurs <sup>[59]</sup> ont proposé, afin d'étudier les effets des anions et des cations sur les propriétés des verres oxynitrurés, de séparer les effets de chaque groupe et de les étudier indépendamment.

La substitution systématique de l'oxygène par l'azote conduit à l'amélioration des propriétés physiques, chimiques, mécaniques et thermiques des verres des systèmes M-Si-O-N et M-Si-Al-O-N (M=Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Sr<sup>2+</sup>, Na<sup>+</sup>, Y<sup>3+</sup>, Ln<sup>3+</sup>...) <sup>[36, 37]</sup>. Les études significatives qui ont été réalisées jusqu'à présent ont montré une augmentation de la densité, de la compacité, de la durabilité chimique, de l'indice de réfraction et de la constante diélectrique lorsque l'oxygène est substitué par l'azote. D'autres études ont démontré l'augmentation des températures de transition vitreuse, du module d'Young, de la dureté et de la ténacité <sup>[57]</sup>.

Hampshire et al <sup>[60]</sup> ont montré que l'ajout d'azote dans les verres des systèmes M-Si-Al-O-N, avec M = Ca, Mg, Nd ou Y, entraîne des variations des propriétés physico-chimiques et mécaniques (*Figure 20*).

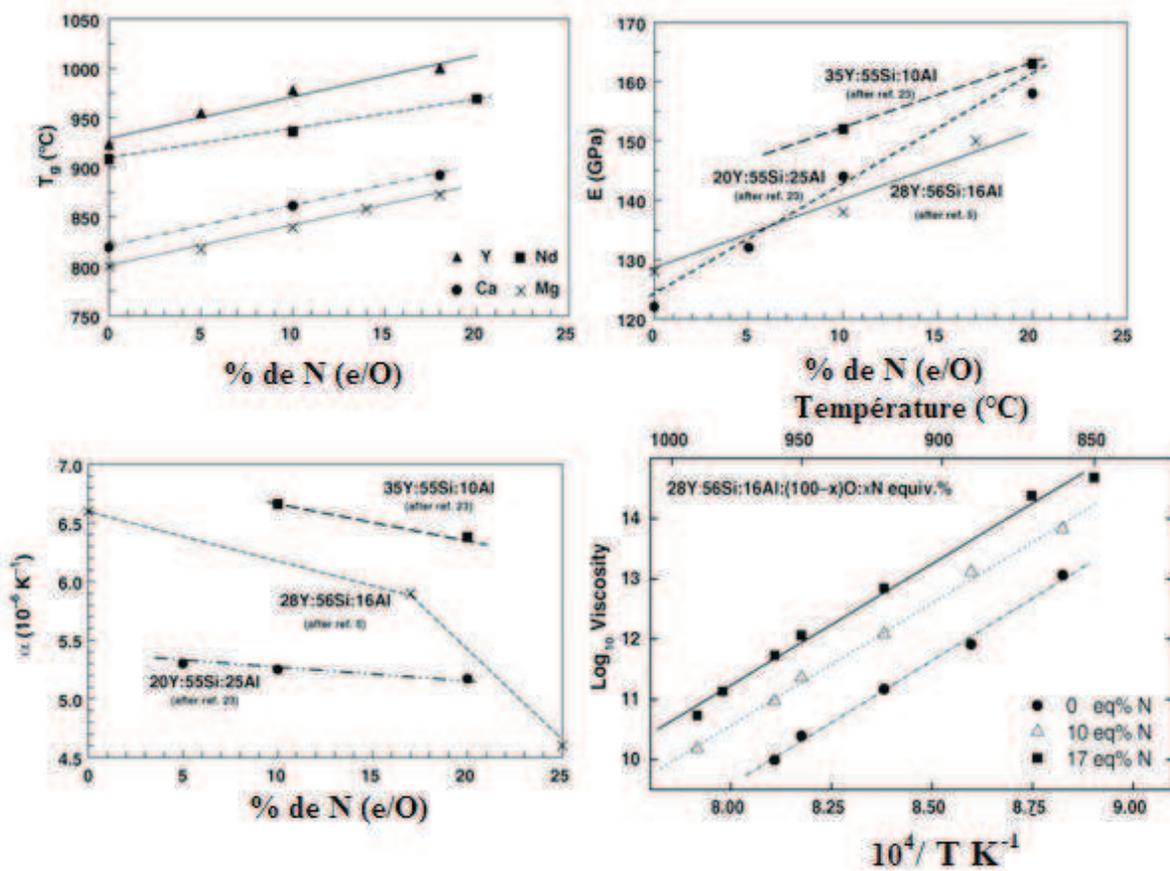


Figure 20 : Effet de l'azote sur quelques propriétés dans les verres des systèmes : M-Si-Al-O-N avec M = Ca, Mg, Nd ou Y [60].

Suite à la substitution de l'oxygène par l'azote, les verres deviennent plus denses, plus visqueux, plus durs et plus réfractaires. Mulfinger [19] a proposé une théorie qui peut expliquer les raisons de ces améliorations des propriétés. L'oxygène étant divalent, lorsqu'il est remplacé par de l'azote qui est trivalent, le nombre de coordination moyen de l'atome augmente. Cette augmentation de réticulation améliore la connectivité de réseau amenant à l'obtention d'un verre plus rigide. Ceci peut être schématisé sur la Figure 21.

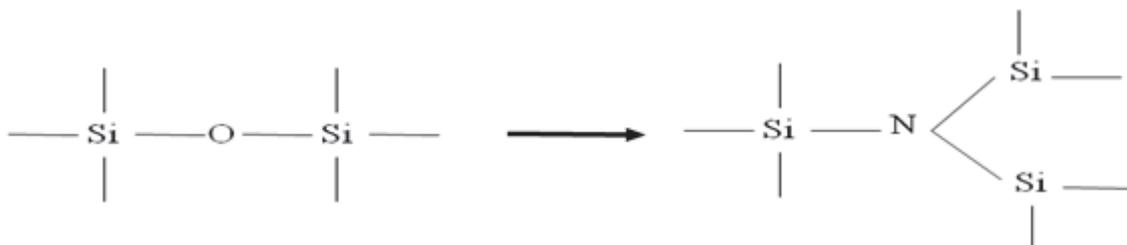


Figure 21 Schématisation de la substitution de l'oxygène par l'azote et augmentation de la connectivité de réseau.

Coon et al <sup>[61]</sup> ont étudié les propriétés mécaniques des verres oxynitrurés des systèmes Na-Ca-Si-O-N, Na-Si-O-N et Na-Si-B-O-N. Ces auteurs ont ajouté jusqu'à 3% massique d'azote dans les trois séries de verres. Ils ont observé des augmentations de la dureté Vickers, du module d'Young et de la ténacité lorsque le taux d'azote augmente. Ces auteurs ont également constaté que les taux d'azote réellement insérés dans les verres de système Na-Si-O-N sont beaucoup plus faibles que pour les deux autres séries de verres. Les caractéristiques mécaniques et la ténacité de ces types de verres sont répertoriées dans le *Tableau 6*.

Système	Taux de N massique	Module d'Young GPa	Microdureté Kg/mm <sup>2</sup>	Ténacité MPa.m <sup>1/2</sup>
Na-Ca-Si-O-N	0-2	72-93	360-520	0,86-1,04
Na-Si-O-N	0-2,4	88-95	510-610	0,85-1,11
Na-B-Si-O-N	0-0,48	73-108	430-640	0,74-1,04

*Tableau 6 : Caractéristiques mécaniques de quelques verres oxynitrurés.*

#### **IV. Les verres oxyfluorurés**

Les verres oxyfluorurés sont des verres d'oxydes contenant différents cations (Si, Ca, Na, Ge, B, P etc...), de l'oxygène et du fluor. Le fluor, ajouté à la composition des verres, permet de diminuer leur température de synthèse, de réduire fortement la viscosité des liquides de fusion et par conséquent de faciliter le coulage et la trempe des verres <sup>[62]</sup>.

Le fluor est également un bon agent anti-cariogène. En effet, lorsque le fluor est relargué, il se produit une activité d'inhibition de la croissance microbienne et anti-bactérienne en milieu acide, et celui-ci peut arrêter la déminéralisation par formation de fluoroapatite, de formule  $Ca_{10}(PO_4)_6(F)_2$  <sup>[63,64]</sup>.

Les ions fluorures relargués par le matériau dentaire sont facilement échangés avec les OH<sup>-</sup> de l'hydroxyapatite sur un grand domaine de concentration et forment une large solution solide d'hydroxyapatite fluorée (FHA :  $Ca_{10}(PO_4)_6(OH,F)_2$ ) jusqu'à la fluoroapatite (FA :  $Ca_{10}(PO_4)F_2$ ). La FA, comme l'HAC, est de composition chimique, de biocompatibilité et de biorésorbabilité équivalentes à la matrice inorganique de l'os <sup>[65]</sup>. Mais elle est chimiquement, thermodynamiquement et mécaniquement plus stable que l'hydroxyapatite.

Compte-tenu de la possibilité de dépôts de la phase d'apatite, ce qui est une condition importante, sur la surface des verres contenant du fluor, ces matériaux présentent un intérêt particulier pour une utilisation en tant que biomatériaux.

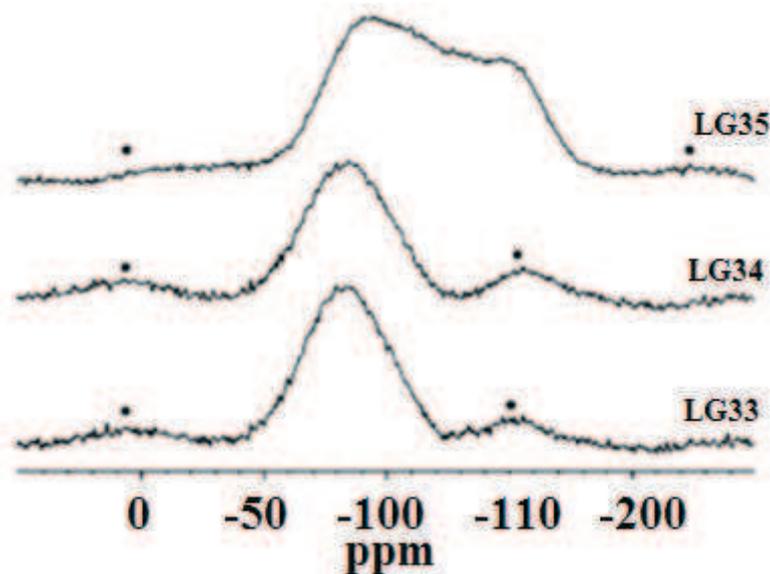
#### **IV-1. Structure atomique des verres oxyfluorurés**

Les types de liaisons formées par le fluor déterminent les propriétés des verres oxyfluorurés. La Résonance Magnétique Nucléaire est une technique importante pour l'étude de la structure atomique des matériaux amorphes, celle-ci donne des informations sur les états de coordination des atomes, les types de liaison ainsi que sur les atomes les plus proches. De nombreuses études ont utilisé cette technique pour identifier les types de liaisons du fluor dans les verres oxyfluorurés.

Kumar et al <sup>[66]</sup> ont montré que le fluor existe sous la forme Si-F dans les verres fluorosilicate. Plus tard, des études sur des verres alumino-silicates ont précisé que le fluor forme des liaisons Si-F et Al-F respectivement sous forme de groupements SiO<sub>3</sub>F et AlO<sub>3</sub>F <sup>[67]</sup>. D'autres auteurs <sup>[68,69]</sup> ont démontré que d'autres liaisons pouvaient exister dans les verres aluminosilicates en présence de calcium comme les liaisons Al-F et Ca-F.

Liu et al <sup>[70]</sup> ont confirmé que les liaisons principales du fluor dans les verres d'aluminosilicate de sodium sont Al-F-Na(n), (n) indiquant le nombre des cations modificateurs coordonnés par le fluor, avec la présence d'autres liaisons minoritaires Si-F-Na(n).

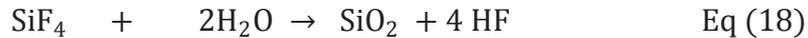
Par ailleurs, Hill et al <sup>[71]</sup> ont également mené une étude des verres 2SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-(2-x)CaO-xCaF<sub>2</sub> par RMN du <sup>19</sup>F. Ces auteurs ont observé un pic unique de la liaison F-Ca(n) vers -100 ppm pour les verres à faible teneur en fluor. Par contre, lorsque le taux de fluor augmente, un second pic apparaît à -150 ppm, correspondant à la liaison Al-F-Ca(n) (*Figure 22*).



*Figure 22 : Spectres RMN-MAS <sup>19</sup>F des verres LG33(x=0,25), LG34(x=0,5) et LG35(x=1).*

Zeng et al <sup>[72]</sup> ont également observé, par RMN-MAS de <sup>19</sup>F, des liaisons F-Ca(n) et Al-F-Ca(n) dans les verres du système 2SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-0,5CaO-0,5CaF<sub>2</sub>.

En présence de fluor et de silicium, différentes liaisons Si-F sont formées. Toutefois, parmi ces liaisons, la formation d'un gaz volatil, le tétrafluorure de silicium (SiF<sub>4</sub>), n'est pas souhaitable. Dans son état volatil, il peut être hydrolysé conduisant ainsi à la formation de silice et d'acide fluorhydrique (équation 18) qui est dangereux pour l'environnement et de l'homme en raison de sa toxicité <sup>[73]</sup>.



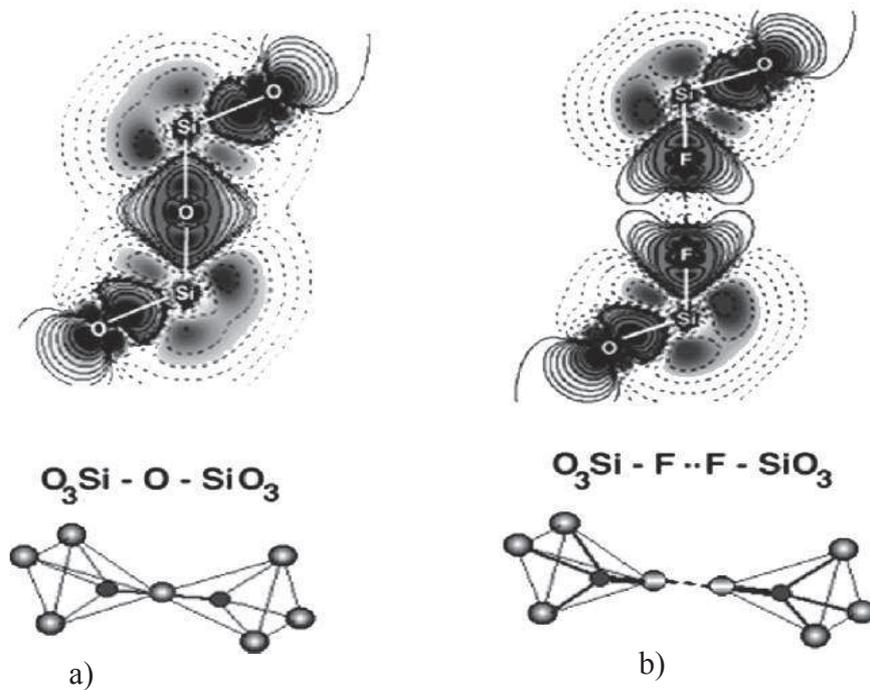
C'est pourquoi, l'élaboration de verres oxyfluorurés doit être effectuée soigneusement pour empêcher la perte de fluor sous forme de SiF<sub>4</sub>.

Rabinovich <sup>[74]</sup> a également estimé que l'incorporation d'un modificateur de réseau forme un oxygène non pontant avec le silicium. Cela peut supprimer la formation de la liaison Si-F, y compris la formation de SiF<sub>4</sub>. En effet, les modificateurs de réseau rompent les liaisons entre les polyèdres du réseau vitreux, et provoquent une dépolymérisation de ce dernier. Ils transforment alors les oxygènes pontants, en oxygènes non-pontants. Les ions fluorures libres peuvent se lier à d'autres ions réduisant ainsi la volatilisation du fluor.

#### **IV-2. Propriétés des verres oxyfluorurés**

Le fluor est l'élément chimique le plus électronégatif dans la table périodique, d'ailleurs il a toujours été trouvé lié à d'autres éléments. Il est connu comme un perturbateur puissant de réseau vitreux. La substitution de l'oxygène non pontant (NBO) par du fluor produit une diminution de la viscosité et de la température de transition vitreuse (T<sub>g</sub>). Le fluor facilite également la cristallisation car la diminution de la viscosité entraîne une meilleure mobilité et un réarrangement entre les atomes pour former des cristaux. La conductivité et le coefficient de dilatation thermique augmentent avec la quantité du fluor présent dans les verres oxyfluorurés <sup>[75]</sup>.

La *Figure 23* schématise l'effet du remplacement de l'oxygène par le fluor par la différence de densité de charge globale dans les tétraèdres de silicium. Les lignes pleines représentent l'augmentation de la densité de charge et celles en pointillés leur diminution.



**Figure 23: Différence de densité de charge entre : a) les tétraèdres  $SiO_4$  et b) le même groupe avec le remplacement de l'oxygène par le fluor<sup>[76]</sup>.**

La différence d'électronégativité entre le Si et le F est supérieure à celle entre Si et O. Par conséquent, les liaisons Si-F ( $E_{Si-F} = 610 \text{ KJ.mol}^{-1}$ ) sont plus ioniques et plus fortes que les liaisons Si-O ( $E_{Si-O} = 398 \text{ KJ.mol}^{-1}$ ). La force d'attraction entre le silicium et le fluor augmente avec la substitution de l'oxygène par le fluor. Cependant, une force puissante de Coulomb répulsive entre les groupes  $SiO_3F$  conduit à la séparation de ces unités, alors que les groupes  $SiO_4$  sont fortement liés. Ce phénomène conduit à une diminution de réticulation dans le système<sup>[66]</sup>.

Greene et al<sup>[77]</sup> ont été les premiers à étudier systématiquement l'effet du fluor sur les propriétés physiques, mécaniques et thermiques des verres du système  $K_2O$ - $BaO$ - $MgO$ - $SiO_2$ - $Al_2O_3$ - $B_2O_3$ - $MgF_2$ . Ils ont constaté que, pour une composition constante des cations et lors de la substitution de l'oxygène par le fluor, la densité et le volume molaire restent constants mais ont observé une légère diminution de la microdureté (*Tableau 7*). Ces auteurs ont conclu que la diminution de la microdureté pouvait être due à la séparation de phases provoquée par l'augmentation de la quantité du fluor.

Verre G(X,Q,Z)	Densité	Volume molaire	Dureté(GPa)	T <sub>g</sub> (°C)	CTE(10 <sup>-6</sup> K <sup>-1</sup> )	CLD
G(2,0,0)	2,91	7,66	6,59	679	6,00	1,14
G(2,0,0,25)	2,84	7,72	6,53	671	5,98	1,14
G(2,0,0,5)	2,76	7,81	6,39	665	6,24	1,14
G(2,5,0,0)	2,90	7,68	6,54	653	6,31	1,07
G(2,5,0,0)	2,84	7,72	6,43	650	6,34	1,07
G(2,5,0,0)	2,77	7,78	6,28	645	6,48	1,07
G(3,0,0)	2,90	7,68	6,44	638	6,25	1,00
G(3,0,0,25)	2,83	7,75	6,30	638	6,45	1,00
G(3,0,0,50)	2,77	7,78	6,20	639	6,50	1,00

Tableau 7 : Propriétés de verres de composition



D'autres études ont montré que la teneur en fluor a un effet important sur la réduction de la température de transition vitreuse sur des systèmes comme les fluoro-aluminates de calcium [67], les fluoro-aluminates de silicium [78] et les verres oxyfluorurés [79].

D'après la bibliographie [67-69], il existe une relation directe entre la densité du réseau et la température de transition vitreuse. Parallèlement, le remplacement de l'oxygène par le fluor perturbe le réseau et diminue la densité de réticulation, l'énergie nécessaire pour déplacer les unités structurales du verre diminue. Par conséquent, la température de transition vitreuse diminue [80].

Mis à part les propriétés thermiques, il n'y a pas beaucoup d'informations disponibles sur les propriétés physiques et mécaniques des verres oxyfluorurés.

## V. Les verres oxyfluoronitrurés

Une analyse bibliographique montre qu'il existe très peu d'études concernant les verres oxyfluoronitrurés.

### V-1. Influence du fluor sur le domaine de formation des verres oxynitrurés

Hanifi et al [81] se sont intéressés aux domaines de formation des verres du système Ca-Si-Al-O-N-F contenant 20% massique de N et 5% massique de F, fondus à 1600°C. Les différentes compositions de leurs verres sont reportées dans le diagramme ternaire (Figure 24).

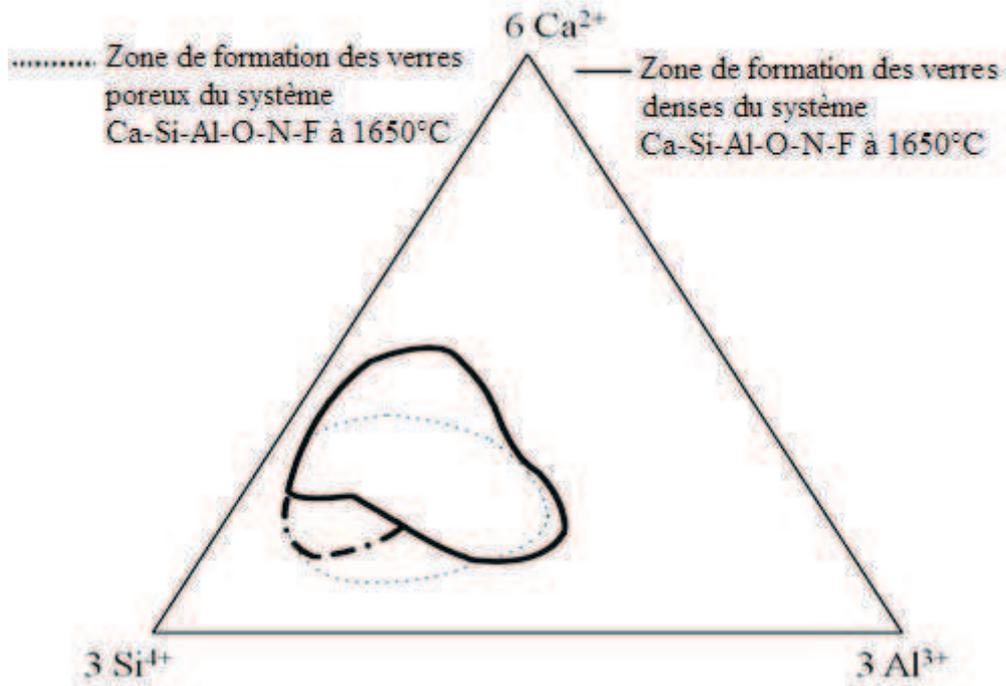


Figure 24 : Domaines de formation des verres du système Ca-Si-Al-O-N-F contenant 20% massique de N et 5% massique de F fondus à différentes températures<sup>[81]</sup>.

Ce diagramme, illustre deux zones de formation : une zone dense avec des verres homogènes contenant peu de bulles sur la surface, et une autre zone avec des verres poreux. L'ensemble de ces verres est opaque et gris ou de couleur noire. Ces auteurs ont comparé la zone de formation de ces verres avec ceux fondus à 1700°C. Ils ont montré que la présence de fluor dans ces verres augmente le domaine de vitrification, même lors de la diminution de la température de fusion. D'après ces auteurs, les bulles présentes dans le verre, peuvent être dues à un dégagement de gaz  $\text{SiF}_4$ .

Drew et al<sup>[82]</sup> ont étudié l'effet du fluor sur la zone de formation des verres contenant des taux élevés d'azote. Ils ont constaté que les verres de composition  $\text{Ca}_{28}\text{Si}_{57}\text{Al}_{15}\text{O}_{65}\text{N}_{35}$  sont totalement cristallisés bien que la composition  $\text{Ca}_{28}\text{Si}_{56}\text{Al}_{16}\text{O}_{74}\text{N}_{26}$  soit totalement amorphe. D'après ces auteurs, le fluor, réduisant la température de fusion, faciliterait donc la dissolution de l'azote dans les verres. De plus, la présence du fluor, faciliterait la fixation des atomes d'azote au silicium et, par conséquent, réduirait la possibilité de formation de  $\text{SiF}_4$ .

Hampshire et al<sup>[83]</sup> ont comparé les températures de fusion de verres d'oxydes et oxyfluoronitrurés (Figure 25).

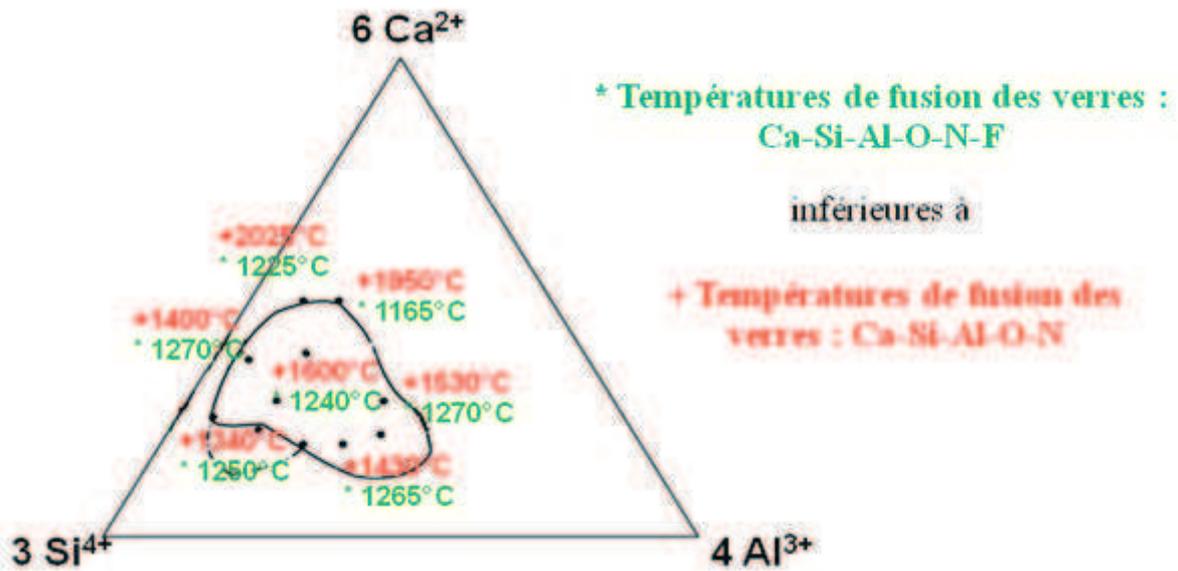


Figure 25 : Températures de fusion des verres du système Ca-Si-Al-O et Ca-Si-Al-O-N-F<sup>[83]</sup>.

Les auteurs ont remarqué que l'addition d'azote et de fluor réduisait la température de fusion de 800°C pour des compositions riches en calcium. Cette différence de température est moins importante (100-250°C) pour les compositions riches en silicium et en aluminium. Ces auteurs en ont donc conclu que le fluor réduit le risque de cristallisation et améliore la formation du verre. Cependant, d'après ces auteurs, lorsque le taux de fluor augmente de façon importante, les compositions amorphes deviennent cristallines (Tableau 8).

Composition amorphe	Composition cristalline
Ca <sub>28</sub> Si <sub>39</sub> Al <sub>33</sub> O <sub>75</sub> N <sub>20</sub> F <sub>5</sub>	Ca <sub>28</sub> Si <sub>39</sub> Al <sub>33</sub> O <sub>69</sub> N <sub>20</sub> F <sub>11</sub>
Ca <sub>23</sub> Si <sub>47</sub> Al <sub>30</sub> O <sub>79</sub> N <sub>20</sub> F <sub>5</sub>	Ca <sub>23</sub> Si <sub>47</sub> Al <sub>30</sub> O <sub>70</sub> N <sub>20</sub> F <sub>10</sub>
Ca <sub>28</sub> Si <sub>45</sub> Al <sub>27</sub> O <sub>75</sub> N <sub>20</sub> F <sub>5</sub>	Ca <sub>28</sub> Si <sub>45</sub> Al <sub>27</sub> O <sub>71</sub> N <sub>20</sub> F <sub>9</sub>
Ca <sub>19</sub> Si <sub>57</sub> Al <sub>24</sub> O <sub>75</sub> N <sub>20</sub> F <sub>5</sub>	Ca <sub>19</sub> Si <sub>57</sub> Al <sub>24</sub> O <sub>72</sub> N <sub>20</sub> F <sub>8</sub>

Tableau 8 : Résultats de la DRX des échantillons à différents taux du fluor fondus à 1650 °C<sup>[81]</sup>.

Genson et al<sup>[84]</sup> se sont intéressés à la stabilité thermique des verres du système Ca-Si-Al-O-F-N. A partir de mesures thermogravimétriques, ils ont constaté des pertes de masses négligeables jusque 700°C pour tous les verres. Pour des températures plus élevées et pour des teneurs faibles en azote, les pertes de masses observées sont dues à la perte de fluorine. Par contre, lorsque le taux d'azote augmente, les auteurs observent un gain de masse dû à une oxydation de certaines espèces de nitrures (Figure 26).

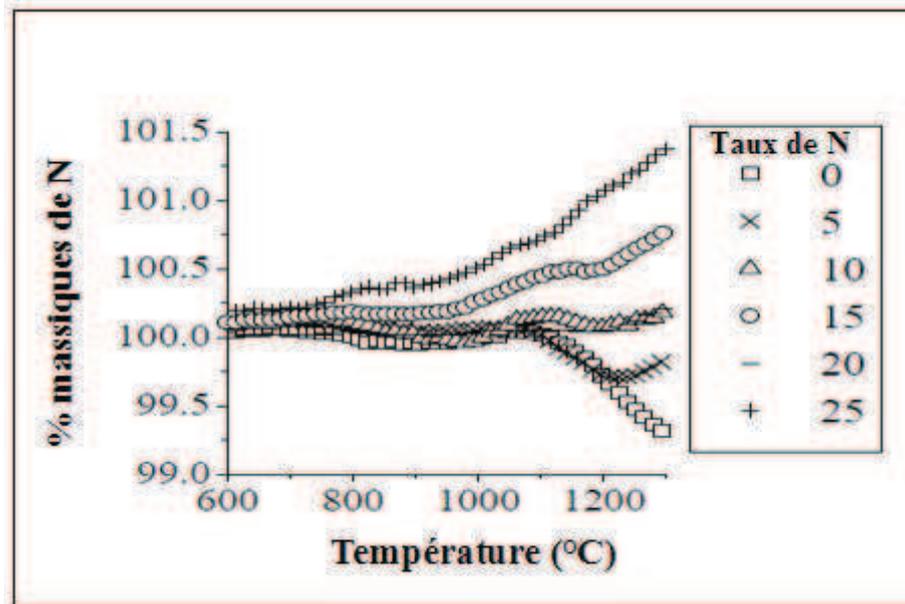


Figure 26 : Analyses thermogravimétriques des verres oxyfluoronitrurés du système Ca-Si-Al-O-F- $N_x$  en fonction du taux d'azote <sup>[84]</sup>.

## V-2. Propriétés des verres oxyfluoronitrurés

Les systèmes oxyfluonitrurés et leurs propriétés sont très peu référencés dans la bibliographie. Hampshire et al <sup>[83]</sup> ont étudié l'effet du fluor et de l'azote sur les propriétés thermiques des verres du système Ca-Si-Al-O-N-F. Ils ont constaté que l'ajout de 5% massique de fluor diminue la température de transition vitreuse de 94°C. Cela est dû au rôle perturbateur du fluor qui substitue l'oxygène et qui facilite le mouvement des unités structurales dans le verre, contrairement à l'ajout de l'azote qui réticule le réseau permettant ainsi une augmentation de l'énergie thermique exigée pour la mobilité partielle et donc une augmentation de  $T_g$  (pour 20 % massique d'azote le  $T_g$  augmente d'environ 38°C).

Vaughn et al <sup>[85]</sup> ont incorporé de l'azote dans les verres du système Zr-Ba-Al-Y-O-F pour augmenter la stabilité thermique mais également les propriétés mécaniques de ces verres. Ces auteurs ont remarqué une certaine augmentation des températures de transition vitreuse et de cristallisation ainsi qu'une augmentation de la dureté.

Fletcher et al <sup>[86]</sup> ont utilisé l'azote pour augmenter la stabilité et la durabilité chimique de certains verres fluorophosphatés du système M-Al-P-O-F-N (M=Ba,Na).

Hanifi et al <sup>[81]</sup> ont étudié l'effet de l'azote et du fluor sur les propriétés thermiques, physiques et mécaniques (*Tableau 9*) des verres du système  $Ca_{28}Si_{57}Al_{15}$ .

Composition (eq %)			densité	Volume molaire	Compacité	Module d'Young	dureté	T <sub>g</sub> (°C)	T <sub>DS</sub> (°C)
O	N	F							
<b>verres oxyfluoronitrurés</b>									
80	20	0	2,92	7,84	0,551	107	7,5	780	822
79	20	1	2,92	7,84	0,551	107	7,6	756	798
77	20	3	2,92	7,84	0,553	105	7,2	721	764
<b>verres oxyfluorurés</b>									
100	0	0	2,85	8	0,533	92	6,1	732	763
99	0	1	2,85	7,99	0,534	92	6,1	712	743
97	0	3	2,84	8,02	0,533	92	6,1	668	704

**Tableau 9 : Propriétés physiques, mécaniques et thermiques des verres  $Ca_{28}Si_{57}Al_{15}$  dopés au fluor et à l'azote**

Ils ont constaté que l'ajout d'azote augmente la température de transition vitreuse ( $T_g$ ) en raison de l'augmentation de la densité de réticulation du réseau. De plus, l'ajout de fluor diminue les températures de transition vitreuse, de cristallisation et de fusion.

Ces auteurs montrent clairement que la substitution du fluor par l'oxygène a un effet négligeable sur la masse volumique, la compacité et le module d'Young, alors qu'il semble y avoir une très légère diminution de la micro dureté Vickers. Par contre, au niveau des propriétés thermiques, le fluor fait baisser considérablement les  $T_g$  et  $T_c$ .

Rouxel <sup>[87]</sup> a récemment montré que, lorsque la température de transition vitreuse diminue, le module d'Young diminue également pour tous les verres silicates, aluminosilicates et oxynitrurés. Toutefois, les verres oxyfluoronitrurés ont des tendances différentes, car les valeurs du module d'Young ne sont pas affectées par la substitution du fluor même si la température de transition vitreuse est considérablement réduite.

Hanifi et al <sup>[81]</sup> se sont intéressés à l'effet des cations sur les propriétés du verre oxyfluoronitruré du système Ca-Si-Al-O-N-F. Contrairement à ce qui est attendu concernant le calcium en tant que modificateur de réseau, ces auteurs ont constaté que l'augmentation du taux de calcium provoquait une augmentation du  $T_g$ , et que le module d'Young et la microdureté de ces verres ne suivent pas cette tendance. Pour comprendre le rôle réel du calcium dans la structure et dans les propriétés de ces verres, des études RMN-MAS ont permis à ces auteurs d'expliquer cette augmentation. Ces auteurs ont donc observé une augmentation du module de Young, de la micro dureté et de  $T_g$  avec l'augmentation du taux d'aluminium. Cela est dû à l'augmentation de la connectivité de réseau.

## **VI. Conclusion**

Cette première partie bibliographique montre que l'azote améliore les propriétés physico-chimiques et mécaniques des verres. Cependant, des problèmes restent posés quant à l'interprétation des résultats. L'effet de l'azote est décrit dans une large proportion sur les verres contenant des taux très élevés en silicium.

L'objectif de notre travail a été d'étudier l'influence de l'insertion de l'azote dans des bioverres contenant des taux faibles en silicium. Des dosages des taux d'azotes réellement introduits dans les verres ont été réalisés. Nous avons étudié aussi la structure des bioverres afin de comprendre le mode d'insertion de l'azote dans ces derniers.

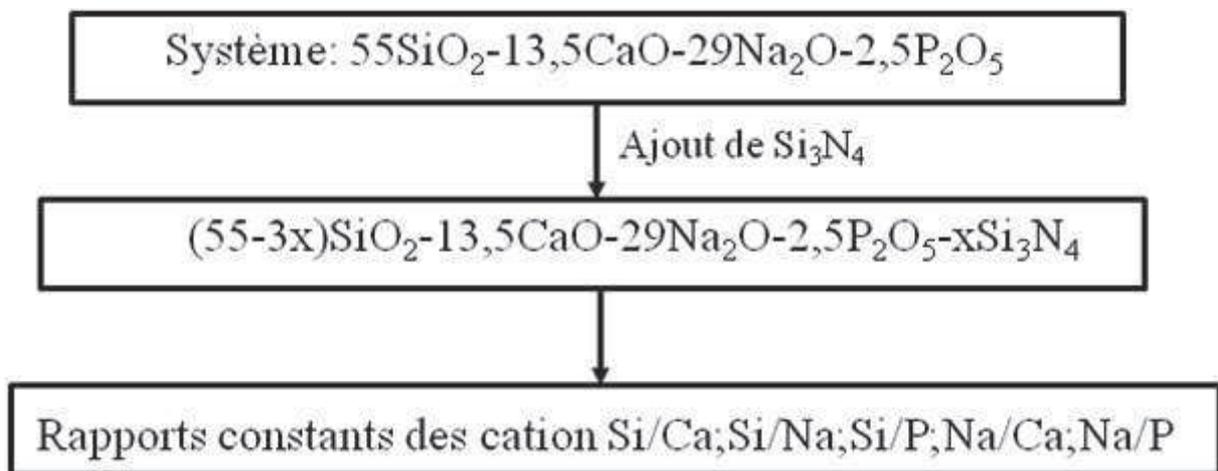
**Chapitre 2 : Synthèse et caractérisations des verres  
oxynitrurés et oxyfluoronitrurés**



## I. Etude préliminaire.

### I-1 Choix des compositions

L'objectif de cette étude est de poursuivre les travaux de C. Duée et al <sup>[88]</sup>, reliant la composition chimique des verres des systèmes  $\text{SiO}_2\text{-CaO-Na}_2\text{O}$ ,  $\text{SiO}_2\text{-CaO-Na}_2\text{O-P}_2\text{O}_5$  et  $\text{SiO}_2\text{-CaO-Na}_2\text{O-P}_2\text{O}_5\text{-CaF}_2$  à leur bioactivité. L'originalité de ce travail repose sur l'introduction, dans la matrice des verres, de phosphosilicate de calcium et de sodium ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ), de l'azote qui possède des propriétés mécaniques intéressantes pour des applications dans le domaine des biomatériaux. Le but est d'une part d'améliorer les propriétés mécaniques, et d'autre part de suivre l'évolution de la bioactivité en fonction des taux d'azote introduit dans les verres. Pour cela, nous avons sélectionné un verre de bioactivité importante puisqu'il développe une couche de l'hydroxyapatite à partir de 10 h d'immersion dans le SBF. Ce verre est de composition molaire  $55\text{SiO}_2\text{-}13,5\text{CaO}\text{-}29\text{Na}_2\text{O}\text{-}2,5\text{P}_2\text{O}_5$ . Il a été ensuite dopé avec différentes quantités d'azote. La source d'azote que nous avons choisi est le  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Son taux d'insertion dans les verres a été défini à l'aide d'une quantité  $x$  de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  en moles,  $x$  allant de 0 à 4 en % molaires. Cet ajout s'est fait de manière à conserver, le plus possible, les rapports des cations constants. Le rapport N/O devient ainsi la seule variable dans nos compositions (*Figure 27*).



*Figure 27 : Dopage des verres à l'azote*

Les compositions massiques élémentaires théoriques de ces verres sont reportées dans le *Tableau 10*. Les verres sont symbolisés par  $\text{Nx}$ ,  $x$  correspondant au % molaire de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ .

<b>Compositions massiques (%)</b>						
<b>verres</b>	<b>Si</b>	<b>Ca</b>	<b>Na</b>	<b>O</b>	<b>P</b>	<b>N</b>
<b>N0</b>	24,86	8,72	21,46	42,46	2,5	0
<b>N1</b>	25,03	8,76	21,59	41,20	2,51	0,91
<b>N2</b>	25,18	8,82	21,75	39,90	2,52	1,83
<b>N3</b>	25,34	8,89	21,86	38,60	2,54	2,77
<b>N4</b>	25,53	8,94	22,02	37,24	2,56	3,71

**Tableau 10 : Compositions élémentaires théoriques des verres du système Si-Ca-Na-P-O-N.**

## **I-2. Protocole opératoire**

La synthèse des verres oxynitrurés a été réalisée selon un protocole opératoire bien précis [29,30].

Les réactifs de départ sont suivants :

- $\text{SiO}_2$  : quartz pur 100% (Merck).
- $\text{CaCO}_3$  : carbonate de calcium de pureté 99% (Chimie-Plus Laboratoires).
- $\text{Na}_2\text{CO}_3$  : carbonate de sodium de pureté 99,9% (Merck).
- $\text{Si}_3\text{N}_4$  : nitrure de silicium de pureté supérieure à 98% (UBE Industries).
- $(\text{NaPO}_3)_n$  : polyphosphate de sodium pur ou sel de Graham (Merck).

Tous les réactifs ont été stockés dans une étuve à 110°C afin d'éviter leur hydratation.

Pour l'élaboration des verres oxynitrurés, la source d'azote choisie est le nitrure de silicium ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ).

Plusieurs essais ont été nécessaires pour mettre au point la synthèse des verres oxynitrurés. Afin de minimiser les pertes en azote, les verres oxynitrurés ont été élaborés en plusieurs étapes. Le dopage par l'azote s'est effectué de la manière suivante:

### **1<sup>ère</sup> étape : Préparation des verres de base**

Pour chaque dopage, c'est-à-dire, pour chaque taux de nitrure de silicium introduit, il est nécessaire d'élaborer un verre de base afin de conserver un taux de silicium constant.

Les réactifs  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CaCO}_3$  et  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ont été pesés au 1/1000<sup>ème</sup> de gramme près, puis mélangés dans un mortier en agate afin d'homogénéiser l'ensemble. La poudre obtenue a été introduite dans des creusets en platine, inertes à la synthèse. Le mélange a été, dans un premier temps, décarbonaté pendant 5 heures à 950°C. Il a été ensuite broyé une seconde fois

avant d'être mis en fusion à 1400°C pendant 4 heures. Puis, une trempe a été réalisée en coulant le verre en fusion sur une plaque d'acier préchauffée à 250°C.

**2<sup>ème</sup> étape : Mélange du verre de base avec Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>**

Les verres de base ont été broyés avec un vibro-broyeur MM 400 pendant 30 minutes pour obtenir une poudre fine. Puis, cette poudre de verre a été mélangée avec différentes quantités de nitrure de silicium (Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>), puis broyée une deuxième fois afin d'homogénéiser l'ensemble.

**3<sup>ème</sup> étape : Pressage**

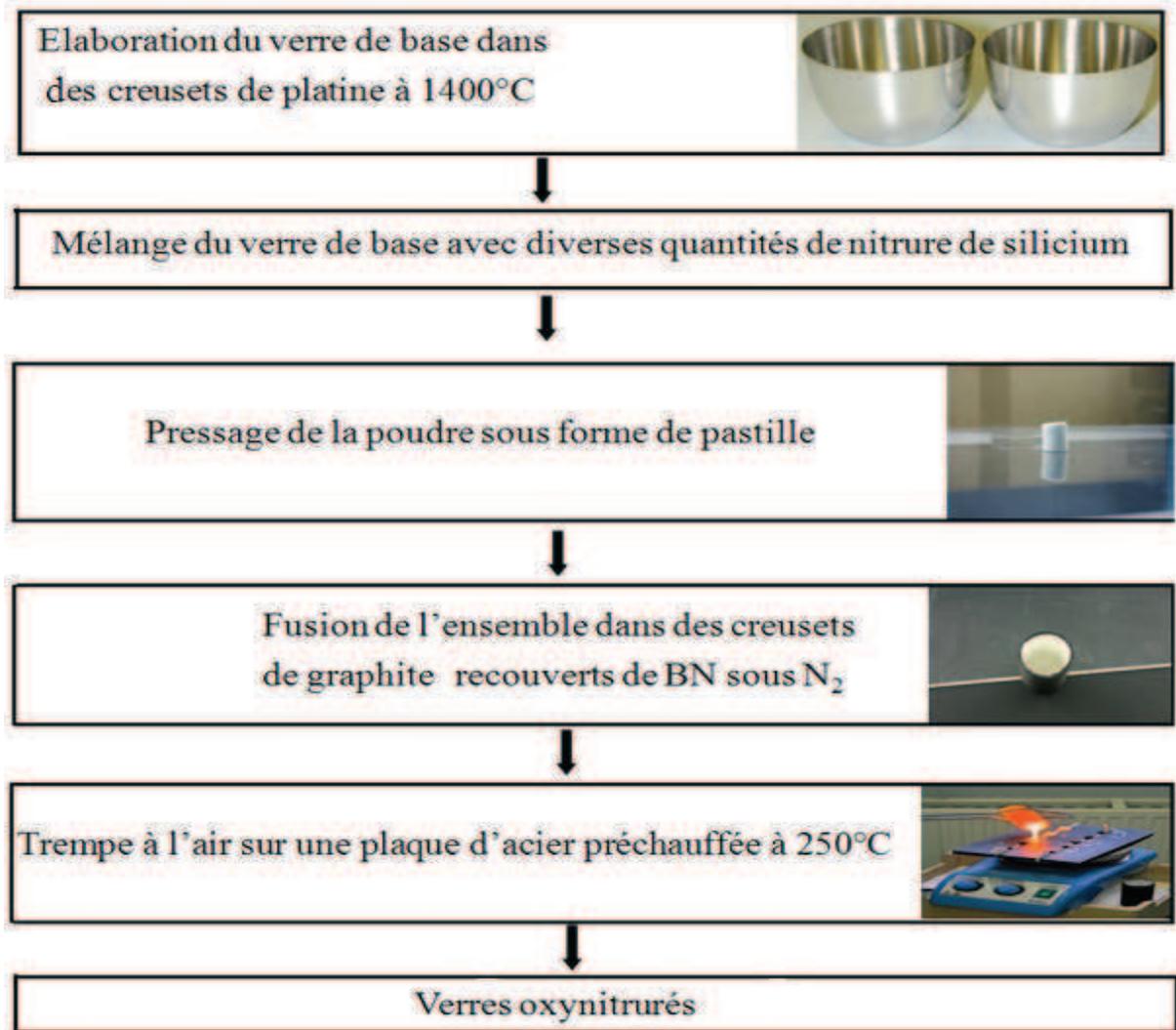
Le mélange, comprenant le verre de base et le nitrure de silicium, a été placé dans un moule en caoutchouc. Ce dernier a été introduit dans une poche en plastique pressée isostatiquement dans un bain d'huile jusqu'à 3000 bars. Le but de cette étape est de former des pastilles de 10 à 15mm de hauteur afin d'améliorer la réactivité chimique du nitrure de silicium avec le verre de base lors de l'étape suivante.

**4<sup>ème</sup> étape : Fusion des verres oxynitrurés**

Les pastilles ont été placées dans des creusets de graphite recouvert de nitrure de bore (BN). L'utilisation du BN permet non seulement de maintenir les conditions de réduction mais aussi de faciliter l'élimination du verre des parois du creuset lors de la coulée. Les verres ont été fondus à 1350°C dans un four tubulaire vertical sous balayage d'azote pendant 15 minutes. Le creuset a été retiré rapidement du four et son contenu a été coulé dans un moule d'acier.

Afin d'éliminer les tensions résiduelles créées par la trempe, les verres obtenus ont ensuite été traités thermiquement à une température inférieure à leur température de transition vitreuse T<sub>g</sub>.

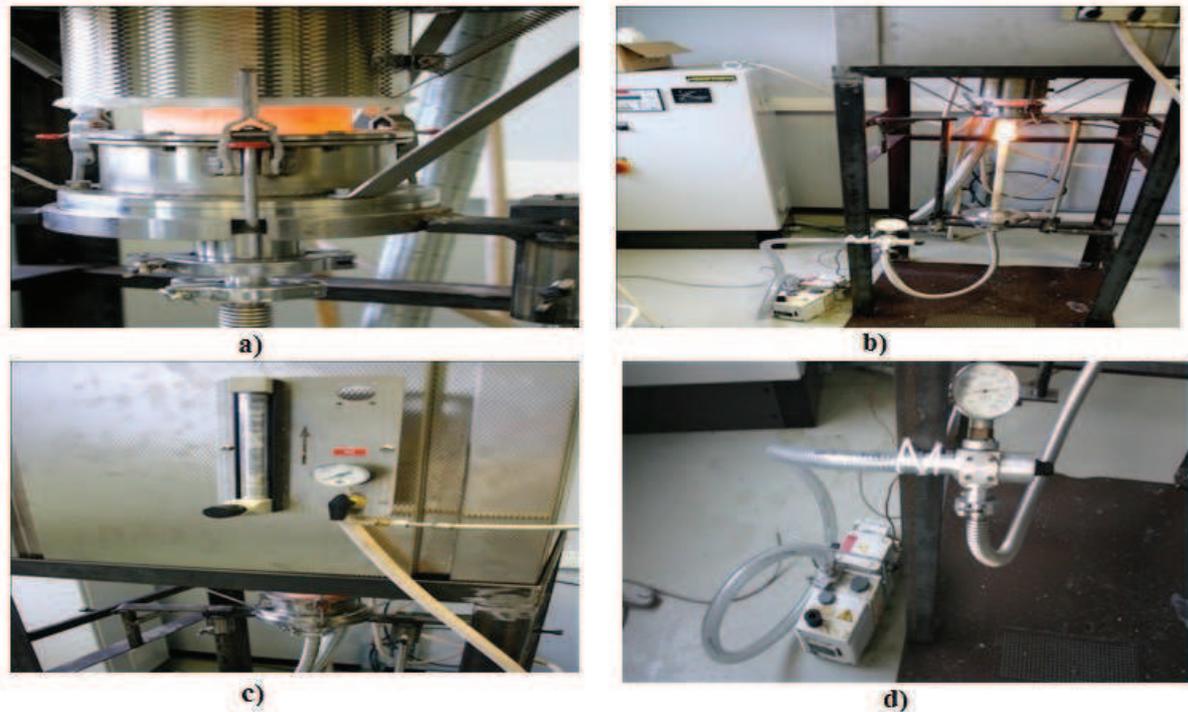
D'une manière générale, le protocole de préparation des échantillons peut être résumé par le schéma suivant (*Figure 28*) :



*Figure 28 : Protocole de préparation des verres oxynitrurés.*

### **I-3. Type de four utilisé**

Un four spécifique a été utilisé pour la préparation des verres oxynitrurés. Le four est vertical et possède aux extrémités du tube un système d'étanchéité (*Figure 29a*) qui permet de maintenir les conditions de réduction. Un ascenseur permet de déplacer le creuset de la température ambiante à l'intérieur du tube (*Figure 28b*). Un débitmètre à la sortie du four permet également de contrôler le débit de l'azote (*Figure 29c*).



*Figure 29 a) photo du four (ouvert), b) photo du four (ouvert) avec l'azote à l'entrée du four (ouvert), c) débitmètre (contrôle du gaz) et d) pompe à vide.*

Deux circuits de gaz peuvent être isolés par des vannes d'arrêt situées avant et après l'écoulement du gaz. Un système de refroidissement est lié à l'entrée et à la sortie de la colonne. L'azote est amené dans la zone chaude et, à l'aide d'un tube en acier inoxydable, la sortie de la colonne est connectée à un tuyau afin d'évacuer les gaz dégagés à l'extérieur de la salle. Une pompe à vide permet d'évacuer l'air présent à la fois dans le circuit et dans la colonne (Figure 28d).

#### **I-4. Résultat**

Lors de la synthèse de ce verre, des fumées blanches se sont déposées sur les parois froides du four, suggérant que des réactions chimiques se sont produites entre l'azote et les constituants du verre.

Les verres ont ensuite été dosés à l'aide d'une microsonde électronique de Castaing (WDS) modèle CAMECA SX 100 sous une tension entre 30 et 40 KV. La Figure 30 représente les spectres WDS des verres Si-Ca-Na-O-P-Nx dopés à différents taux d'azote.

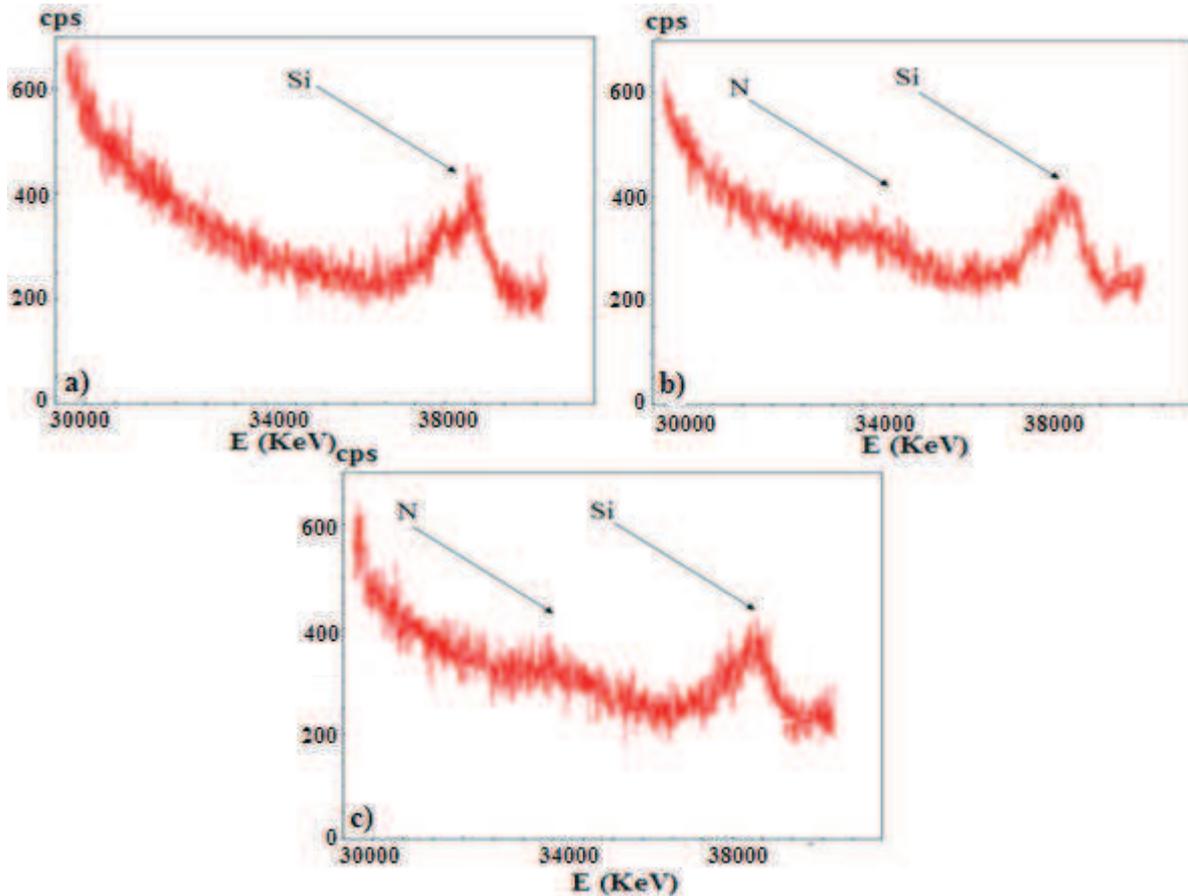


Figure 30 : Spectres WDS des verres Si-Ca-Na-O-P-Nx dopés: a) N1 b) N3 et c) N4.

L'analyse des spectres met en évidence la présence de Si pour chacun des verres (pic situé à 37 KeV) et celle de N (pic situé à 34 KeV) seulement dans les verres N3 et N4. L'absence d'azote dans le verre N1 est confirmée par les résultats du dosage effectué sur chacun des verres.

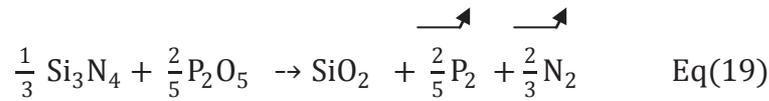
Le Tableau 11 représente les pourcentages massiques théoriques et expérimentaux d'azote dosés dans ces verres. Pour chaque verre, 10 mesures ont été effectuées.

Mesure Verre	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	% N exp.	% N théo.
N1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0,91
N3	0,62	0,65	0,64	0,63	0,64	0,66	0,67	0,65	0,64	0,63	0,64	2,77
N4	0,77	0,76	0,82	0,79	0,85	0,78	0,82	0,86	0,76	0,80	0,80	3,71

Tableau 11 : Pourcentages massiques d'azote in situ dans les verres Si-Ca-Na-O-P-Nx.

Il faut noter que, pour les trois séries de verres considérés, les pourcentages massiques expérimentaux de l'azote inséré sont beaucoup moins importants que ceux des valeurs théoriques. En effet, par exemple, pour un pourcentage massique théorique de 3,71% d'azote,

il reste seulement 0,8 % d'azote après synthèse. Cette perte d'azote dans ces verres quaternaires s'explique par la réaction entre le nitrure de silicium et le phosphore selon la réaction suivante <sup>[21]</sup>:



C'est pourquoi, comme l'a indiqué Loehman <sup>[21]</sup>, il est impossible de doper des verres Si-Ca-Na-O-P sans perte de phosphore. Pour cette raison, nous avons éliminé le phosphore afin de limiter la perte d'azote dans nos verres.

## II. synthèse des verres oxynitrurés

### II-1. Dopage à l'azote des verres du système Si-Ca-Na-O

Pour les raisons citées précédemment, un verre ternaire, de composition molaire suivante 55SiO<sub>2</sub>-13,5CaO-31,5Na<sub>2</sub>O, nommé G1N0, a été sélectionné. Le verre a ensuite été dopé avec différents taux de nitrure de silicium. Le dopage correspond à une formulation du type : (55-3x)SiO<sub>2</sub>-13,5CaO-31,5Na<sub>2</sub>O-xSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, x représentant le pourcentage molaire de nitrure de silicium. L'ajout de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> s'est fait toujours de façon à conserver les rapports des cations Si/Ca, Si/Na et Na/Ca constants pour obtenir comme variable N/O dans la composition des verres. Les verres obtenus sont notés G1Nx où x est le % molaire expérimental d'azote inséré dans les verres.

Le verre G1N0 a été synthétisé, puis dopé à différentes teneurs d'azote. Les compositions massiques étudiées sont représentées dans le *Tableau 12*.

Compositions massiques (%)					
Verres	Si	Ca	Na	O	N
<b>G1N0</b>	25,68	8,99	24,08	41,25	0
<b>G1N1</b>	25,85	9,05	24,27	39,90	0,93
<b>G1N2</b>	26,03	9,11	24,43	38,55	1,88
<b>G1N3</b>	26,20	9,17	24,6	37,18	2,85
<b>G1N4</b>	26,38	9,25	24,75	35,80	3,82

**Tableau 12 : Compositions massiques élémentaires théoriques des verres Si-Ca-Na-O-Nx (G1Nx).**

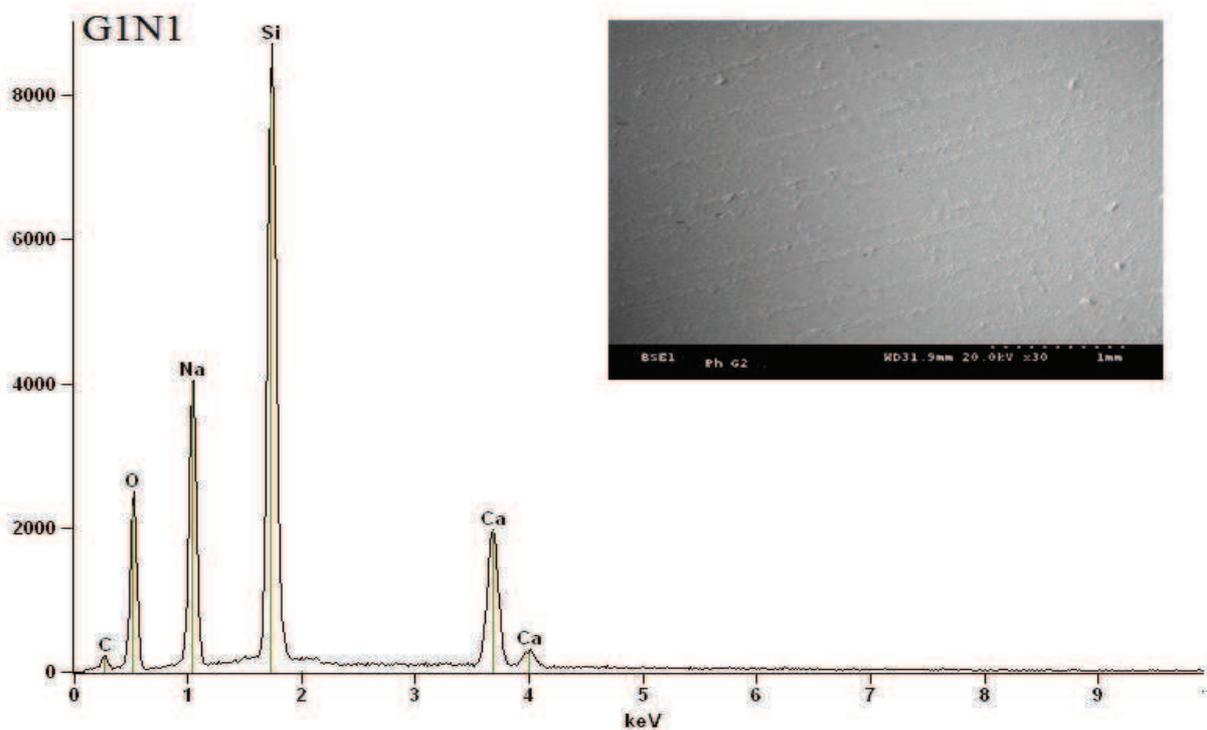
## II-2. Identification et quantification du taux d'azote

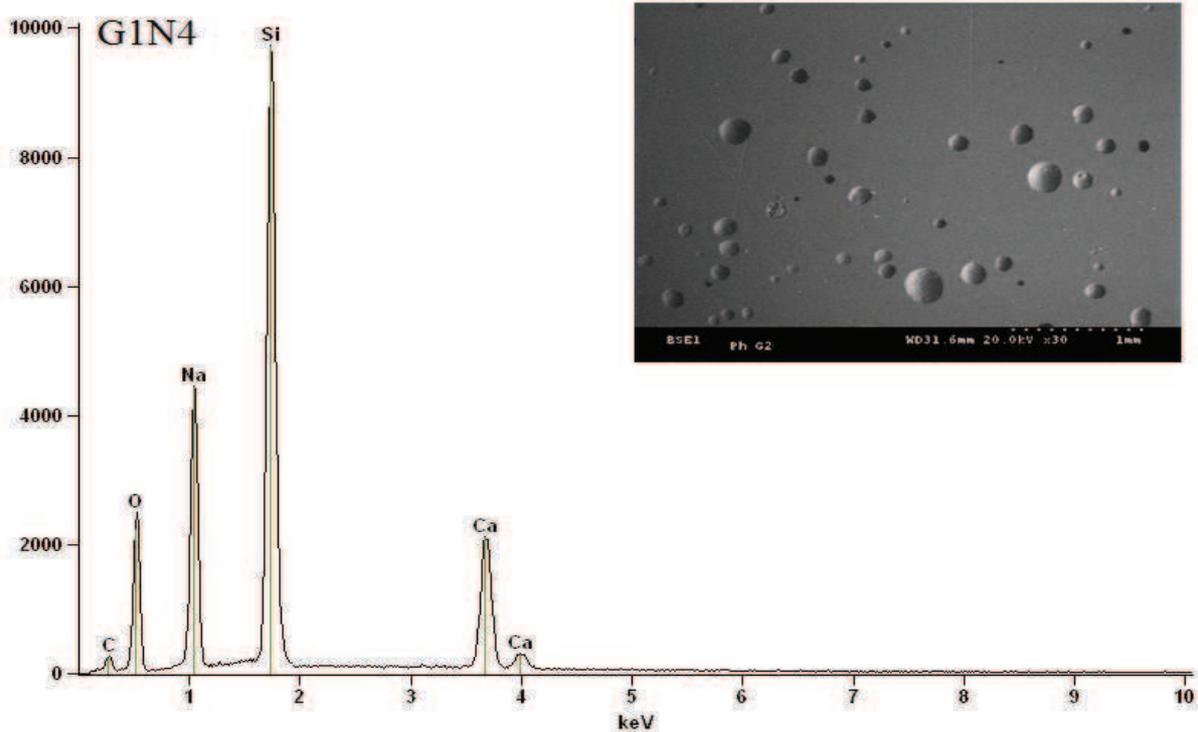
D'après la bibliographie [21,89,90], la synthèse des verres oxynitrurés est très complexe car le taux d'azote qui va s'incorporer dans les verres dépend fortement des conditions de synthèse. Frischat et al [91] ont montré que, lors de la fusion des verres oxynitrurés, plusieurs réactions chimiques peuvent conduire à une perte d'azote dans les verres. Par conséquent, avant de travailler sur leur mise en forme et sur leurs propriétés mécaniques, il est indispensable de s'assurer de la faisabilité d'insertion de l'azote dans ces systèmes et de vérifier les teneurs introduites. Deux techniques ont été employées pour doser le taux d'azote dans nos verres: la microscopie électronique à balayage avec analyse quantitative à sélection d'énergie et la microsonde électronique de Castaing.

### II-2-1. Dosage des verres synthétisés par MEB couplé à l'EDS

Pour le dosage du taux d'azote inséré dans les verres, un microscope électronique à balayage couplé à l'EDS, de de type Noran System Six, a été initialement utilisé. L'analyse se fait selon un protocole bien précis : une face de l'échantillon est polie au papier de carbure de silicium, de grade 80 à 1200. Cela permet d'obtenir une surface plane facilement observable au MEB et analysable par EDS.

La *Figure 31* représente les surfaces des échantillons G1N1 et G1N4 ainsi que leurs spectres EDS. Les spectres des autres verres se trouvent en annexe 1.





**Figure 31 : Spectres EDS et micrographie de la zone analysée des verres :a) G1N1 et b) G1N4.**

Sur les spectres, sont représentés les pics correspondant aux différents éléments composant le verre. Le pic de l'oxygène se situe à 0,5 keV, celui du sodium à 1,025 keV, celui du silicium à 1,75 keV, et enfin celui du calcium à 3,675 et 4 keV. Par contre, aucun pic associé à l'azote n'est observé. En effet, l'azote étant un élément léger, il est difficile de le détecter par cette technique.

La micrographie du verre G1N4 révèle la présence de bulles de gaz au sein de l'échantillon, dues à la synthèse.

Le *Tableau 13* regroupe les pourcentages massiques expérimentaux des verres G1Nx. Les analyses EDS ont été réalisées sur plusieurs points, et les résultats présentés correspondent à la moyenne des analyses.

<b>Compositions massiques (%)</b>					
<b>verres</b>	<b>Si (<math>\pm 0,3</math>)</b>	<b>Ca (<math>\pm 0,2</math>)</b>	<b>Na (<math>\pm 0,3</math>)</b>	<b>O (<math>\pm 0,3</math>)</b>	<b>N</b>
<b>G1N0</b>	25,69	9,01	24,04	41,26	-
<b>G1N1</b>	25,93	9,14	23,99	40,94	-
<b>G1N2</b>	26,89	9,59	23,85	39,67	-
<b>G1N3</b>	26,49	9,74	23,76	40,01	-
<b>G1N4</b>	26,58	9,78	23,84	39,80	-

**Tableau 13 : Pourcentages élémentaires massiques expérimentaux détectés par EDS pour les verres G1Nx.**

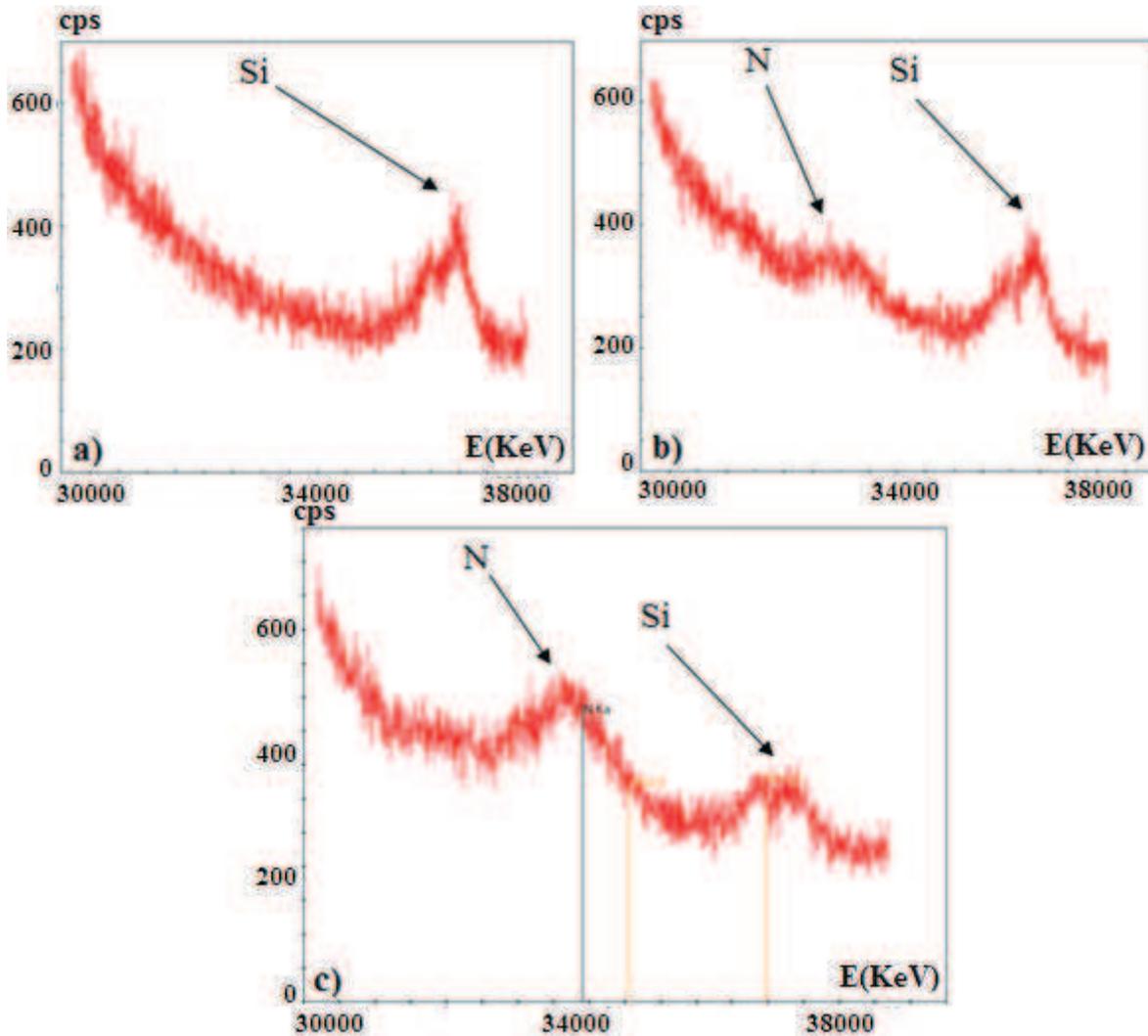
L'analyse du tableau confirme la non détection de l'azote. L'EDS étant une méthode d'analyse semi-quantitative, il est difficile de comparer les valeurs obtenus pour les cations avec les compositions théoriques.

### **II-2-2. Analyse par microsonde électronique (WDS)**

Comme cité dans le chapitre précédent, il existe d'autres techniques de dosage de l'azote dans les verres. Dans notre étude, nous n'avons pas pu les utiliser car le pourcentage introduit est trop faible. Cependant, nous avons tout de même testé une autre technique, il s'agit de la microsonde électronique (WDS), de modèle CAMECA de type SX100. Les échantillons ont été placés dans des moules de 2,5 cm de diamètre puis recouverts de résine et polis au papier de carbure de silicium jusqu'à un micron. Les échantillons ont été placés sous vide pendant 24 heures avant de les analyser.

#### **II-2-2-1. Analyse qualitative**

Le premier objectif de cette méthode est d'identifier l'azote présent dans les verres. La *Figure 32* présente les spectres WDS des verres G1N0, G1N2 et G1N4. Les spectres des autres verres se trouvent en annexe 1.



*Figure 32 : Spectres WDS des verres : a) G1N0, b) G1N2 et G1N4.*

Il est nécessaire de noter la contribution majeure du bruit de fond, dû à la présence de la matrice vitreuse donnant lieu à un rapport signal sur bruit important.

Pour le spectre du verre G1N0 non dopé à l'azote, il existe un seul pic correspondant au silicium. Le deuxième et le troisième spectre, associés aux verres G1N2 et G2N4, permettent de mettre en évidence un pic supplémentaire associé à l'azote. Par conséquent, cette technique permet de prouver l'insertion de l'azote dans les verres synthétisés. L'objectif initial de réussir à insérer de l'azote a été réalisé. Il reste à savoir combien.

### **II-2-2-2. Analyse quantitative**

La seconde étape de cette technique permet de quantifier l'azote inséré. La quantification a été effectuée sur plusieurs points afin de déterminer le taux d'azote, et de contrôler aussi son

homogénéité dans le verre. Le *Tableau 14* présente les différents teneurs en pourcentage massique d'azote dans le verre G1N4.

points	1	2	3	4	6	7	8	9	10	moyenne
% massique de N	2,27	2,24	2,15	2,23	2,06	2,19	2,07	2,18	2,09	2,16±0,09

**Tableau 14 : Quantification du taux d'azote dans le verre G1N4.**

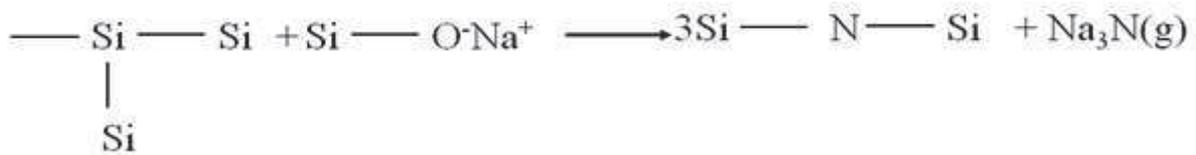
Il est à noter que les taux d'azote, relevés aux différents points, sont assez proches indiquant une bonne homogénéité de l'azote dans le verre.

Le *Tableau 15* présente les différentes teneurs massiques théoriques et expérimentales de l'azote pour l'ensemble des verres élaborés.

Verre	% massique théorique N	% massique expérimental N
G1N0	0	0
G1N1	0,93	0,80 ±0,07
G1N2	1,88	1,35 ±0,05
G1N3	2,85	1,75 ±0,04
G1N4	3,82	2,16 ±0,09

**Tableau 15 : Taux massique d'azote inséré dans les verres G1Nx.**

Il faut remarquer que, pour chaque verre, le taux d'azote dosé est inférieur à celui théorique, même en l'absence de phosphore. Cette perte d'azote s'explique par le dégagement de gaz Na<sub>3</sub>N, inévitable, lors de la fusion du verre selon la réaction suivante <sup>[31]</sup> (Eq 20):



Cette volatilisation de Na<sub>3</sub>N (g) explique aussi la porosité constatée dans les verres.

L'analyse par WDS apparaît, par conséquent, relativement adaptée au dosage des faibles quantités d'azote dans les verres oxynitrurés.

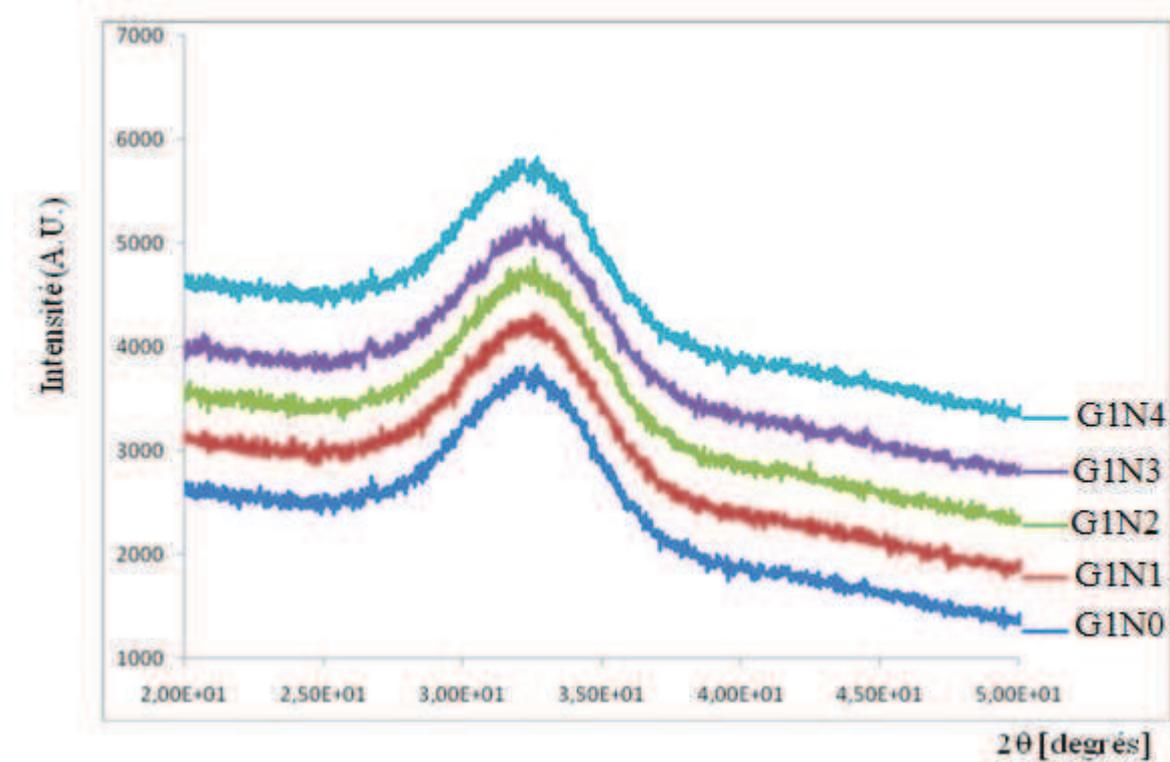
Il faut aussi noter que, dans la bibliographie, très peu d'auteurs vérifient le taux réel d'azote introduit dans ce type de verre.

### II-3. Caractérisation des verres G1Nx

Ayant prouvé que les verres synthétisés contiennent effectivement de l'azote, les cinq échantillons (G1Nx) ont alors été étudiés par différentes méthodes pour suivre l'influence de l'azote sur la structure du verre.

### II-3-1. Caractérisation par diffraction des rayons X

Le caractère amorphe des verres dopés à l'azote a été contrôlé par la diffraction des rayons X à l'aide d'un diffractomètre de type X'pert Quantify (*Figure 33*).



*Figure 33 : Diffractogrammes (DRX) des verres oxynitrurés G1Nx.*

Les diffractogrammes des différents verres synthétisés mettent en évidence un halo de diffraction allant de 27 à 37°. Ce halo de diffraction est caractéristique des phénomènes de diffusion dans les matériaux amorphes, donc d'absence d'ordre à longue distance dans les verres oxynitrurés.

L'absence de pic associé au nitrure de silicium indique ainsi que ce dernier a complètement réagi avec le verre, dans la limite de détection des rayons X.

### II-3-2. Caractérisation par spectroscopie infrarouge

Les spectres d'absorption infrarouge des verres oxynitrurés avec différentes teneurs de nitrure de silicium ont été enregistrés entre 400 et 1500  $\text{cm}^{-1}$ , à l'aide d'un spectromètre Infra-Rouge Jasco de type FT/IR-460 plus. Les spectres ont été obtenus sur des verres broyés et mélangés avec du KBr (*Figure 34*), et les spectres ont été normalisés.

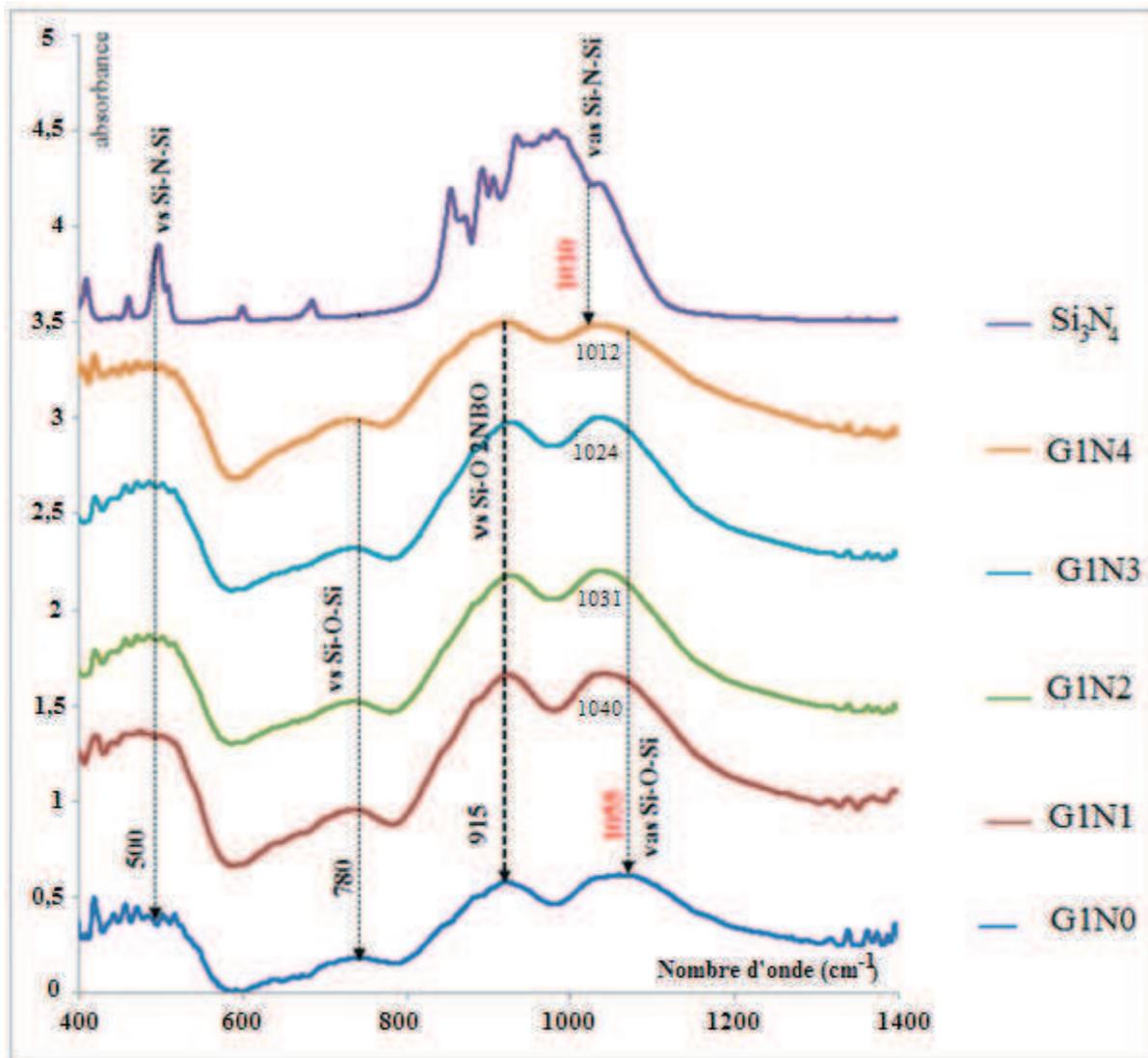


Figure 34 : Spectres infrarouge des verres G1Nx et de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.

Le spectre du verre G1N0 présente quatre bandes d'absorption larges à 500, 780, 915 et 1055 cm<sup>-1</sup> [32,43], leurs attributions sont reportées dans le *Tableau 16*. Sur la *Figure 34*, deux évolutions sont observées avec l'augmentation du taux d'azote : la première concerne le décalage de la bande de la liaison Si-O-Si (1055 cm<sup>-1</sup>) pour le verre G1N0 vers celle de Si-N (1012 cm<sup>-1</sup>) pour le verre G1N4. La deuxième est une augmentation asymétrique de la largeur des bandes correspondant au changement d'angle de la liaison entre Si-O-Si et Si-O-N. Les résultats obtenus confirment ceux référencés, entre autres, par Schrimpf et al [90].

Par contre, aucune bande associée aux liaisons Ca-N ou Na-N n'a été observée. Par conséquent, nous pouvons supposer que la totalité de l'azote est liée au réseau silicate par la formation de liaisons Si-N.

Nature de la liaison	Mode de Vibration	Position en $\text{cm}^{-1}$
Si-O-Si	Bande de vibration asymétrique ( $\nu_{\text{as}}$ )	1055
Si-O-Si	Bande de vibration symétrique ( $\nu_{\text{s}}$ )	780
Si-O (2NBO)	Bande de vibration symétrique ( $\nu_{\text{s}}$ )	915
Si-N-Si	Bande de vibration asymétrique ( $\nu_{\text{as}}$ )	1000
Si-N-Si	Bande de vibration symétrique ( $\nu_{\text{s}}$ )	500

**Tableau 16 : Attribution des bandes infrarouges des verres oxynitrurés  $G1N_x$  et de  $Si_3N_4$ .**

### **II-3-3. Caractérisation par RMN-MAS de $^{29}\text{Si}$ . Etude du réseau silicate**

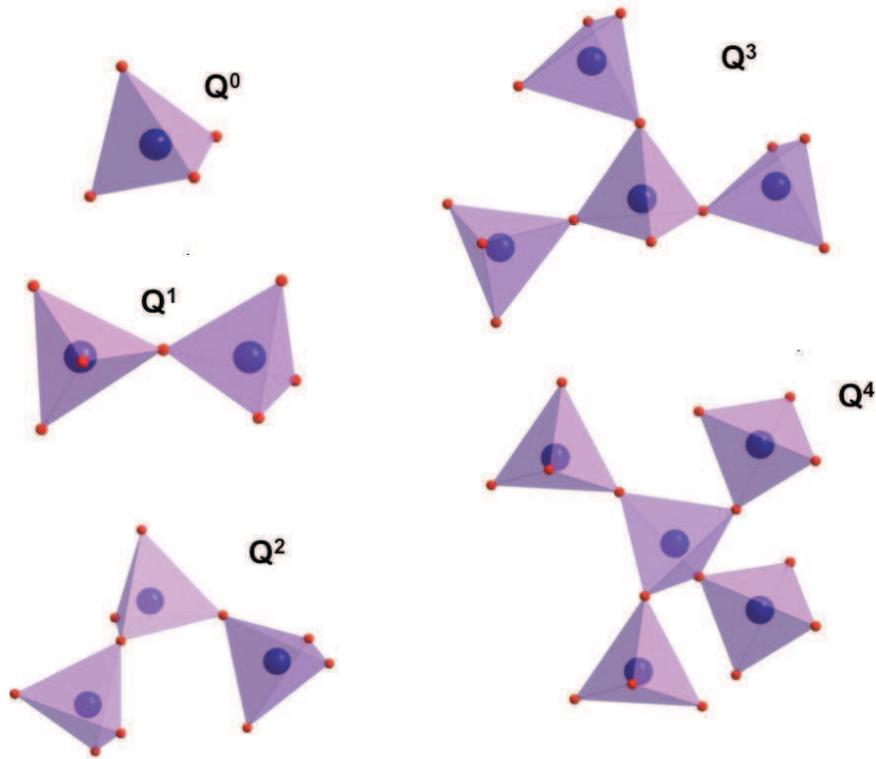
Nous nous sommes intéressés à l'étude de la structure des verres  $G1N_x$  par résonance magnétique nucléaire du  $^{29}\text{Si}$  dans le but, d'une part, d'identifier l'environnement chimique de l'azote, et d'autre part d'observer son influence sur la structure des verres silicates.

#### **II-3-3-1. Intérêt de l'étude des verres par RMN-MAS du solide**

La structure d'un verre est complexe. Il n'existe aucun ordre à longue distance, mais un ordre à courte distance. La RMN du solide est une méthode puissante pour l'étude structurale de verres. En effet, le déplacement chimique ( $\delta$ ) est un indicateur sensible de l'environnement local d'un isotope donné. Il est dépendant de la densité électronique locale, qui reflète elle-même la distribution des atomes autour du noyau étudié. Le déplacement chimique renseigne sur l'environnement local présent autour d'un isotope et sur les éventuelles interactions entre deux noyaux.

La structure de base d'un verre de silice est constituée d'un réseau de tétraèdres  $\text{SiO}_4$ , connectés par leurs sommets pour former un réseau tridimensionnel continu. Les oxydes alcalins et alcalino-terreux introduits modifient la structure du réseau et réduisent son degré de connectivité en remplaçant les oxygènes pontants (BO pour Bridging Oxygen) par des oxygènes non-pontants (NBO pour Non Bridging Oxygen). Ainsi, les oxydes modificateurs de réseau sont des éléments importants puisqu'ils ouvrent la structure du verre et abaissent la température de transition vitreuse.

Un modèle quantitatif pour l'étude des verres peut être obtenu en calculant les concentrations en oxygènes pontants (BO) et non-pontants (NBO) par tétraèdre  $\text{SiO}_4$  comme une fonction de la concentration en oxydes modificateurs. La notation  $Q^n$  exprime les concentrations d'oxygènes pontants par tétraèdre, où la valeur de  $n$  est égale au nombre d'oxygènes pontants [92]. La Figure 35 schématise les différentes entités silicates.



**Figure 35 : Représentation schématique ( $Q^n$ ) des différentes entités silicates.**

L'analyse de la *Figure 35* montre qu'un tétraèdre complètement lié au réseau par 4 oxygènes pontants est noté  $Q^4$  alors qu'un tétraèdre isolé, ne présentant aucun oxygène pontant, est noté  $Q^0$ . De plus, ces différentes espèces  $Q^n$  présentent des résonances dans des régions séparées du spectre RMN-MAS  $^{29}\text{Si}$ . A titre d'exemple, le spectre RMN  $^{29}\text{Si}$  de la silice pure  $\text{SiO}_2$  ne présente qu'une seule composante  $Q^4$ , située à un déplacement chimique d'environ -112 ppm [93]. L'addition d'oxydes métalliques augmente le nombre moyen d'oxygènes par silicium, donc par tétraèdre, ce qui se traduit par une dépolymérisation du réseau vitreux et donc par une modification de la proportion des espèces  $Q^n$ . Ainsi, en utilisant des méthodes de déconvolution appropriées, l'analyse par RMN du noyau  $^{29}\text{Si}$  permet d'obtenir des informations quantitatives sur les proportions relatives d'espèces  $Q^n$  dans un système donné. Dans le cas de noyau de spin  $\frac{1}{2}$  dans des matrices amorphes, la déconvolution des spectres RMN s'effectue à l'aide d'une ou plusieurs gaussiennes.

### **II-3-3-2. Conditions expérimentales des analyses RMN**

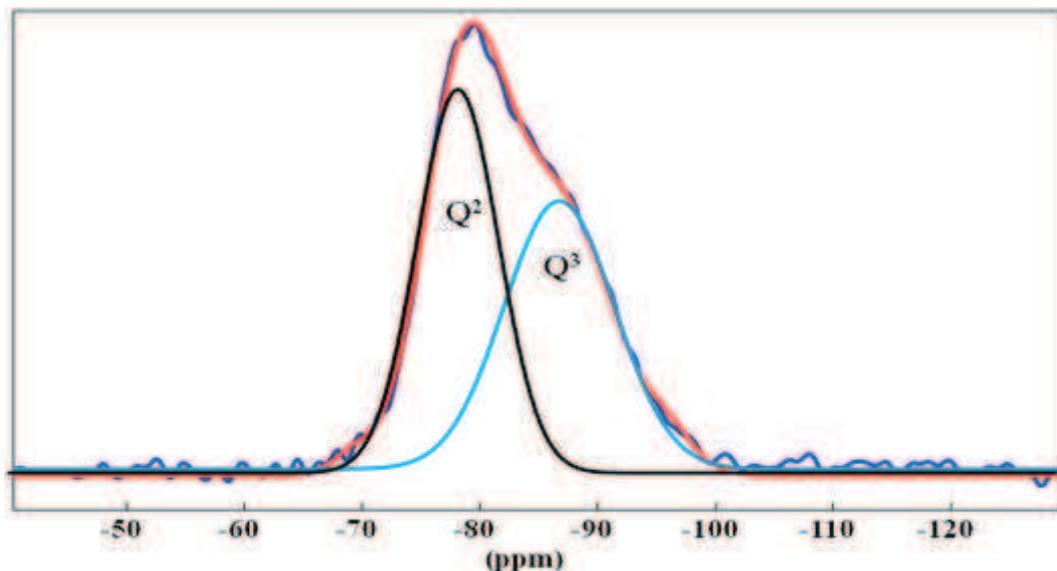
Les analyses des verres par RMN-MAS du  $^{29}\text{Si}$  ont été réalisées au Centre Commun de Mesure RMN de l'Université des Sciences et Techniques de Lille. Le spectromètre utilisé est un Bruker Avance 400, fonctionnant avec un champ magnétique de 2,35 Tesla, la fréquence

de résonance du silicium a été observée à 79,49 MHz. Le temps de relaxation longitudinal des verres ( $T_1$ ) n'a pas été mesuré. Toutefois, la valeur du temps de recyclage ( $D_1$ ) a été optimisée. Le composé de référence qui a été utilisé, est le Tétraméthylsilane (TMS). La rotation à l'angle magique a été effectuée avec une vitesse de 5 kHz. Le signal a été enregistré suite à une impulsion radiofréquence de 5  $\mu$ s avec un angle d'impulsion de  $90^\circ$  et un temps de recyclage optimisé de 180 s ( $D_1$ ). Le nombre d'acquisitions effectuées est variable selon la composition du verre. Il évolue entre 180 ( $G1N0$ ) à 2304 ( $G1N4$ ). Les spectres obtenus ont ensuite été déconvolués par des pics de forme gaussienne en utilisant le logiciel DMFIT mis en place par Massiot <sup>[94]</sup>. Lors de l'évaluation des proportions des entités silicates ( $Q^n$ ), les bandes de résonance isotropes et les bandes de rotations ont été considérées.

### II-3-3-3. Influence du taux d'azote sur la structure des verres $G1N_x$ .

#### II-3-3-3-1. Etude structurale du verre $G1N0$

La *Figure 36* présente le spectre RMN-MAS  $^{29}\text{Si}$  obtenu pour le verre  $G1N0$ , ainsi que le résultat de sa déconvolution.



*Figure 36 : Spectre RMN-MAS  $^{29}\text{Si}$  du verre  $G1N0$  et sa déconvolution.*

Ce spectre met en évidence deux contributions distinctes situées à -78,2 et à -85,3 ppm. Ces contributions sont caractéristiques du silicium en environnement tétraédrique. On peut les attribuer par ordre d'abondance :

- aux espèces  $Q^2$ , qui caractérisent le silicium en environnement tétraédrique avec deux oxygènes pontants. Pour le verre  $G1N0$ , cette contribution se situe à -78,2 ppm et représente 37 % de la population des tétraèdres  $\text{SiO}_4$ .

- aux espèces  $Q^3$ , caractérisant du silicium en environnement tétraédrique avec trois oxygènes pontants. Pour le verre G1N0, cette contribution se situe à -85,3 ppm et représente 63 % de la population des tétraèdres  $SiO_4$ .

D'après les déplacements chimiques répertoriés dans le *Tableau 17*, nous pouvons également supposer que la neutralité chimique autour des oxygènes non-pontants des espèces  $Q^3$  est respectée par la présence préférentielle des cations  $Na^+$ , le déplacement chimique observé étant identique à celui donné par la littérature pour le système  $SiO_2-Na_2O$ . Les oxygènes des espèces  $Q^2$  sont alors plutôt combinés avec les cations  $Ca^{2+}$  et les cations  $Na^+$  restants [95], puisque le déplacement chimique observé se place entre les valeurs obtenues pour le système  $SiO_2-Na_2O$ , d'une part, et pour le système  $SiO_2-CaO$ , d'autre part.

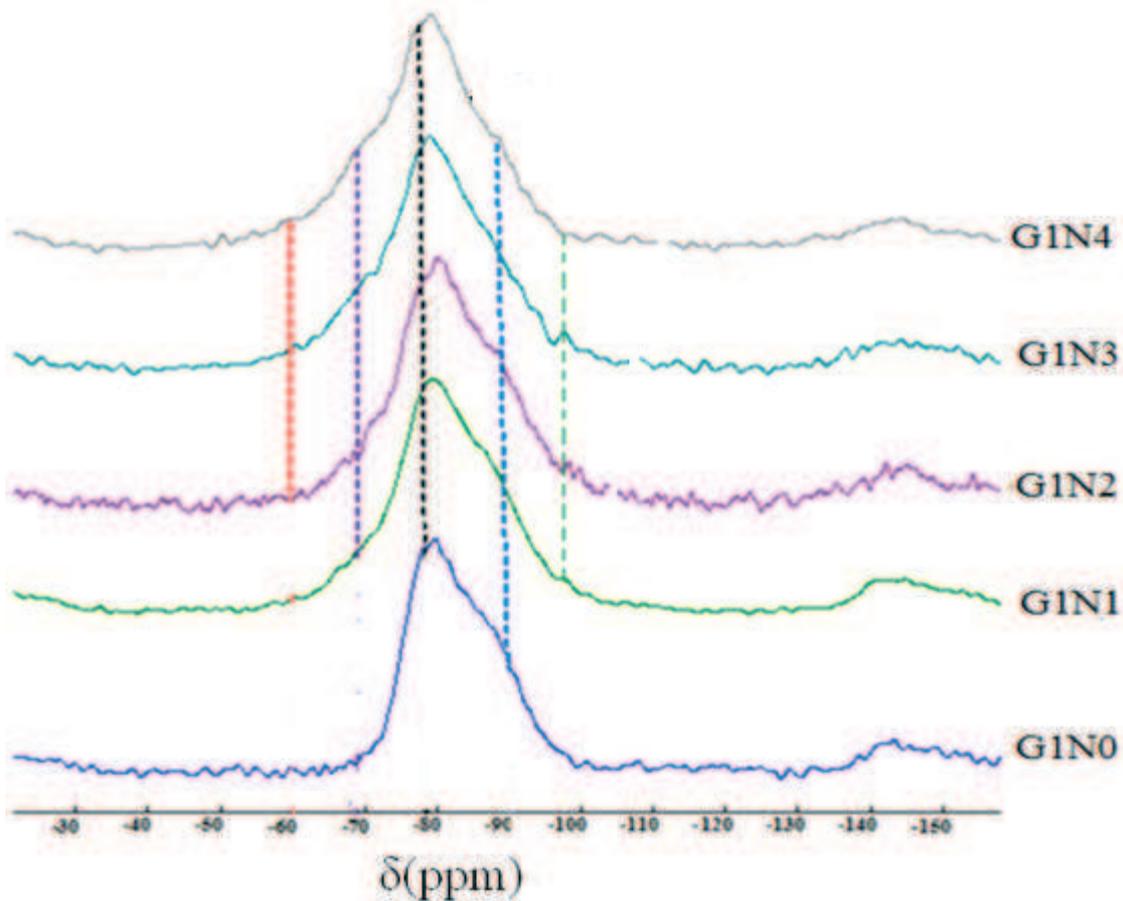
Entité $Q^n$	Systèmes étudiés		
	$SiO_2-Na_2O$	$SiO_2-CaO$	G1N0
$Q^2$ ( $\delta_{iso}$ ppm)	-76	-81	-78
$Q^3$ ( $\delta_{iso}$ ppm)	-86	-92	-86

**Tableau 17 : Déplacements chimiques isotropes des entités  $Q^2$  et  $Q^3$  obtenus par RMN du  $^{29}Si$  dans les systèmes  $SiO_2-Na_2O$ ,  $SiO_2-CaO$  [95] et G1N0.**

### **II-3-3-3-2. Etude structurale des verres G1Nx dopés à l'azote**

#### **a) Analyses qualitatives des spectres – Evolution des spectres en fonction du taux d'azote**

Les verres G1Nx ont été analysés par RMN-MAS du  $^{29}Si$ . Les spectres des verres G1Nx ont été superposés, afin d'observer l'évolution du pourcentage et des déplacements chimiques entités silicates en fonction du taux d'azote inséré (*Figure 37*).



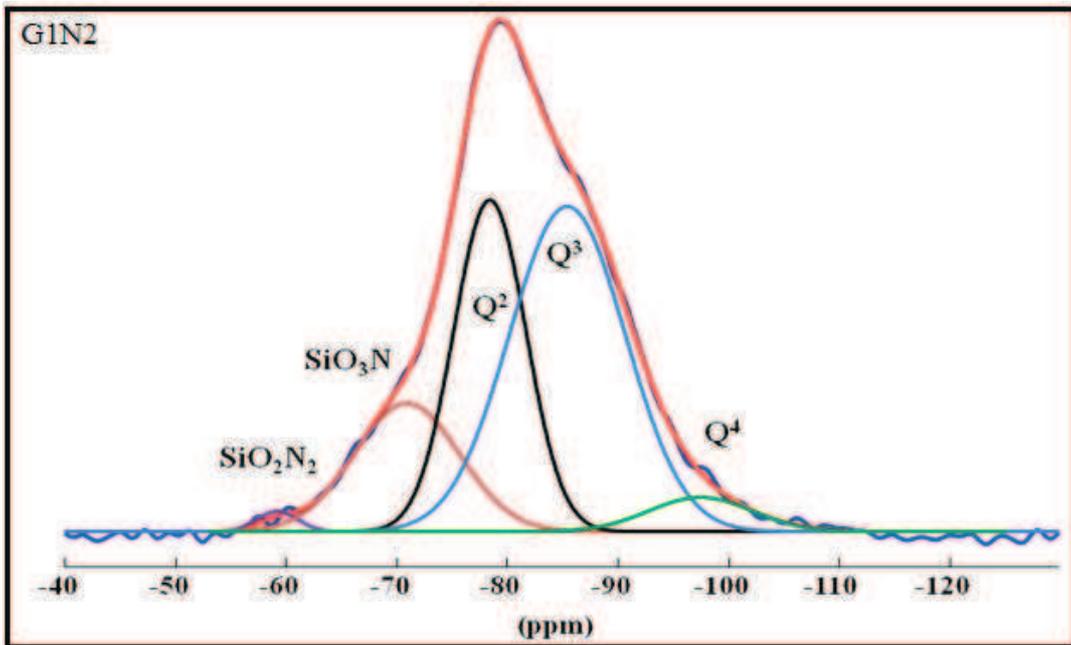
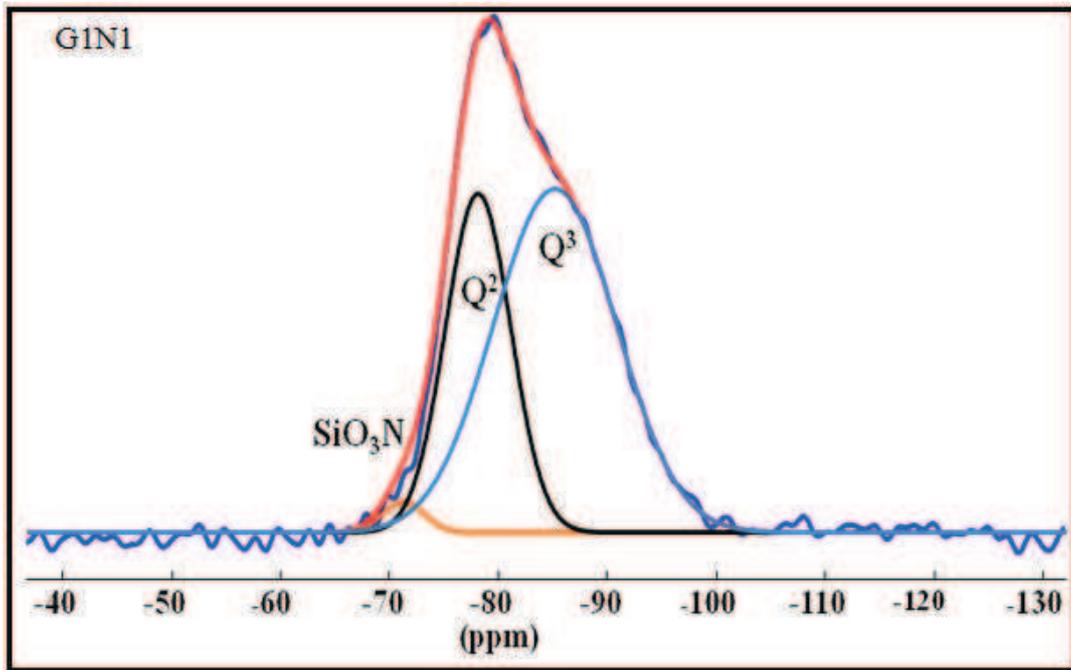
*Figure 37 : Superposition des spectres RMN-MAS du  $^{29}\text{Si}$  des verres G1Nx.*

L'analyse de la *Figure 37* met en évidence que l'ajout d'azote dans les verres entraîne une modification importante de l'allure des spectres : une forme asymétrique des spectres signifiant alors l'apparition de nouvelles entités silicates l'existence de plusieurs entités silicates.

### **b) Analyses quantitatives des spectres - Nature et pourcentages des entités silicates présentes dans le réseau vitreux**

La décomposition des spectres a été réalisée à partir de plusieurs gaussiennes, dont la somme doit recouvrir au mieux le spectre initial. Le logiciel détermine alors le déplacement chimique de chaque gaussienne, sa largeur à mi-hauteur, et son aire. Ces données permettent ainsi d'accéder à la proportion d'entités  $Q^n$  constitutives du réseau vitreux, «n» correspondant au nombre d'oxygènes pontants (Bridging Oxygens : BO) liés à l'élément étudié.

La *Figure 38* présente les décompositions des spectres RMN-MAS  $^{29}\text{Si}$  des verres dopés à l'azote.



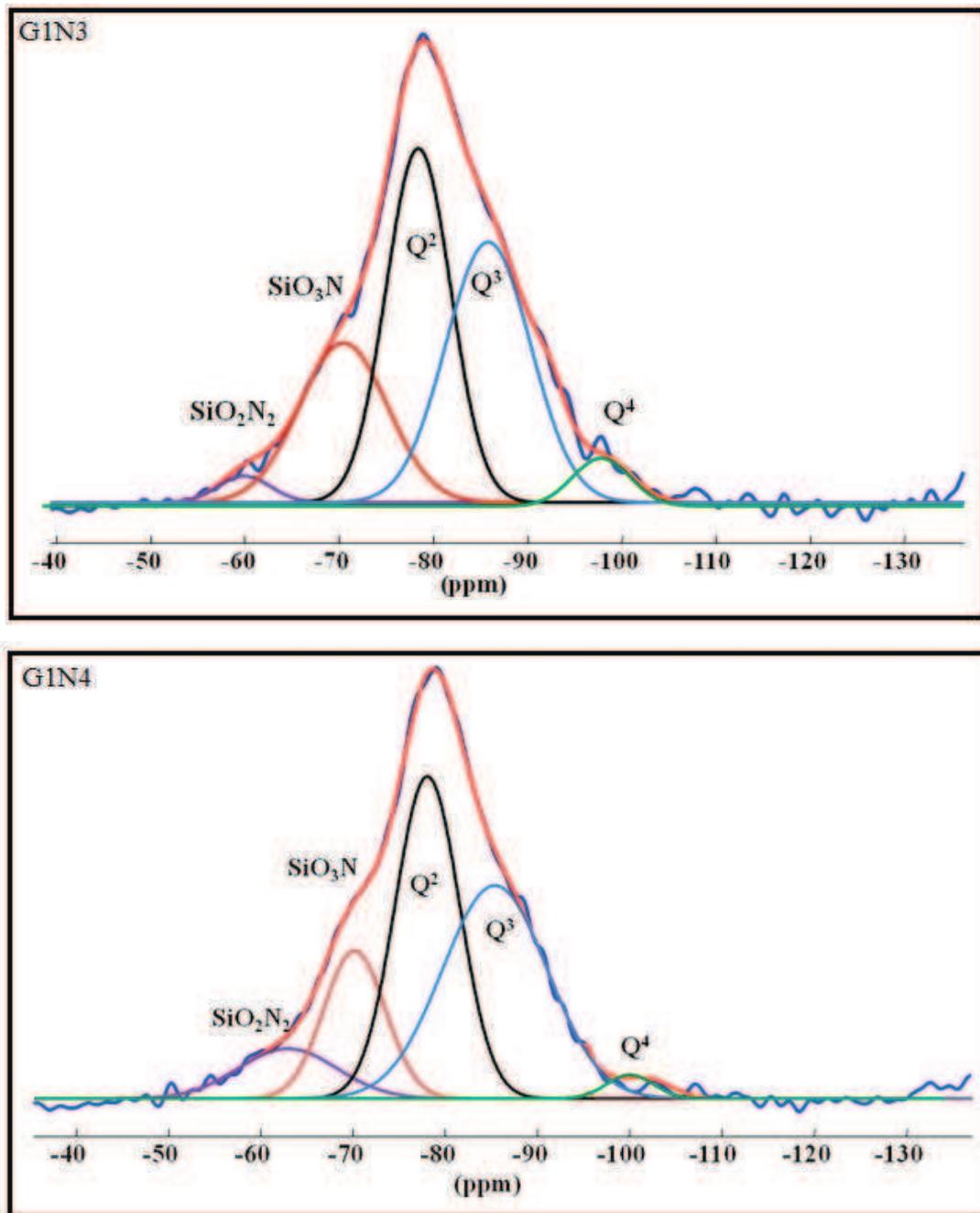
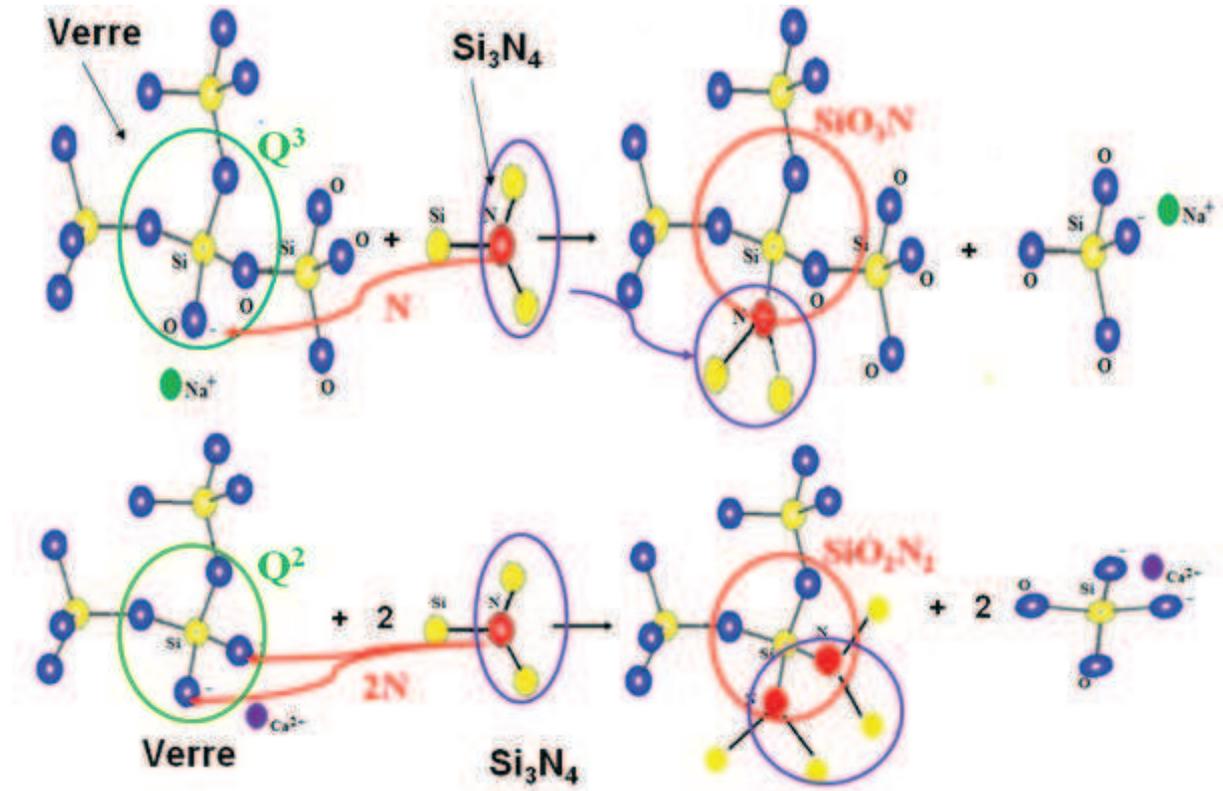


Figure 38 : Décompositions des spectres RMN-MAS  $^{29}\text{Si}$  des verres G1Nx.

D'une manière générale, l'analyse des spectres met en évidence que l'introduction de l'azote dans le réseau apporte une plus grande variété dans l'environnement du silicium. En effet, deux nouvelles raies de résonance apparaissent à -70 et -59 ppm et sont attribuées respectivement aux composantes des espèces  $\text{SiO}_3\text{N}$  et  $\text{SiO}_2\text{N}_2$  présentes dans les verres G1N2, G1N3 et G1N4. Le spectre du verre G1N1 ne présente que la raie de l'espèce  $\text{SiO}_3\text{N}$  en plus des entités  $\text{Q}^2$  et  $\text{Q}^3$ . Les évolutions sont identiques à celles observés par Daucé et al [56]. En effet, ces auteurs n'ont constaté que la présence des entités silicates  $\text{Q}^n$  dans des

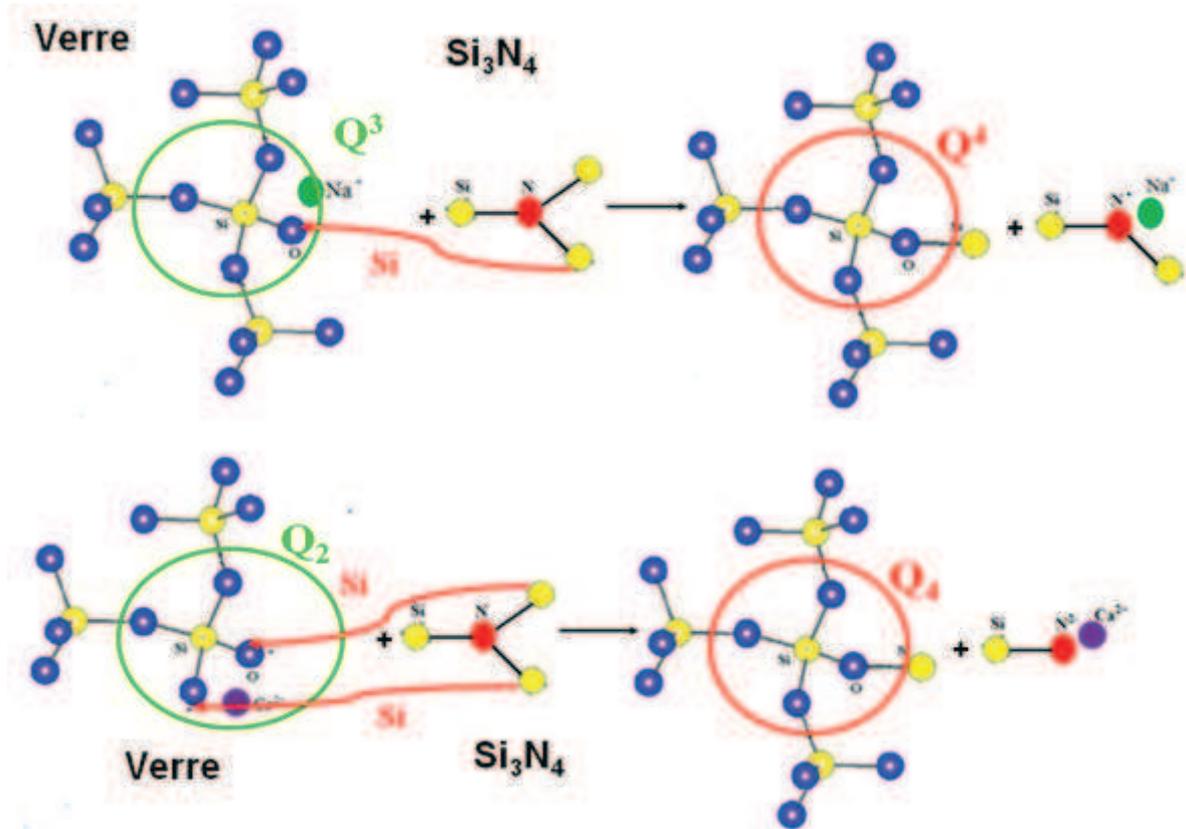
verres de système Y-Si-Al-O. Par contre, l'ajout d'azote dans ces verres entraîne la formation des liaisons Si-N sous forme de composants  $\text{SiO}_3\text{N}$  et  $\text{SiO}_2\text{N}_2$ .

La formation des composants  $\text{SiO}_3\text{N}$  et  $\text{SiO}_2\text{N}_2$  s'expliquent par le fait qu'un atome d'azote peut remplacer un oxygène non pontant selon les réactions suivantes <sup>[96]</sup>, comme le schématise la *Figure 39*.



*Figure 39 : Formation des espèces  $\text{SiO}_3\text{N}$  et  $\text{SiO}_2\text{N}_2$ .*

De plus, les verres G1N3 et G1N4 présentent aussi des espèces de type  $\text{Q}^4$ , traduisant une réticulation du réseau silicate lorsque l'azote est introduit dans ces verres, comme le représente la *Figure 40*.



*Figure 40 : Description schématique de la formation de  $Q^4$  à partir de  $Q^3$  et de  $Q^2$ .*

Les résultats de toutes les décompositions des spectres des verres sont reportés dans le *Tableau 20*.

verres	Unité	$\delta_{iso}(^{29}\text{Si})$ ppm ( $\pm 0,5$ )	FWH (ppm) ( $\pm 0,5$ )	Population ( $\pm 5$ )
<b>G1N0</b>	Q <sup>2</sup>	-78,1	11,1	37,1
	Q <sup>3</sup>	-85,3	9,4	62,9
<b>G1N1</b>	SiO <sub>3</sub> N	-71,2	10,7	5,9
	Q <sup>2</sup>	-78,1	12,2	36,7
	Q <sup>3</sup>	-85,1	10,3	57,4
<b>G1N2</b>	SiO <sub>2</sub> N <sub>2</sub>	-59,1	7,1	1,9
	SiO <sub>3</sub> N	-70,8	10,2	16,4
	Q <sup>2</sup>	-78,4	12,2	34,8
	Q <sup>3</sup>	-85,4	10,8	43,8
	Q <sup>4</sup>	-95,4	8,9	3,1
<b>G1N3</b>	SiO <sub>2</sub> N <sub>2</sub>	-59,3	9,1	3,6
	SiO <sub>3</sub> N	-70,5	11,6	22,2
	Q <sup>2</sup>	-78,3	12,7	33,2
	Q <sup>3</sup>	-85,7	11,5	35,7
	Q <sup>4</sup>	-95,4	9,3	5,3
<b>G1N4</b>	SiO <sub>2</sub> N <sub>2</sub>	-60,1	9,1	9,4
	SiO <sub>3</sub> N	-70,9	10,3	18,6
	Q <sup>2</sup>	-78,5	11,2	32,7
	Q <sup>3</sup>	-85,6	11,9	33,5
	Q <sup>4</sup>	-95,4	8,2	5,8

**Tableau 18 : Résultats des déconvolutions des spectres RMN-MAS <sup>29</sup>Si des verres G1Nx.**

La *Figure 41* reporte l'évolution des pourcentages des entités silicates Q<sup>n</sup>, SiO<sub>3</sub>N et SiO<sub>2</sub>N<sub>2</sub> pour les verres G1Nx en fonction du taux d'azote introduit.

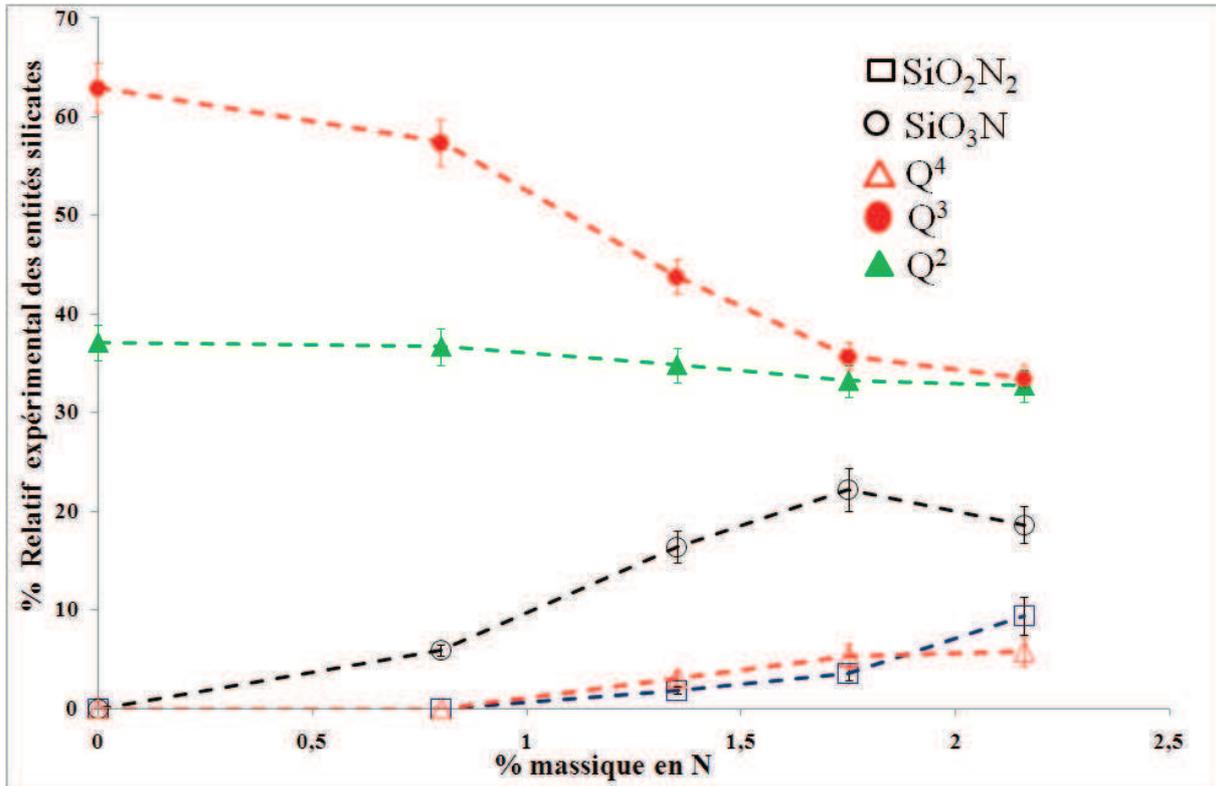


Figure 41 : Evolution des pourcentages relatifs des entités silicates de la série de verres G1Nx en fonction du taux d'azote expérimental.

L'ajout d'azote dans les verres G1Nx entraîne une modification structurale du réseau silicate. En effet, lorsque le taux de d'azote augmente, il se forme de plus en plus de Q<sup>4</sup> et de moins en moins de Q<sup>3</sup>. Le pourcentage de Q<sup>2</sup> reste pratiquement constant. Ces constatations confirment ainsi que le réseau silicate se condense par ajout d'azote dans les verres. De plus, les composantes SiO<sub>3</sub>N et SiO<sub>2</sub>N<sub>2</sub> augmentent avec le taux d'azote. Pour ces verres, l'ajout de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, indique une polymérisation du réseau silicate et confirme une fois de plus le rôle de l'azote dans la structure des verres silicates.

Les évolutions sont identiques à celles observées par Dolekcekic et al <sup>[57]</sup>. En effet, ces auteurs ont noté une augmentation des entités Q<sup>4</sup> et une diminution des Q<sup>3</sup>, pour des verres de système Er–Si–Al–O–N dopés jusqu'à 22 % de N.

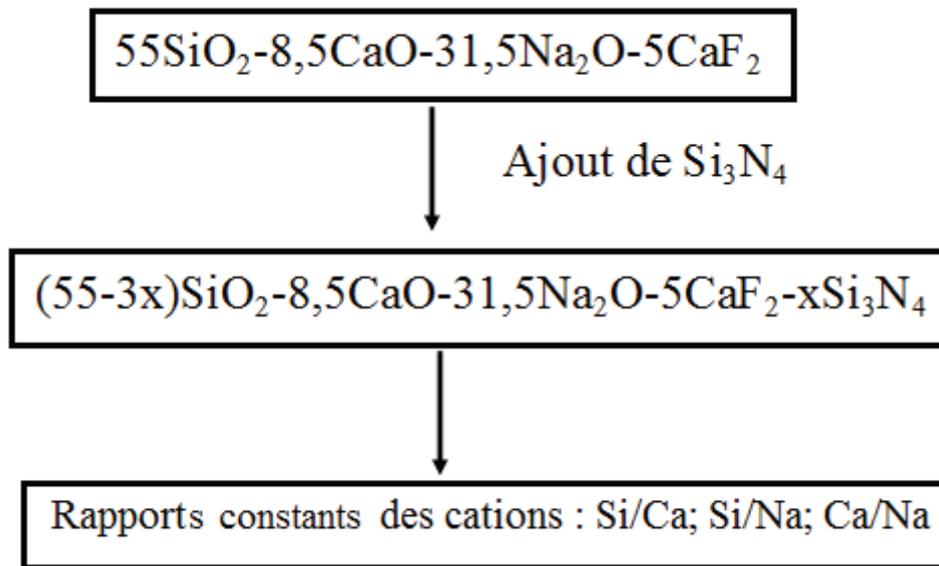
### III. Synthèse des verres oxyfluoronitrurés

Des études bibliographiques <sup>[81,83,97]</sup> ont montré que l'ajout du fluor dans la composition des verres permet de diminuer leur température de fusion et de réduire fortement la viscosité. L'objectif de cette partie est d'ajouter du fluor aux compositions précédentes (55SiO<sub>2</sub>-13,5CaO-31,5Na<sub>2</sub>O) afin de conserver le maximum d'azote dans les verres. En effet, la

diminution de la température d'obtention des verres devrait diminuer la perte d'azote dans les verres finaux.

### **III-1. Protocole expérimental.**

Le verre dopé au fluor utilisé dans ces travaux de recherche est de composition molaire  $(55-3x)\text{SiO}_2-8,5\text{CaO}-31,5\text{Na}_2\text{O}-5\text{CaF}_2-x\text{Si}_3\text{N}_4$ . D'après les travaux de recherche de C. Duée <sup>[88]</sup>, ce verre est parmi les verres quaternaires les plus bioactifs. Les teneurs en nitrure de silicium et en fluorure de calcium ont été encore calculées de façon à conserver les teneurs en silicium et en calcium constantes ainsi que les rapports des cations constants (*Figure 42*).



*Figure 42 : Dopage des verres fluorés à l'azote.*

La nomenclature choisie est G2FN<sub>x</sub>, x représente le pourcentage molaire de nitrure de silicium variant de 0 à 4, G2FN<sub>0</sub> a pour formulation: 55 SiO<sub>2</sub>-8,5 CaO-31,5 Na<sub>2</sub>O-5 CaF<sub>2</sub>. Après de nombreux essais, le protocole expérimental d'élaboration des verres oxyfluoronitrurés mis au point est composé des trois étapes décrites ci-après.

#### **III-1-1 Première étape : élaboration des verres de base oxyfluorés**

Cette étape consiste à synthétiser le verre de base qui sera par la suite dopé à l'azote. Les réactifs suivants sont utilisés :

- SiO<sub>2</sub> : (quartz pur 100% Merck).
- CaCO<sub>3</sub> (BDH Prolabo, ≥ 98% de pureté).
- Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (BDH Prolabo, ≥99% de pureté).
- CaF<sub>2</sub> (Carlo Erba, 98% de pureté).

Ils sont pesés au 1/1000<sup>ème</sup> de gramme près et mélangés minutieusement au mortier. Le mélange est introduit dans un creuset en platine inséré dans un four chauffé à 1400°C pendant 30 minutes. Le verre est ensuite coulé sur une plaque chaude et refroidi lentement à température ambiante. Enfin, le verre est concassé à l'aide d'un concasseur jusqu'à l'obtention de petits morceaux, pour être ensuite broyés plus facilement.

### **III-1-2. Deuxième étape : incorporation de l'azote**

Cette étape consiste à introduire au mieux l'azote au mélange afin de le conserver au maximum au sein du verre pendant la fusion. Une masse adéquate de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (UBE Industries, ≥98% de pureté), conservé initialement à l'étuve, est mélangée avec une certaine masse de verre broyé. Le mélange est ensuite broyé et homogénéisé grossièrement au mortier. Le mélange est placé dans une jarre en agate à l'intérieur de laquelle se trouvent des billes en agate. Puis, de l'éthanol anhydre est ajouté sur une base de 50 mL pour 10 g de mélange. La jarre est mise au broyeur planétaire pendant une heure à la vitesse de 200 tours/minute. Le mélange, homogénéisé et broyé, est ensuite filtré à l'aide d'un Büchner surmonté d'une fiole à vide reliée à une pompe électrique. Le produit obtenu ainsi que les filtres sont mis dans un bûcher à l'étuve à 50°C afin d'évaporer l'excès d'éthanol. Lorsque le produit est sec, un solide aggloméré est récupéré et broyé dans un mortier d'agate. La poudre fine obtenue est compactée grâce à une presse isostatique à froid, sous une pression de 3000 bars, pour obtenir des pastilles d'environ 1,5 cm de diamètre sur 1 cm de hauteur.

### **III-1-3. Troisième étape : fusion du mélange**

C'est l'étape finale d'élaboration des verres oxyfluoronitrurés. Pour cette partie, plusieurs températures de fusion ont été testées afin d'aboutir à un protocole correct. Les verres oxynitrurés précédemment étudiés étaient fondus à 1350°C. Les recherches bibliographiques [17,18] ayant permis de conclure que le fluor diminuait la température de fusion des verres, une fusion à plus basse température a été initialement choisie. La température correspondante est de 1200°C.

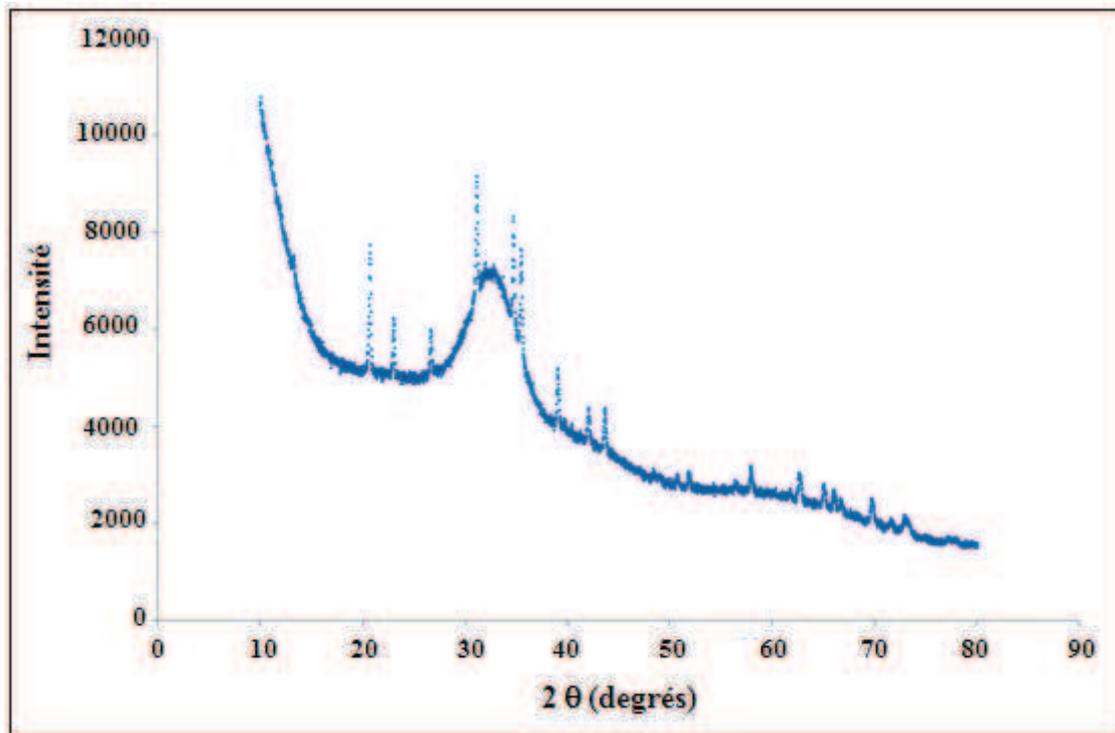
## **III-2. Fusion des verres G2FNx à différentes températures de fusion**

### **III-2-1. Fusion à 1200°C**

Les verres G2FNx ont été fondus selon le programme thermique suivant : élévation de la température ambiante à 1000°C en 3h30, de 1000 à 1200°C pendant 1h, et maintien de la température à 1200°C pendant 15 minutes. Puis, les verres sont coulés sur une plaque en acier

préchauffée à 250°C, et refroidis lentement à la température ambiante. Dans chaque cas, une vitrocéramique blanche a été obtenue.

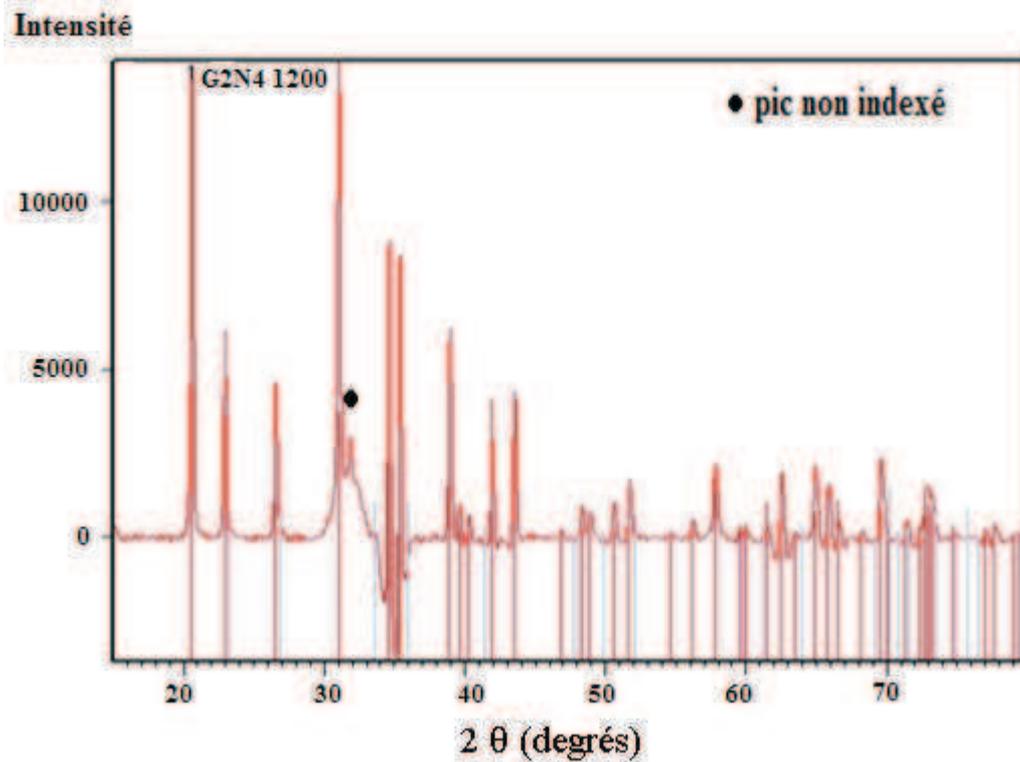
La *Figure 43* représente un exemple de diffractogramme, celui du verre G2FN4 fondu à 1200°C. Nous avons pris ce verre comme exemple car il contient le taux le plus élevé d'azote.



*Figure 43 : Diffractogramme du verre G2FN4 fondu à 1200°C.*

L'allure du diffractogramme indique l'existence d'une phase amorphe par la présence d'un halo et l'existence de phase(s) cristalline(s) reconnaissable(s) par la présence des pics importants le long de ce halo.

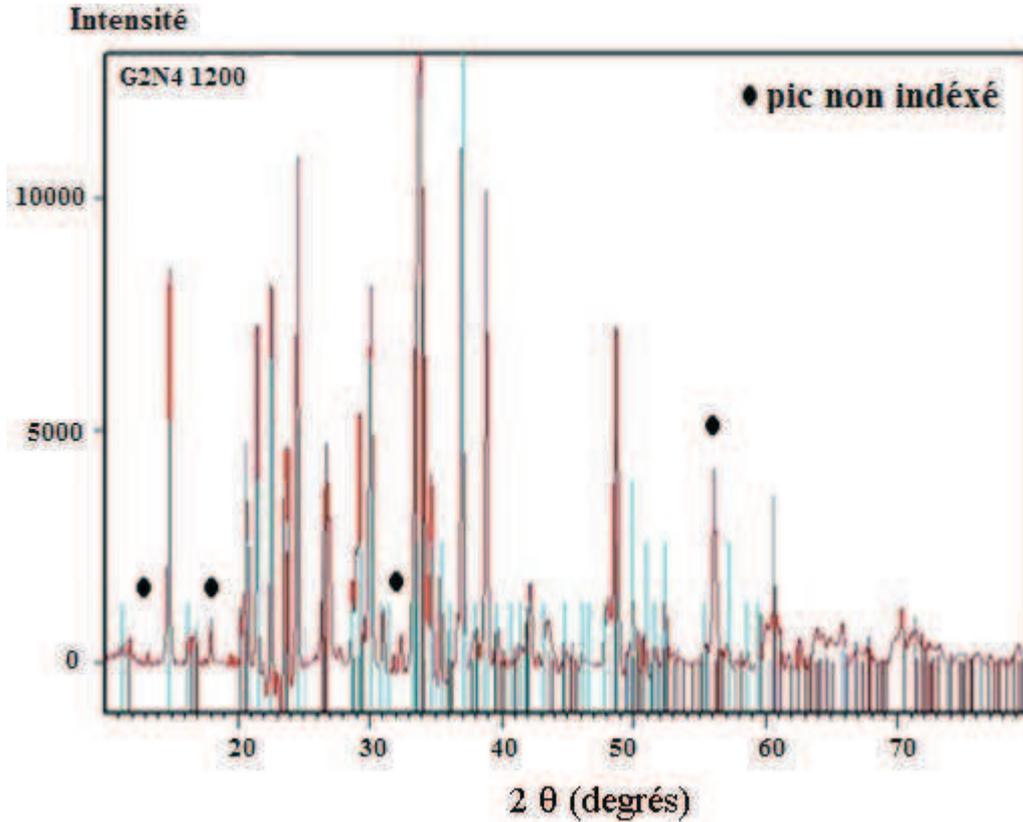
Une détermination des phases a été effectuée pour déterminer à quelle(s) phase(s) cristalline(s) correspondent ces pics. La *Figure 44* présente les différentes phases présentes dans la vitrocéramique obtenue.



*Figure 44 : Diffractogramme indexé du verre G2FN4.*

L'identification des pics a mis en évidence la présence de nitrure de silicium ( $\text{Si}_3\text{N}_4$  : 01-072-1253) indiquant que ce dernier n'a pas réagi complètement avec le verre. Nous pouvons aussi remarquer qu'un pic à  $32^\circ$  n'a pas pu être indexé, signifiant ainsi l'existence d'une phase inconnue. Ce diffractogramme étant difficile à analyser du fait de l'existence d'un halo amorphe, nous avons, par conséquent, décidé d'appliquer un traitement thermique à l'échantillon afin d'augmenter la quantité de la phase cristalline inconnue.

La température de transition vitreuse  $T_g$  du verre étant de  $500^\circ\text{C}$ , la vitrocéramique, broyée et mise sous forme de pastille, a été portée à la température de  $T_g + 50^\circ\text{C}$  dans le four sous azote pendant 12 heures. Le solide obtenu est broyé à nouveau et passé en DRX. Le diffractogramme est présenté sur la *Figure 45* :



*Figure 45 : Diffractogramme du verre G2FN4 fondu à 1200°C puis cristallisé à 550°C pendant 12 heures.*

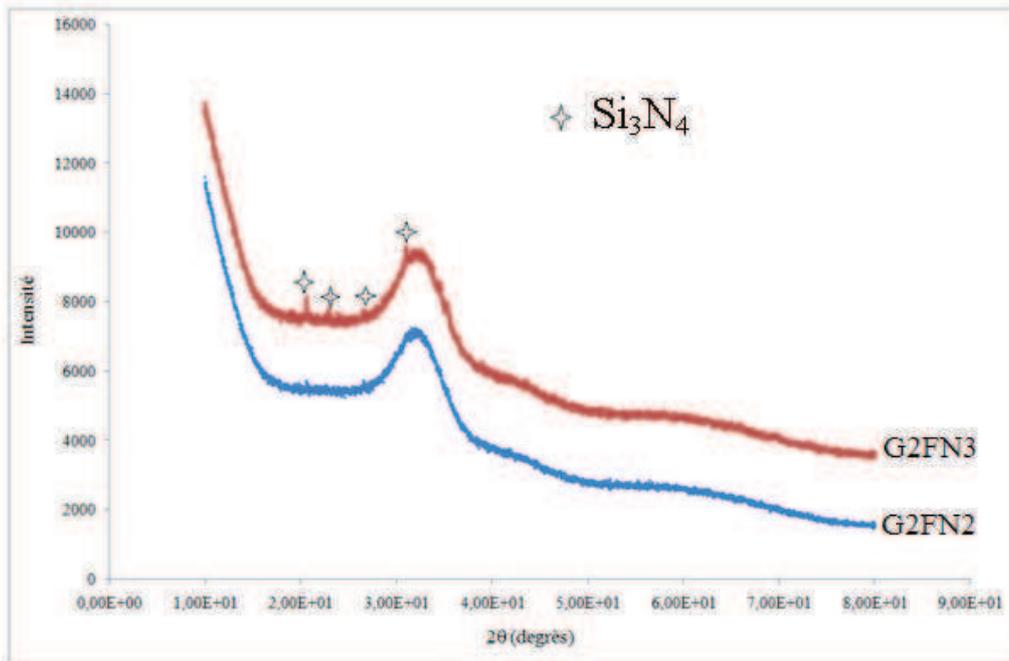
La détermination des phases a conduit à la découverte de trois phases cristallines :  $\text{Na}_2\text{CaSiO}_4$ ,  $\text{Na}_6\text{Ca}_3\text{Si}_6\text{O}_{18}$  et  $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ . Les autres phases présentes, qui doivent contenir de l'azote n'ont pas pu être définies, car elles ne sont pas référencées dans notre base de données. De même, la présence des pics associés à la phase  $\text{Si}_3\text{N}_4$  trouvés lors de l'étude précédente est difficile à détecter dans ce verre du fait de l'importance en quantité des autres phases. C'est pourquoi, afin d'améliorer la réactivité chimique du nitrure de silicium avec le verre, la température de fusion a été augmentée de 100°C.

### **II-2-2. Fusion à 1300°C**

Le protocole suivi, pour le verre G2FN2, est le suivant : élévation de la température de 0 à 1000°C pendant 3h30, de 1000 à 1300°C pendant 1 heure et maintien de la température à 1300°C pendant 15 minutes. Le solide obtenu est de couleur grisâtre recouvert d'une couche blanche provenant du nitrure de bore (BN).

Le même programme thermique a été appliqué au verre G2FN3. Le composé obtenu semble vitreux à l'intérieur et cristallisé en surface.

Afin de vérifier l'état amorphe des échantillons une analyse par diffraction des rayons X a été réalisée. La *Figure 46* rassemble les diffractogrammes de G2FN2 et de G2FN3.



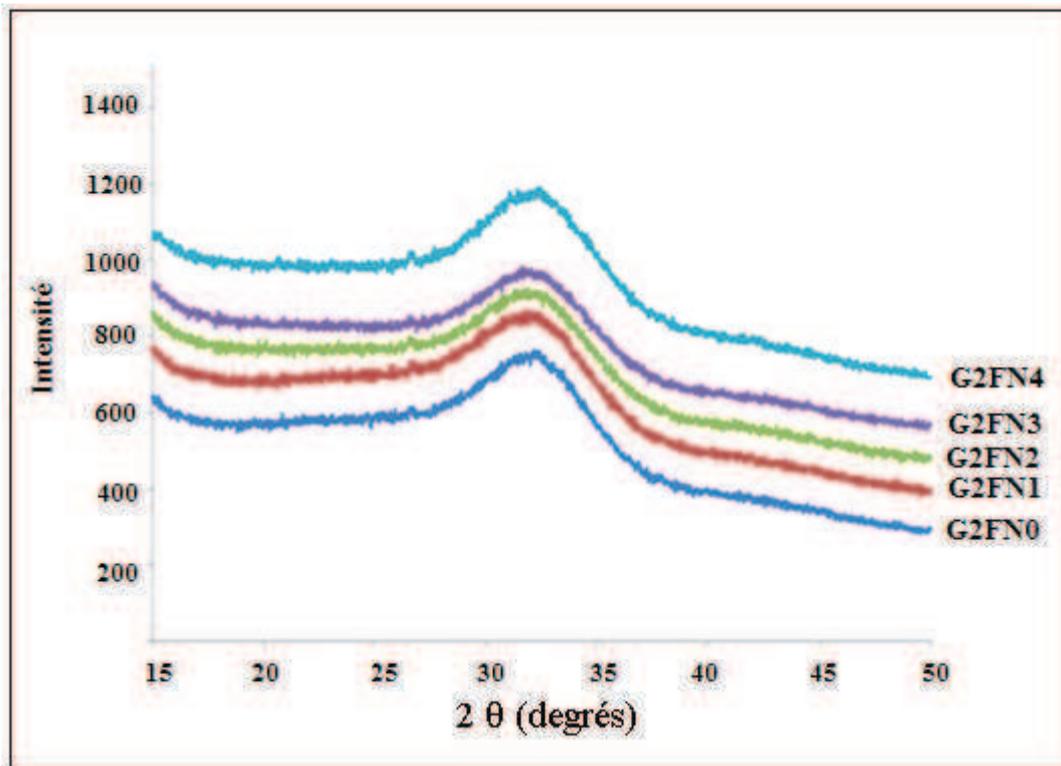
*Figure 46 : Diffractogrammes des verres G2FN3 et G2FN2 fondus à 1300°C.*

L'étude du diffractogramme de G2FN2 montre que l'échantillon présente un spectre dépourvu du moindre pic, caractéristique d'une structure amorphe. Par contre, le spectre de G2FN3 présente des pics de faible intensité, caractéristiques de la présence d'une phase encore cristallisée au sein du verre. Cette phase est attribuée au nitrure de silicium qui n'a toujours pas complètement réagi. Pour G2FN4, contenant plus d'azote, le diffractogramme présente également des pics de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> de grande intensité que pour G2FN3.

Afin de faire réagir complètement le Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> avec le verre, la température d'élaboration a encore été augmentée de 100°C.

### **III-2-3. Fusion à 1400°C**

L'azote ayant une grande influence sur la température de fusion du verre, le protocole thermique a été modifié : élévation de la température ambiante 1000°C pendant 3h30 puis de 1000 à 1400°C pendant 1h30. La fusion se produit à 1400°C pendant 15 minutes. Après la trempe des échantillons G2FN<sub>x</sub>, ces derniers ont été ensuite caractérisés par diffraction des rayons X (*Figure 47*).



*Figure 47 : Diffractogrammes des verres G2FNx fondus à 1400°C.*

L'absence de pics sur les diffractogrammes indique que les verres G2FNx sont bien amorphes.

En outre, les verres obtenus présentent tous le même aspect : ils sont gris, et contiennent de très petites bulles en faible quantité. Ces bulles sont la preuve qu'il s'opère au sein du verre un dégagement gazeux pendant la fusion. Chaque verre est conservé dans un dessiccateur afin d'éviter la réaction possible du verre avec l'humidité ambiante qui pourrait conduire à la formation de liaisons silanols Si-OH.

Après ces différents essais, le protocole d'élaboration des verres oxyfluoronitrurés est le suivant (*Figure 48*):

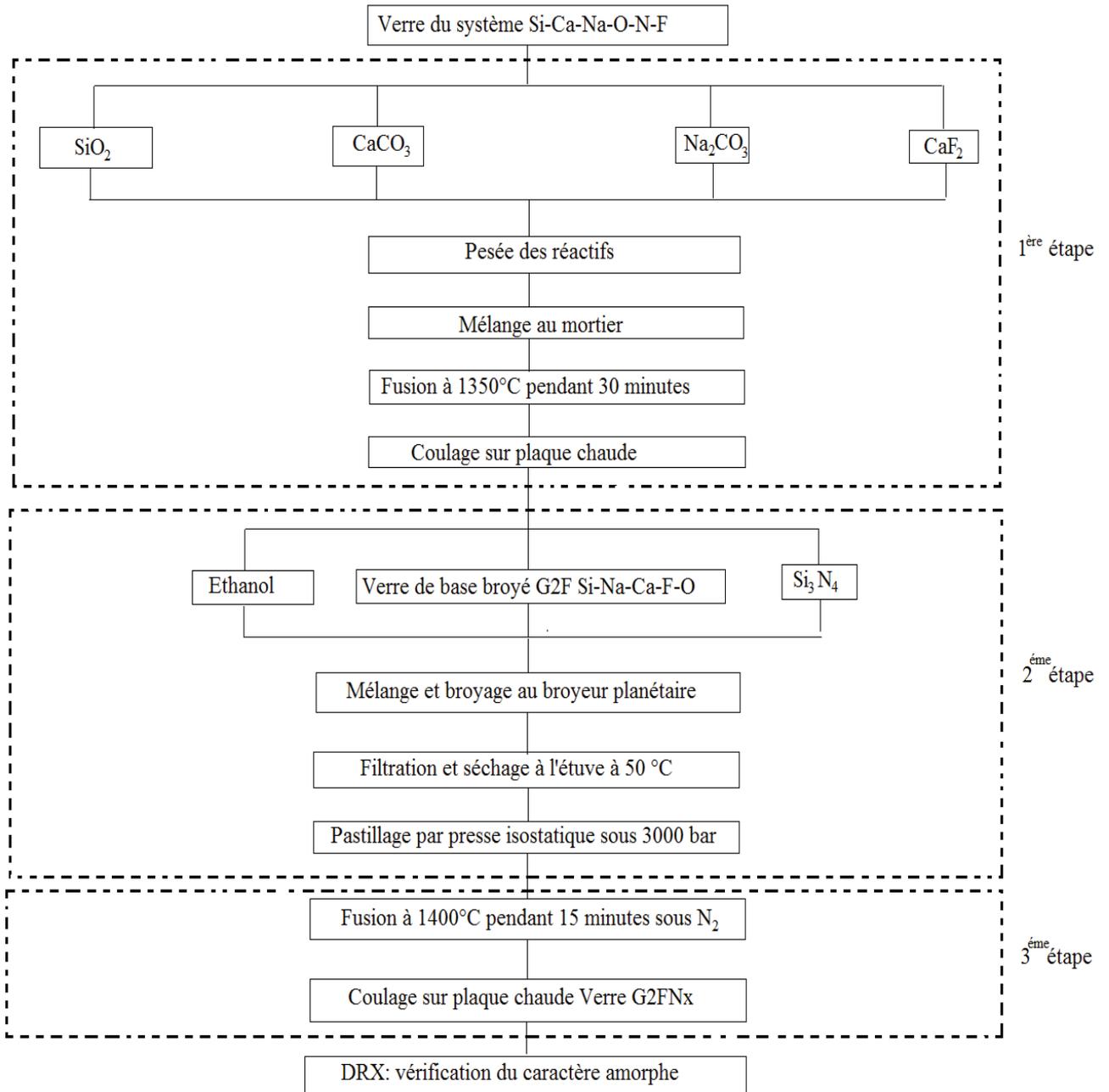


Figure 48 : Protocole d'élaboration des verres du système Si-Ca-Na-O-N-F.

### III-3. Analyse chimique des verres G2FNx

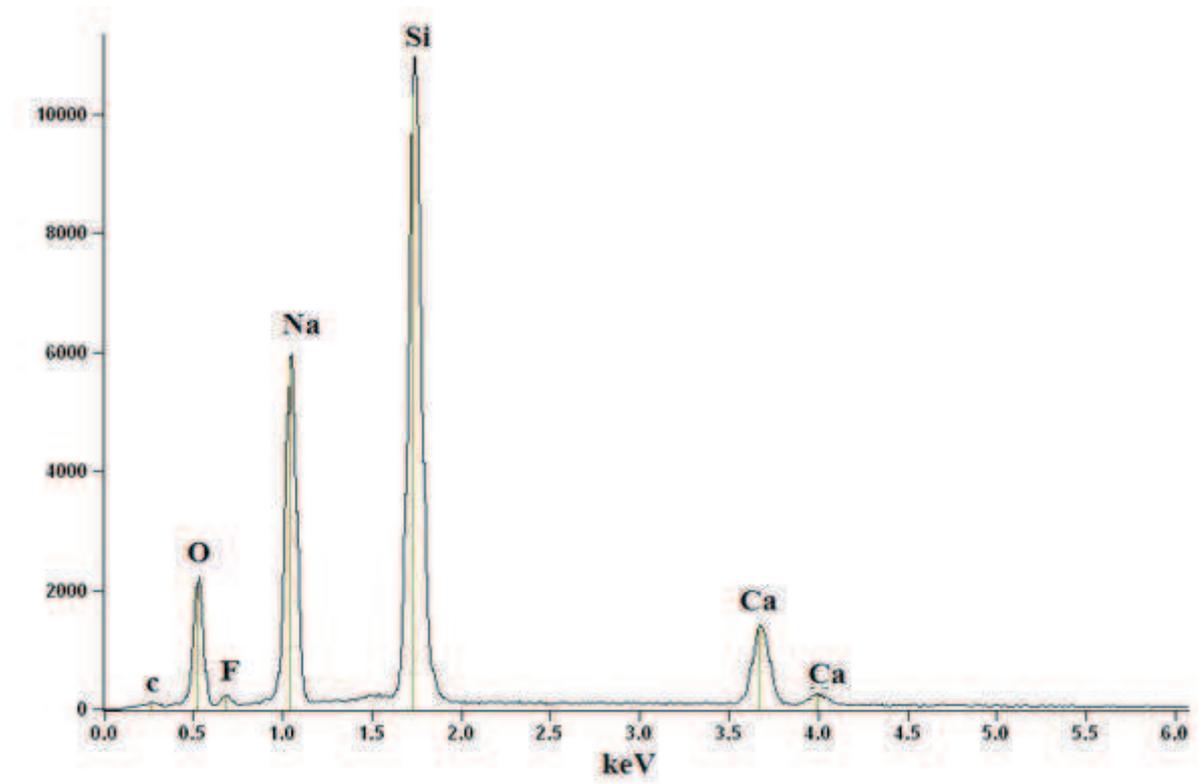
Comme pour les verres oxynitrurés, deux techniques d'analyses ont été employées pour le dosage des éléments chimiques présents dans les verres :

- la sonde EDS pour déterminer les teneurs en silicium, calcium, sodium, oxygène et fluor.
- la sonde WDS pour déterminer le taux d'azote.

### III-3-1. Détermination du taux de fluor, silicium, sodium et oxygène par la sonde EDS

Chaque verre a été préalablement mis dans de la résine. Puis, une des surfaces a été polie avec des disques abrasifs de carbure de silicium (SiC) de grade de 320 à 2400. Chaque échantillon a ensuite été analysé par EDS. Les éléments chimiques présents dans le verre (calcium, silicium, sodium et fluor) ont été dosés par une analyse semi-quantitative des spectres obtenus par EDS, l'oxygène étant pris comme complément à 100 %.

La *Figure 49* présente le spectre EDS du verre G2FN4, les autres spectres des autres verres se trouvant en annexe 1.



*Figure 49 : Spectre EDS du verre G2FN4.*

Il faut noter que la sonde détecte de façon importante le silicium, le sodium et l'oxygène et de moindre façon, le calcium et le fluor. De plus, la sonde ne détecte pas la présence d'azote au sein du verre ce qui était prévisible.

Les résultats du dosage sont synthétisés dans le *Tableau 19*. Les teneurs théoriques (T) et expérimentales (E) sont exprimées en pourcentage massique élémentaire. Les calculs théoriques ont été effectués sans tenir compte l'azote, puis les valeurs ont été ramenées à un total de 100 pour obtenir un pourcentage. Les valeurs expérimentales sont obtenues aussi sans prendre en compte l'azote.

éléments	Si		Ca		Na		O		F	
	T	E(±0,3)	T	E(±0,2)	T	E(±0,3)	T	E(±0,3)	T	E(0,2)
<b>G2FN0</b>	25,22	29,14	8,83	7,01	23,65	24,59	39,19	37,08	3,11	2,18
<b>G2FN1</b>	25,62	30,29	8,97	6,32	24,02	24,52	38,24	36,34	3,15	2,53
<b>G2FN2</b>	26,04	31,02	9,12	6,31	24,42	24,38	37,22	35,48	3,20	2,81
<b>G2FN3</b>	26,47	31,55	9,27	7,03	24,82	24,63	36,19	34,50	3,25	2,29
<b>G2FN4</b>	26,91	31,86	9,43	7,13	25,23	24,43	35,12	33,79	3,31	2,79

**Tableau 19: % massiques élémentaires théoriques (T) et expérimentaux (E) obtenus par EDS des verres G2FNx.**

L'analyse du *Tableau 19* montre que les teneurs expérimentales en fluor sont inférieures aux teneurs théoriques insérées dans le mélange initial. L'analyse du tableau confirme la non détection de l'azote. L'EDS étant une méthode d'analyse semi-quantitative, il est difficile de comparer les valeurs obtenus pour les cations avec les compositions théoriques.

Après avoir confirmé la perte de fluor lors de fusion des verres G2FNx, nous avons vérifié si cette perte s'opère lors de la préparation des verres de base (G2FN0) ou lors du dopage de ces verres à l'azote (G2FNx). Pour cela, les verres, obtenus avant et après dopage, ont été analysés chimiquement par EDS.

La *Figure 50* correspond aux spectres EDS du verre G2FN4 avant et après dopage.

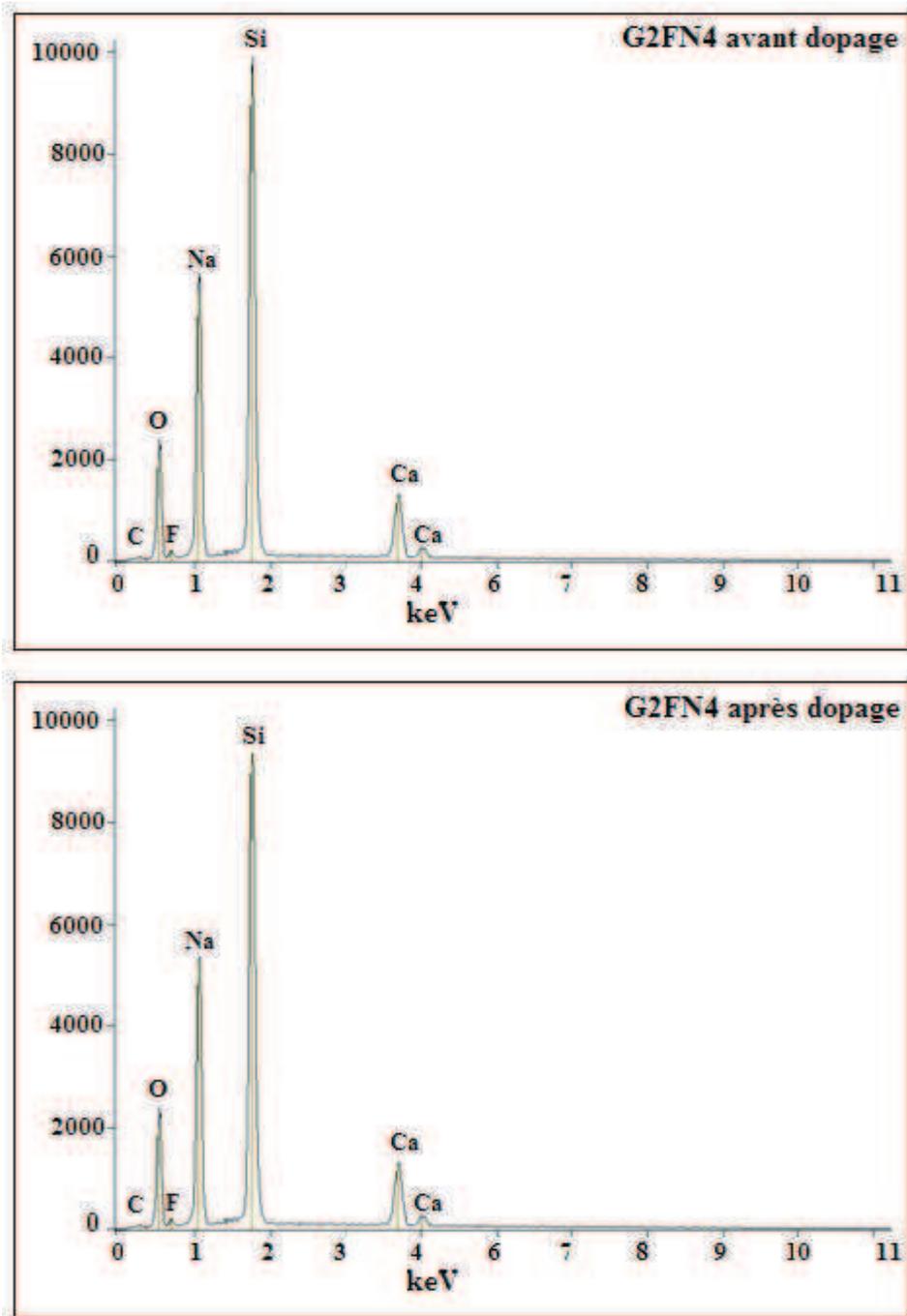


Figure 50 : Spectres EDS du verre G2FN4 avant et après dopage.

Les taux du fluor dans les verres G2FN<sub>x</sub> avant et après dopage à l'azote, obtenus grâce à l'analyse EDS, sont reportés dans le *Tableau 20*.

Verre	% massique de F avant dopage ( $\pm 0,2$ )	% massique de F après dopage ( $\pm 0,2$ )
G2FN1	2,5	2,6
G2FN2	2,8	2,9
G2FN3	2,3	2,4
G2FN4	2,8	2,9

Tableau 20 : Taux massique du fluor avant et après dopage des verres G2FN<sub>x</sub>.

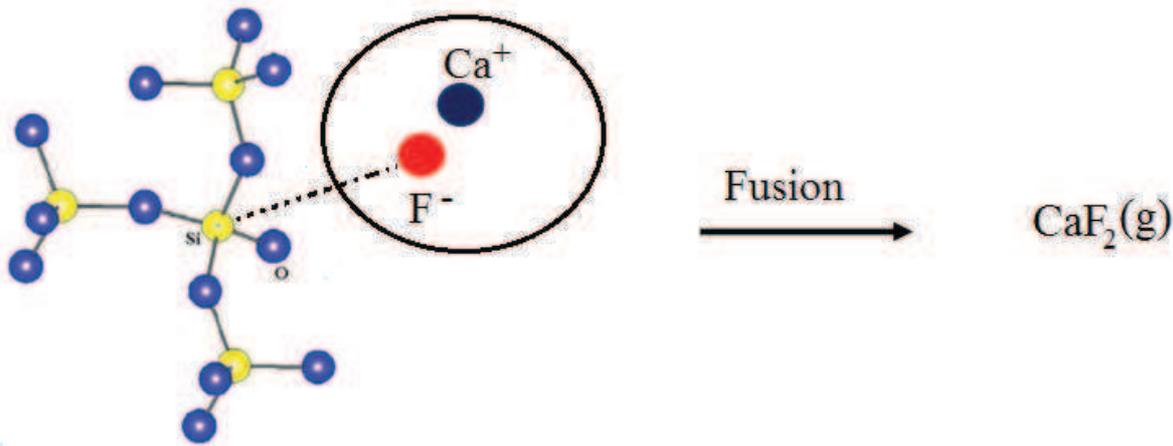
En comparant les valeurs, nous pouvons constater que les taux du fluor avant et après le dopage sont proches. Cette remarque signifie, par conséquent, que la perte se fait lors de la fusion de verres de base.

Il est à noter, également, que les teneurs massiques réelles en calcium sont inférieures à celles initialement incorporées dans le mélange.

Une première recherche bibliographique [98,99] mentionne un dégagement éventuel de HF, en présence de vapeur d'eau lorsque  $\text{CaF}_2$  est porté à des températures supérieures à  $900^\circ\text{C}$ , ce qui correspond à une réaction de pyrohydrolyse. Zaitsev et al [100], quant à eux, font part d'un domaine de température de sublimation de  $\text{CaF}_2$  qui s'étend de  $1152^\circ\text{C}$  à  $1458^\circ\text{C}$ . Le fluor se volatilise sous forme de fluorure de calcium  $\text{CaF}_2$  selon la réaction :



Les pertes des masses des éléments chimiques (Ca et F) dans les verres oxyfluorurés peuvent être schématisées par la *Figure 51* :



*Figure 51 : Représentation schématique de la perte du fluor et de calcium dans les verres G2FNx.*

Le fluor est placé autour du tétraèdre ( $\text{SiO}_4$ ), les modificateurs de réseau s'insèrent dans la structure vitreuse pour compenser les charges. Lors de la fusion, le  $\text{CaF}_2(\text{s})$  se sublime et cette réaction provoque des pertes de masse au niveau du fluor et du calcium.

### III-3-2. Détermination de la perte de masse

Pour obtenir la preuve expérimentale de la perte de certains éléments chimiques contenus dans les verres oxyfluoronitrurés, les pertes de masse entre les verres oxynitrurés et oxyfluoronitrurés ont été mesurées et comparées. Dans ce but, les verres G1N<sub>x</sub>, G2FN<sub>x</sub> et le creuset ont été pesés avant et après la fusion. La perte de masse se calcule par la formule suivante.

$$\text{Perte de masse} = \frac{m(\text{avantlafusion})_{\text{verre} + \text{creuset}} - m(\text{aprèslafusion})_{\text{verre} + \text{creuset}}}{m(\text{avantlafusion})_{\text{verre} + \text{creuset}}} \times 100 \quad \text{Eq(22)}$$

Le *Tableau 21* représente la moyenne des pertes de masse des verres G1Nx ( $\text{SiO}_2\text{-CaO-Na}_2\text{O-xSi}_3\text{N}_4$ ) et G2FNx ( $\text{SiO}_2\text{-CaO-Na}_2\text{O-CaF}_2\text{-xSi}_3\text{N}_4$ ).

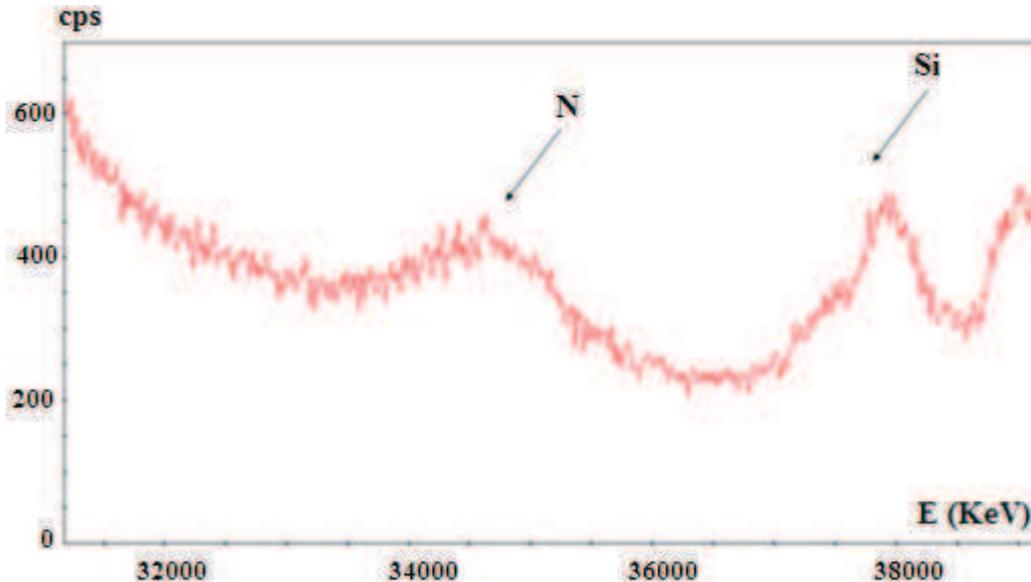
Nom du verre	Moyenne de la perte de masse (%)
G1Nx	$0,70 \pm 0,1$
G2FNx	$4,5 \pm 0,1$

*Tableau 21 : Moyenne des pertes de masse des deux séries de verres G1Nx et G2FNx.*

L'analyse du *Tableau 21* montre que les pertes de masse sont plus importantes pour les verres oxyfluoronitrurés confirmant les observations des analyses chimiques.

### III-3-3. Dosage de l'azote par microsonde (WDS)

Les verres G2FNx ont été préparés de la même façon que celle décrite auparavant pour l'analyse chimique des verres G1Nx. La *Figure 52* représente un spectre du verre G2FN4, les spectres des autres verres se trouvant en annexe 1.



*Figure 52 : Spectre WDS du verre G2FN4.*

Sur ce spectre, deux pics sont observables. Le premier, situé vers 33,5 keV, est caractéristique de l'azote et le 2<sup>nd</sup>, aux environs de 37 keV, est caractéristique du silicium,

Les pourcentages massiques théoriques et expérimentaux d'azote présents dans chaque verre G2FNx sont donnés dans le *Tableau 24*.

verre	% massique de N théorique	% massique de N expérimental
<b>G2FN0</b>	0	0
<b>G2FN1</b>	0,92	0,86 +/- 0,05
<b>G2FN2</b>	1,85	1,71 +/- 0,07
<b>G2FN3</b>	2,80	2,54 +/- 0,09
<b>G2FN4</b>	3,76	3,0 +/- 0,2

**Tableau 22 : Résultats de l'analyse WDS des verres G2FNx.**

L'analyse du *Tableau 22* montre que les quantités d'azote incorporées dans les mélanges initiaux sont proches des valeurs obtenues après fusion des verres. Comparativement aux verres G1Nx, les quantités d'azote perdues sont très faibles. Ce fait confirme que la présence de fluor facilite l'incorporation de plus grandes quantités d'azote dans la structure des verres oxyfluoronitrurés par rapport aux verres oxynitrurés précédemment étudiés. Les résultats sont comparables à ceux relevés dans la littérature <sup>[81]</sup>. Les faibles pertes d'azote peuvent être néanmoins expliquées par la volatilisation du nitrure de sodium  $\text{Na}_3\text{N}(\text{g})$  <sup>[31]</sup>.

### **III-4. Analyse structurale des verres oxyfluoronitrurés**

Une étude structurale, similaire à celle réalisée sur les verres oxynitrurés, a été effectuée sur les différentes compositions de verres G2FNx, afin de déterminer s'il y a des modifications structurelles après l'ajout du fluor dans la matrice vitreuses.

#### **III-4-1. Caractérisation par spectroscopie infrarouge**

L'analyse par spectroscopie infrarouge a été menée sur les verres G2FNx afin de connaître les liaisons qui se sont créées en présence de fluor au sein du verre et notamment la façon dont s'est inséré l'azote dans la structure. La méthode d'analyse et le protocole sont identiques à ceux utilisés pour les verres G1Nx. Les cinq verres, de G2FN0 à G2FN4, ainsi que  $\text{Si}_3\text{N}_4$  pur, ont été analysés. Les spectres obtenus sont représentés sur la *Figure 53*.

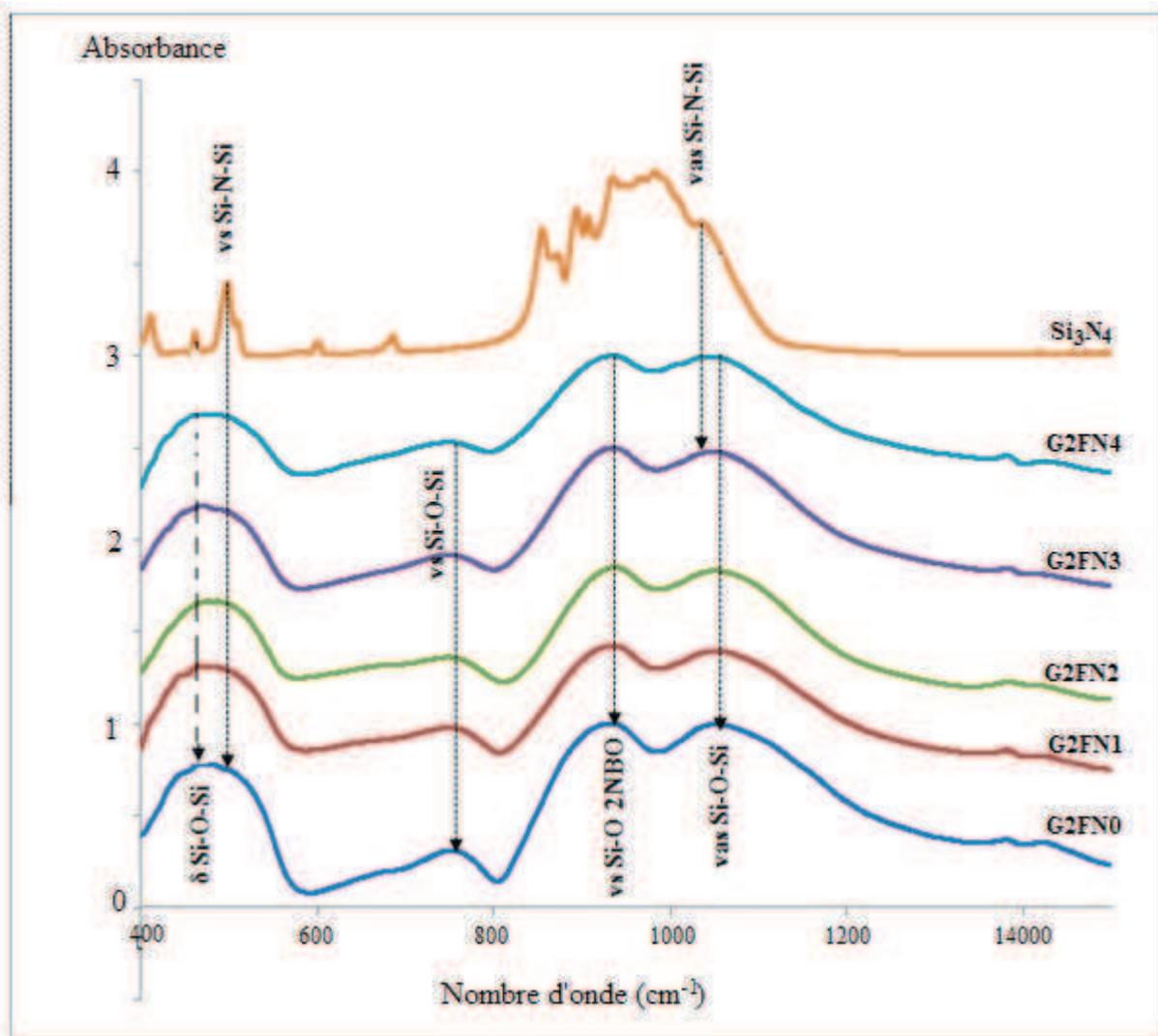


Figure 53 : Spectres infrarouge des verres G2FNx et du Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> pur.

Les spectres obtenus par spectroscopie infrarouge des verres G2FNx présentent les mêmes évolutions que ceux des verres G1Nx présentés dans le chapitre précédent : une bande située à 1055 cm<sup>-1</sup>, attribuée à la vibration d'élongation asymétrique de la liaison Si-O dans les tétraèdres SiO<sub>4</sub> (ν<sub>as</sub> Si-O), reliés entre eux par 4 oxygènes pontants (4BO). La deuxième bande à 940 cm<sup>-1</sup> correspond à la vibration d'élongation de la liaison Si-O dans les unités SiO<sub>4</sub> (ν Si-O) avec deux oxygènes non pontants (2NBO). La troisième bande à 760 cm<sup>-1</sup> correspond à la vibration d'élongation symétrique de la liaison Si-O (ν<sub>s</sub> Si-O) dans les tétraèdres SiO<sub>4</sub> avec 4 oxygènes pontants (4BO). Enfin, la bande à 490 cm<sup>-1</sup> indique une vibration de déformation angulaire Si-O-Si entre les tétraèdres SiO<sub>4</sub> (δ Si-O-Si).

La bande située à 1055 cm<sup>-1</sup> correspondant à la fréquence de déformation asymétrique de la liaison Si-O-Si, se décale vers 1000 cm<sup>-1</sup>, ce décalage correspondant à la fréquence de déformation asymétrique de la liaison Si-N-Si au fur et à mesure que la composition du verre

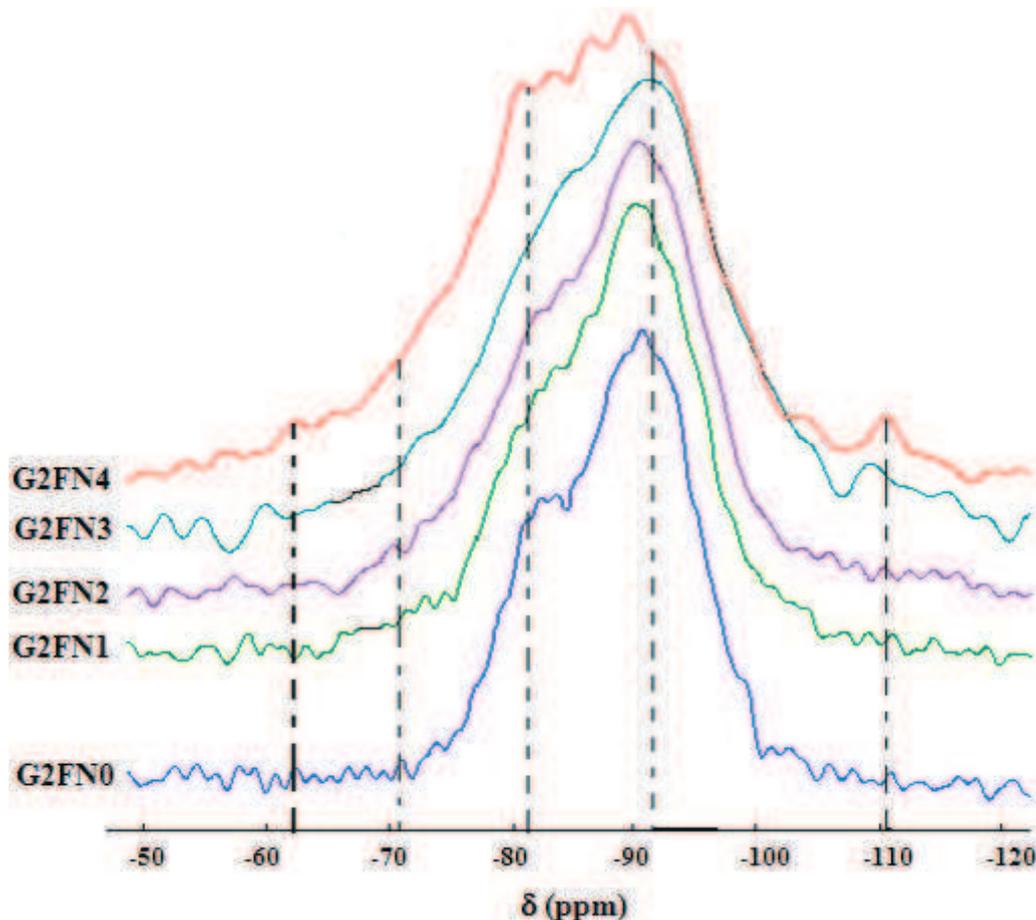
s'enrichit en azote. Ainsi, il se produit une substitution des atomes d'oxygène par les atomes d'azote dans la structure des verres oxyfluoronitrurés.

### III-4-2. Caractérisation par Résonance Magnétique Nucléaire

#### III-4-2-1. RMN-MAS du $^{29}\text{Si}$ Etude du réseau silicate

##### III-4-2-1-1. Analyse qualitative- Evolution des spectres en fonction du taux d'azote introduit dans les verres

Les verres G2FNx ont été analysés par RMN-MAS du  $^{29}\text{Si}$  dans les mêmes conditions d'acquisitions que les verres G1Nx. Pour cette série, les spectres ont été superposés afin de suivre leur évolution en fonction du taux d'azote (*Figure 54*).



*Figure 54 : Superposition des spectres RMN-MAS du  $^{29}\text{Si}$  des verres G2FNx.*

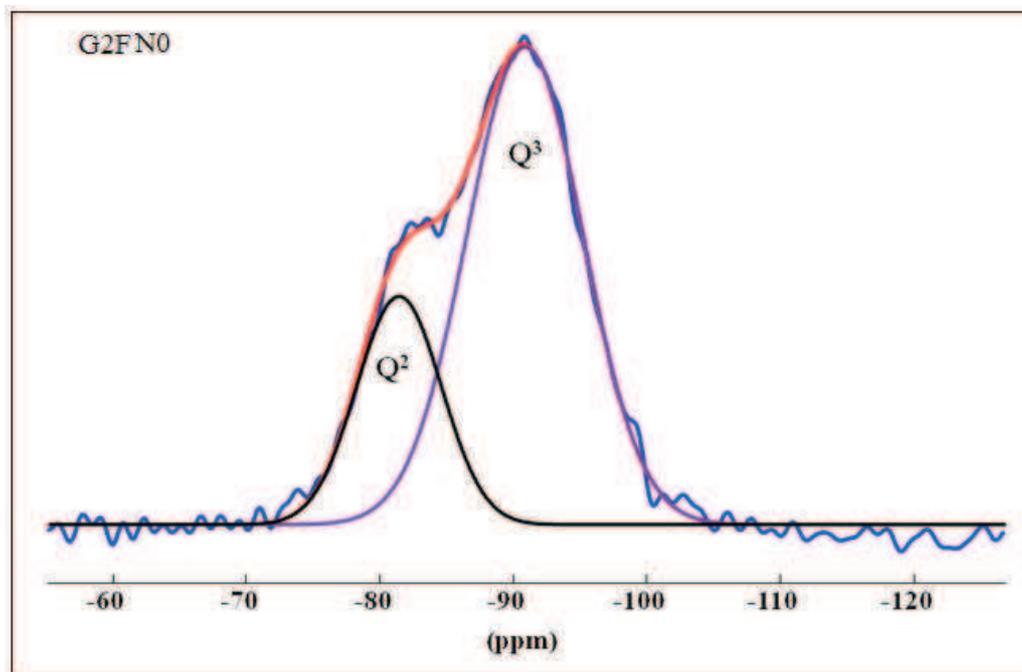
L'analyse de la *Figure 54* montre, d'une part, une augmentation de la largeur des spectres avec l'augmentation du taux d'azote dans les verres. En effet, les largeurs à mi-hauteur sont d'environ 8 ppm pour G2N0 et 24 ppm pour le verre G2FN4. Cette augmentation signifie que, au sein de la série G2FNx, l'azote modifie la nature chimique des entités silicates.

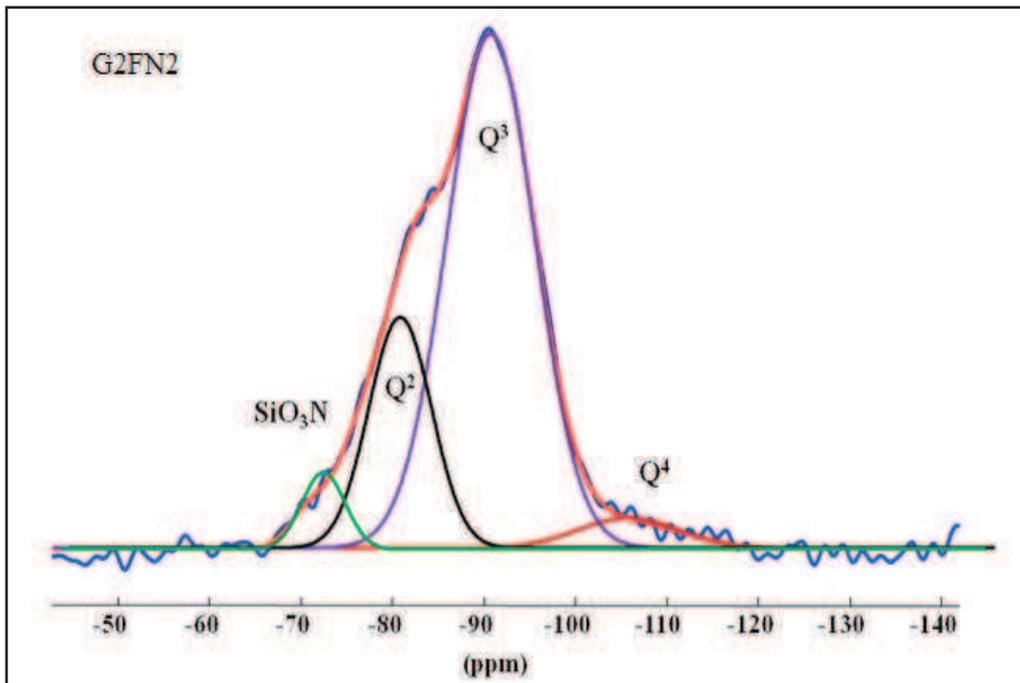
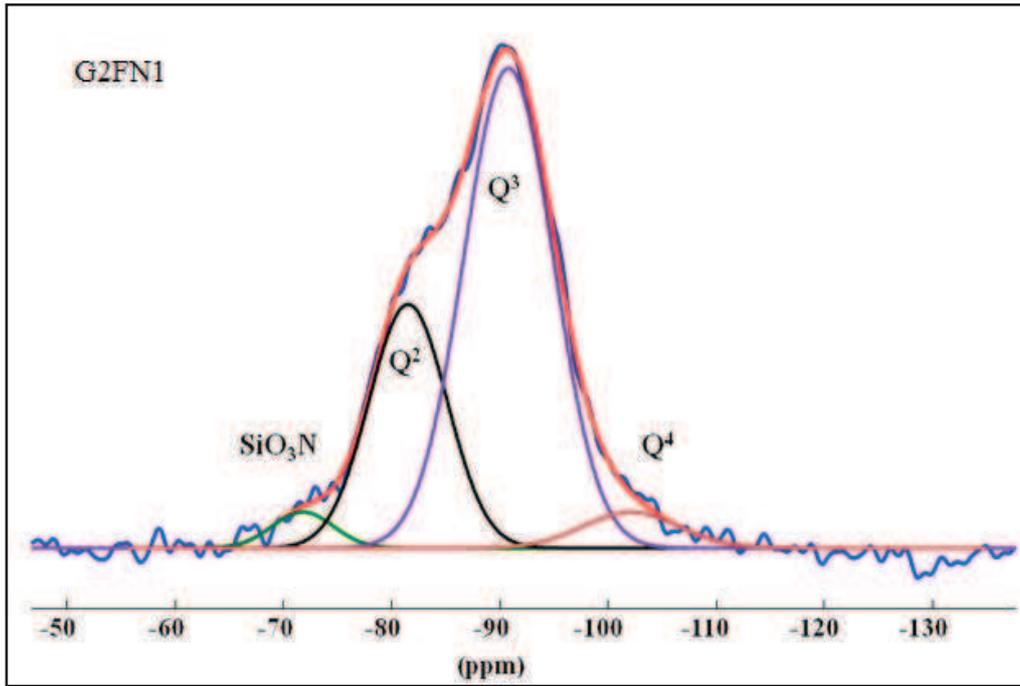
D'autre part, nous pouvons observer une forme asymétrique des spectres, signifiant l'existence d'au moins deux entités silicates ( $Q^n$ ).

Les spectres ont alors été décomposés afin d'accéder à la nature chimique et à la proportion des entités silicates.

### III-4-2-1-2. Analyse quantitative- Détermination de la nature chimique et du pourcentage des entités silicates présentes dans les verres

Les spectres RMN ont été décomposés en utilisant à nouveau le logiciel DMFIT. La décomposition des spectres des verres G2FNx est représentée par la *Figure 55*. Elle illustre la répartition des proportions d'entités  $Q^n$  et les unités structurales qui apparaissent après l'insertion de l'azote dans les verres.





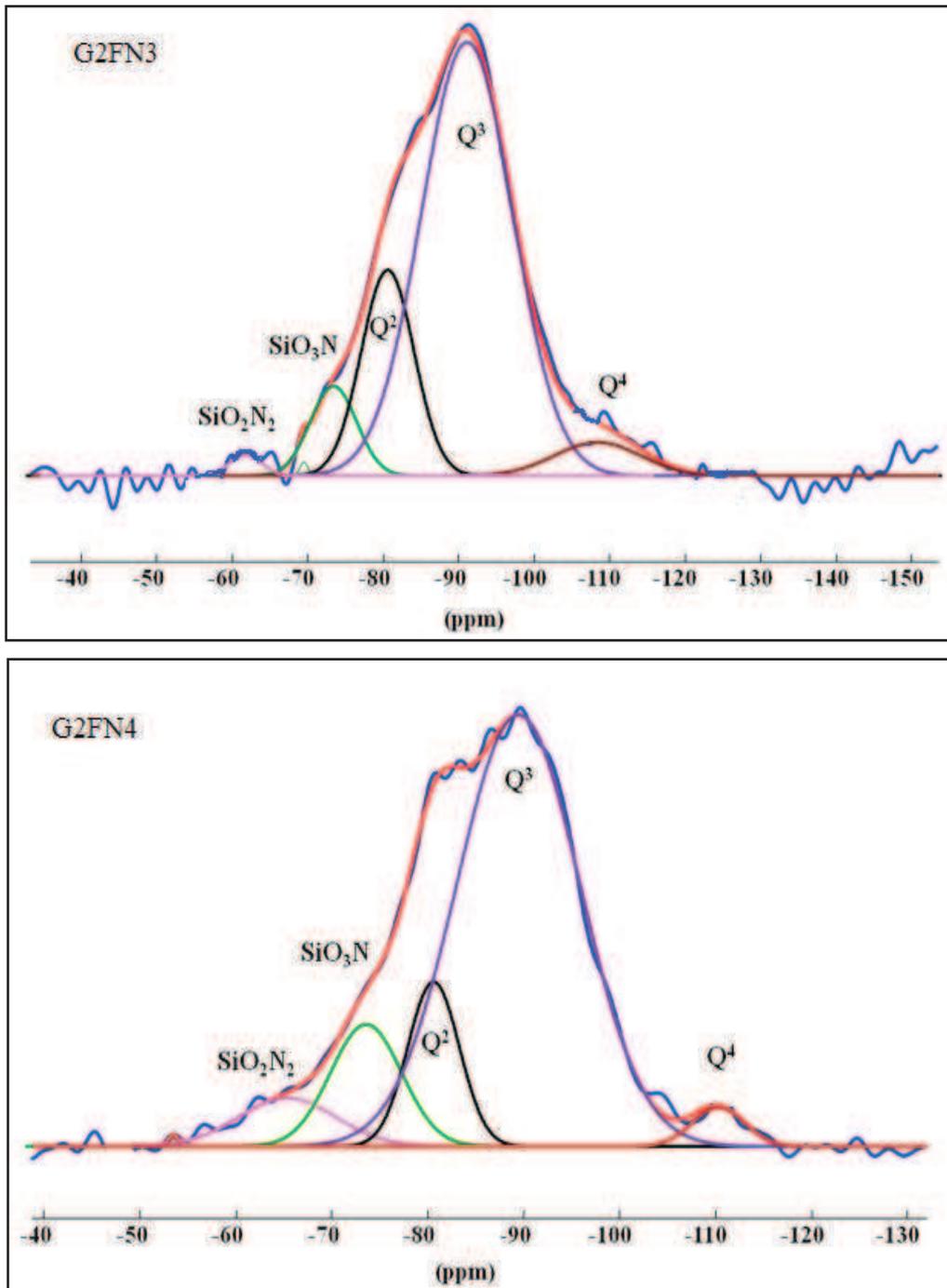


Figure 55 : Décompositions des spectres RMN-MAS du  $^{29}\text{Si}$  des verres G2FNx.

La décomposition du spectre associé au verre G2FN0 permet d'observer la présence d'entités  $Q^2$  et  $Q^3$ . Par contre, lorsque les verres sont dopés à l'azote, des bandes supplémentaires apparaissent : une bande vers -110 ppm associée aux  $Q^4$  et une bande vers -71 ppm associée aux unités  $\text{SiO}_3\text{N}$ . Lorsque le taux d'azote devient plus important, pour les verres G2FN3 et G2FN4, une autre bande apparaît à -63 ppm associée aux entités  $\text{SiO}_2\text{N}_2$ .

Ces résultats sont corroborés avec ceux de Daucé et al <sup>[56]</sup> qui ont étudié la structure des verres de compositions massiques  $Y_{4,6}Mg_{6,1}Si_{15,8}Al_{11,5}O_{61,9}$  (YMG) et  $Y_{4,7}Mg_{6,3}Si_{16,2}Al_{11,8}O_{54,9}N_{5,9}$  (YMGN). D'une part, ces auteurs ont constaté la présence des entités  $Q^2$ ,  $Q^3$  et  $Q^4$  pour les verres YMG. D'autre part, ils ont également observé la présence d'entités supplémentaires,  $SiO_2N_2$  à -55,7 ppm et  $SiO_3N$  à -69,3 ppm pour les verres YMGN.

Les déplacements chimiques ainsi que les pourcentages relatifs de chaque entité silicate, sont regroupés dans le *Tableau 23*.

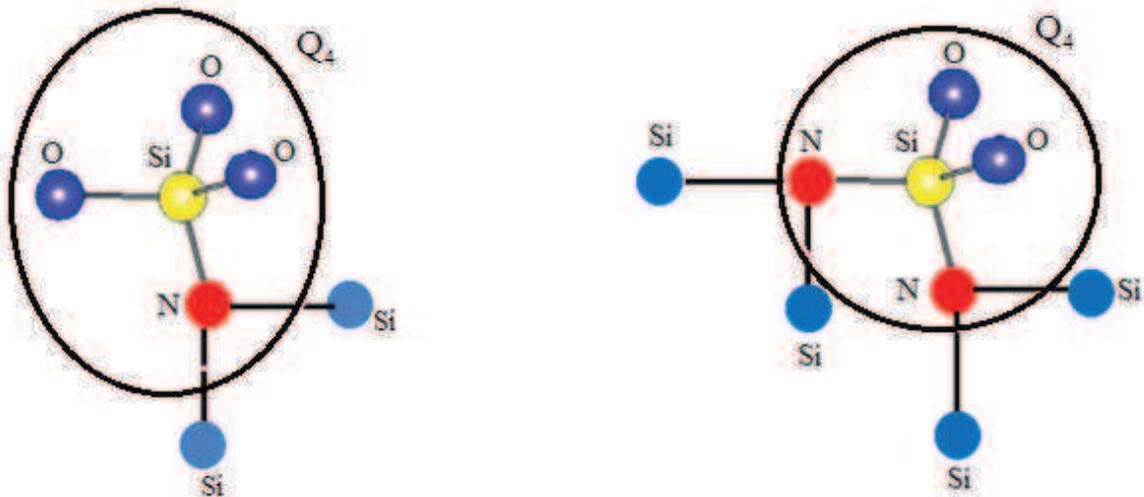
verres	Unité	$\delta_{iso}(^{29}Si)$ ppm(±1)	FWHM (ppm) (±0,5)	Population (±5%)
<b>G2FN0</b>	$Q^2$	-81	8	31,1
	$Q^3$	-88	11	68,9
<b>G2FN1</b>	$SiO_3N$	-71	7,1	5,1
	$Q^2$	-81	8,2	28,7
	$Q^3$	-89	10,3	61,4
	$Q^4$	-100	12,3	4,8
<b>G2FN2</b>	$SiO_3N$	-71	7,9	16,4
	$Q^2$	-80	8,1	24,8
	$Q^3$	-89	10,8	53,7
	$Q^4$	-104	11,9	5,1
<b>G2FN3</b>	$SiO_2N_2$	-63	6,1	3,6
	$SiO_3N$	-72	7,6	20,2
	$Q^2$	-80	8,7	23,2
	$Q^3$	-90	10,5	47,7
	$Q^4$	-106	12,3	5,3
<b>G2FN4</b>	$SiO_2N_2$	-60	6,2	9,4
	$SiO_3N$	-70	7,3	18,6
	$Q^2$	-78	8,2	22,7
	$Q^3$	-85	10,9	43,5
	$Q^4$	-95	12,2	5,8

**Tableau 23 : Déplacements chimiques (ppm) et pourcentages relatifs des entités silicates.**

L'analyse de ces résultats confirme que l'azote introduit dans les verres se lie effectivement au réseau silicaté pour former des liaisons Si-N comme Kohn et al <sup>[101]</sup> et Lofaj et al <sup>[102]</sup> ont

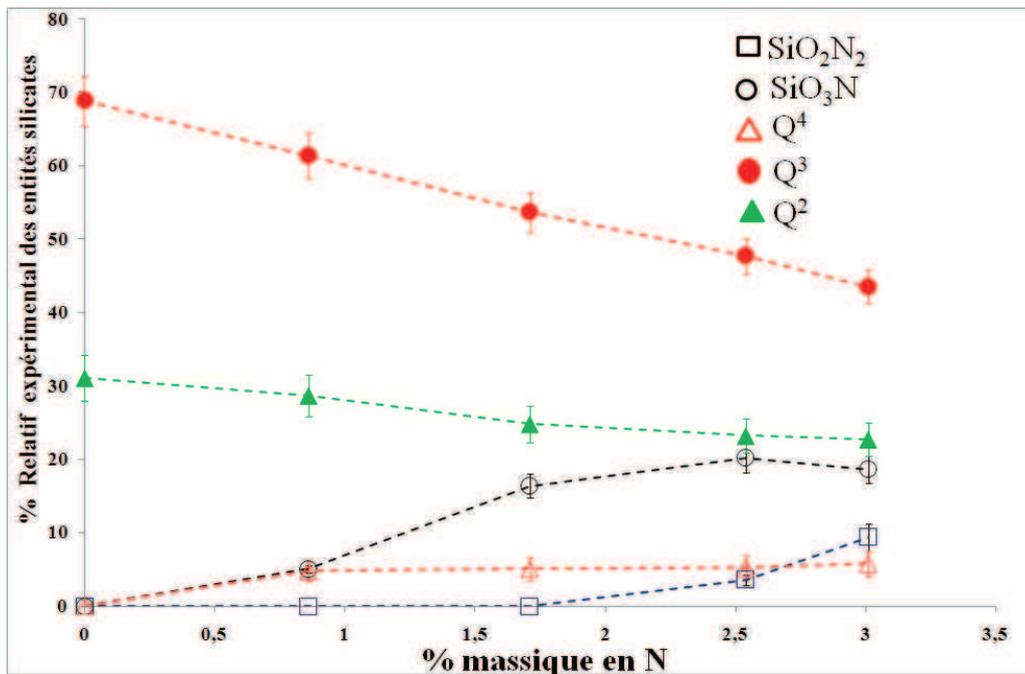
pu l'observer dans leurs travaux. En outre, l'ajout d'azote dans les verres favorise la formation d'entités  $Q^4$ , qui indique la formation de zones riches en silice dans les verres  $G2FN_x$ , traduisant donc une modification de l'environnement chimique du silicium <sup>[57]</sup>.

La *Figure 56* représente l'évolution de l'environnement tétraédrique  $SiO_4$  du silicium en entités  $SiO_2N_2$ ,  $SiO_3N$ .



*Figure 56 : Description schématique de l'environnement tétraédrique du silicium.*

La *Figure 57* représente l'évolution des pourcentages relatifs des entités  $SiO_2N_2$ ,  $SiO_3N$ ,  $Q^2$ ,  $Q^3$  et  $Q^4$  en fonction du taux d'azote introduit dans les verres.



*Figure 57 : Evolution du pourcentage relatif des entités silicatées en fonction du taux d'azote introduit dans les verres.*

D'après la *Figure 57*, nous pouvons constater les mêmes évolutions que pour les verres G1Nx. Les pourcentages relatifs des entités silicates  $Q^2$  et  $Q^3$  diminuent lorsque le taux d'azote augmente dans le verre. De plus, les pourcentages relatifs des entités  $SiO_3N$ ,  $SiO_2N_2$  et  $Q^4$  augmentent lorsque le taux d'azote augmente dans le verre.

Ces remarques peuvent être expliquées par l'analyse suivante : d'après les réactions de formation des entités  $SiO_2N_2$ ,  $SiO_3N$  et  $Q^4$  décrites précédemment ( $Q^2$  et  $Q^3 + Si_3N_4 \rightarrow SiO_2N_2 + SiO_3N + Q^4$ ), plus le verre contient de nitrure de silicium ( $Si_3N_4$ ), plus l'équilibre est déplacé dans le sens de formation des entités  $SiO_2N_2$ ,  $SiO_3N$  et  $Q^4$ .

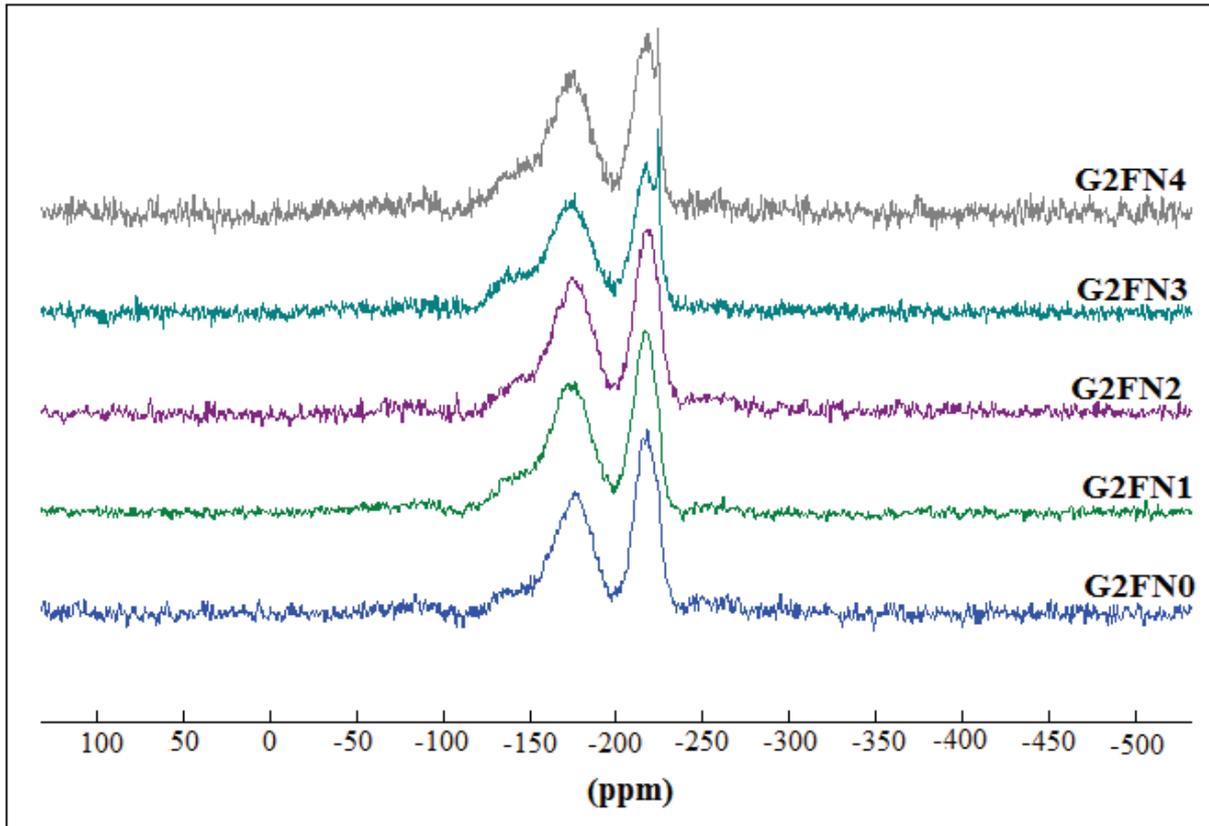
### **III-4-2-2. RMN-MAS du $^{19}F$**

#### **III-4-2-2-1. Conditions expérimentales des analyses**

Les analyses des verres par RMN-MAS du  $^{19}F$  ont été réalisées au Centre Commun de Mesure RMN de l'Université des Sciences et Techniques de Lille. Le spectromètre utilisé est un Bruker Avance 800, fonctionnant avec un champ magnétique de 18,8 Tesla, la fréquence de résonance du Fluor a été observée à 752,73 MHz. La séquence DEPTH a été utilisée pour l'acquisition des spectres qui permet de soustraire le signal à vide, c'est-à-dire ne comportant pas d'échantillon. Les déplacements chimiques ont été déterminés par rapport à une référence interne en utilisant  $CaF_2$  ( $\delta = -108$  ppm), et référencés de manière externe à  $CFCl_3$ . La rotation à l'angle magique a été effectuée avec une vitesse de 5 KHz. Le signal a été enregistré suite à une impulsion radiofréquence de 1,3  $\mu s$  avec un angle d'impulsion de  $90^\circ$  et un temps de recyclage optimisé de 120 s (D1). Les spectres ont été obtenus après un nombre d'acquisitions soit de 128, soit de 256.

#### **III-4-2-2-2. Analyse qualitative- Evolution des déplacements chimiques des spectres en fonction de la quantité d'azote introduite dans les verres**

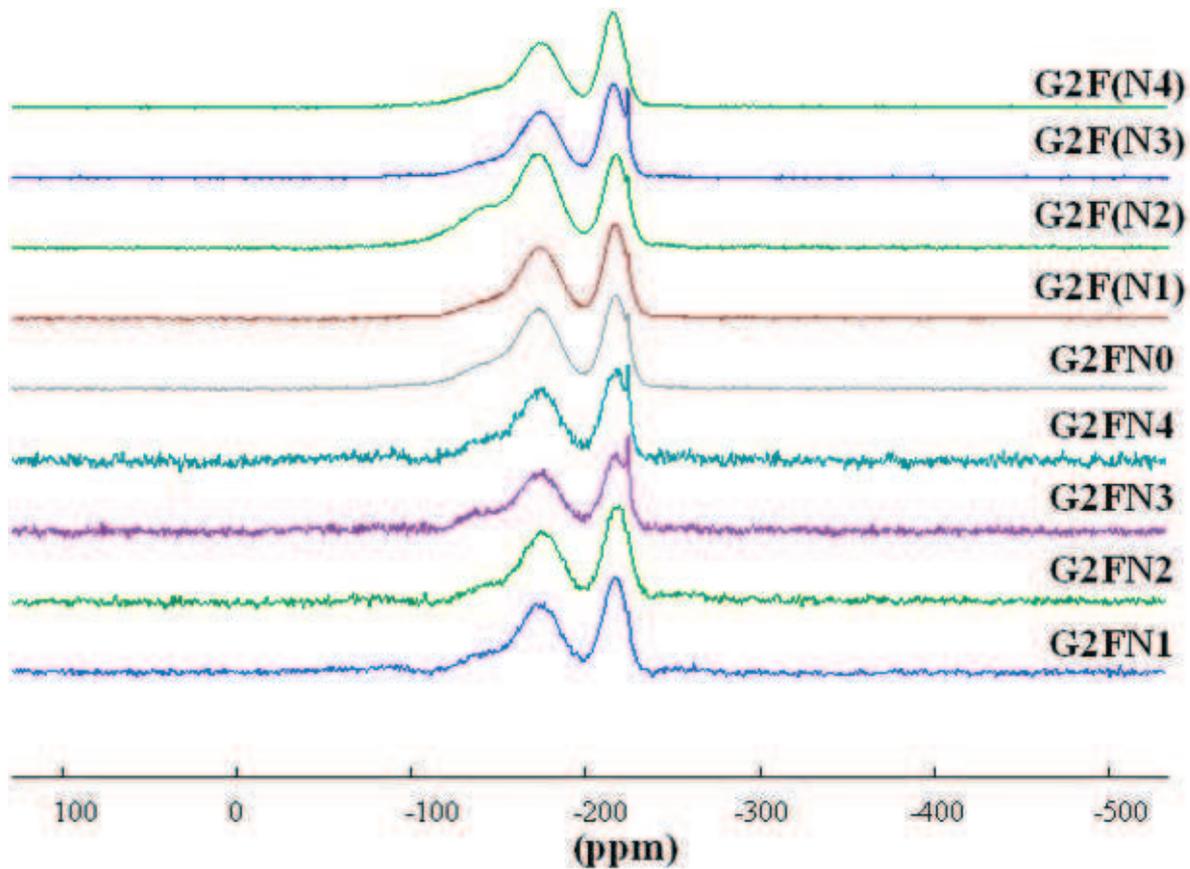
Les spectres obtenus ont été superposés afin d'observer l'évolution des spectres en fonction du taux d'azote (*Figure 58*).



*Figure 58 : Superposition des spectres RMN-MAS du  $^{19}\text{F}$  des verres G2FNx*

L'analyse de la *Figure 58* montre qu'il n'y a pas d'évolution importante de la forme des spectres en fonction de la teneur en azote dans les verres. L'augmentation de la quantité d'azote ne semble pas influencer sur l'environnement chimique du fluor.

Afin de confirmer ce résultat, nous avons procédé à l'analyse RMN des verres avant dopage à l'azote. La *Figure 59* représente la superposition des spectres des verres de base G2F(Nx) avant dopage à l'azote ainsi que les verres G2FNx après dopage.



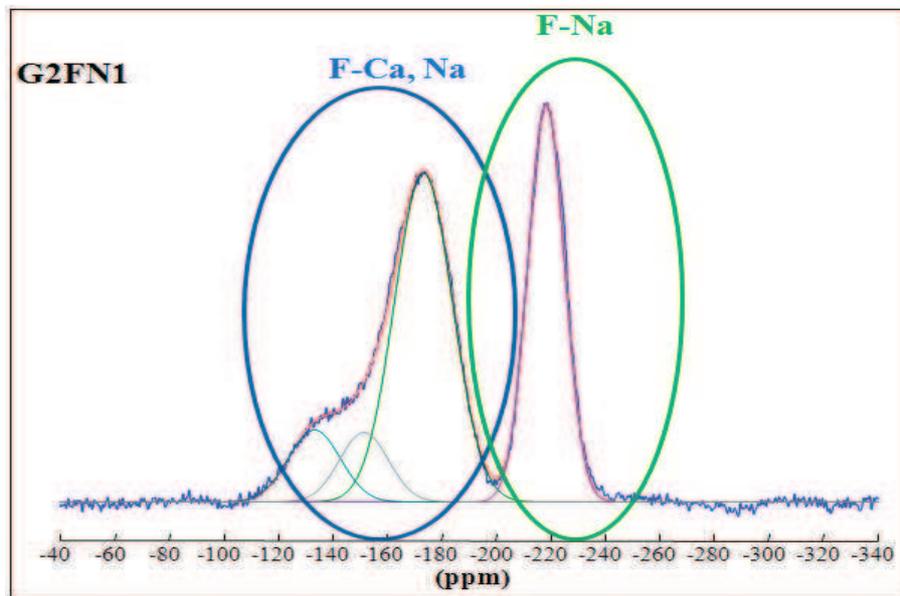
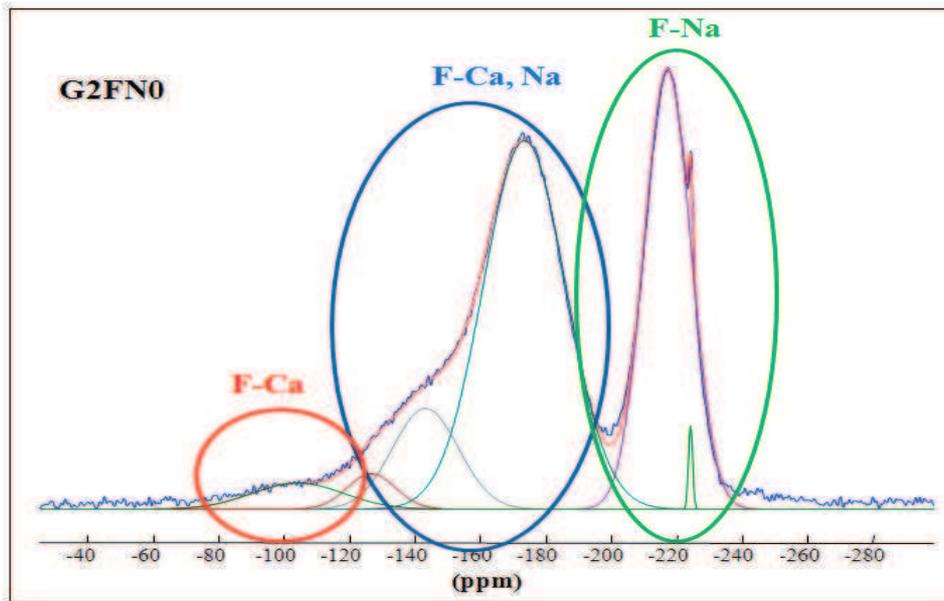
*Figure 59 : Superposition des spectres RMN-MAS du  $^{19}\text{F}$  des verres après dopage G2FNx et avant dopage G2F(Nx).*

L'analyse de la *Figure 59* met en évidence que la forme des spectres ne subit pas d'évolution remarquable. Ces résultats nous confirment que l'augmentation de la quantité d'azote n'a pas d'influence sur l'environnement chimique du fluor.

### **III-4-2-2-3. Analyse quantitative- Détermination de l'environnement chimique du fluor**

Les spectres ont été décomposés de la même manière que pour les spectres RMN-MAS du Silicium.

La *Figure 60* représente la décomposition des spectres RMN-MAS du  $^{19}\text{F}$  des verres G2FNx.



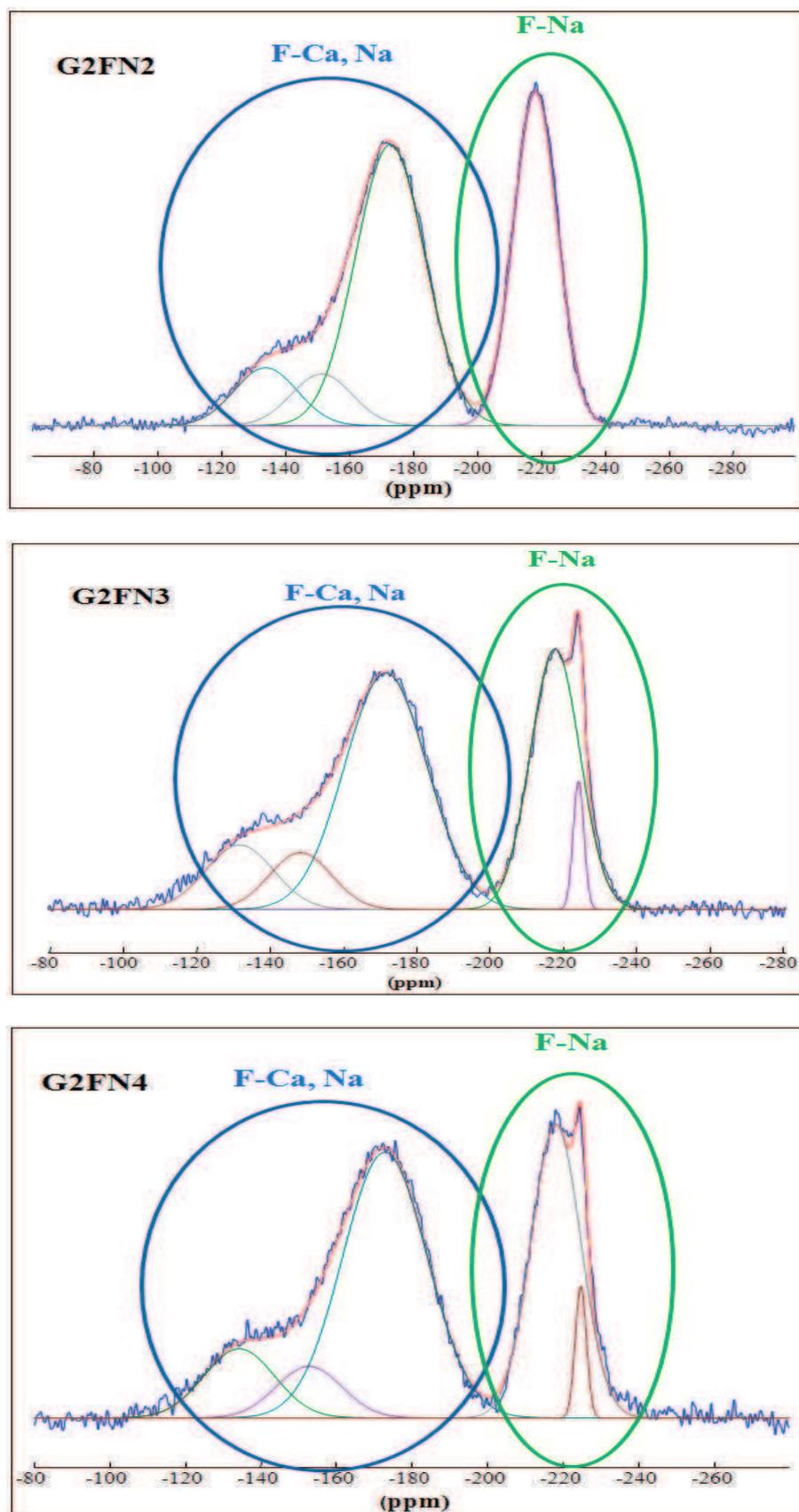


Figure 60 : Décomposition des spectres RMN-MAS du  $^{19}\text{F}$  des verres G2FNx.

De manière générale, l'analyse de la *Figure 60* montre que les spectres contiennent trois zones distinctes de déplacements chimiques indiquant ainsi trois environnements chimiques différents autour du fluor.

- le fluor est entouré de calcium ;
- le fluor est entouré de sodium ;
- le fluor est entouré à la fois de sodium et de calcium.

Le *Tableau 24* répertorie les déplacements chimiques du fluor dans des verres de silicates et des composés cristallisés répertoriés dans la littérature.

<b>Environnement du fluor</b>	<b>Déplacement chimique (ppm)</b>	<b>Coordination</b>	<b>Références</b>
Calcium	-108	F-Ca(4) CaF <sub>2</sub>	[103],[104],[105], [106]
	-109		[104]
	-112,4		[104]
	-103		[105]
	-100		[105]
	-79 à -84 (pic large)	F-Ca(n)	[106]
	-90		[103], [107]
	-89		[108]
Sodium	-220	F-Na(6)	[103], [104]
	-225		[108], [109]
Mixte Calcium-Sodium	-115 à -165	F-Ca(3) Na(1)	[109], [110]
		F-Ca(2) Na(2)	
	-174	F-Ca(1) Na(4)	[109], [110]

**Tableau 24 : Environnements chimiques du fluor**

Une analyse plus approfondi de la *Figure 61* met en évidence que seul le verre G2FN0 présente un environnement fluoré riche en calcium ( $\delta=-100$  ppm). Il s'agit d'une zone hétérogène dans la structure du verre. Cela peut être dû au réactif CaF<sub>2</sub> qui ne s'est pas correctement réparti dans le mélange de base. Cela peut aussi s'expliquer par le fait que le verre G2FN0 est la seule composition qui n'a subi qu'une fusion, puisqu'il s'agit d'un verre sans azote élaboré en une seule étape.

Ensuite, tous les verres présentent une zone où le fluor est entouré de sodium ( $\delta=-220$  ppm) et une zone où le fluor est entouré à la fois de sodium et de calcium ( $\delta=-170$  ppm).

Ces résultats rejoignent les travaux de Hayashi et al <sup>[110]</sup> et de Brauer et al <sup>[108]</sup> qui ont montré que le fluor ne rompt pas le réseau silicate mais forme des complexes avec les ions modificateurs  $\text{Na}^+$  et  $\text{Ca}^+$ . Cependant, dans le système G2FNx, le fluor semble se complexer plus facilement avec le sodium plutôt qu'avec le calcium. Le comportement peut être dû à la composition de ce verre plus riche en sodium qu'en calcium.

#### **IV. Conclusion**

Les analyses WDS ont confirmé l'insertion de l'azote dans les verres G1Nx. Les analyses RMN ont permis de mettre en évidence la formation de liaisons Si-N.

Nous avons aussi montré que l'ajout du fluor dans la composition des verres permettait de conserver le maximum d'azote dans les verres. Ceci a été confirmé par des analyses WDS et par des études RMN qui ont permis de mettre en évidence, sans équivoque, un environnement de sodium autour du fluor.

Par conséquent, nos premiers objectifs ont été atteints.

Cette étude a été complétée par des analyses physico-chimiques et mécaniques afin de comprendre l'influence de l'azote et du fluor sur ces propriétés. Cela fait l'objet du Chapitre 3.



## **Chapitre 3 : Propriétés des verres oxynitrurés et oxyfluoronitrurés**

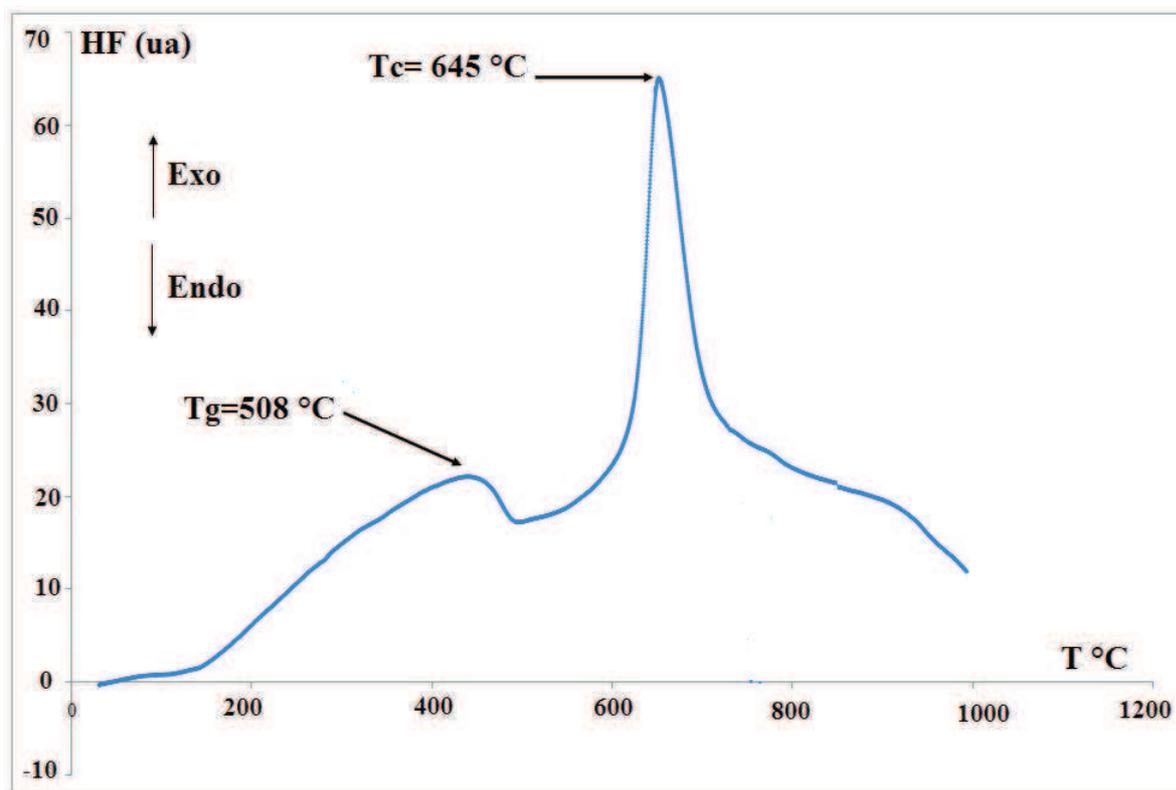


Après avoir confirmé, dans le chapitre précédent, l'insertion de l'azote dans les verres et après avoir mis en évidence l'influence de cet élément sur la structure des verres, l'objectif de ce chapitre est de présenter l'influence de l'azote sur les propriétés physico-chimiques et mécanique des verres oxynitrurés et oxyfluoronitrurés.

## **I. Effet de l'azote sur les propriétés thermiques et physiques**

### **I-1. Evolution de la température de transition vitreuse (Tg)**

Les températures caractéristiques des deux séries de verres G1Nx et G2FNx ont été déterminées par Analyse Thermique Différentielle (ATD). Les analyses thermogravimétriques ont été effectuées sur un appareil Setaram de type Setsys 16/18. Les mesures ont été réalisées avec une cinétique de chauffe de 10°C/min, sur 30 mg de poudre de verre, sous air pour les verres G1N0 et G2FN0, et sous azote pour les verres dopés à l'azote. La *Figure 61* présente la courbe d'analyse thermique différentielle du verre G1N0.



*Figure 61 : Analyse thermique différentielle du verre G1N0.*

La température de transition vitreuse (Tg) est obtenue, sur la courbe, par un léger changement endothermique de la ligne de base. La température de cristallisation (Tc) est déterminée par la position du pic exothermique de grande amplitude.

La Figure 62 présente les courbes d'analyse thermique différentielle (ATD) des verres G1Nx. Pour cette série de verres, les thermogrammes ont été superposés afin de suivre l'évolution des températures caractéristiques en fonction du taux d'azote dans le verre.

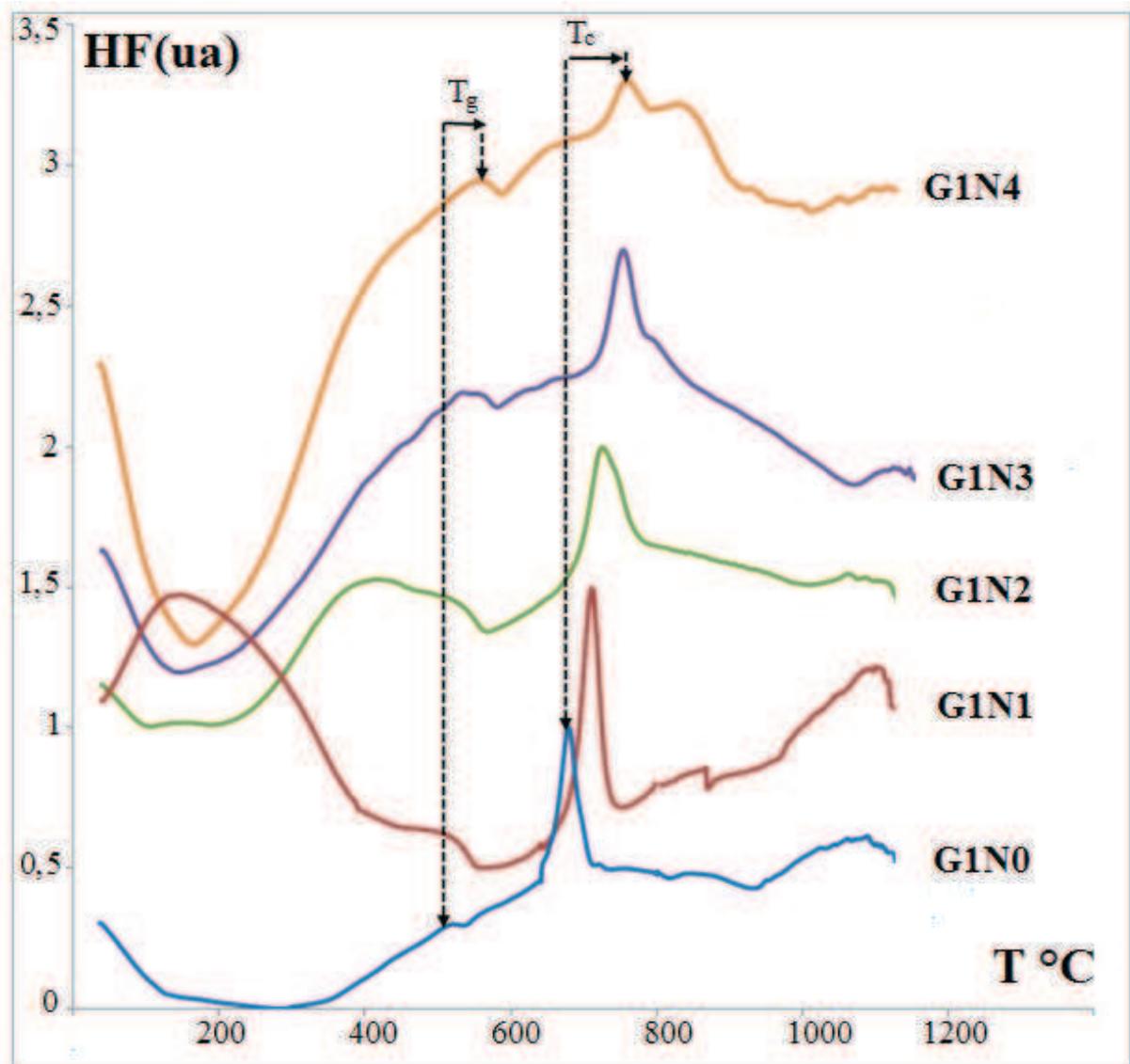


Figure 62 : Courbes ATD des verres oxynitrurés G1Nx.

L'analyse de la Figure 62 montre une augmentation des températures caractéristiques  $T_g$  et  $T_c$  des verres G1Nx lorsque le taux d'azote inséré augmente. Ceci est encore plus visible sur la Figure 63 qui représente  $T_g$  et  $T_c$  en fonction du pourcentage massique expérimental d'azote inséré dans les deux séries des verres G1Nx et G2FNx.

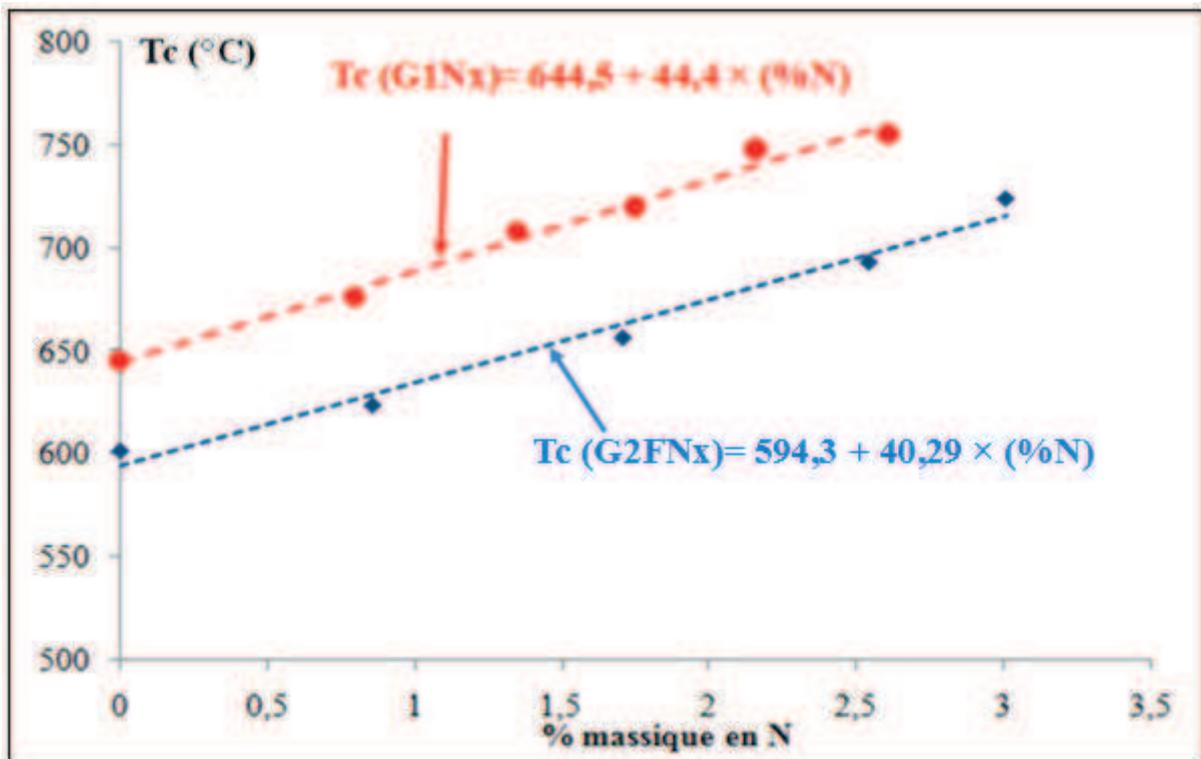
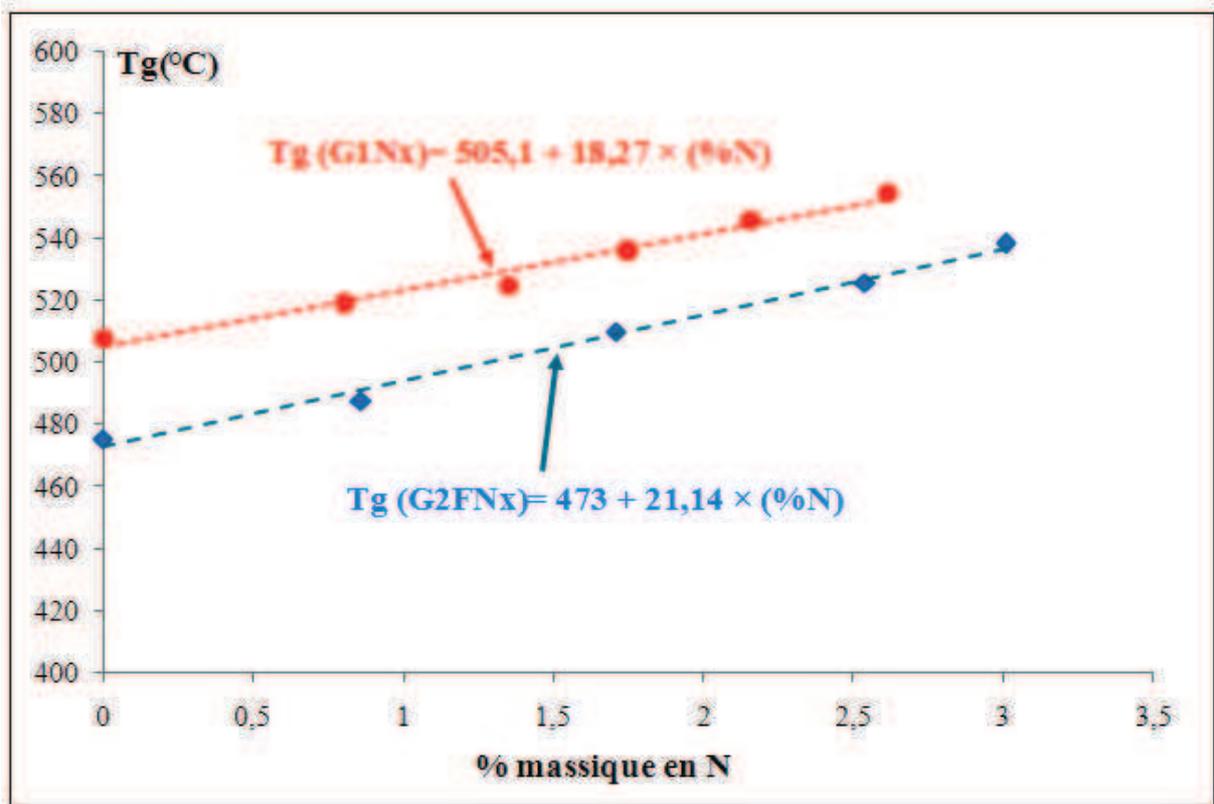


Figure 63 : Évolutions des  $T_g$  et des  $T_c$  des verres G1Nx et G2FNx en fonction du % massique d'azote expérimental.

L'analyse de la *Figure 63* met en évidence que  $T_g$  et  $T_c$  augmentent linéairement quand le taux de substitution de l'oxygène par l'azote augmente. En effet, l'azote engendre une réticulation du réseau par la formation des liaisons  $N\equiv(SiO_3)_3$  et  $N=(SiO_3)_2$  [22,24, 111,112].

A partir de la *Figure 63*, pour chacune des séries de verre G1Nx et G2FNx, une relation reliant  $T_g$  en fonction du pourcentage massique d'azote, peut être déduite:

$$T_g(G1Nx) = 505,1 + 18,27 \times (\%N) \quad \text{Eq (23)}$$

$$T_g(G2FNx) = 473 + 21,14 \times (\%N) \quad \text{Eq (24)}$$

Sharafat et al [113], qui ont travaillé sur le système Ca-Si-O-N, ont également pu mettre en évidence une relation permettant de prévoir la température de transition vitreuse en fonction de la composition massique de calcium et d'azote :

$$T_g = 738(17) + 4,9(3) \times [N] - 0,1(6) \times [Ca] \quad \text{Eq (25)}$$

Toutefois, ces auteurs ont remarqué que la teneur en calcium a peu d'effet sur le  $T_g$ , ils ont donc exprimé une relation plus simple qui dépend seulement de la teneur en azote.

$$T_g = 736 + 4,93 \times [N] \quad \text{Eq (26)}$$

De plus, toujours d'après la *Figure 63*, et en comparant les deux séries de verres G1Nx et G2FNx, nous pouvons constater que l'introduction du fluor diminue sensiblement les  $T_c$  et les  $T_g$ . Ce phénomène peut s'expliquer par le fait que les liaisons métal-fluor sont moins fortes que les liaisons métal-oxygène ce qui provoque des températures caractéristiques beaucoup plus basses.

## **I-2. Evolution de la densité**

La densité des verres a une grande importance. En effet, elle est utile pour déterminer d'autres propriétés, par exemple le module d'Young. Elle peut être aussi utile pour contrôler la composition des verres.

La densité a été mesurée par la méthode de pycnométrie à l'hélium. Elle consiste à mesurer le volume de gaz (Hélium) déplacé par une masse connue de poudre, ce qui permet de connaître la densité réelle du matériau. Cette mesure nécessite que l'échantillon soit parfaitement sec.

La densité est obtenue en moyennant dix valeurs mesurées par le pycnomètre. La *Figure 64* présente l'évolution de la densité en fonction du taux d'azote introduit dans les verres G1Nx et G2FNx.

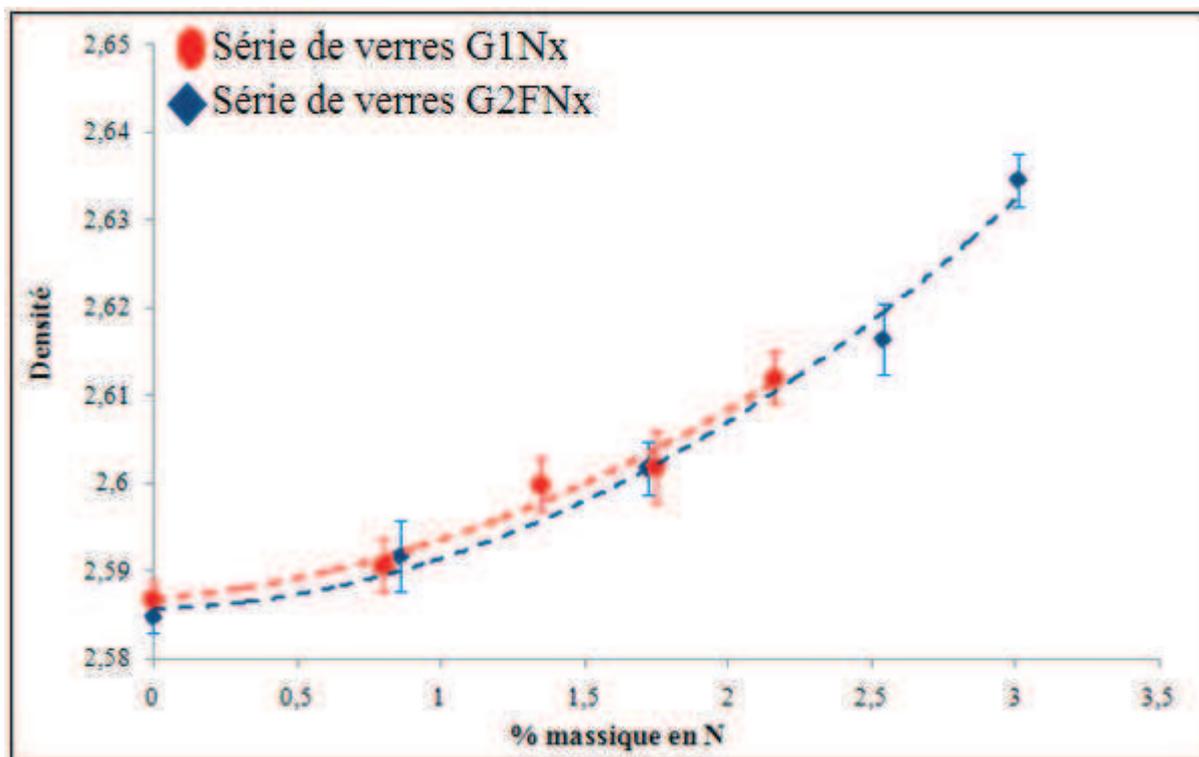


Figure 64 : Évolution de la densité des verres G1Nx et G2FNx en fonction du % massique du N.

La Figure 64 montre que la densité augmente fortement avec la teneur en azote. En effet, lors de la substitution d'un atome d'oxygène lié à deux atomes de silicium par un atome d'azote lié à trois atomes de silicium, la structure des verres se trouve alors renforcée. Ainsi, le volume molaire diminue en raison de l'augmentation de la densité de réticulation du réseau [19,59].

Hanifi et al<sup>[81]</sup> ont constaté la même évolution sur les verres contenant SiO<sub>2</sub>, CaO, Na<sub>2</sub>O, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.

En comparant les séries G1Nx et G2FNx et en tenant compte de l'incertitude expérimentale, nous pouvons observer que l'influence du fluor est négligeable sur la densité. En effet, la substitution de l'oxygène par le fluor influe peu sur la densité car les rayons et les masses atomiques de l'oxygène et du fluor sont proches ( $r_{O_2} = 0,66 \pm 0,02 \text{ \AA}$  et  $r_F = 0,57 \pm 0,03 \text{ \AA}$ ).

Nos résultats sont comparables à ceux de Genson et al<sup>[84]</sup>. En effet, ces auteurs ont montré que, pour les verres du système Ca-Si-Al-O-N-F, le fluor diminuait en absolu la densité d'environ 0,01-0,02, cette différence étant du même ordre de grandeur que l'incertitude expérimentale.

## **II. Effet de l'azote sur les propriétés mécaniques**

### **II-1. Evolution de la dureté**

#### **II-1-1. Définition**

La dureté d'un matériau est définie comme la résistance mécanique qu'un matériau oppose à la pénétration d'un autre corps, plus dur que lui, sous l'action d'une charge donnée. Le choix de l'indenteur est fait de manière à pouvoir négliger sa déformation par rapport à celle du matériau à tester. Du contact des deux corps, il en résulte une modification superficielle du matériau indenté qui dépend, non seulement des caractéristiques intrinsèques du matériau, mais aussi du mode et des conditions d'application de l'indenteur.

Dans cette étude, nous nous intéresserons plus particulièrement aux essais par pénétration, plus souvent appelés : essais d'indentation. Ces essais, outre la dureté, permettent d'obtenir d'autres informations sur les propriétés mécaniques des matériaux comme, par exemple, le module d'Young et la ténacité VIF (Vickers indentation Fracture).

Dans cette étude, deux types d'indenteurs ont été utilisés : l'indenteur Vickers et l'indenteur Knoop.

#### **II-1-2. Principe de l'indentation**

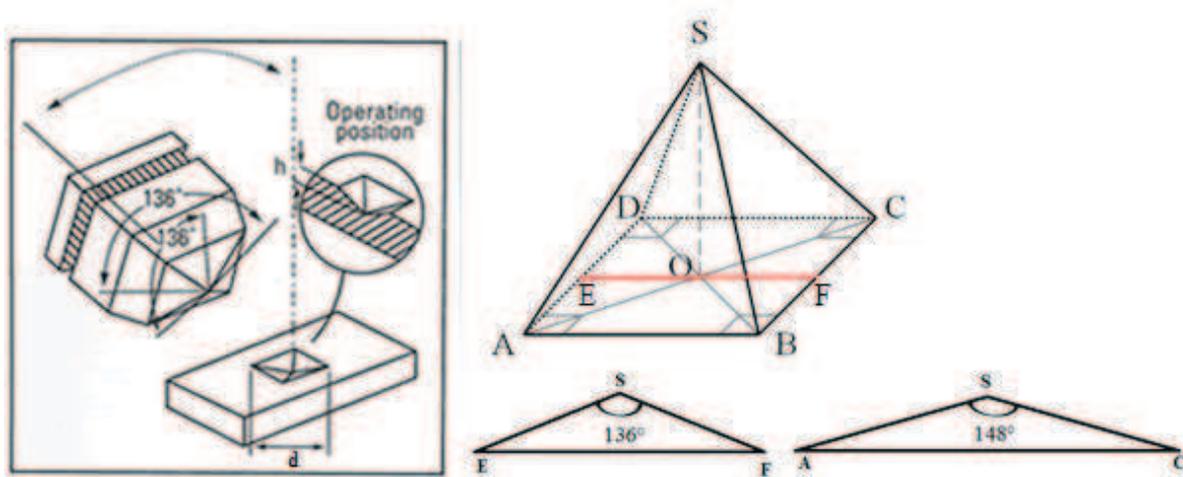
L'essai d'indentation consiste à enfonceur un indenteur à la surface du matériau à tester. Sous l'action de la charge, l'indenteur s'enfonce dans le matériau en produisant des déformations élastiques et plastiques dans la zone de contact. Au retrait de l'indenteur, une empreinte résiduelle persiste. Plus la charge appliquée est élevée, plus la taille de l'empreinte résiduelle est grande. Le nombre de dureté est homogène à une contrainte. Il est calculé par le rapport entre la charge appliquée (P) et une surface représentative de l'empreinte (A), la relation générale s'écrit :

$$H = \frac{P}{A} \quad \text{Eq(27)}$$

Selon la nature de l'essai, l'aire considérée dans la relation (Eq 27) est soit l'aire de contact réelle entre l'indenteur et le matériau, soit l'aire projetée de l'empreinte.

### II-1-3. Indentation Vickers

Pour la mesure de la dureté, nous avons choisi un pénétrateur Vickers qui est une pyramide en diamant à base carrée. L'angle mesuré au sommet de l'indenteur et entre deux faces opposées de la pyramide est égal à  $136^\circ$ , et entre les deux arêtes opposées, l'angle est de  $148^\circ$  (Figure 65).



*Figure 65 : Schéma de l'indenteur Vickers.*

La valeur de la dureté Vickers HV est définie comme la charge d'indentation divisée par la surface de l'empreinte réelle en contact, lorsque l'indenteur est dans le matériau. En pratique, la dureté Vickers est calculée à partir de la charge appliquée et de la longueur moyenne (d) des diagonales de l'empreinte résultante, selon l'équation :

$$HV = \frac{1,8544 P}{(d)^2} \quad \text{Eq(28)}$$

- Avec
- HV : dureté Vickers (en MPa)
  - P : charge appliquée (en N)
  - d : moyenne des diagonales de l'empreinte (en mm).

### II-1-4. Indentation Size Effect (ISE)

#### II-1-4-1. Variation de la dureté avec la charge d'indentation

Dans un matériau homogène et isotrope, on peut s'attendre à mesurer une seule et même valeur de dureté quelque soit la charge imposée sur l'indenteur. Pourtant les résultats expérimentaux montrent que la dureté peut varier de manière plus ou moins complexe en fonction de la charge. Elle peut diminuer, augmenter ou les deux à la fois pour le même matériau, principalement pour de très faibles charges. Ce phénomène est connu sous le nom

d'Indentation Size Effect (ISE). Cet effet est très difficile à prévoir et à prendre en compte car pour des faibles charges, le nombre de dureté peut croître ou décroître comme le montre la Figure 66:

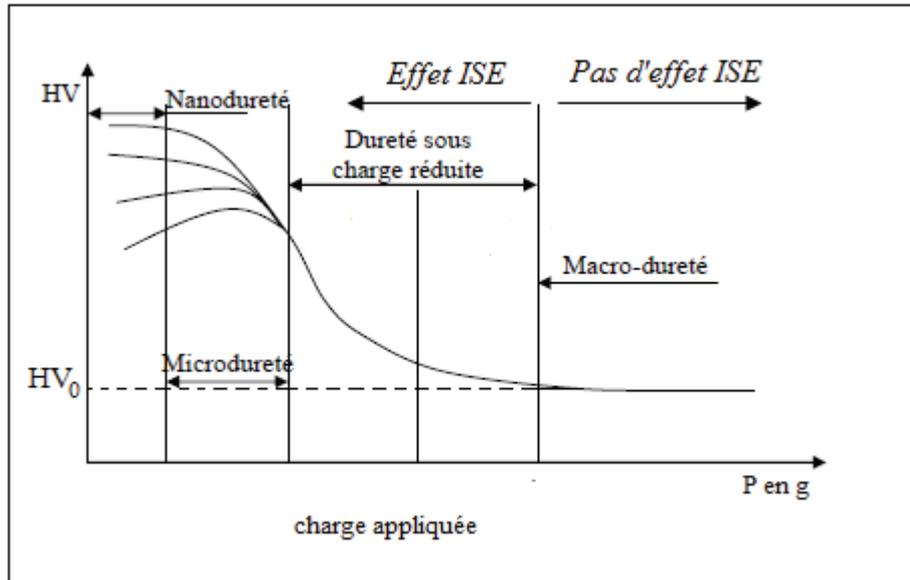


Figure 66 : Variation du nombre de dureté en fonction de la charge appliquée.

D'après la Figure 66, il existe deux domaines :

- Un domaine pour lequel la dureté ne varie pas avec la charge : pas d'indentation Size Effect (ISE). La dureté constante est appelée dureté absolue et notée  $HV_0$ .
- Un domaine pour lequel la dureté peut varier avec la charge : Indentation Size Effect (ISE)

Les hypothèses, concernant la variation de la dureté en fonction de la charge, sont très diverses. L'étude du phénomène d'ISE a fait l'objet de nombreuses études <sup>[114,115]</sup>.

Ce phénomène peut être attribué à une variation réelle de dureté du matériau en surface. Cette variation peut être due, par exemple, à la présence d'une fine couche d'oxyde, à un écrouissage superficiel lors du polissage ou à des contraintes résiduelles. L'ISE peut résulter également de problèmes liés au contact indenteur/matériau : des forces de frottement entre l'indenteur et le matériau, la présence de rugosités de surface, l'usure de l'indenteur (pointe)....

Par ailleurs, l'ISE peut résulter des conditions de mesures des empreintes, la résolution optique du microscope, avec lequel les diagonales de l'empreinte sont mesurées, étant un paramètre très important. Roman <sup>[116]</sup> a montré que l'erreur de mesure de diagonale en microscopie optique est de l'ordre de  $\pm 0,5\mu\text{m}$ , ce qui se traduit par une incertitude maximale de l'ordre de  $\pm 5\%$ .

Enfin, l'appareil, avec lequel est effectué l'essai de dureté, peut également avoir sa part de responsabilité dans l'incertitude des mesures <sup>[117]</sup> dans le phénomène d'ISE. Par exemple, les vibrations de l'appareil peuvent induire une augmentation de l'enfoncement de l'indenteur, ce qui se traduit par une augmentation de la diagonale d'empreinte et par une diminution de la dureté mesurée. L'influence des vibrations devient proportionnellement plus importante pour les faibles charges. Avec les duromètres conventionnels, il est ainsi illusoire de mesurer des duretés avec des charges inférieures à 50g.

#### **II-1-4-2. Modèle de la variation de dureté avec la charge**

Pour prendre en compte le phénomène d'ISE dans la mesure de dureté, il est nécessaire de modéliser l'évolution de la taille d'empreinte en fonction de la charge appliquée. Différents modèles existent dans la littérature <sup>[118]</sup>. Pour discuter de l'effet d'ISE, nous avons utilisé le modèle le plus couramment employé : le modèle de Meyer <sup>[119]</sup>.

Dès le début du XX<sup>ème</sup> siècle, Meyer propose d'exprimer la variation du diamètre de l'empreinte (pour l'essai Brinell) en fonction de la charge à l'aide de la relation suivante :

$$P = Ad^n \quad \text{Eq (29)}$$

Dans cette relation, les deux paramètres, A et n, sont obtenus en représentant la variation de P avec la taille de l'empreinte dans une échelle bi-logarithmique. L'indice de Meyer, n, varie suivant le matériau et les conditions expérimentales <sup>[117]</sup>.

En combinant la relation (Eq 29) avec la définition de la dureté Vickers (Eq 28), la relation suivante est obtenue :

$$HV = \frac{1,8544 ad^n}{(d)^2} = \text{cte. } d^{(n-2)} \quad \text{Eq (30)}$$

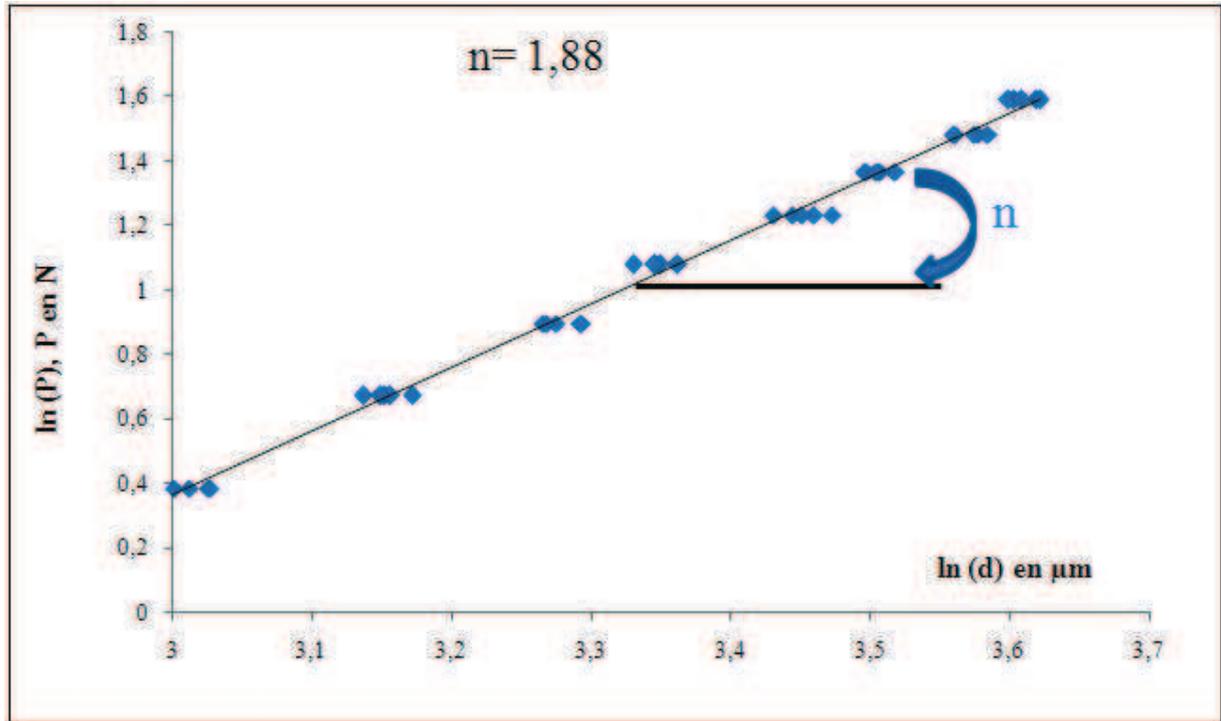
D'après cette relation, la dureté est directement proportionnelle aux longueurs des diagonales à la puissance (n-2) :

- si  $n = 2$ , alors la valeur de la dureté est constante. Cela implique qu'il n'y a pas de ISE.
- si  $n \neq 2$ , alors la dureté varie avec la charge, ce qui implique l'existence de l'effet ISE.

#### **II-1-5. Application sur les verres G1Nx et G2FNx**

Pour obtenir la bonne valeur de  $HV_0$ , il est indispensable d'étudier le phénomène d'ISE afin de déterminer la charge à appliquer sur les verres G1Nx et G2FNx. Dans ce but, des essais ont été faits sous des charges comprises entre 0,2452 N (25 g) et 4,905 N (500 g). Les mesures de dureté ont été réalisées sur des échantillons présentant le même état de surface. Ainsi, un polissage mécanique au papier abrasif SiC, avec un grade compris entre 310 à 2400, a été effectué.

Pour vérifier s'il y a un effet d'ISE, il suffit de calculer l'indice de Meyer,  $n$ , de chaque verre. D'après l'équation 29, le tracé de  $\ln(P)$  en fonction de  $\ln(d)$  est une droite de pente  $n$ . Par exemple, la *Figure 67* représente  $\ln(P) = f(\ln(d))$  pour le verre G1N0. La pente obtenue donne la valeur de  $n$  égale à 1,88.



*Figure 67 : Variation de la charge d'indentation ( $\ln P$ ) en fonction de la longueur de diagonale ( $\ln d$ ) pour le verre G1N0.*

Les valeurs des indices de Meyer pour les deux séries de verre G1Nx et G2FNx sont rassemblées dans le *Tableau 25*.

Verre G1Nx	G1N0	G1N1	G1N2	G1N3	G1N4
n (Meyer)	1,88	1,93	1,93	1,93	1,96
Verre G2FNx	G2FN0	G2FN1	G2FN2	G2FN3	G2FN4
n (Meyer)	1,92	1,94	2,05	2,00	1,97

*Tableau 25 : Valeurs des indices de Meyer pour les différents verres.*

D'après le *Tableau 25*, les valeurs des indices de Meyer de la série de verres G1Nx sont proches de 1,9. D'après l'équation 30, ces verres présentent un effet ISE.

Pour les verres de la série G2FNx, les valeurs de  $n$  sont très proches de 2, ce qui signifie que nous sommes dans le cas de l'absence de l'effet ISE.

La Figure 68 représente la variation de la dureté Vickers en fonction de la charge appliquée  $P$  (en N) pour les verres G1N4 et G2FN4.

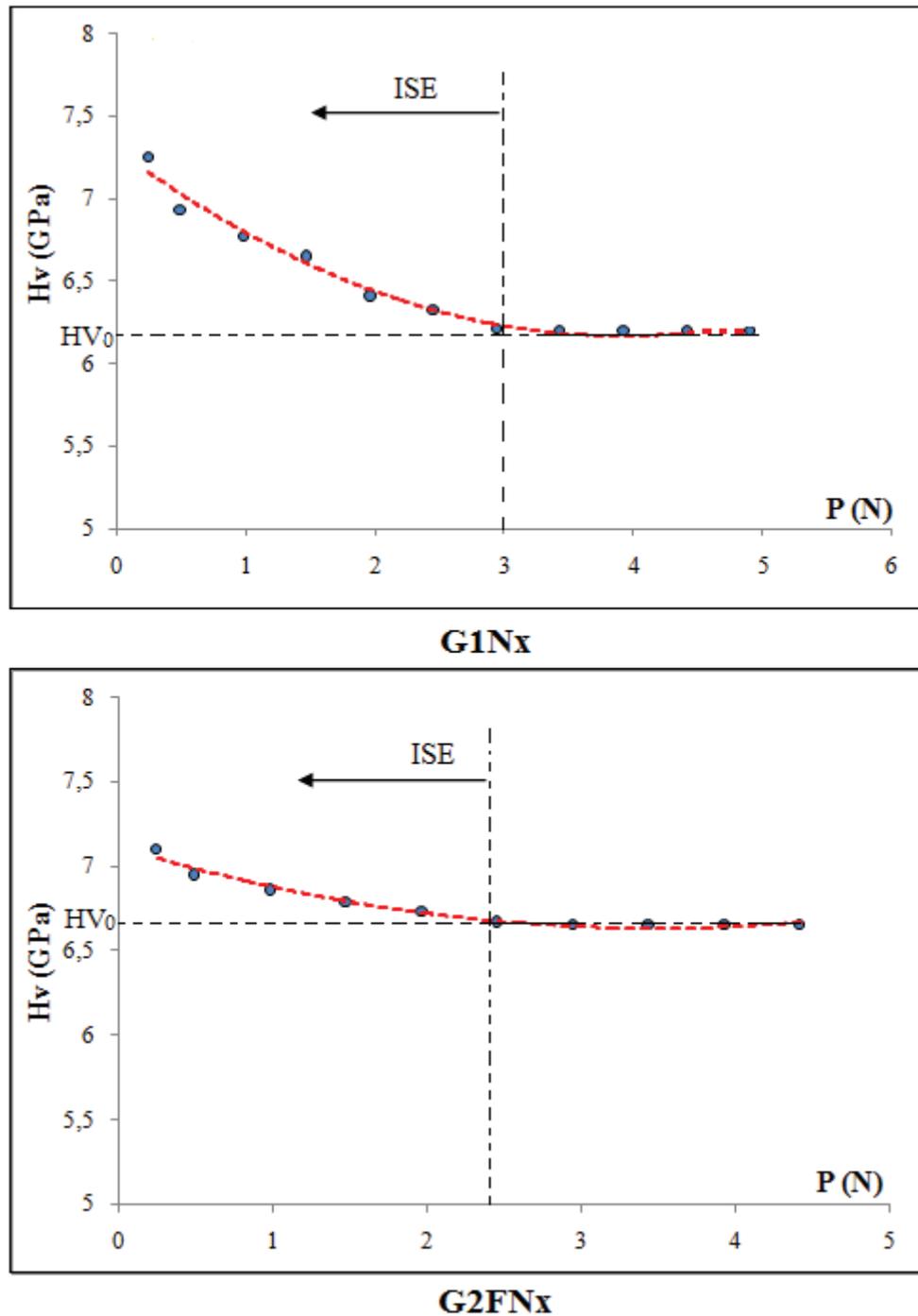
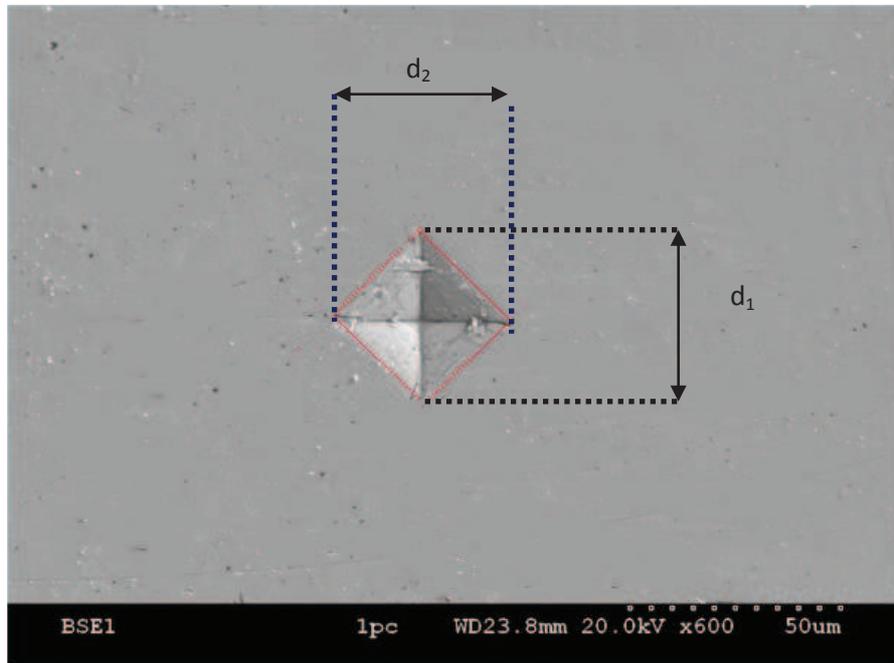


Figure 68 : Variation de la dureté Vickers  $H_V$  en fonction de la force appliquée  $P$  pour les verres G1N4 et G2FN4.

D'après la Figure 68, l'effet ISE se situe généralement entre 0 et 2,5 à 3 N (env 300g) pour les verres G1N4 et G2FN4. Les autres verres des séries G1Nx et G2FNx présentent le même comportement. C'est pourquoi, afin de pouvoir comparer les différents matériaux, il est nécessaire de réaliser les essais de dureté à des charges supérieures à 300 g pour être au-delà

du phénomène d'ISE. Cela permet de mesurer les duretés absolues  $HV_0$ . En effet, les empreintes sont alors de plus grande taille ce qui diminue les erreurs de mesures, et par ailleurs, la littérature montre que la majorité des auteurs réalisent leurs essais de dureté sous cette charge <sup>[120,121,122]</sup>.

La *Figure 69* est un exemple d'empreinte Vickers sous une charge de 500g. Le temps d'application de la charge a été fixé à quinze secondes pour tous les essais réalisés.



*Figure 69 : Exemple d'une empreinte Vickers.*

Pour une meilleure précision, les mesures de diagonales ont été systématiquement réalisées à l'aide d'un logiciel d'analyse d'image dénommé Image J.

## **II-2-6. Indentation Knoop**

L'indenteur Knoop est une pyramide en diamant à base losange allongée comme le montre la *Figure 70*.

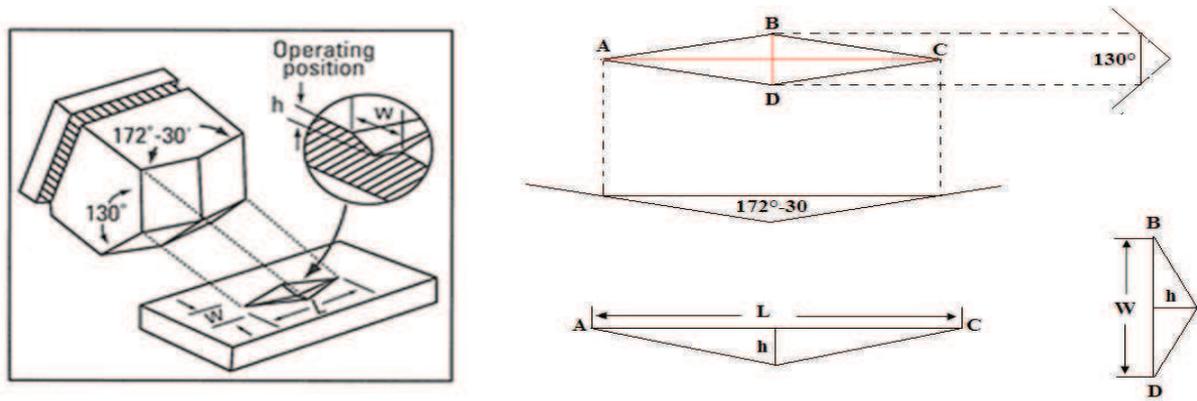


Figure 70 : Schéma de l'indenteur Knoop.

Les angles sont mesurés au sommet et entre les arêtes opposées. Dans le sens de la grande diagonale, l'angle est égal à  $172^{\circ}30'$  et dans le sens de la petite diagonale, il vaut  $130^{\circ}$ .

La Figure 71 montre une empreinte résiduelle d'un essai d'indentation Knoop sur laquelle on observe très bien l'image d'un losange allongé.

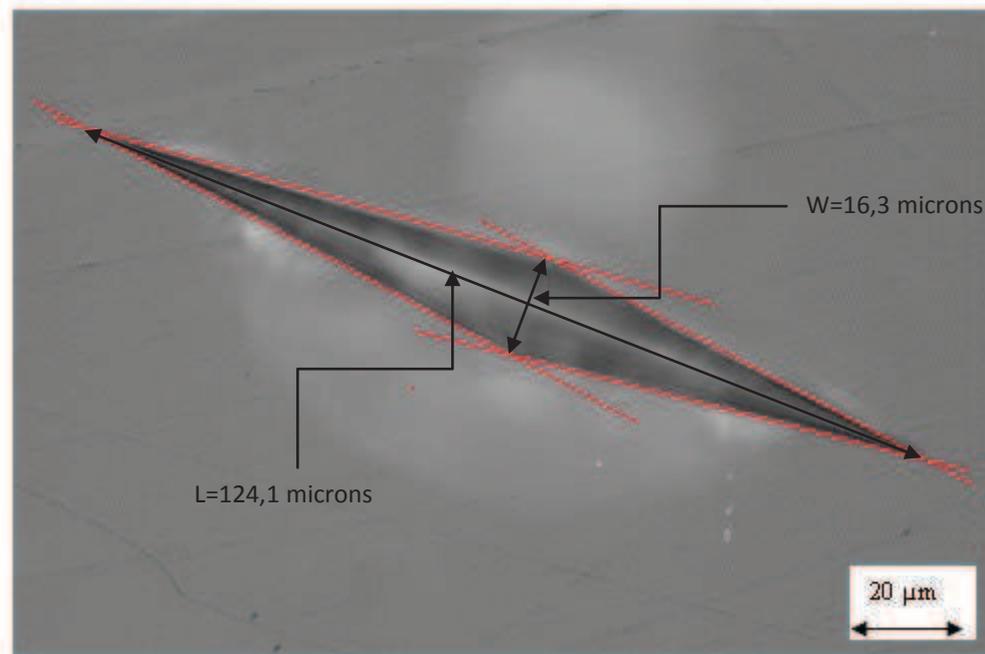


Figure 71 : Exemple de déformation d'une empreinte d'indentation Knoop.

Le nombre de dureté Knoop (HK) est calculé à partir du rapport de la charge appliquée (P) sur la surface de contact projetée dans le plan de la mesure. D'un point de vue pratique, il suffit de mesurer la longueur de la grande diagonale (L) de l'empreinte laissée après la pénétration pour obtenir le nombre de dureté (Eq 34).

$$HK = 14,229 \frac{P}{L^2} \quad \text{Eq (31)}$$

Les essais de dureté Knoop ont été effectués avec les mêmes paramètres que pour les essais Vickers (500 grammes, 15 secondes).

## **II-2. Evolution du module d'Young**

Comme il a été vu dans la partie précédente, tous les verres étudiés présentent de nombreuses porosités dues aux dégagements gazeux lors de la synthèse. Par conséquent, il est quasi impossible de mesurer les modules d'Young par des essais de flexion classique sans que la mesure soit faussée par ces porosités. Aussi, une méthode de mesure par ultra-sons et une méthode locale par indentation ont été utilisées. L'avantage de la méthode par indentation est qu'elle permet de tester les verres sans influence des porosités, à condition de se placer suffisamment loin de celles-ci.

Par ailleurs, utiliser des méthodes d'indentation pour mesurer le module d'élasticité d'un matériau est attractif car la préparation de l'échantillon ne nécessite généralement pas d'usinage et il se résume, la plupart du temps, à un simple polissage de la surface.

Par contre, pour un échantillon hétérogène, les résultats peuvent présenter des dispersions importantes car les mesures sont locales.

### **II-2-1. Mesure par Indentation Knoop. Méthode de Marshall**

D'après la littérature <sup>[123]</sup>, il existe une méthode de mesure qui repose sur des essais d'indentation Knoop. Cette méthode proposée par Marshall et al <sup>[124]</sup> repose sur l'étude à posteriori de la déformation élastique d'une empreinte Knoop après retrait de la charge. Dans cette méthode, lorsqu'il y a retrait de l'indenteur, le retour élastique au voisinage de l'indenteur a tendance à refermer l'empreinte par son petit côté.

Ce retour élastique étant lié au module d'élasticité du matériau, les auteurs ont exprimé une relation mathématique, (Eq 32), qui lie le rapport dureté/module aux dimensions de l'empreinte avant le retour élastique (sous charge) et après le retour élastique (après décharge):

$$\frac{W'}{L'} = \frac{W}{L} - \alpha \frac{HK}{E} \quad \text{Eq (32)}$$

Dans cette expression,  $W'$  et  $L'$  sont les dimensions mesurées après retrait de l'indenteur,  $W$  et  $L$  sont simplement déterminées à partir de la géométrie de l'indenteur Knoop (*Figure 72*). Le rapport  $W/L$  est donc identique au rapport des largeurs/longueurs de l'indenteur et il est égal à  $1/7,11$ ,  $\alpha$  étant une constante égale à  $0,45$ .

A partir de l'équation 33, on peut alors exprimer le module de Young ( $E$ ) par l'expression suivante:

$$E = \frac{0,45 \times HK}{\left[\left(\frac{1}{7,11}\right) - \left(\frac{w'}{L'}\right)\right]} \quad \text{Eq (33)}$$

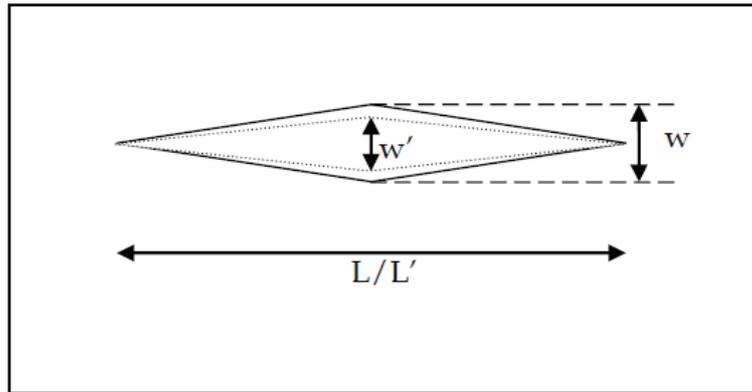


Figure 72 : Représentation schématique d'une empreinte Knoop avant et après retrait élastique.

Il est couramment admis que le retour élastique n'a lieu que suivant la largeur, et qu'il n'affecte pas la longueur de l'empreinte et donc que  $L' \approx L$ .

## II-2-2. Mesure par Ultrasons

### II-2-2-1. Introduction

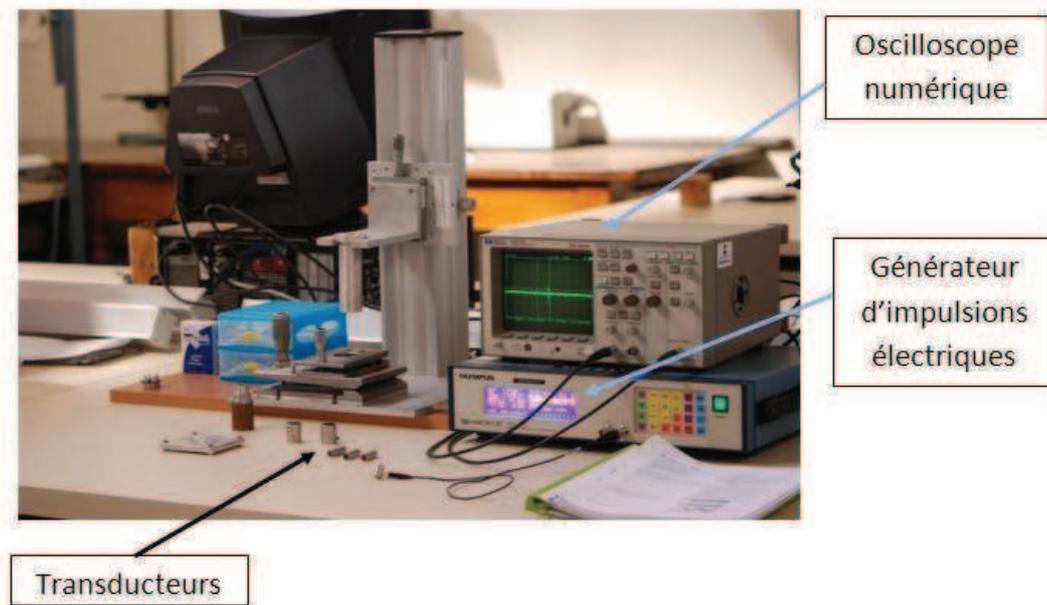
La vitesse des ondes ultrasonores dans les solides, au même titre que la densité et la compressibilité, dépend essentiellement du potentiel d'interactions intermoléculaires et intramoléculaires. Dans le cas des verres, par exemple, ce potentiel va dépendre surtout de la consolidation des grains, c'est à dire du nombre des bulles qui se sont formées lors de la fusion de ces verres.

Le but de ce travail est de mesurer la vitesse de propagation d'une onde ultrasonore transversale et longitudinale afin de déterminer les caractéristiques mécaniques telles que le module d'Young  $E$  et le coefficient de Poisson  $\sigma$ .

### II-2-2-2. Matériel utilisé

Le générateur utilisé est un générateur d'impulsions électriques qui fournit le signal électrique de départ. Il est relié à une sonde ultrasonore et à un oscilloscope numérique. La sonde ultrasonore a deux fonctions principales : celle de transformer le signal électrique en onde ultrasonore et celle de capter les ondes ultrasonores réfléchies pour les transformer en signaux électriques. Les sondes mises à notre disposition sont des transducteurs à ondes longitudinales de différentes fréquences et des transducteurs à ondes transversales de fréquences variées. L'oscilloscope numérique permet de visualiser le signal électrique de départ et les signaux

électriques correspondant aux échos. On parle d'échogramme. Un pied à coulisse permet la mesure précise des épaisseurs des verres analysés (Figure 73).



**Figure 73 : Dispositif expérimental des mesures par ultrasons.**

Pour faciliter le passage des ultrasons dans l'échantillon, il faut appliquer un liant entre le transducteur et l'échantillon. Cela peut être :

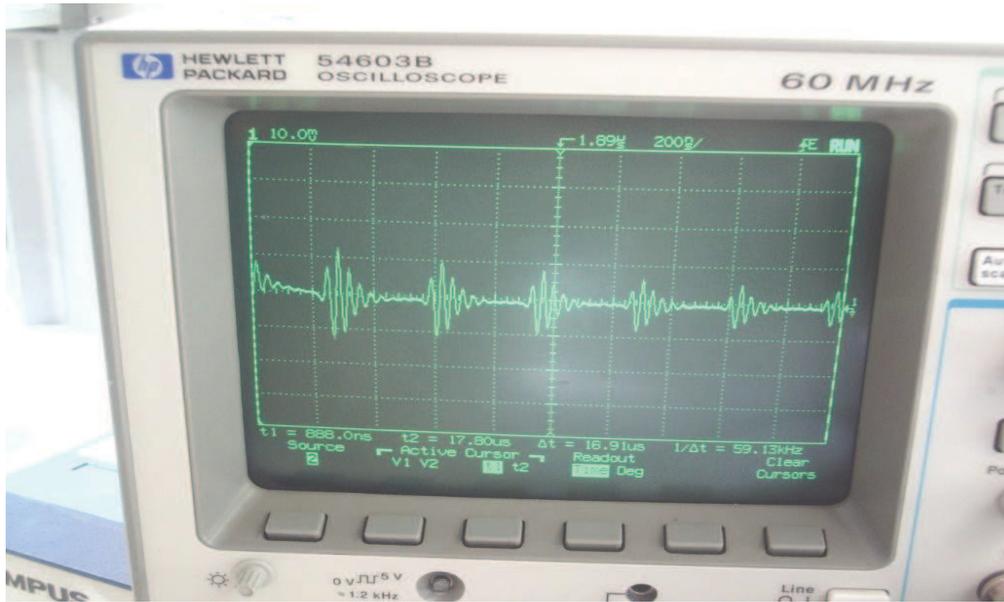
- de l'eau, de gel pour les ondes longitudinales
- de la graisse spéciale visqueuse pour les ondes transversales. En effet, les liquides ne transmettent pas les ondes transversales.

### **II-2-2-3. Principe de la mesure des vitesses de propagation des ultrasons**

Les impulsions sont fournies par le générateur d'impulsions ultrasonores de type 5072PR Sofranel. Une impulsion électrique d'amplitude élevée mais de courte durée excite, par choc, un transducteur piézoélectrique vibrant sur le mode fondamental. Ce transducteur est constitué essentiellement d'une lame piézoélectrique dont l'épaisseur  $e$  est égale à la moitié de la longueur d'onde ( $e=L/2$ ). Les vibrations mécaniques émises constituent un train d'ondes ultrasonores amorties.

Pour la mesure, un signal électrique, transformé en onde de déformation par un transducteur piézoélectrique, est utilisé. Cette onde se propage dans l'échantillon, puis réfléchit et parcourt le chemin inverse. Le temps ( $\Delta t$ ), entre deux échos successifs sur l'oscilloscope, est mesuré. La vitesse  $V$  des ondes ultrasonores en est déduite :  $V=2e/\Delta t$  avec  $e$  : l'épaisseur de l'échantillon.

La Figure 74 montre un exemple d'échogramme obtenu à l'oscilloscope lors de l'enregistrement d'échos dans le verre G1N0.



**Figure 74** Echogramme d'écho obtenu à l'oscilloscope lors de l'enregistrement d'écho dans le verre G1N0.

L'utilisation de transducteurs, qui génèrent des ondes longitudinales et transversales, permet d'accéder aux caractéristiques d'un matériau élastique linéaire et isotrope par les deux vitesses associées  $V_l$  (vitesse longitudinale) et  $V_t$  (vitesse transversale). A partir de ces deux types de vitesse, le module d'Young est calculé par la formule suivante [125]:

$$E = \rho \frac{V_l^2(4V_t^2 - 3V_l^2)}{V_t^2 - V_l^2} \quad \text{Eq (34)}$$

### II-3. Résultats obtenus sur les verres G1Nx et G2FNx

#### II-3-1. Dureté

La dureté est plus généralement définie comme la résistance d'une surface à la pénétration d'un indenteur. Le nombre de dureté, calculé pour apprécier cette résistance, est le rapport entre la charge appliquée et une aire représentative de l'empreinte résiduelle laissée par le contact indenteur/matériau. Comme cité précédemment, l'essai Vickers considère l'aire totale du contact alors que l'essai Knoop considère l'aire projetée dans le plan de la surface. La dureté a été mesurée par les deux techniques: Vickers et Knoop, pour vérifier si la différence entre les aires de contact peut influencer sur les valeurs de dureté HV et HK.

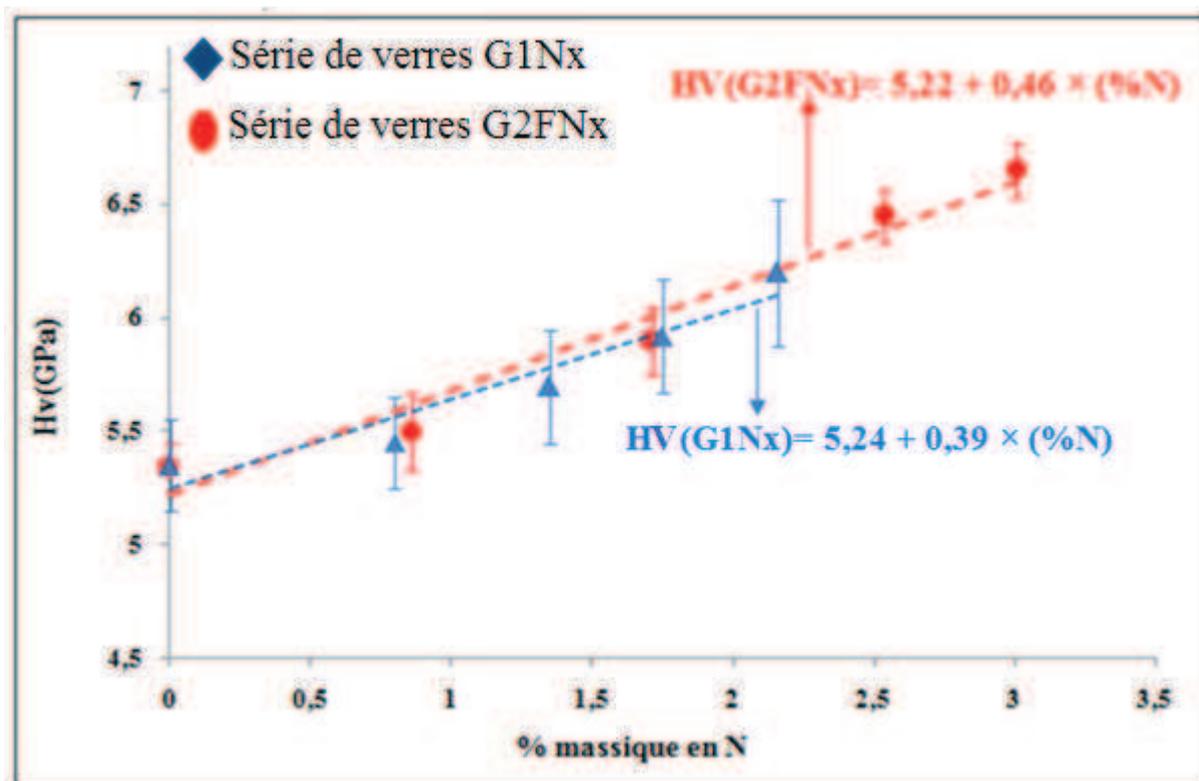
Les valeurs, relatives aux indentations Vickers et Knoop obtenues sur les mêmes verres, sont rassemblées au *Tableau 26*.

Verre G1Nx	G1N0	G1N1 <sup>*(0,8)</sup>	G1N2 <sup>*(1,35)</sup>	G1N3 <sup>*(1,75)</sup>	G1N4 <sup>*(2,16)</sup>
HV (GPa)	5,3±0,2	5,5±0,2	5,7±0,3	5,9±0,3	6,2±0,3
HK (GPa)	4,08±0,08	4,2±0,1	4,4±0,1	4,5±0,1	4,8±0,1
Verre G2FNx	G2FN0	G2FN1 <sup>*(0,86)</sup>	G2FN2 <sup>*(1,71)</sup>	G2FN3 <sup>*(2,54)</sup>	G2FN4 <sup>*(3,01)</sup>
HV (GPa)	5,3±0,1	5,5±0,2	5,9±0,2	6,5±0,1	6,7±0,1
HK (GPa)	4,09±0,07	4,24±0,08	4,59±0,08	5,02±0,07	5,26±0,09

**Tableau 26 : Valeurs de dureté obtenues par la méthode Vickers et Knoop**  
<sup>\*(...)</sup> = % masses expérimentaux d'azote introduit.

Le *Tableau 26* montre que les valeurs de HK sont toujours inférieures aux valeurs de HV, ces résultats sont en accord avec ceux trouvés dans la littérature<sup>[126]</sup>.

Afin de mettre en évidence l'influence de l'azote et du fluor sur la dureté, la *Figure 75* représente l'évolution de la dureté Vickers en fonction du taux d'azote introduit pour les verres des séries G1Nx et G2FNx.



**Figure 75 : Evolution de la dureté des séries de verre G1Nx et G2FNx en fonction du taux d'azote.**

L'analyse de la *Figure 75* montre que la dureté augmente avec le taux d'azote inséré dans les verres. Par contre, il n'y a pas d'influence du fluor sur la dureté puisque les valeurs de HV sont les mêmes, aux incertitudes de mesure près.

**II-3-2. Module d'Young**

Les mesures de module d'Young par méthode ultrasons ont été réalisées sur des échantillons plans, de mêmes épaisseurs (7mm) et dont les deux faces ont été polies.

Les valeurs mesurées pour chaque verre sont regroupées dans le *Tableau 27*. Chaque valeur du module d'Young est la moyenne de cinq mesures.

Les valeurs du module d'Young obtenues par la méthode de Marshall sont également rassemblées dans le *Tableau 27*. Chaque valeur correspond à la moyenne des dix mesures.

Verre G1Nx	G1N0	G1N1 <sup>*(0,8)</sup>	G1N2 <sup>*(1,35)</sup>	G1N3 <sup>*(1,75)</sup>	G1N4 <sup>*(2,16)</sup>
E Knoop (GPa)	64±3	69±4	76±8	81±11	85±8
E Ultra-sons (GPa)	63±2	66±1	69±3	71±3	-
Verre G2FNx	G2FN0	G2FN1 <sup>*(0,86)</sup>	G2FN2 <sup>*(1,71)</sup>	G2FN3 <sup>*(2,54)</sup>	G2FN4 <sup>*(3,01)</sup>
E Knoop (GPa)	64±2	72±3	81±3	90±4	93±6
E Ultra-sons (GPa)	63±1	70±2	79±1	87±2	91±2

*Tableau 27 : Valeurs du module d'Young obtenues par indentation et par méthode de ultrasons  
\*(...) = % massiques expérimentaux d'azote introduit.*

D'après le *Tableau 27*, pour la série des verres G1Nx, les mesures de module d'Young, par la méthode par ultrasons, n'ont pu être réalisées que jusqu'à 1,75% massique d'azote. Au-delà de ce taux, le dégagement gazeux qui a lieu lors de l'élaboration du verre donne lieu à une porosité trop importante, ce qui perturbe fortement la propagation des ondes ultrasonores. Par contre pour les verres G2FNx, les mesures ont pu être réalisées jusqu'à des teneurs en azote égales à 3,01%. En effet, lors des synthèses, les pertes de masse sont moins importantes, traduisant ainsi un dégagement gazeux plus faible. Ainsi, ces verres présentent moins de bulles.

Le *Tableau 27* permet également de comparer les modules d'Young, mesurés par les ultrasons et par indentation Knoop. Les résultats obtenus par indentation Knoop confirment ceux obtenus avec les ultrasons puisque les valeurs sont relativement proches. Par ailleurs, la présence de bulles dans les verres n'empêche pas la mesure du module d'Young par la méthode d'indentation, cela même pour les taux les plus élevés en azote dans le cas des verres de la série G1Nx.

La *Figure 76* présente l'évolution du module d'Young, obtenue par indentation Knoop, en fonction du taux d'azote expérimental.

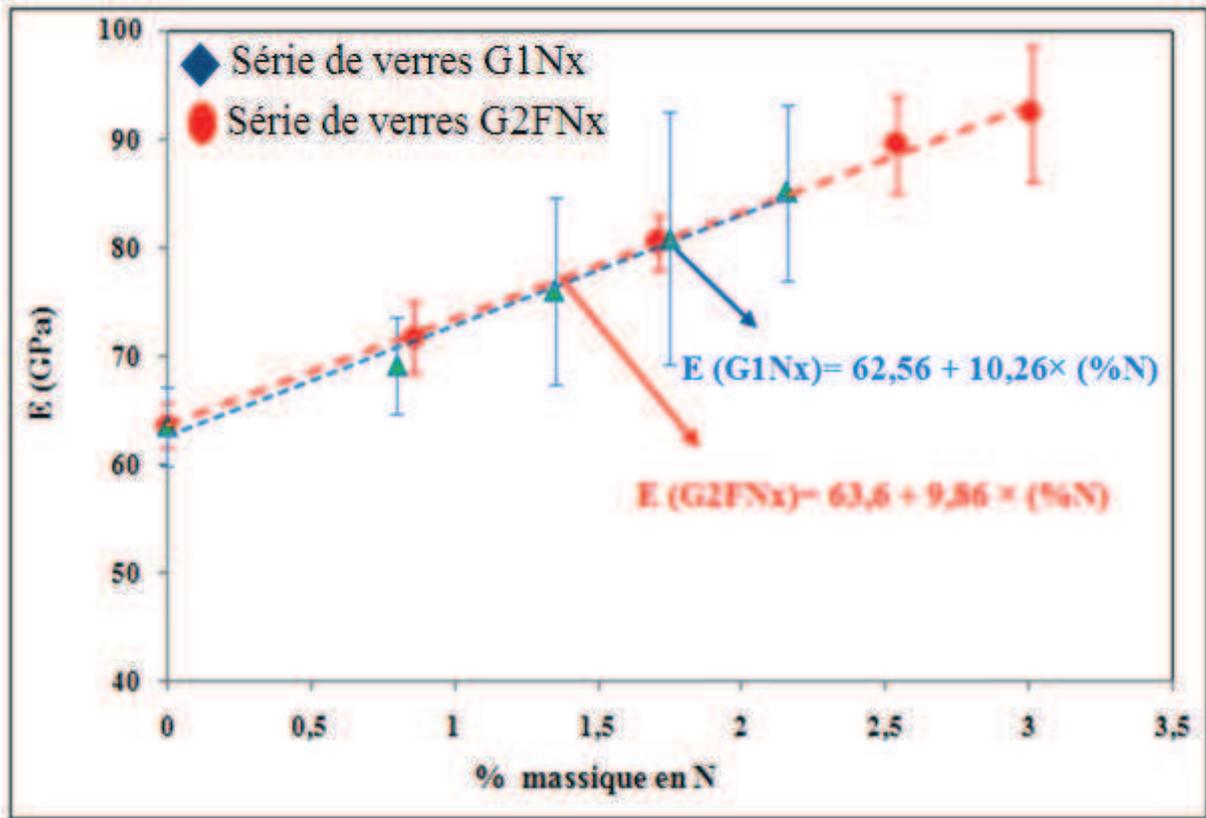


Figure 76 : Evolution du module d'Young des séries de verre G1Nx et G2FNx en fonction du taux d'azote expérimental.

### II-3-3. Discussions des résultats

D'après l'analyse des Figures 76 et 77, l'ajout d'azote entraîne, pour tous les verres, une augmentation de la dureté et du module d'Young en raison d'une part de la formation des liaisons Si-N sous forme d'entités silicates  $\text{SiO}_3\text{N}$  et  $\text{SiO}_2\text{N}_2$  confirmée par la résonance magnétique nucléaire du  $^{29}\text{Si}$  (Figure 77).

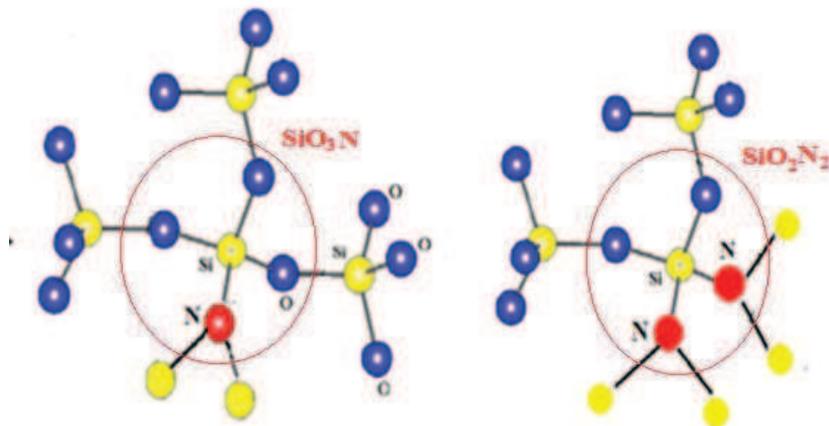
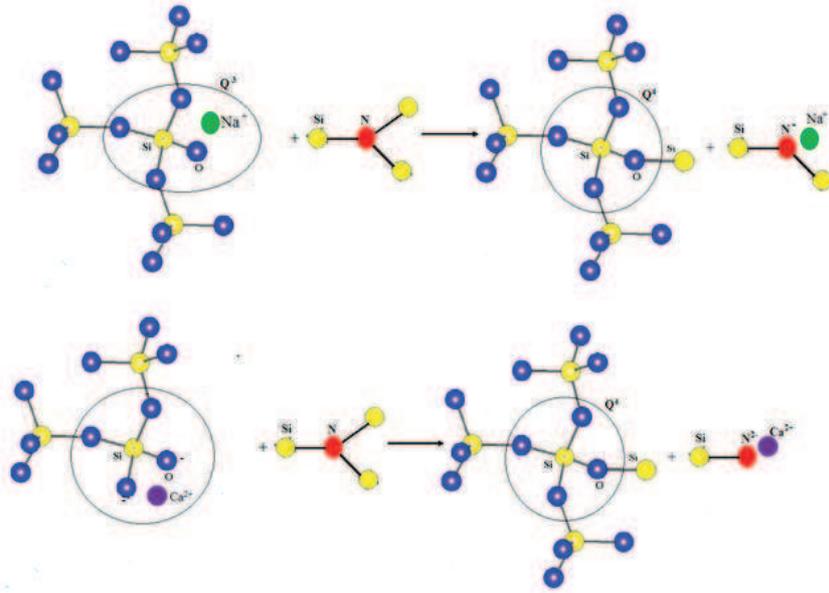


Figure 77 : Structure de formation d'entité silicate  $\text{SiO}_3\text{N}$  et  $\text{SiO}_2\text{N}_2$ .

Grâce à la coordinance trois de l'azote au lieu de deux pour l'oxygène, il y a une augmentation de la rigidité du réseau vitreux.

Nous pouvons alors affirmer que l'azote introduit dans nos verres se lie au réseau silicaté pour améliorer les propriétés mécaniques comme ont pu l'observer les auteurs Jin et al.<sup>[44]</sup>, Coon et al.<sup>[127]</sup>, Hampshire et al.<sup>[128]</sup> et Pomeroy et al.<sup>[129]</sup>.

De plus, l'augmentation de la réticulation du réseau vitreux, par la formation d'entités silicates  $Q^4$  aux dépend des entités  $Q^2$  et  $Q^3$ , explique également l'augmentation des propriétés mécaniques. La *Figure 78*<sup>[49]</sup> montre la formation des espèces  $Q^4$  à partir de  $Q^2$  et  $Q^3$ .



**Figure 78 : Formation des espèces  $Q^4$  à partir de  $Q^3$  et  $Q^2$ .**

La présence de nitrure de silicium dans les verres, diminue le nombre des oxygènes non pontants (NBO) et augmente les oxygènes pontants (BO).

Les travaux de Dolekcekic et al.<sup>[57]</sup> ont montré, que pour les verres du système Er-Si-Al-O-N contenant diverses quantités d'azote (N = 0, 5, 8, 15 et 22 en % équivalent), il y a une augmentation des propriétés mécaniques avec le taux d'azote introduit. Ces auteurs ont également expliqué cette augmentation par la diminution des entités silicate  $Q^3$  et une augmentation des  $Q^4$ .

De plus, les modules élastiques donnent une vision globale, souvent macroscopique de la rigidité du matériau. Ils dépendent directement des énergies de liaison et de la connectivité des liaisons, ils varient donc beaucoup avec la composition des verres. La valeur de l'énergie de la liaison Si-N (437 KJ/mol) est inférieure à celle de Si-O (800 KJ/mol)<sup>[87,130]</sup>. En remplaçant l'oxygène divalent par de l'azote trivalent, la réticulation du réseau augmente et

conduit ainsi à une augmentation de la rigidité du réseau. Cette augmentation est bien illustrée pour les verres oxynitrurés et oxyfluoronitrurés, puisque ces verres possèdent des modules d'Young plus élevés par rapport aux verres d'oxydes et aux verres oxyfluorurés ( $E=64$  pour G1N0 et  $E = 85,2$  GPa pour G1N4,  $E=64$  pour G2FN0 et  $E = 92,5$  GPa pour G2FN4).

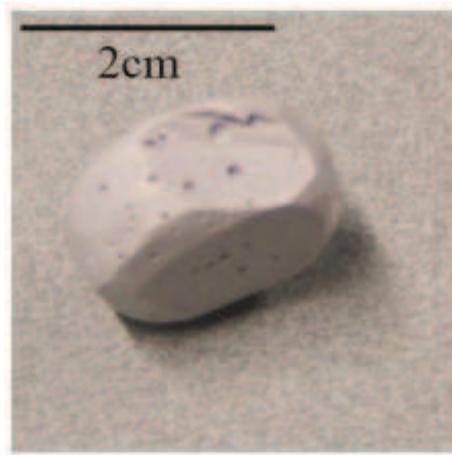
En comparant les séries G1Nx et G2FNx, nous pouvons déterminer l'effet du fluor sur les propriétés mécaniques. Pour le module d'Young, nous constatons que le fluor n'a pas d'effet significatif puisque les droites qui représentent les évolutions sont presque confondues. Pour la dureté (*Figure 75*), il est à noter que le fluor a un léger effet car les pentes des droites sont différentes :  $p = 0,39$  pour les verres G1Nx et  $p = 0,46$  pour la série G2FNx. Cela peut être attribué aux effets perturbateurs du fluor dans la structure de verre. Greene et al <sup>[77]</sup> ont également remarqué un léger changement de la dureté avec l'incorporation du fluor dans des verres silicates.

En outre, le fluor présente un certain avantage puisqu'il permet d'introduire plus d'azote dans nos verres. L'azote améliore encore les propriétés lorsqu'il est introduit dans des verres contenant du fluor. En effet, des valeurs plus élevées ont pu être atteintes pour les verres de la série G2FNx, que pour ceux de la série G1Nx. Concernant la dureté, la valeur de HV maximale obtenue est égale à 6,7 GPa pour G2FN4 et 6,2 pour G1N4, ce qui est logique puisque le pourcentage réel d'azote dans G2FN4 ( $=3,01$ ) est supérieur à celui de G1N4 ( $= 2,16$ ). La même remarque peut être faite pour le module d'Young, il vaut 91 GPa pour G2FN4 et 85 GPa pour G1N4.

L'effet du fluor est également positif au niveau des écarts types, aussi bien pour la dureté que pour le module d'Young. En effet, ils sont plus élevés pour la série G1Nx. Hanafi <sup>[17]</sup> a étudié l'effet de l'azote et du fluor sur les propriétés mécaniques des verres du système Ca-Si-Al-O-N-F. Il a également remarqué que les résultats obtenus présentaient des écarts types moins importants en présence du fluor. Afin d'expliquer ces différences d'écart-type, il est intéressant de regarder la déformation de l'empreinte.

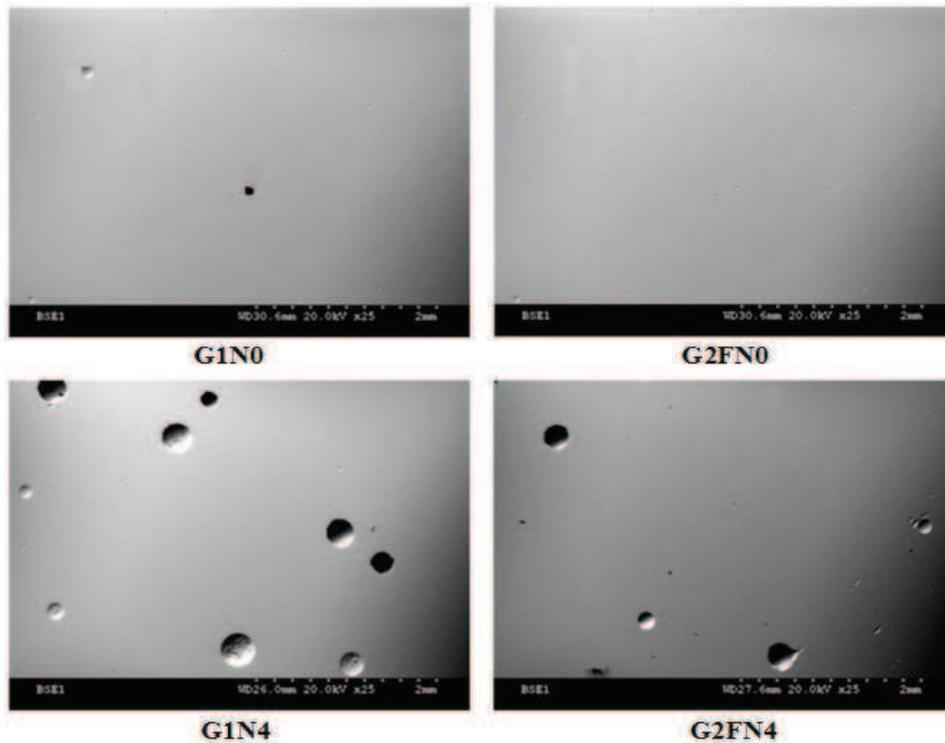
#### **II-3-4. Discussion sur la déformation de l'empreinte**

La préparation des verres oxynitrurés et oxyfluoronitrurés nécessite deux étapes de fusion où les réactifs premiers sont portés à haute température. La fusion se fait dans deux types de four, sous air pour la préparation de verres d'oxydes et sous azote, pour l'élaboration des verres oxynitrurés et oxyfluoronitrurés. Comme exposé dans le chapitre 2, de nombreuses réactions chimiques ont lieu lors de l'élaboration, donnant lieu à la formation de bulles de tailles différentes comme le montre la *Figure 79*.



*Figure 79 : Photo du verre G1N4 poreux.*

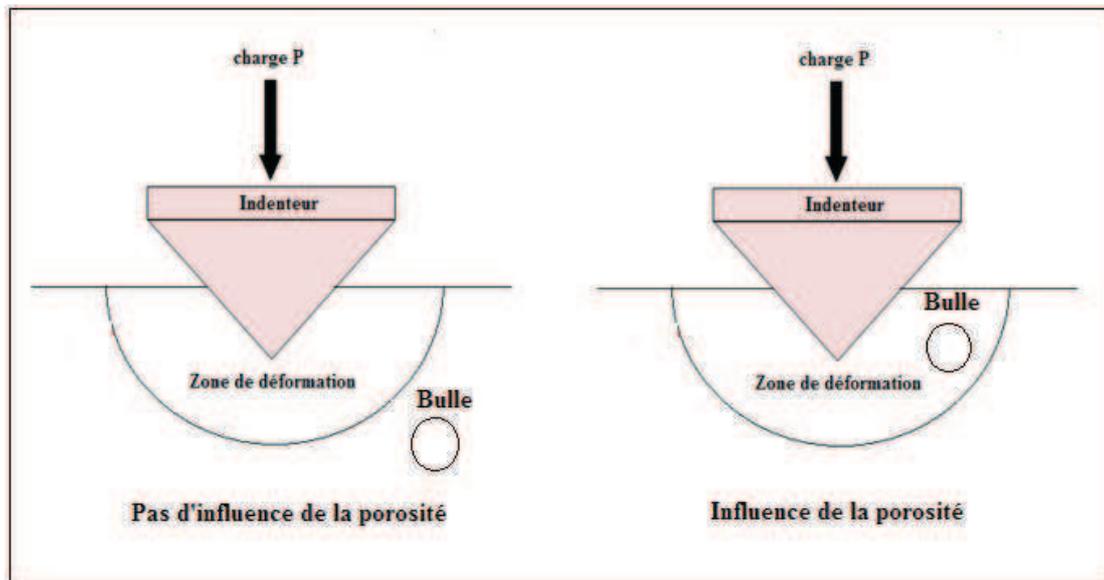
Une analyse au microscope électronique à balayage des surfaces des verres G1Nx et G2FNx traités à différentes températures de fusion a confirmé la présence de microporosités (diamètre <math><100 \mu\text{m}</math>) pour les verres sans azote G1N0 et G2FN0 (Figure 80). Ces microporosités sont plus importantes pour le verre G1N0. Par ailleurs, on constate la présence de macroporosités (diamètre >math>>100 \mu\text{m}</math>) en plus des microporosités pour les verres dopés à l'azote. Ces dernières sont plus nombreuses pour le verre G1N4.



*Figure 80 : Micrographies des surfaces des verres fondus sous différent atmosphère: G1N0 et G2FN0 ; Fusion sous air, G1N4 et G2FN4 ; Fusion sous air et azote.*

Afin de minimiser l'influence des porosités sur la déformation du matériau au voisinage de l'indenteur, nous avons réalisé nos essais dans des zones sans bulle apparente. Cependant, les bulles piégées dans le verre, et proches de l'indenteur peuvent perturber la déformation du matériau. En effet, lorsqu'un indenteur pénètre dans le verre, il est généralement admis que le volume de matériau déformé de manière élasto-plastique a une forme sphérique<sup>[131]</sup>.

Nous pouvons supposer que l'interaction entre les bulles et la zone de déformation élasto-plastique perturbe les déformations sous l'indenteur. Par conséquent, ce comportement influence les résultats des mesures de la dureté et du module d'Young comme l'illustre la *Figure 81*.



*Figure 81 : Schéma de la zone déformée sous une empreinte d'indentation.*

Par ailleurs, nous avons observé que les verres G1Nx contiennent plus de porosités que les verres G2FNx, ceci a été montré par une perte d'azote très faible pour la série G2FNx. Par conséquent, pour les verres G2FNx présentant moins de porosités que les verres G1Nx, les écarts types sont plus faibles. Dans le cas particulier des verres G1N0 et G2FN0, sans azote, les différences d'écart types peuvent être attribuées à des microporosités (*Figure 81*).

En plus de l'influence des porosités, les différences d'écart types peuvent aussi être attribuées aux problèmes liés à la mesure des dimensions des empreintes Vickers et Knoop. En effet, sous une charge de 500 g, parfois le matériau se fissure sur le bord de l'empreinte ou s'écaille pendant ou après le cycle de chargement/déchargement. Ces défauts modifient, sans doute, légèrement le retour élastique sous l'indenteur. Par conséquent, les dimensions finales des empreintes sont aussi modifiées (*Figure 82*).

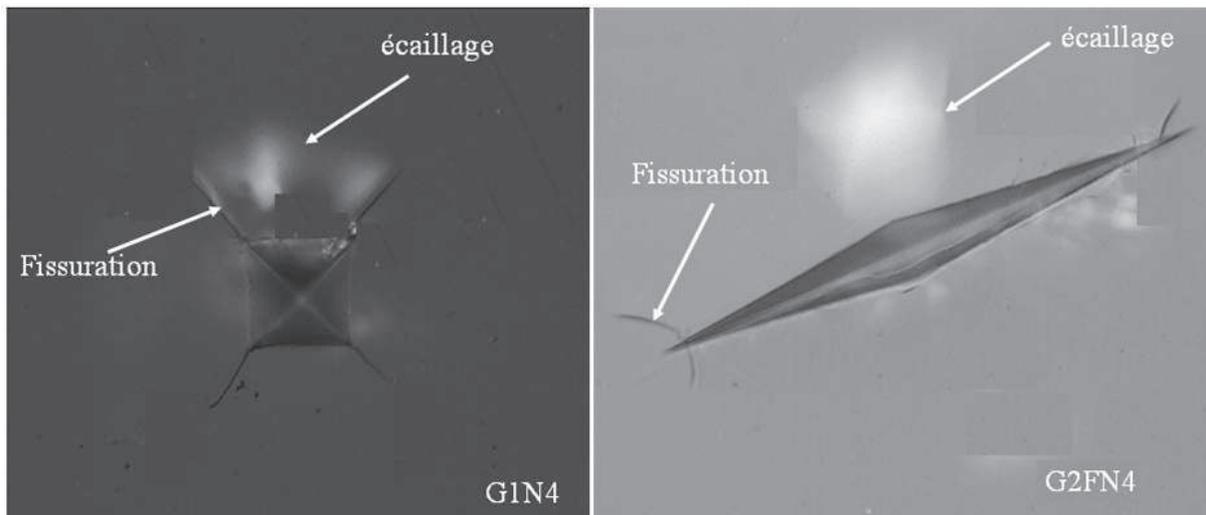


Figure 82 : Fissuration et écaillage or d'une indentation i er et noo ur e erre G1N4 et G2FN4.

### III. Evolution de la ténacité

#### III-1. Méthode par indentation Vickers (VIF)

Pour déterminer la résistance à la fissuration des matériaux fragiles, l'indentation Vickers est une des méthodes les plus utilisées si on se rapporte au nombre de travaux qui portent sur cette technique <sup>[132]</sup>. Comparée aux techniques plus conventionnelles comme la flexion de la poutre indentée (ISB) <sup>[133]</sup> et de la poutre entaillée en chevron (CNB) <sup>[134]</sup>, la technique d'indentation présente plusieurs avantages. En effet, la méthode par indentation Vickers (Vickers Indentation fracture, VIF) nécessite seulement une surface plane polie et un équipement d'indentation. Le principe de cette méthode consiste à appliquer l'indenteur sous une charge donnée afin de générer des fissures aux quatre coins de l'empreinte. Les mesures des longueurs des fissures permettent de calculer la ténacité. Le calcul de la ténacité, prenant en compte les deux paramètres, charge et longueur de fissure, dépend du mode de fissuration, c'est-à-dire du mécanisme de propagation des fissures sous l'indenteur. Les différents types de fissurations sous l'indenteur ont été étudiés pour les deux séries de verre.

#### III-2. Type de fissuration

L'observation de la surface polie sur laquelle est appliqué l'indenteur Vickers montre généralement quatre fissures aux extrémités de l'empreinte qui se propagent selon l'axe des diagonales. La Figure 83 illustre ce mécanisme de fissuration sur le verre G1N0.

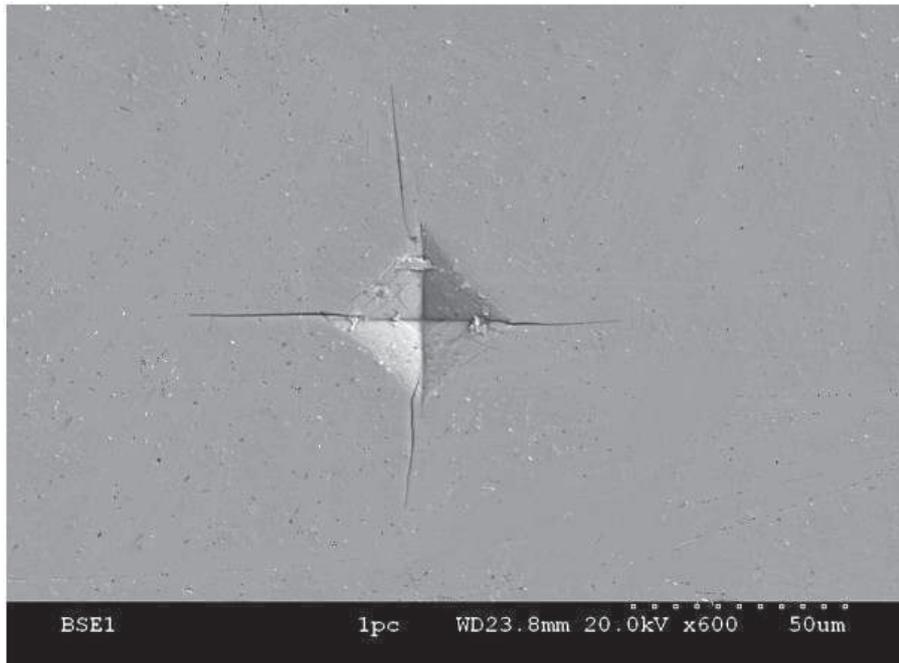


Figure 83 : Fissures obtenues par indentation Vickers sur le verre G1N0 (P=500g)

Sous la surface, la fissure peut prendre différentes formes. Lorsque la fissure est seulement développée aux extrémités de l’empreinte et se propage en surface, elle est appelée de type *Palmqvist* <sup>[135]</sup>. Le terme type <P> est employé pour désigner cette forme de fissure. Lorsque l’indentation génère une fissure en demi-disque sous l’empreinte, on lui donne le nom *Half Penny Crack* : fissure en demi-penny. On dit aussi qu’elle est de type *Radial-Médian*, désigné par type <R-M> par la suite. La Figure 84 schématise les deux types de fissurations citées ci-dessus.

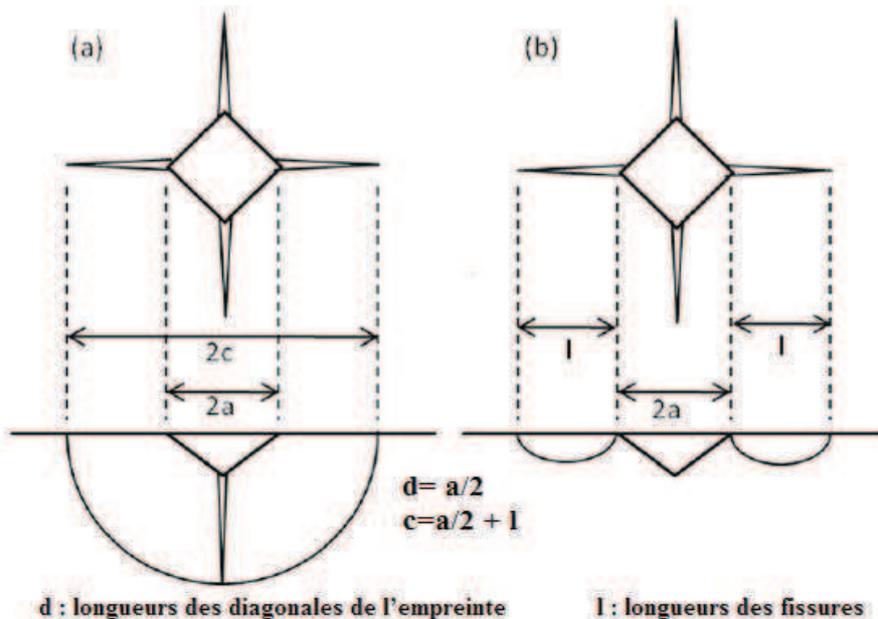
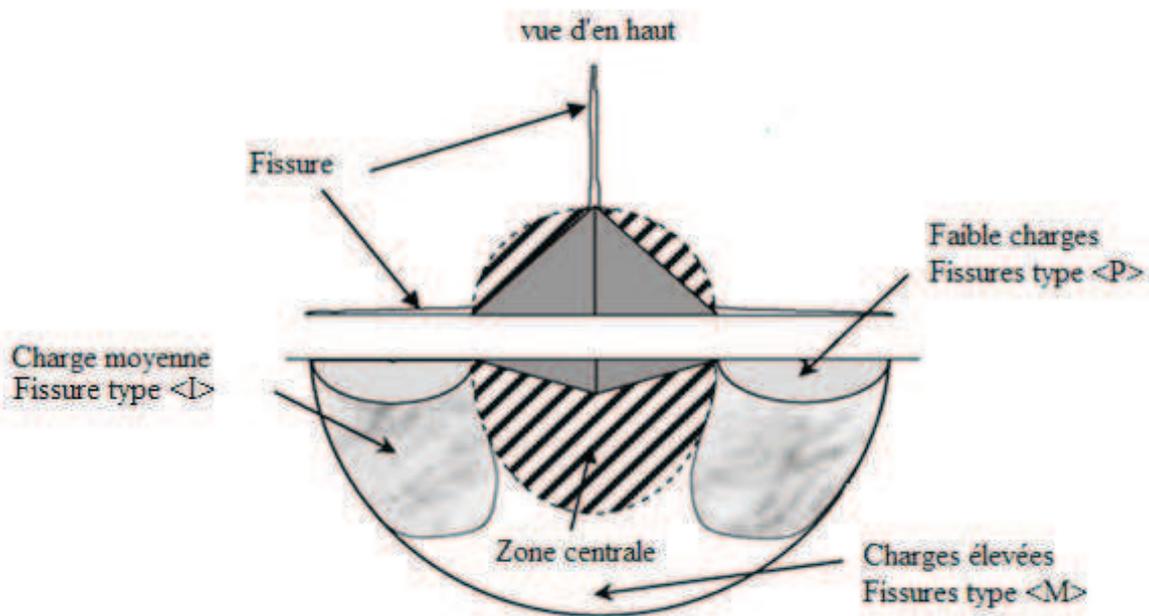


Figure 84 : Représentation des modes de fissurations type <R-M> (a) et type <P> (b).

Pour le calcul de la ténacité, il est nécessaire de connaître la forme de la fissure car l'expression mathématique utilisée dépend du mode de fissuration. La *Figure 84* montre qu'il est impossible d'identifier le mode de fissuration à partir uniquement des observations en surface. Par contre, Pertuz <sup>[136]</sup> a montré que, par des polissages successifs en surface, il est possible d'accéder au mode de fissuration. En effet, si les fissures restent en contact avec les extrémités des empreintes, alors la fissure est de type <R-M>. Dans le cas contraire, les fissures sont de type <P>. Cependant, des régimes plus compliqués ont été observés. Par exemple, Matsumoto <sup>[137]</sup> a observé sur un matériau Ce-TZP (TZP : polycrystalline tetragonal zirconia), un système de fissures type <P> sous faible charge et des fissures type <R-M> pour des charges plus élevées. Des études systématiques réalisées par Crook et al <sup>[138]</sup> et Kaliszewski <sup>[139]</sup> sur des matériaux SiC et Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, ont confirmé ces résultats. Pour expliquer la transition entre les deux modes de fissuration, Lube <sup>[140]</sup> a proposé un mode de fissuration intermédiaire comme illustré sur la *Figure 85*.



**Figure 85 : Vue transversale d'une empreinte Vickers et des fissures associées montrant les modes type <R-M>, type <P> et intermédiaire type <I>.**

Comme le montre la *Figure 85*, la fissure peut ainsi se développer progressivement entre les deux modes, cette hypothèse contredit les affirmations de Lin et al <sup>[141]</sup>, qui observent, pour une céramique Ce-Y-TZP une transition brutale entre les deux modes de fissuration. Cette transition représente le mode de fissuration intermédiaire appelé type <I>.

### III-3. Expression de la ténacité

Il existe dans la littérature de nombreuses lois empiriques qui permettent de calculer la ténacité  $K_c$  à partir des longueurs des fissures qui se développent. Ponton et al <sup>[142]</sup> ont collecté plus de vingt expressions différentes selon le mode de fissuration. L'ensemble de ces relations peut être regroupé en deux groupes en relation avec le type de fissuration. On obtient les expressions générales suivantes :

$$K_{c(R-M)} = p \left( \frac{E}{HV} \right)^r \frac{P}{c^{3/2}} \quad \text{Eq (35)} \quad \text{index (R-M) pour Radial-Median}$$

$$K_{c(P)} = p \left( \frac{E}{HV} \right)^r \frac{P}{a l^2} \quad \text{Eq (36)} \quad \text{index (P) Palmqvist}$$

E le module d'élasticité, HV la dureté Vickers. p and r sont des constantes qui prennent différentes valeurs suivant les auteurs, a, l et c sont définie sur la *Figure 85*.

L'étude de ces relations en fonction du rapport E/HV (arbitrairement compris entre 0 et 50) par Chicot et al <sup>[143]</sup> a permis de définir deux relations représentatives des valeurs moyennes de la ténacité :

$$K_{c(R-M)} = 0,0154 \left( \frac{E}{HV} \right)^{1/2} \frac{P}{c^{3/2}} \quad \text{Eq (37)}$$

$$K_{c(P)} = 0,0089 \left( \frac{E}{HV} \right)^{2/5} \frac{P}{a l^2} \quad \text{Eq (38)}$$

Le rapport E/HV et  $K_c$  sont des valeurs intrinsèques du matériau étudié donc des constantes. Par conséquent les rapports  $P/c^{3/2}$  et  $P/al^{1/2}$  sont constants. Ensuite, afin de prendre en compte le phénomène d'ISE, on remplace, dans l'équation 38, a par  $1/2(P/n)^{1/2}$ , déduit de la relation de Meyer. On obtient alors deux relations de proportionnalité qui dépendent du mode de fissuration.

Pour les fissures de types Radial-Median :  $C \propto P^{2/3}$  Eq (39)

Pour les fissures de type Palmqvist :  $l \propto P^{2(1-1/n)}$  Eq (40)

A partir de ces deux équations, il est alors aisé d'identifier le type de fissuration si on représente  $\ln(c)$  et  $\ln(l)$  en fonction de  $\ln(P)$  pour les différentes valeurs expérimentales. Si la fissuration est de type <R-M>, la droite obtenue a pour pente 0,66, et si la fissuration est du type <P>, la droite obtenue a pour pente  $2(1-1/n)$ , n étant l'indice de Meyer comme l'illustre la *Figure 86*.

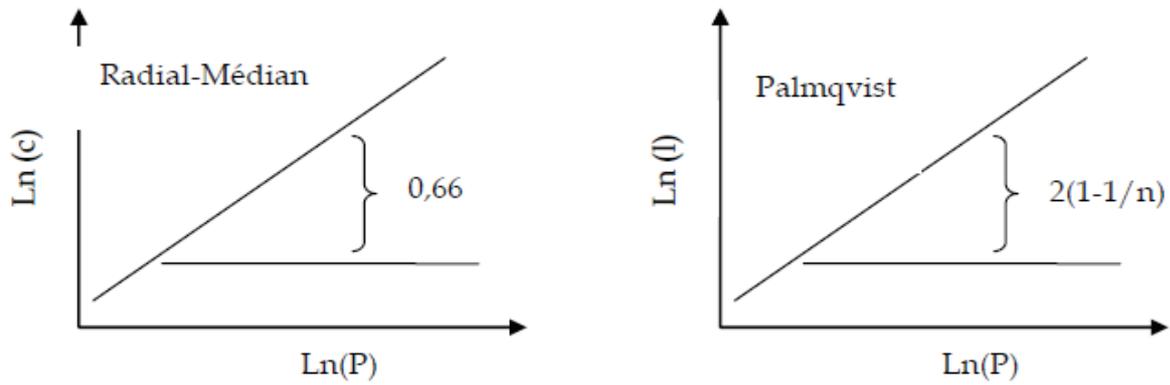


Figure 86 : Identification du mode de fissuration type Radial-Médian ou Palmqvist

Comme nous le verrons par la suite, dans certains cas, ni la relation 39, ni la relation 40 ne sont vérifiées. Nous avons alors considéré que le mode de fissuration est de type <I>. Pour étudier ce type de fissuration, Chicot et al <sup>[143]</sup> se sont fondés sur le modèle de fissuration développé par Miranzo et al <sup>[144]</sup>. Ces auteurs ont alors proposé de calculer la ténacité à partir de deux équations selon le rapport  $c/a_d$  est inférieur ou supérieur à 2,8. Nous avons généralisé le modèle de Chicot et al <sup>[143]</sup>, afin de calculer la ténacité VIF pour un cas de fissuration intermédiaire, et avons proposé le modèle suivant :

$$K_{c(M-M)} = ((\alpha - (\beta \times q))f\left(\frac{E}{HV}\right) \frac{P}{a^q c^{1,5-q}} \quad \text{Eq (41)}$$

$\alpha$  et  $\beta$  sont des constantes qui dépendent du matériau,  $q$  est une constante qui varie entre 0 et 1 et qui quantifie le caractère « intermédiaire » de la fissuration,  $q=0$  correspondant à un mode de fissuration de type <R-M> et  $q=1$  correspondant à un mode de fissuration de type <P>. Le terme  $f(E/HV)$  est défini par la relation suivante :

$$f\left(\frac{E}{HV}\right) = \frac{\left[\frac{\beta_{\text{exp}}^2}{d}\right]^{-1,5}}{0,75} \quad \text{avec} \quad d = \frac{2}{3}(1 + \ln\beta_{\text{exp}}) \quad \text{et} \quad \beta_{\text{exp}} = 0,768 \times \left(\frac{E}{HV}\right)^{0,408} \quad \text{Eq (42)}$$

Les deux constantes  $\alpha$  et  $\beta$  peuvent facilement être calculées en considérant les deux conditions limites pour  $q$ . Lorsque  $q=0$ , l'équation 41 est équivalente à l'équation 37, lorsque  $q=1$ , l'équation 41 est équivalente à l'équation 38. Enfin, la constante  $q$  se calcule par la relation suivante :

$$q = \left(\frac{1,5s - 1}{s}\right) \times n \quad \text{Eq (43)}$$

où n est l'indice de Meyer et s la pente expérimentale de la droite  $\ln(c) = \ln(P)$ .

### III-4. Résultats expérimentaux

Les essais d'indentation Vickers ont été réalisés entre 25 g et 500 g, cinq essais par charge ont été effectués. Les mesures de longueurs des fissures et des diagonales d'empreintes ont été réalisées par analyse d'images.

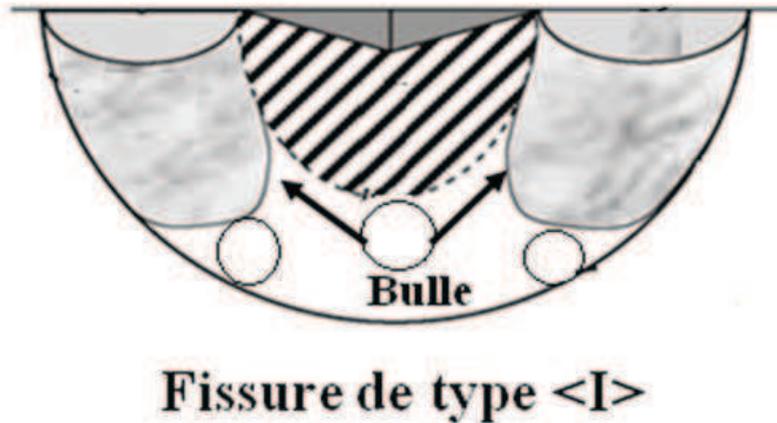
Les modes de fissurations (Radial-Médian, Palmqvist ou Intermédiaire) ont été systématiquement identifiés suivant la procédure exposée en partie III-3. Le *Tableau 28* présente l'ensemble des résultats pour chaque série de verres.

Série G1Nx	G1N0	G1N1	G1N2	G1N3	G1N4
Indice de Meyer n	1,8832	1,9327	1,9333	1,9316	1,9682
$2*(1-1/n)$	0,9380	0,9652	0,9617	0,9520	0,9239
Pente $\ln(l)=f(\ln(P))$	1,0675	1,0719	1,0698	1,1369	1,3069
Pente $\ln(c)=f(\ln(P))$	0,8153	0,8065	0,7884	0,8149	0,8533
Type de fissuration	Intermédiaire				
Kc( MPa.m <sup>1/2</sup> )	1,00±0,06	1,05±0,08	1,13±0,09	1,29±0,16	1,41±0,15
Série G2FNx	G1FN0	G1FN1	GFN2	GFN3	GFN4
Indice de Meyer n	1,920	1,945	2,057	2,009	1,977
$2*(1-1/n)$	0,9583	0,9717	1,027	1,004	0,9883
Pente $\ln(c)=f(\ln(P))$	<b>0,651</b>	<b>0,670</b>	<b>0,678</b>	<b>0,680</b>	<b>0,679</b>
Type de fissuration	Radial-Median				
Kc( MPa.m <sup>1/2</sup> )	1,03±0,03	1,09±0,04	1,21±0,04	1,46±0,08	1,64±0,08

**Tableau 28 : Détermination des ténacités VIF pour les verres G1Nx et G2FNx.**

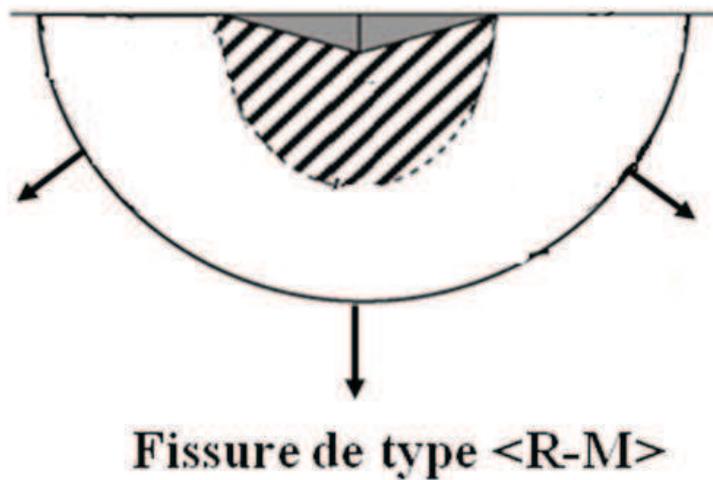
Pour la série des verres G1Nx, l'analyse du *Tableau 28* montre que la pente de  $\ln(c)$  en fonction de  $\ln(P)$  est différent de  $2/3$  c'est pourquoi, par rapport à l'équation 42, la fissuration n'est pas de type <R-M>. De même, la pente de  $\ln(l)$  en fonction de  $\ln(P)$  est différent de  $2(1-1/n)$ , par rapport à l'équation 40, on constate que la fissuration non plus de type <P>. Donc, la fissuration des verres G1Nx doit être de type <I>. Par contre, pour les verres G2FNx, les pentes de  $\ln(c)$  en fonction de  $\ln(P)$  sont de l'ordre de  $2/3$ . Ces verres présentent alors une fissuration de type <R-M>.

Le type de fissuration <I> dans les verres G1Nx s'explique par les micros et les macrobulles présents en surface et à l'intérieur de la matrice vitreuse. Pour cette série, les porosités à l'intérieur peuvent bloquer la propagation des fissures ce qui donne lieu à un mode de fissuration type <I>. La *Figure 87* schématise l'influence des bulles sur le cheminement de la propagation des fissures.



*Figure 87 : Influence des bulles sur la propagation des fissures de type <I>.*

Par contre, les verres de la série G2FNx contiennent beaucoup moins de porosités et la propagation des fissures sous l'indenteur n'est pas gênée. Pour cette raison, la série G2FNx présente un mode de fissuration de type <R-M> (Figure 88).



*Figure 88 : Propagation des fissures pour les verres G2FNx.*

La Figure 89 représente l'évolution de la ténacité des deux séries de verres G1Nx et G2FNx en fonction de la teneur en azote.

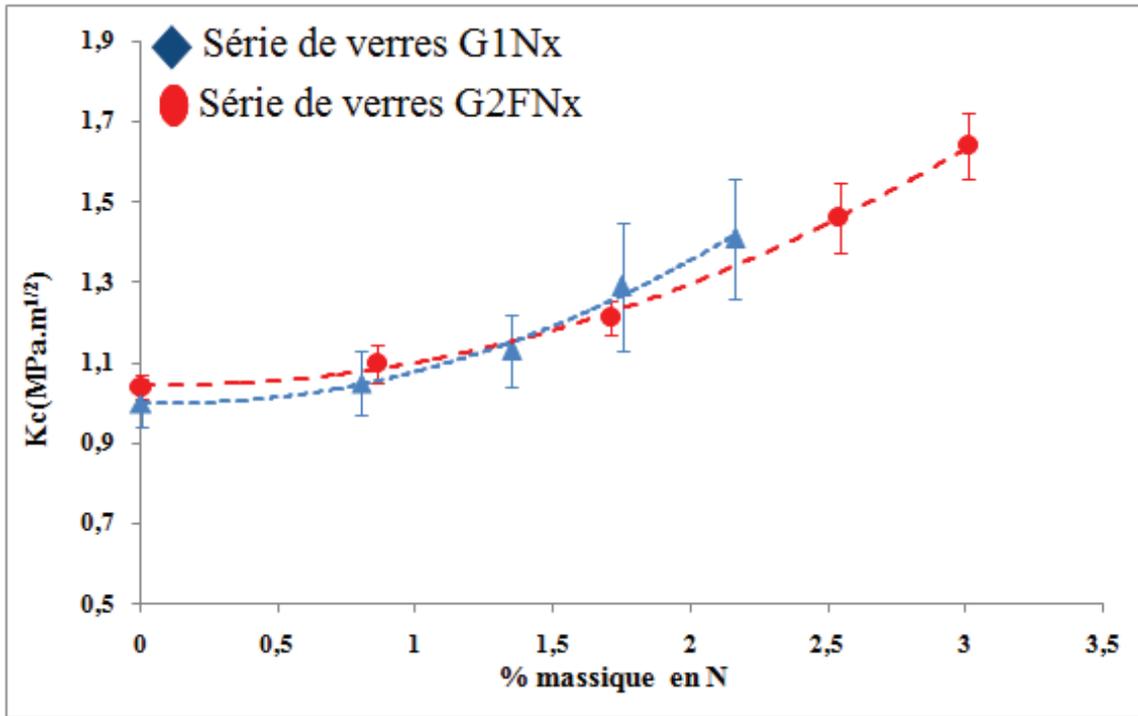


Figure 89 : Variation de la ténacité VIF des verres G1Nx et G2FNx en fonction du taux d'azote.

L'analyse des résultats montre pour les deux séries de verres G1Nx et G2FNx, une forte augmentation de la ténacité  $K_c$  avec l'ajout d'azote. La dispersion des résultats est beaucoup plus importante pour les verres G1Nx qui sont plus poreux. A nouveau, on peut expliquer ce résultat par la présence plus importante de porosités qui sont distribuées de manière aléatoire dans le matériau et dont les tailles sont aussi très variables.

Dans le cas de la dureté et du module d'élasticité, les variations de ces deux propriétés mécaniques sont linéaires en fonction de la teneur en azote. Par contre, dans le cas de la ténacité  $K_c$ , on remarque que la variation n'est pas linéaire. Nous avons modélisé l'effet de l'azote sur la ténacité  $K_c$  par une loi de type:

$$K_c = K_{c0} + K(\%N)^n \quad \text{Eq (44)}$$

$K_{c0}$ ,  $K$  sont des constantes, et  $n$  l'exposant.  $K_{c0}$  peut être considéré comme égal à la ténacité du verre de base qui ne contient pas d'azote.

Pour justifier le choix d'une fonction non linéaire, nous pouvons souligner que la relation qui permet de calculer la ténacité  $K_c$  est fonction de  $(E/HV)^n$  (Equations 37 et 38). Or, le calcul des valeurs  $E/HV$  pour les différents verres (Tableau 29) montre que ce rapport n'est pas constant et qu'il augmente en fonction du pourcentage d'azote. Ce résultat justifie le choix d'une fonction non linéaire.

Verres	G1N0	G1N1	G1N2	G1N3	G1N4
E/Hv	11,91	13,05	13,66	13,89	13,90
Verres	G2FN0	G2FN1	G2FN2	G2FN3	G2FN4
E/Hv	11,88	12,69	13,35	13,66	13,74

**Tableau 29 : Différentes valeurs de E/Hv des verres G1Nx et G2Fx.**

Par ailleurs, nous pouvons observer que les ténacités des verres G1Nx et G2FNx évoluent de manière similaire et qu'elles peuvent être modélisées par les lois suivantes :

$$HV(G1Nx) = 0,101(\%N)^2 - 0,024(\%N) + 1 \quad \text{Eq (45)}$$

$$HV(G2FNx) = 0,70(\%N)^2 - 0,015(\%N) + 1,044 \quad \text{Eq (46)}$$

## IV. Conclusion

L'effet de l'azote sur les propriétés physico-chimiques et mécaniques des verres, de compositions molaires :  $(55-3x)SiO_2-13,5CaO-31,5Na_2O-xSi_3N_4$  et  $(55-3x)SiO_2-8,5CaO-31,5Na_2O-5CaF_2-xSi_3N_4$  ont été étudiées. Les résultats obtenus montrent que la densité augmente avec l'augmentation du taux d'azote dans les verres. Cela signifie que l'incorporation de l'azote implique une compacité plus élevée des réseaux et une diminution du volume molaire. La température de transition vitreuse, la dureté, le module d'Young et la ténacité ont tous augmentés avec la teneur en azote. Ceci indique que l'incorporation d'azote durcit le réseau de verre. En effet, l'azote possède trois liaisons avec le silicium entraînant ainsi une réticulation supplémentaire.

Dans cette étude, il a été également constaté que l'introduction du fluor dans la matrice vitreuse ne touche que les propriétés thermiques alors que les propriétés physiques et mécaniques restent inchangées.

Après avoir confirmé que l'insertion de l'azote a permis d'améliorer les propriétés physiques et mécaniques, nous avons vérifié que les verres oxyfluorurés et oxyfluronitrurés conservaient leur caractère bioactif. Cet aspect est développé dans le chapitre 4.



## **Chapitre 4 : Approche préliminaire de la bioactivité et de la cytocompatibilité.**



## **I. Introduction**

L'analyse des résultats exposés dans le chapitre 2 a mis en évidence la réussite de l'insertion de l'azote dans les verres à base de Si-Ca-Na-O et Si-Ca-Na-O-F. Cette insertion a été prouvée par le dosage de l'azote. Ce dopage est rarement réalisé lors des travaux référencés dans la bibliographie. Cependant, il était indispensable de vérifier que le caractère bioactif des verres azotés était conservé. Le chapitre 4 rassemble les résultats obtenus lors de l'étude de la formation de l'hydroxyapatite à la surface des verres, étude réalisée par des tests *in vitro* c'est-à-dire par l'analyse de formation de la couche d'hydroxyapatite par spectroscopie infrarouge, par DRX et par spectrométrie à dispersion d'énergie. Cette étude a été complétée par une évaluation de la viabilité cellulaire et par des tests préliminaires de formation de biofilms sur les verres oxynitrurés et oxyfluonitrurés.

## **II. Formation de l'hydroxyapatite à la surface des verres**

L'étude *in vitro* des matériaux permet de recréer, en l'absence de cellules, des conditions favorables à la précipitation de l'hydroxyapatite à la surface des verres bioactifs. Les tests *in vitro* réalisés ont pour but de mettre en évidence et de comprendre la réactivité des verres étudiés.

Les caractérisations ont été effectuées sur les verres G1Nx et G2FNx, après immersion dans du fluide physiologique (SBF). Nous nous sommes intéressés aux modifications de la surface des échantillons et à la compréhension des échanges ioniques ayant lieu à l'interface des verres bioactifs – milieu d'immersion.

Le but de cette partie est aussi d'étudier l'influence de l'insertion de l'azote sur la bioactivité des verres G1Nx et G2FNx.

### **II-1. Choix du milieu utilisé**

#### **II-1-1. Intérêts des tests *in vitro***

La double capacité d'un biomatériau à relarguer des concentrations adéquates de certaines espèces ioniques et à former à sa surface une couche d'hydroxyapatite lors du contact avec des fluides biologiques synthétiques, permet d'évaluer sa faculté à se lier aux tissus vivants<sup>[14]</sup>. Les tests *in vitro*, peu coûteux et faciles à mettre en œuvre, constituent une approche préliminaire du comportement d'un biomatériau. Ils permettent de donner une première évaluation de la bioactivité des matériaux. Si les matériaux étudiés présentent des propriétés

intéressantes, cette étude pourra alors être complétée par des tests *in vitro* en présence de cellules.

## II-1-2. Présentation du SBF

Les tests *in vitro* ont été effectués par immersion des échantillons dans une solution de liquide physiologique simulée nommée SBF, SBF pour Simulated Body Fluid. Il s'agit d'une solution mise au point en 1990 par Kokubo et al <sup>[145]</sup> et de composition ionique voisine de celle du plasma sanguin humain (*Tableau 30*).

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

**Tableau 30 : Concentrations ioniques en mmol.l<sup>-1</sup> du SBF et du plasma sanguin humain.**

Comme le montre le *Tableau 30*, le SBF utilisé présente un excès d'ions Cl<sup>-</sup>, et un défaut d'ions HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> par rapport au plasma sanguin humain. La faible teneur en HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> s'explique par le fait que le carbonate de calcium a tendance à précipiter dans le SBF, la diminution de la concentration en ions HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> supprime alors cette précipitation. En ce qui concerne la concentration en ions Cl<sup>-</sup>, aucune modification de la stabilité du SBF n'a été observée en introduisant une teneur identique à celle du plasma humain dans le SBF. La composition initiale du SBF a alors été conservée et son protocole de synthèse détaillé, afin de rendre sa synthèse aisée et reproductible <sup>[146]</sup>.

Le SBF est conservé sous agitation permanente et utilisé moins d'une semaine après préparation.

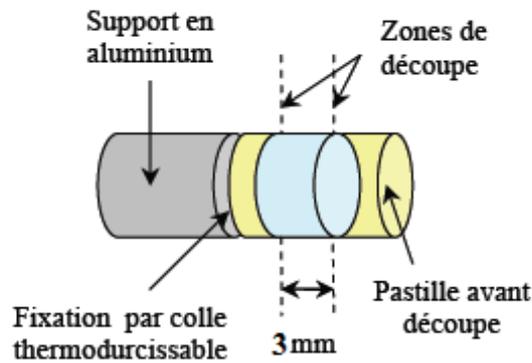
Le choix de cette solution de SBF permet de créer en l'absence de cellules, des conditions favorables à la précipitation d'hydroxyapatite à la surface des verres élaborés, lors des tests *in vitro*.

## II-2. Protocole expérimental

### II-2-1. Préparation des échantillons

Les échantillons doivent tous être strictement identiques entre eux en surface et en volume. Pour cela, préalablement à leur immersion dans le SBF, les verres synthétisés sont découpés à l'aide d'une tronçonneuse de précision (Struers, Secotom – 10) afin de former des cylindres de 15 mm de diamètre et de 3 mm de hauteur. La mise en place des échantillons s'effectue

suivant la *Figure 90*, le support en aluminium étant fixé dans le porte échantillon de la tronçonneuse.



*Figure 90 : Disposition des échantillons pour la découpe.*

Une fois découpés, les cylindres de verre sont enrobés dans de la résine organique, puis introduits dans des moules en téflon de diamètre intérieur 4 cm.

Après 4 heures, correspondant à la polymérisation de la résine, chaque échantillon est poli à sec afin qu'une seule face du verre bioactif soit en contact avec le liquide physiologique lors des essais *in vitro*. De cette manière, la surface de contact à l'interface du verre bioactif – SBF est identique pour tous les échantillons. Ce polissage au papier de carbure de silicium, jusqu'au grade 2400, permet également d'éliminer la couche de surface qui peut avoir été polluée pendant la découpe et la manipulation des cylindres.

### **II-2-2. Immersion des échantillons**

Afin que les mesures soient reproductibles, il faut maintenir une surface de contact entre le verre et le fluide physiologique toujours constante, donc un rapport surface du verre (S)/ volume de SBF (V) constant.

Les verres G1Nx et G2FNx enrobés ont été immergés dans le SBF avec un rapport S/V égal à 0,022 et ont été maintenus à 37°C sous agitation contrôlée soit 50 tours/min. Les délais d'immersion ont été définis de 1 heure à 15 jours afin d'observer les modifications chimiques des verres à court et long terme.

Les essais se sont déroulés selon la méthode statique, c'est à dire, sans renouvellement du SBF. A l'issue de chaque délai, les échantillons sont prélevés, rincés soigneusement à l'eau distillée, puis séchés à température ambiante.

### **II-2-3. Techniques d'analyse des surfaces**

Afin d'analyser la surface des verres immergés dans le SBF, trois techniques ont été utilisées : la spectroscopie infrarouge, la diffraction des rayons X et la spectrométrie à dispersion d'énergie.

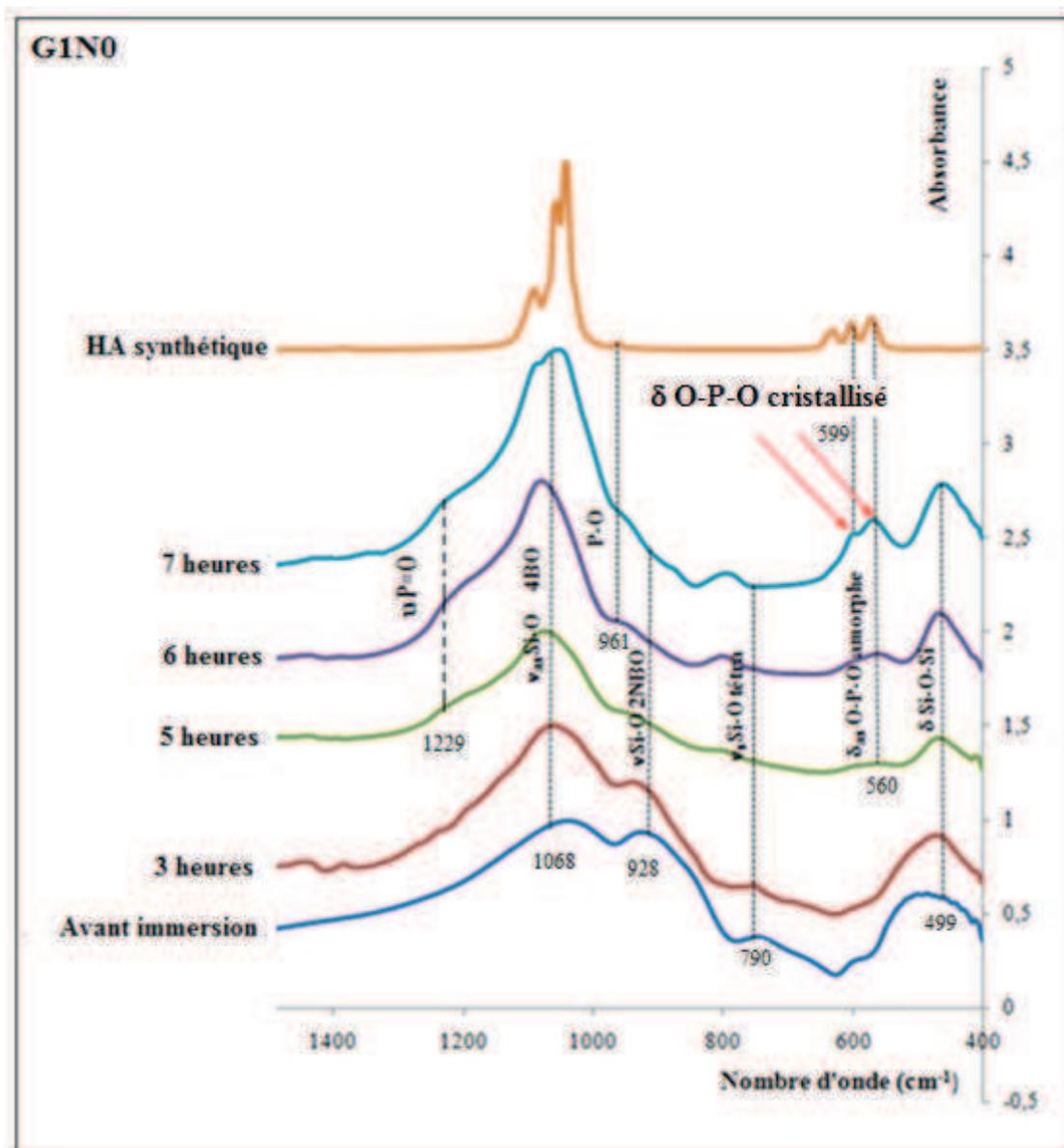
Pour l'analyse infrarouge et la diffraction des rayons X, la surface des échantillons est grattée afin d'obtenir une poudre. Cette dernière est ensuite mélangée à du KBr et est pressée de façon à réaliser une pastille dans le cas de l'analyse par infrarouge. Pour la diffraction des rayons X, la poudre est analysée sans traitement particulier.

### **II-3. Effet du fluor sur la formation de l'hydroxyapatite à la surface des verres**

#### **II-3-1. Caractérisation par spectroscopie infrarouge**

Dans cette partie, le temps de bioactivité des verres G1N0 et G2FN0 a été défini comme le temps nécessaire à l'apparition de la couche d'hydroxyapatite cristallisée (HAC) <sup>[97]</sup>. Plus le temps sera rapide, plus le verre sera bioactif.

Les spectres infrarouges des verres G1N0 et G2FN0 après différents temps d'immersion sont présentés sur la *Figure 91*. De l'hydroxyapatite, synthétisée au laboratoire, a été utilisée comme référence. Sa formule est  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ .



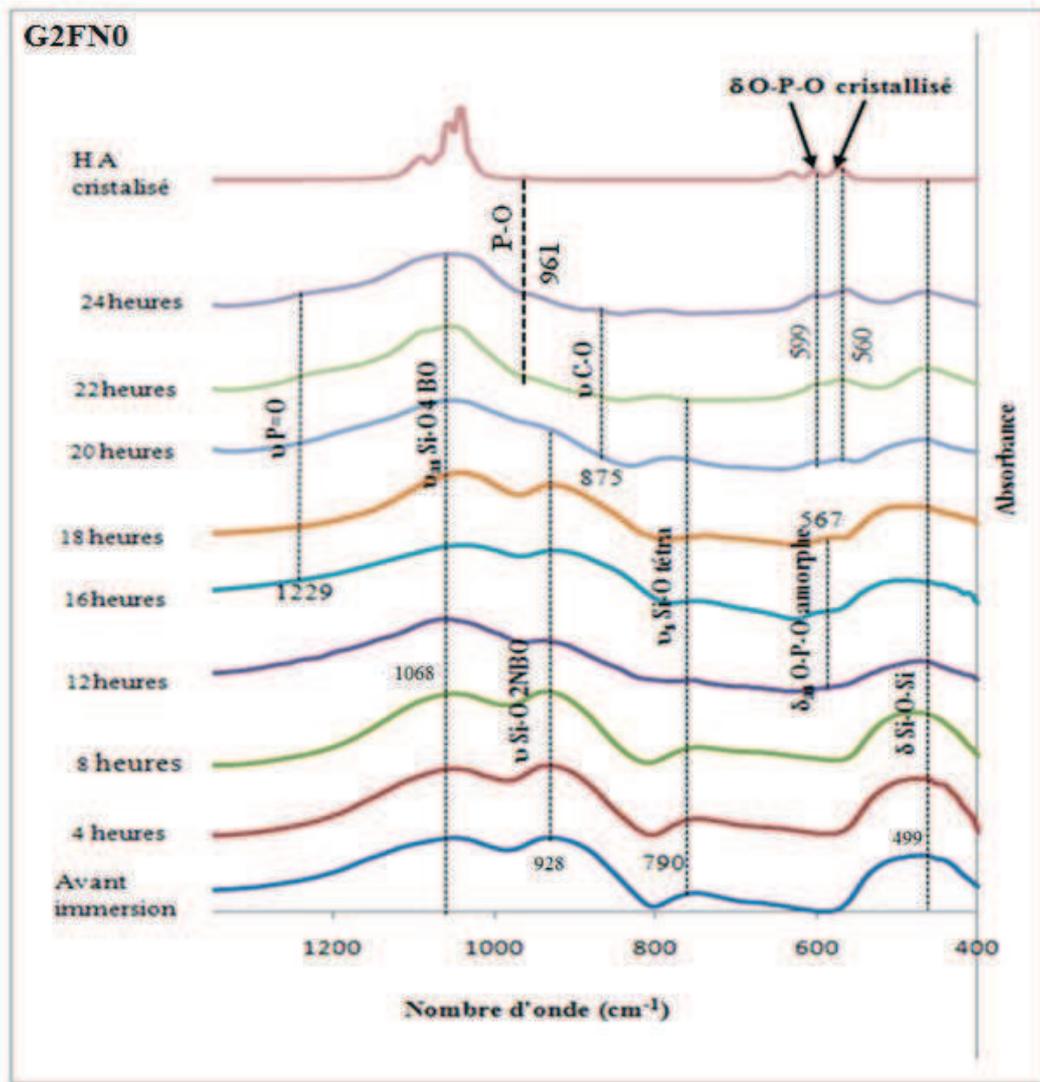


Figure 91 : Spectres infrarouge des verres G1N0 et G2FN0 en fonction du temps d'immersion dans le SBF et de l'hydroxyapatite cristallisée.

Pour les deux verres avant immersion, l'analyse de la Figure 91 met en évidence une bande de vibration d'élongation caractéristique des liaisons Si-O (2 NBO) à  $928 \text{ cm}^{-1}$ , notée  $\nu \text{ Si-O } 2\text{NBO}$ , indiquant la présence d'oxygènes non pontants (NBO). De plus, il existe, à  $1068 \text{ cm}^{-1}$ , une bande de vibration d'élongation asymétrique de Si-O dans les tétraèdres  $\text{SiO}_4$  à 4 oxygènes pontants BO (Bridging Oxygen). Elle est notée  $\nu_{\text{as}} \text{ Si-O } 4\text{BO}$ . Ces spectres possèdent également deux bandes de déformation de la liaison Si-O : la première à  $499 \text{ cm}^{-1}$ , attribuée à la vibration de déformation angulaire Si-O-Si entre les tétraèdres  $\text{SiO}_4$ , notée  $\delta \text{ Si-O-Si}$ , et la seconde à  $790 \text{ cm}^{-1}$ , attribuée à la vibration d'élongation Si-O symétrique dans les tétraèdres  $\text{SiO}_4$ , notée  $\nu_{\text{s}} \text{ Si-O tétra}$  [147].

Après immersion, deux états de surface peuvent être mis en évidence par spectroscopie infrarouge :

- Précipitation d'une couche de phosphate de calcium amorphe (CaP amorphe) représentée par une bande de vibration de déformation de O-P-O anti-symétrique des PO<sub>4</sub> ( $\delta_{as}$  O-P-O amorphe) à 564 cm<sup>-1</sup> qui apparait après 5 heures d'immersion pour le verre G2N0 et située à 567 cm<sup>-1</sup>, après 12 heures, pour le verre G2FN0. La bande, localisée à 1220 cm<sup>-1</sup>, correspondant à la bande de vibration d'élongation P=O ( $\nu$  P=O), met aussi en évidence la formation de la couche de CaP amorphe.

- Développement d'une couche d'hydroxyapatite cristallisée (HAC), mise en évidence par l'apparition des deux bandes de vibration de déformation de O-P-O ( $\delta$  O-P-O cristallisé) localisées à 560 cm<sup>-1</sup> et à 599 cm<sup>-1</sup>. Ces bandes apparaissent respectivement, après 7 et 20 heures d'immersion, pour les verres G1N0 et G2FN0. Le verre G1N0 est donc bioactif entre 6 heures et 7 heures d'immersion et G2FN0 18 heures et 20 heures. Les deux verres présentent également une bande à 875 cm<sup>-1</sup>, correspondant à la bande de vibration de l'élongation C-O des carbonates ( $\nu$  C-O).

Le *Tableau 31* résume les principales bandes observées pour les deux verres G1N0 et G2FN0.

Nature de la liaison	Mode de Vibration	Position en cm <sup>-1</sup>
O-Si-O	bande de vibration de déformation angulaire Si-O-Si ( $\delta$ Si-O-Si)	499
Si-O	Bande de vibration symétrique ( $\nu_s$ Si-O tétra)	790
Si-O (2NBO)	Bande de vibration d'élongation ( $\nu$ Si-O 2NBO)	928
Si-O (4BO)	Bande élongation asymétrique ( $\nu_{as}$ Si-O 4BO)	1068
O-P-O	Bande de vibration de déformation anti-symétrique ( $\delta_{as}$ O-P-O amorphe)	564 (567)
P=O	Bande de vibration d'élongation P=O ( $\nu$ P=O)	1220
O-P-O	Bandes de vibration de déformation ( $\delta$ O-P-O cristallisé)	560, 599
C-O	bande de vibration d'élongation ( $\nu$ C-O)	875

**Tableau 31 : Attribution des bandes Infrarouges des verres G1N0 et G2FN0.**

### II-3-2. Caractérisation par DRX

Après immersion dans le SBF et séchage à l'air, chaque échantillon a été analysé par diffraction des rayons X.

La *Figure 92* présente les diffractogrammes de diffraction des rayons X des verres G1N0 et G2FN0 en fonction du temps d'immersion dans le SBF. Il est nécessaire de noter la

contribution majeure du bruit de fond, dû à la présence de la matrice vitreuse. Le rapport signal sur bruit est donc important.

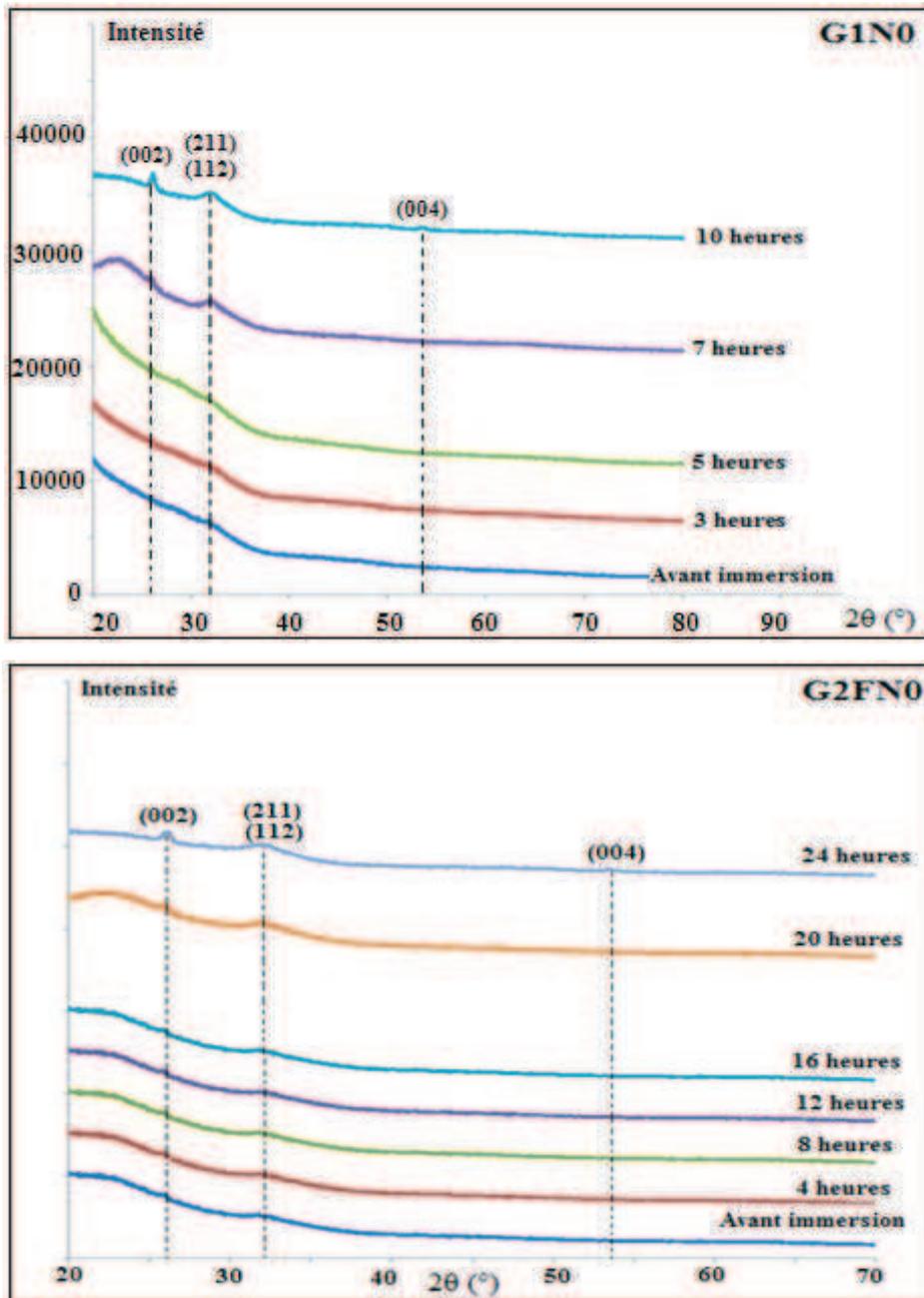
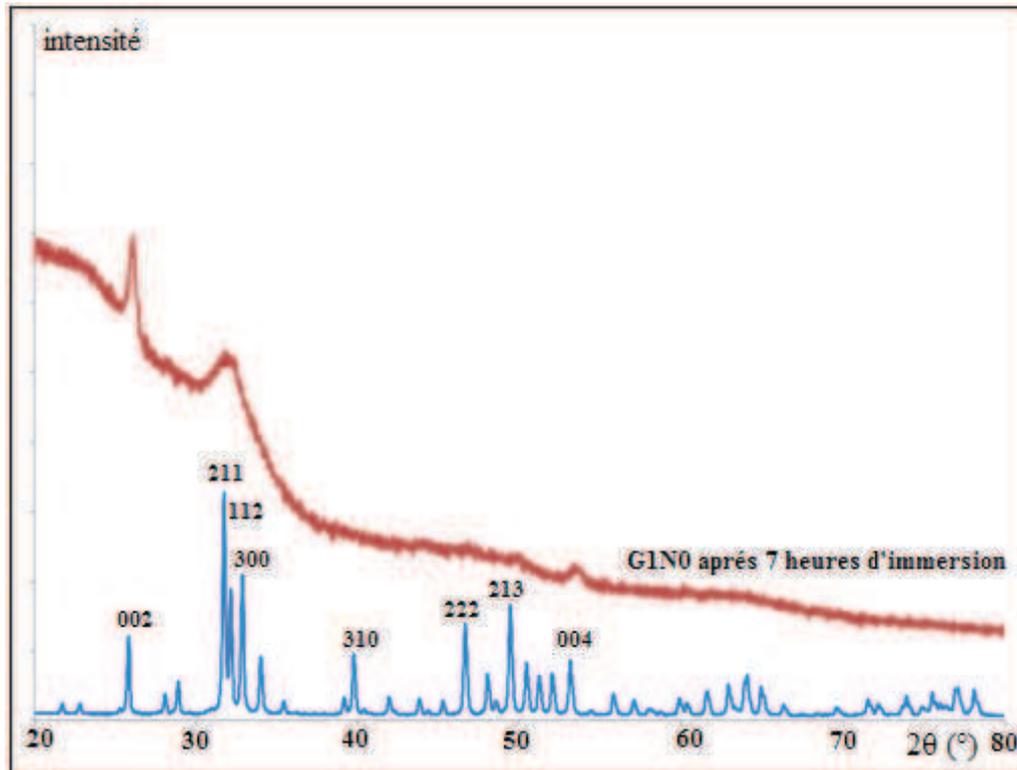


Figure 92 : Diffractogrammes de la surface des verres G1N0 et G2FN0 en fonction du temps d'immersion. *Source : [référence manquante]*

Pour chaque temps d'immersion, les diffractogrammes de diffraction des deux verres G1N0 et G2FN0 présentent un halo de diffraction de 20 à 40°, déjà observable pour les verres avant immersion. Après 7 heures d'immersion pour le verre G1N0 et 20 heures pour le verre G2FN0, des raies de diffraction apparaissent.

La Figure 93 permet de comparer le diffractogramme du verre G1N0 après 7 heures d'immersion, et celui de l'hydroxyapatite synthétisée, prise comme référence.



**Figure 93** Diffractogrammes du verre G1N0 après 7 heures d'immersion et de l'hydroxyapatite synthétisée.

Le diagramme de diffraction du verre G1N0, après 7 heures d'immersion, présente deux raies de diffraction principales à environ 26 et 32° (2θ). A 26°, la raie correspond à la réflexion du plan (002) de l'hydroxyapatite. Cette raie est plus intense sur le diagramme de diffraction du verre G1N0 après immersion que sur celui de l'hydroxyapatite naturelle. Cette différence d'intensité suggère une orientation préférentielle lors de la croissance des cristaux d'hydroxyapatite selon le plan (002). Le groupe de raies autour de 32° correspond aux réflexions des plans (211), (112) et (300) de l'HAC. Deux raies de diffraction moins intenses sont également observées à 50 et 53°, qui correspondent respectivement aux réflexions des plans (213) et (004).

Le diffractogramme du verre G2FN0, après 20 h d'immersion, présente les mêmes caractéristiques que celles du verre G1N0.

Ces analyses par DRX confirment la cristallisation de la couche de phosphate de calcium amorphe en apatite après 7 heures d'immersion dans le SBF pour le verre G1N0 et après 20 heures pour le verre G2FN0.

### **II-3-3. Influence du fluor sur le temps de précipitation de l'hydroxyapatite à la surface des verres**

D'après l'analyse de la *Figure 92*, il est à remarquer que le verre ternaire G1N0 est bioactif après 6 heures d'immersion et après 18 heures pour le verre G2FN0. Le fluor a, par conséquent, un effet négatif sur la bioactivité des verres.

A ce jour, aucun modèle portant sur la détermination de la bioactivité des verres au fluor n'a été mis en place. Cependant, beaucoup d'études ont été réalisées sur les bioverres fluorés et les conclusions sont toutes aussi nombreuses. Selon certains auteurs <sup>[148,149]</sup>, le fluor n'a aucun effet sur la bioactivité des verres. D'autres <sup>[150,151]</sup> ont trouvé un effet positif du fluor sur la bioactivité. Enfin, pour d'autres <sup>[152,153]</sup>, il influe négativement sur le temps de formation de l'apatite. Pour expliquer la diminution de bioactivité après ajout de fluor, S. Hayakawa et al <sup>[154]</sup> affirment que la présence de la liaison Ca-F dans le verre, retarde le relargage de ces deux éléments, sous forme d'ions, dans la solution de SBF et influe négativement sur la bioactivité.

### **II-4. Effet de l'azote sur le temps de précipitation de l'hydroxyapatite à la surface des verres**

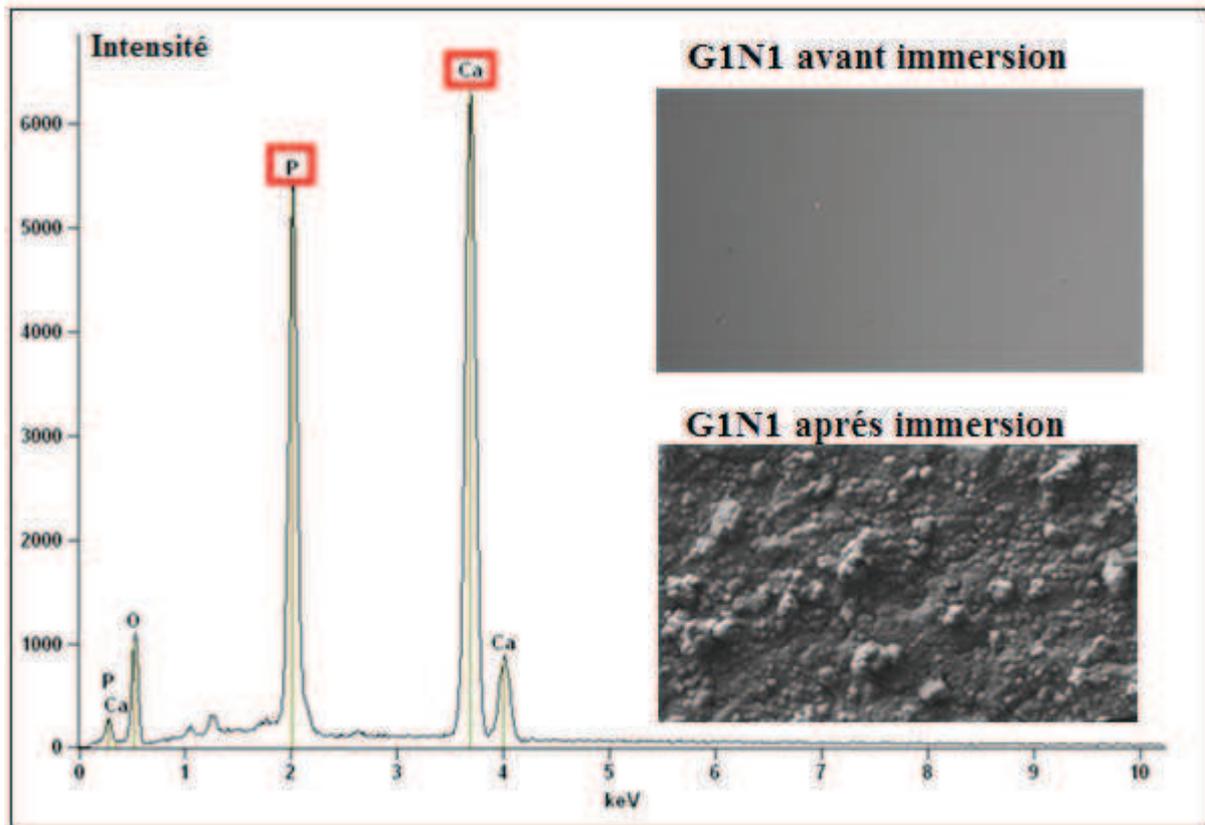
Les premières analyses réalisées par infrarouge et par DRX, menées sur les verres G1Nx et G2FNx ont montré que les taux d'azote influençaient sur le temps d'apparition de la couche d'hydroxyapatite. C'est pourquoi, afin d'être sûr que la couche d'hydroxyapatite se soit formée, un temps d'immersion des verres dans le SBF de 15 jours a été choisi.

#### **II-4-1. Formation de l'hydroxyapatite à la surface des verres G1Nx**

##### **II-4-1-1. Analyse des surfaces et morphologie des échantillons après immersion**

Un microscope électronique à balayage couplé à l'EDS a été employé pour observer et analyser chimiquement la surface des échantillons après qu'ils aient été immergés dans le SBF pendant 15 jours.

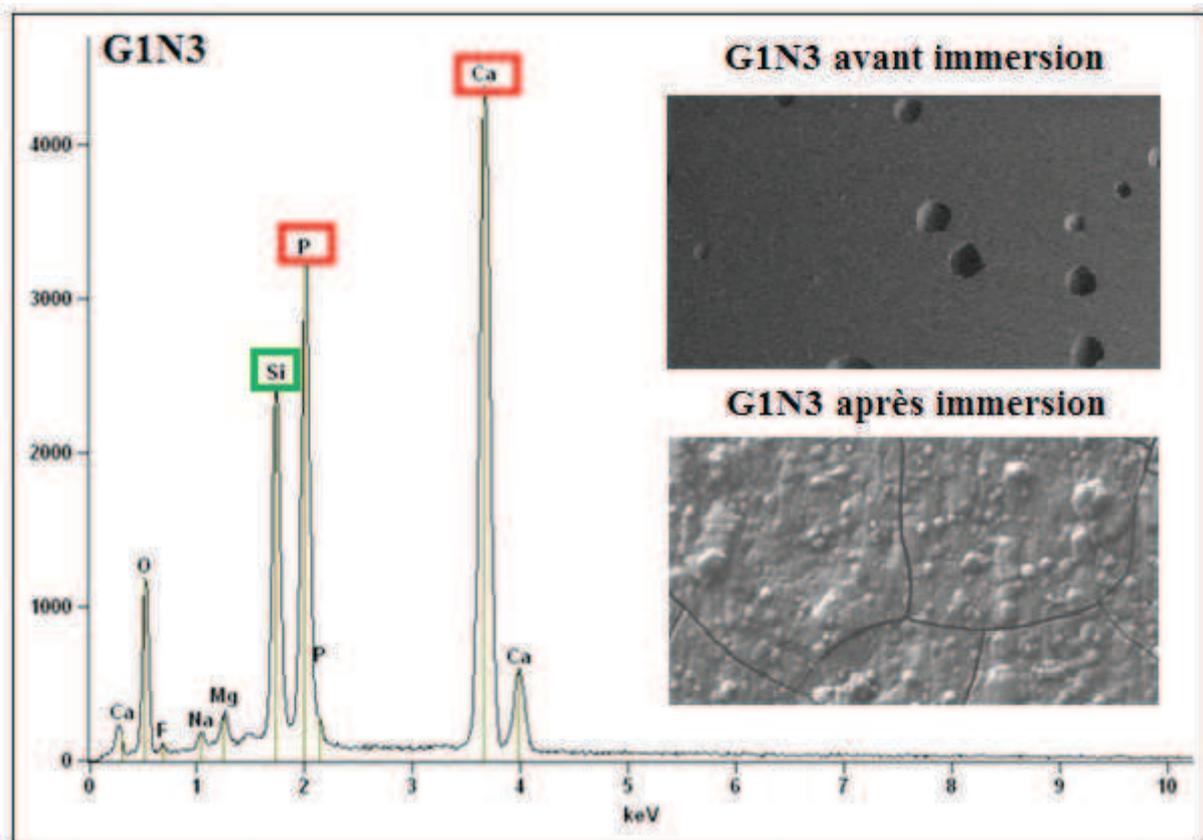
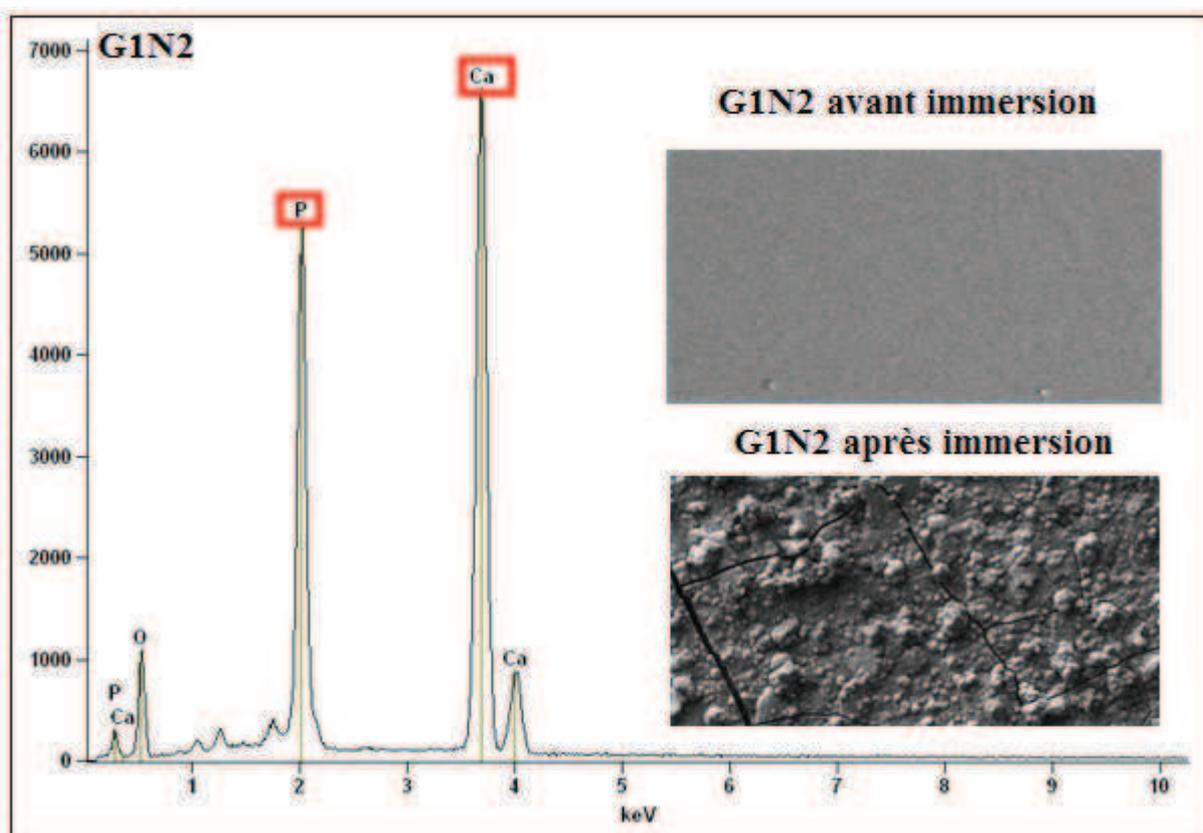
La *Figure 94* présente le spectre EDS et l'image MEB de la surface du verre G1N1.

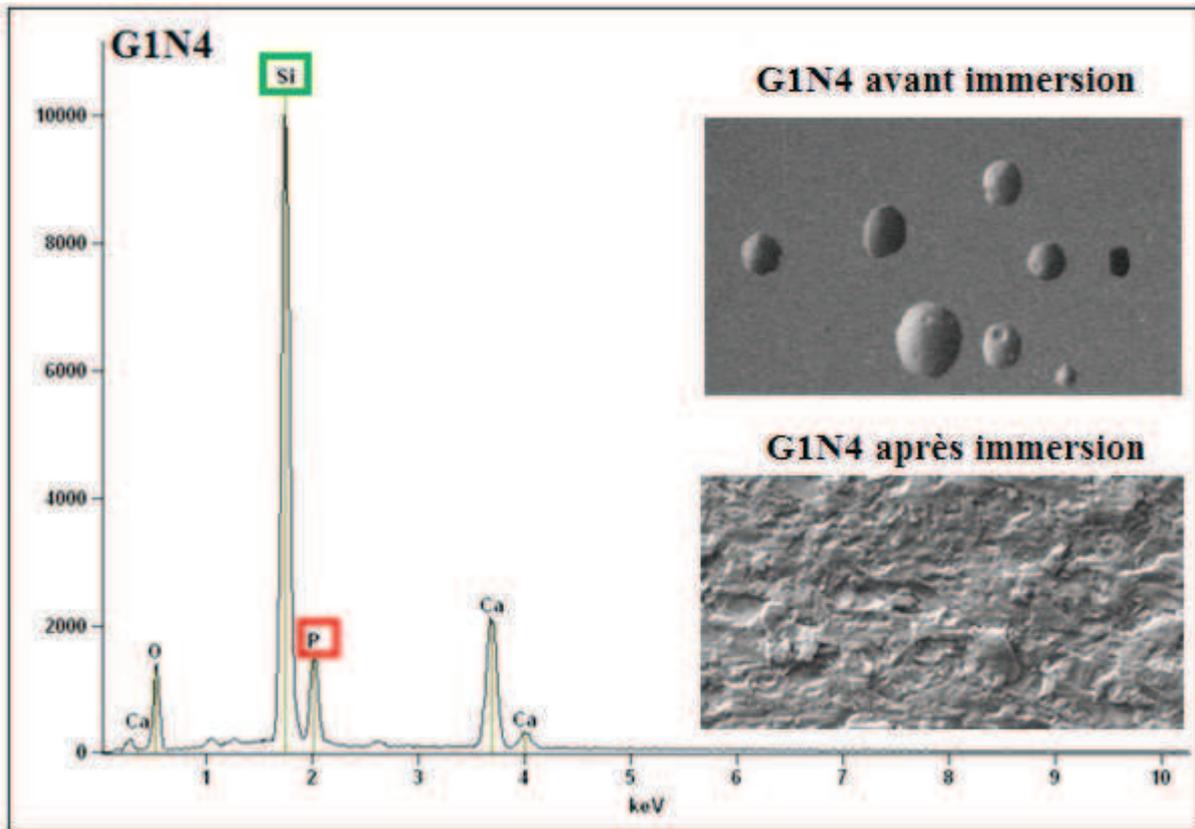


*Figure 94 : Spectre EDS, photo MEB de la surface du G1N1 avant et après 15 jours d'immersion dans le SBF.*

L'analyse de la *Figure 94* montre la présence de deux pics importants associés au calcium et au phosphore. Sachant que le phosphore n'est pas un élément constituant du verre à l'origine, l'existence du pic relatif au phosphore prouve que le verre G1N1 a réagi avec le SBF pour former une couche vraisemblablement d'apatite. En comparant les deux photos MEB du verre G1N1 après immersion et du verre G1N1 avant immersion, la formation d'une couche est visible.

La *Figure 95*, présentant les spectres EDS et les photos MEB des verres G1N2, G1N3 et G1N4, permet de suivre l'évolution de la bioactivité en fonction du taux d'azote inséré dans ces verres.





*Figure 95 : Spectres EDS, photos MEB des surfaces des verres G1N2, G1N3 et G1N4 avant et après immersion.*

L'analyse des photos MEB des trois verres met en évidence le dépôt d'une couche d'apatite sur leur surface indiquant que ces verres, dopés à l'azote, sont bioactifs. Toutefois, sur les spectres EDS, il faut remarquer que l'intensité du pic associé au phosphore diminue lorsque le taux d'azote augmente dans les verres. Parallèlement, un autre pic, associé au silicium provenant du verre initial, apparaît pour les verres G1N3 et G1N4, signifiant que l'épaisseur de la couche de l'apatite est moins importante pour ces deux verres. Ces résultats confirment que la bioactivité diminue avec le taux d'azote.

#### **II-4-1-2. Analyse des surfaces par DRX**

La *Figure 96* présente les diagrammes de diffraction des surfaces des verres G1Nx après 15 jours d'immersion dans le SBF ainsi que celui de l'hydroxyapatite qui sert de référence.

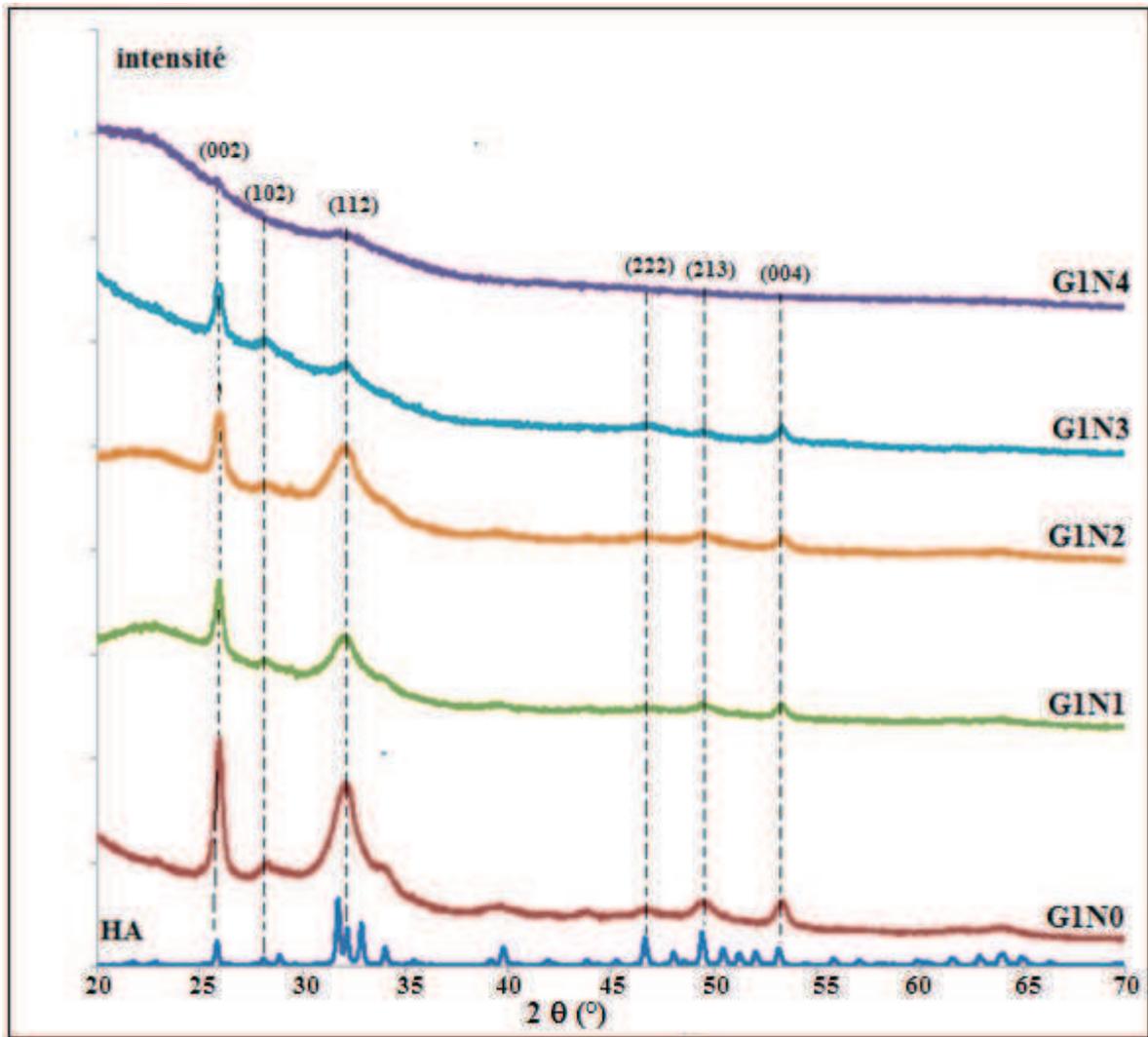


Figure 96 Diffraction de rayons X des verres GINx obtenus après 15 jours d'incubation dans une solution de phosphate tricalcique et de tétrahydroxyapatite naturelle.

L'analyse des diffractogrammes des verres GINx met en évidence les principaux pics de diffraction de l'hydroxyapatite, observés à 26 et 32° pour le GIN0. De même que pour le verre GIN0, les verres GIN1, GIN2 et GIN3 présentent des raies de diffractions à 26° et à 32° plus intenses que celles de l'hydroxyapatite naturelle. Cette différence d'intensité suggère une orientation préférentielle lors de la croissance des cristaux d'hydroxyapatite selon les plans (002) [155]. Cependant, avec l'augmentation de la teneur d'azote, on constate une diminution de l'intensité de la raie (002) et de groupe de raies (211, 112, 300). En particulier, pour le verre GIN4, l'intensité de ces deux raies est très faible. Par conséquent, cela traduit une formation d'hydroxyapatite moins bien cristallisée. Ces résultats confirment également que la bioactivité diminue avec le taux d'azote.

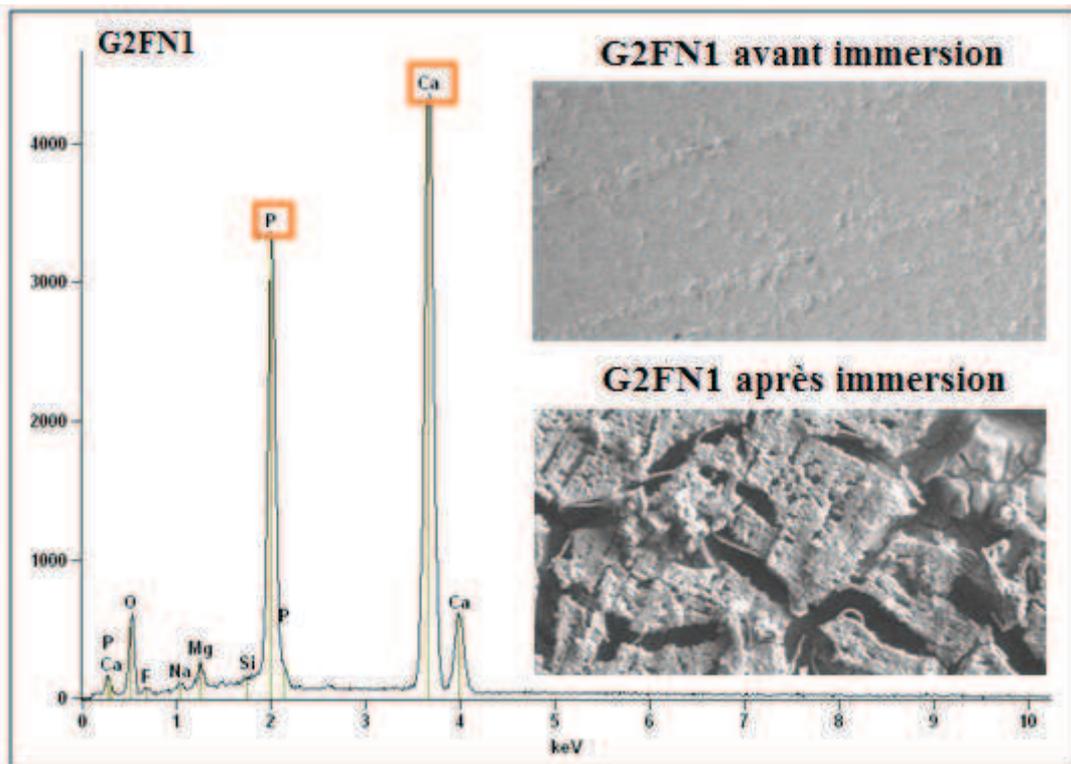
L'ensemble de ces analyses prouve que la couche formée à la surface des verres G1Nx correspond bien à de l'hydroxyapatite.

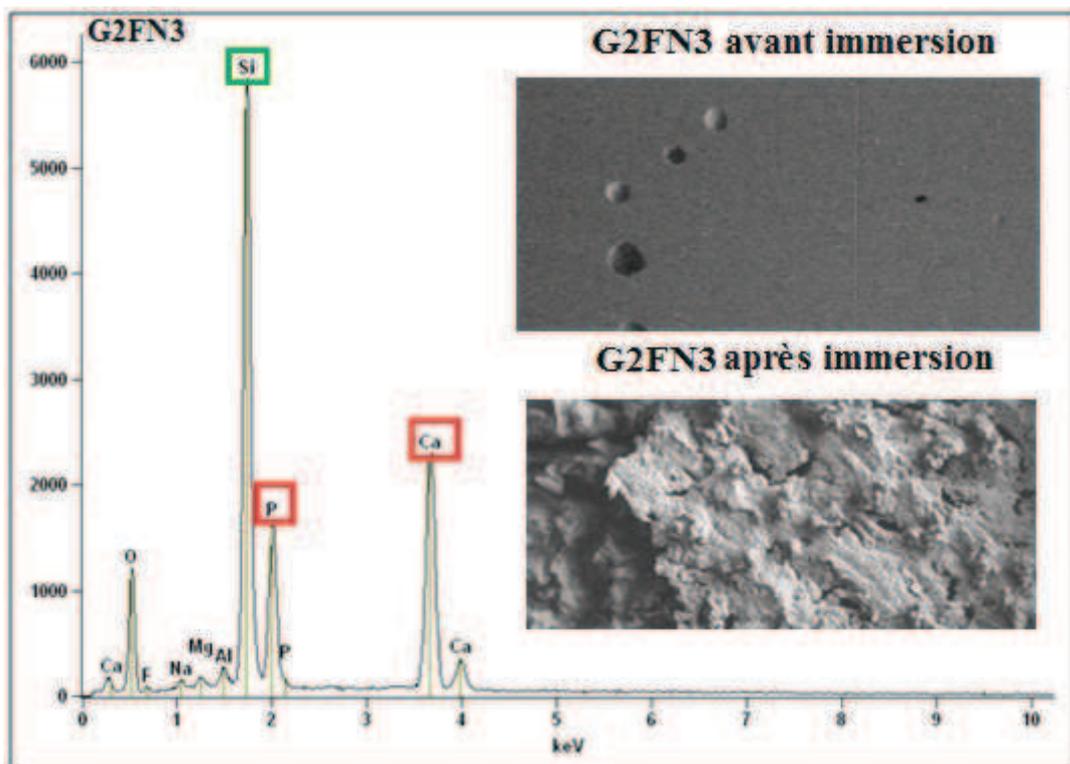
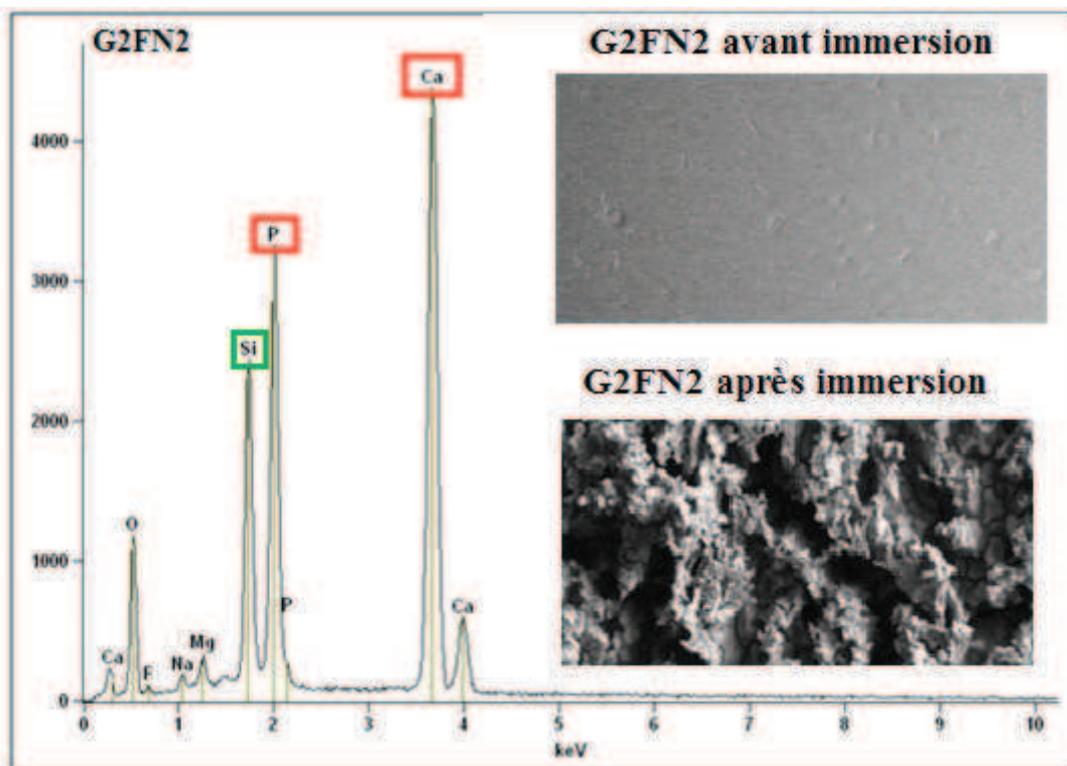
## **II-4-2. Formation de l'hydroxyapatite à la surface des verres G2FNx**

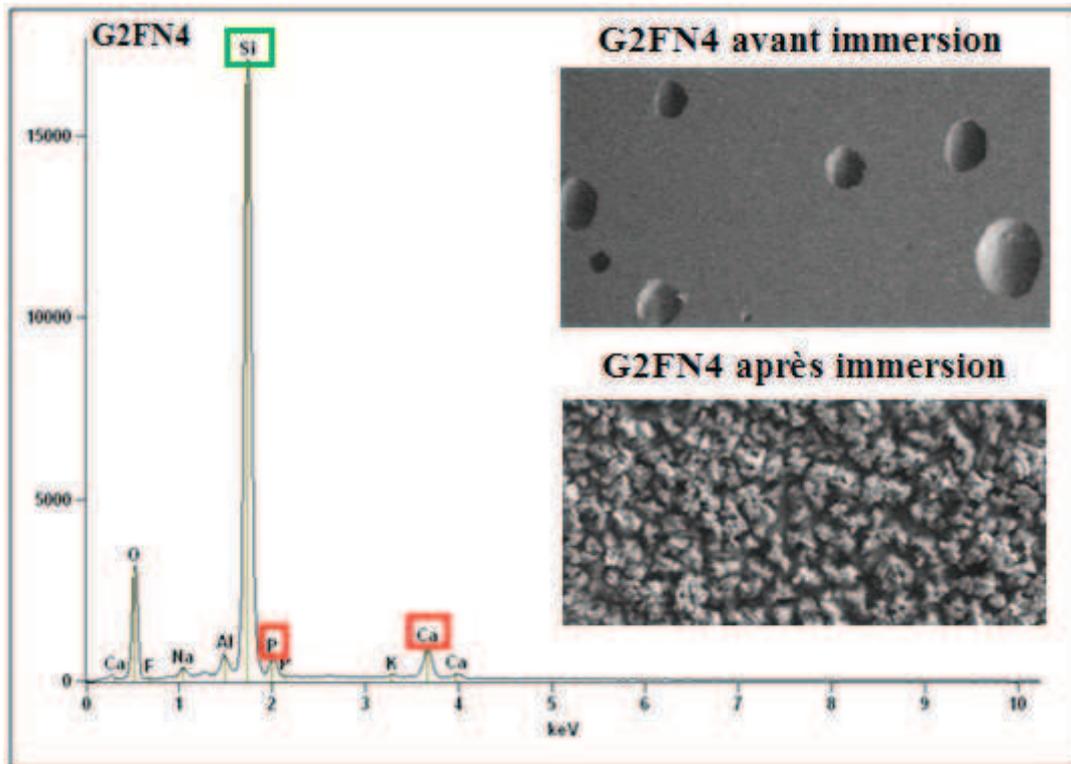
### **II-4-2-1. Analyse des surfaces et morphologie des verres G2FNx après immersion**

Comme pour les verres G1Nx, un microscope électronique à balayage couplé à l'EDS a été employé pour observer et analyser chimiquement la surface des échantillons après qu'ils aient été immergés dans le SBF pendant 15 jours.

La *Figure 97* présente les spectres EDS et les photos MEB des verres G2FNx.







**Figure 97 : Spectres EDS et photos MEB des surfaces des verres G2FNx avant et après immersion.**

Toutes les photos montrent la formation d'un dépôt qui peut être associé à une couche d'hydroxyapatite déposée à la surface des verres après 15 jours d'immersion.

Sur le spectre EDS du verre G2FN1, la présence du calcium et du phosphore est détectée en quantité importante, signifiant que l'épaisseur de la couche d'apatite doit être importante à la surface du verre G2FN1. La présence d'un pic, attribué au silicium, est observable pour les verres G2FN2, G2FN3 et G2FN4. Le silicium est dû au verre de base. De plus, sur le spectre du verre G2FN4, le pic du phosphore a presque disparu. Parallèlement, la micrographie montre que la couche formée est beaucoup moins homogène.

L'ensemble de ces observations montre que la bioactivité diminue en fonction du taux d'azote inséré dans les verres oxyfluoronitrurés, comme pour les verres oxynitrurés.

#### **II-4-2-2. Etude des surfaces par DRX**

La surface des verres G2FNx a été également analysée par diffraction des Rayons X (Figure 98).

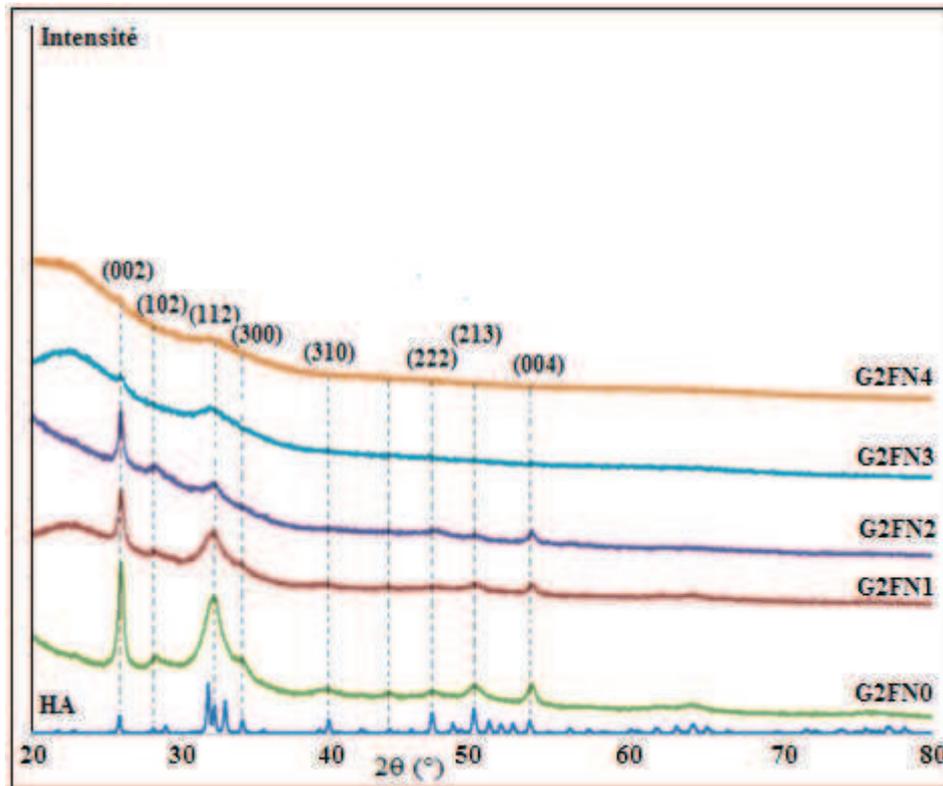


Figure 98 Diffraction de rayons X de verre G2FNx après 15 jours d'immersion dans le sérum et de l'hydroxyapatite cristalline

La formation d'hydroxyapatite en surface du verre G2FNx est confirmée grâce à la présence des deux raies de diffraction à 26 et 53° (2 $\theta$ ), et du groupe de raies autour de 32° (2 $\theta$ ). Ces dernières correspondent aux réflexions des plans (002) et (004), et au groupe de plans (211), (112) et (300) de l'apatite respectivement. L'introduction de l'azote dans la matrice vitreuse provoque des effets comparables à ceux observés pour les verres G1Nx. En effet, lors de l'augmentation de la teneur en azote, la raie (112), située à 32°, s'élargit et la raie (002) à 26° diminue en intensité.

L'ensemble de ces analyses prouve que la couche formée à la surface des verres G2FNx correspond bien à de l'hydroxyapatite.

### III. Approche biologique préliminaire

Par définition, les organes et les tissus du corps humain maintiennent une architecture spécifique en trois dimensions. Le remplacement ou la réparation effective de tels tissus nécessite alors des signaux qui rendent les cellules capables de s'assembler et d'organiser une structure fonctionnelle. Les biomatériaux fonctionnels comme, par exemple, les verres peuvent ainsi être désignés pour fournir ces signaux qui impliquent la morphogenèse appropriée. En pratique, cela impose l'interaction cellules-substrat implanté<sup>[156]</sup>.

Il a été établi que, pour qu'un matériau implantable se lie chimiquement à l'os vivant, la formation d'une couche de HAC biologiquement active à sa surface dans le milieu vivant est nécessaire. Ces matériaux dits actifs comme les verres et les vitrocéramiques, peuvent alors influencer l'attachement, la prolifération, la différenciation des cellules et l'intégration du matériau dans le tissu hôte. En effet, les matériaux bioactifs sont capables de relarguer des ions qui peuvent influencer les réponses cellulaires [157].

Le domaine abordé dans ce chapitre correspond à une approche biologique des bioverres. Les matériaux vitreux réalisés sont testés à l'aide de cultures de cellules. Les analyses réalisées sont des essais de cytotoxicité. Ce sont des essais biologiques de base permettant une première évaluation de la compatibilité d'un matériau avec le tissu vivant. En effet, il faut vérifier que les bioverres permettent le maintien de la viabilité des cellules osseuses humaines.

Ces analyses ont été effectuées par C. Fhai à l'Université de Lille 2, au sein du Groupe de Recherche sur les Biomatériaux, dirigé par le Dr. H.F. Hildebrandt.

### **III-1 Bibliographie**

Les tests *in vitro* avec mise en contact des cellules avec le matériau sont standardisés et consistent à cultiver des cellules sur le matériau et à évaluer sa cytotoxicité.

Le test par contact direct est le test le plus simple, un morceau du matériau est placé au dessus d'une couche de cellules. Les substances toxiques provenant du matériau peuvent diminuer la vitesse de croissance cellulaire ou endommager les cellules de différentes façons.

Des essais de cytocompatibilité ont été réalisés sur le verre 45S5 [97], qui est l'un des bioverres les plus étudiés. Ceux-ci ont montré que ce verre provoque une alcalinisation extra et intracellulaire. Cette variation de pH est due à la dissolution de la surface du verre qui provoque un enrichissement du milieu en cations  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{Na}^+$ , ainsi qu'un appauvrissement en ions  $\text{H}^+$ . Il a été montré que le 45S5 n'a pas d'effet sur la viabilité des ostéoblastes, et n'affecte pas leur prolifération. I. Lebecq [147] a également réalisé des essais de cytocompatibilité sur les verres C1 et P1C1, respectivement de composition chimique molaire  $42\text{SiO}_2-23,5\text{CaO}-34,5\text{Na}_2\text{O}$  et  $41,58\text{SiO}_2-23,265\text{CaO}-34,155\text{Na}_2\text{O}-1\text{P}_2\text{O}_5$ . Cet auteur a constaté que ces verres n'étaient pas particulièrement favorables à la repousse osseuse. En effet, ces verres étant riches en sodium, ils présentent une très grande solubilité et rendent par conséquent, l'environnement *in vitro* trop agressif pour les cellules.

Les tests de cytotoxicité *in vitro* sont définis par des normes internationales et européennes ISO 10993-5/EN 30993-511 [158] qui proposent une gamme de tests dont le choix dépend de la

nature des éprouvettes à évaluer, du site potentiel d'utilisation et de la nature de l'emploi du biomatériau. Le test retenu est l'évaluation de la cytotoxicité, en mesurant la viabilité cellulaire.

### **III-2. Évaluation de la viabilité cellulaire ou méthode du clonage**

Les tests de cytotoxicité consistent à déterminer l'influence d'un matériau sur la viabilité cellulaire.

La survie cellulaire a été étudiée à partir de cellules épithéliales L132 reconnues pour leur aptitude à cloner et couramment utilisées pour ce test.

Les tests de cytotoxicité ont été réalisés sur les verres G1N0, G1N4 d'une part, et G2FN0, G2FN4 d'autre part.

Sachant que ces verres possèdent des bulles sur la surface et à l'intérieur de la matrice vitreuse, ces dernières peuvent fausser les résultats. C'est pourquoi, nous avons utilisé une technique consistant à dissoudre sous agitation la poudre des bioverres dans un milieu physiologique et à récupérer le milieu de relargage comme milieu de culture pour les cellules.

#### **III-2-1. Préparation des échantillons**

Comme cela est recommandé par la norme <sup>[158]</sup>, la taille des poudres des bioverres doit être inférieure à 5 µm. Cette taille permet :

- de présenter une surface spécifique importante, par conséquent, de rendre la poudre plus réactive.
- de travailler avec des grains inférieurs à 5 µm, susceptibles d'être phagocytés par les ostéoblastes, ce qui permet une évaluation intracellulaire de la toxicité du matériau.
- de déterminer, dans le cas de substances toxiques, la concentration qui provoque la mort de 50 % des cellules exposées. Cette concentration est dite concentration létale 50 % ou LC50.

#### **III-2-2. Optimisation du broyage des poudres**

Le broyage des bioverres a été réalisé d'abord par un concasseur afin d'obtenir un verre sous forme pulvérulente, la poudre de verre est ensuite réduite par broyage planétaire. Le broyage de cette dernière s'est réalisé dans une jarre contenant de l'alcool anhydre absolu comme solvant, dans les proportions massiques 50/50. La poudre est broyée pendant plusieurs heures à une vitesse de rotation de 300 tr/mn. Le but est d'obtenir des particules de taille proche de 5 µm et exemptes de pollution.

### **III-2-3. Influence de la composition du bol de broyage et des billes**

Le broyage planétaire est une opération très énergétique permettant de casser des particules. Il met en jeu cinq types de chocs : particules-particules, particules-bol, billes-billes, particules-billes et billes-bol. A cause des ces chocs, les billes et le bol utilisés sont susceptibles de subir des détériorations pouvant déboucher sur la présence de particules issues des billes et/ou de la jarre dans les poudres broyées. Ce transfert peut donc introduire une pollution du matériau. Pour remédier à ce problème, le matériel doit être de composition proche des particules que l'on veut broyer et/ou posséder une grande résistance à l'usure pour éviter la formation de débris.

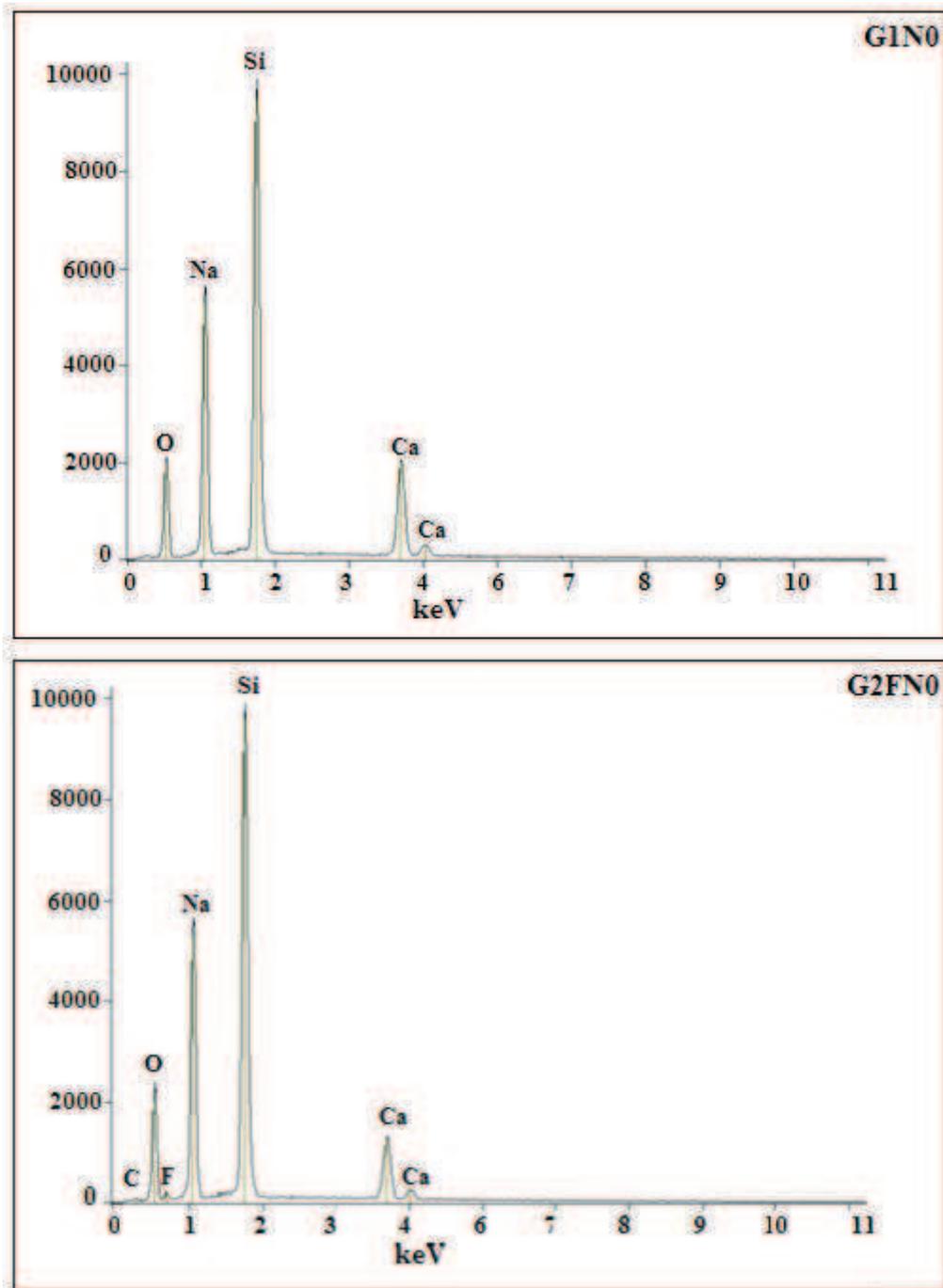
Nous avons donc choisir d'utiliser des billes et un bol en agate. L'agate est une variété de quartz, intégralement composé de silice. Les raisons de ce choix sont d'une part, la grande dureté de l'agate par rapport aux bioverres G1Nx et G2FNx, car elle contient un taux de silice plus important. D'autre part, une infime pollution à la silice ne devrait pas altérer les propriétés biologiques des bioverres, contrairement à une pollution par l'alumine ou par un autre type de broyage.

Par conséquent, le broyage des bioverres a été réalisé dans une jarre en agate, équipée de billes en agate et en présence d'alcool anhydre absolu, les verres n'étant pas solubles dans l'éthanol anhydre absolu <sup>[159]</sup>. Cependant, il est indispensable de vérifier que la poudre de verre n'ait effectivement pas été polluée au cours de ce broyage

### **III-2-4. Suivi par MEB-EDS de la composition chimique au cours du broyage**

Des prélèvements de la suspension ont été effectués au cours du broyage, et ont été analysés par EDS. Les résultats ont permis d'analyser qualitativement et semi-quantitativement leur composition chimique.

La *Figure 99* suivante présente les spectres obtenus par EDS, des verres G1N0 et G2FN0 après 2 heures de broyage.

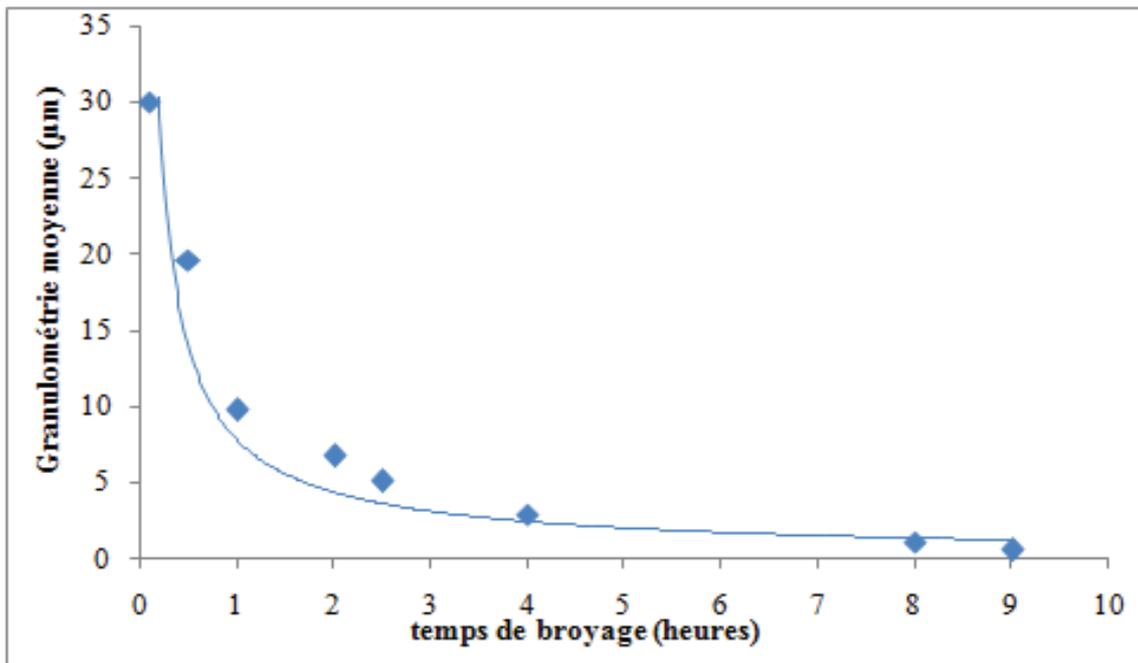


*Figure 99 : Spectres EDS des verres G1N0 et G2FN0 après 2 heures de broyage.*

Ces spectres présentent les pics caractéristiques des éléments calcium, silicium, sodium, oxygène présents dans le verre G1N0 et les mêmes éléments plus le fluor pour le verre G2FN0. Par conséquent, l'utilisation de la jarre d'agate et de l'éthanol anhydre comme solvant permet de s'assurer du non pollution des verres G1Nx et G2FNx au cours du broyage.

### III-2-5. Influence du temps de broyage

Il est nécessaire de connaître le temps de broyage pour obtenir une poudre de verre de granulométrie souhaitée. Pour cette étude, les tailles des particules des bioverres G1Nx et G2FNx dopés avec différents taux d'azote ( $x = 0, 1, 2, 3$  et  $4$ ) ont été caractérisées par granulométrie laser afin de déterminer la répartition granulométrique de la poudre de verre en fonction du temps. La *Figure 100* représente l'évolution de la taille moyenne des particules du verre G2FN0 en fonction du temps de broyage.



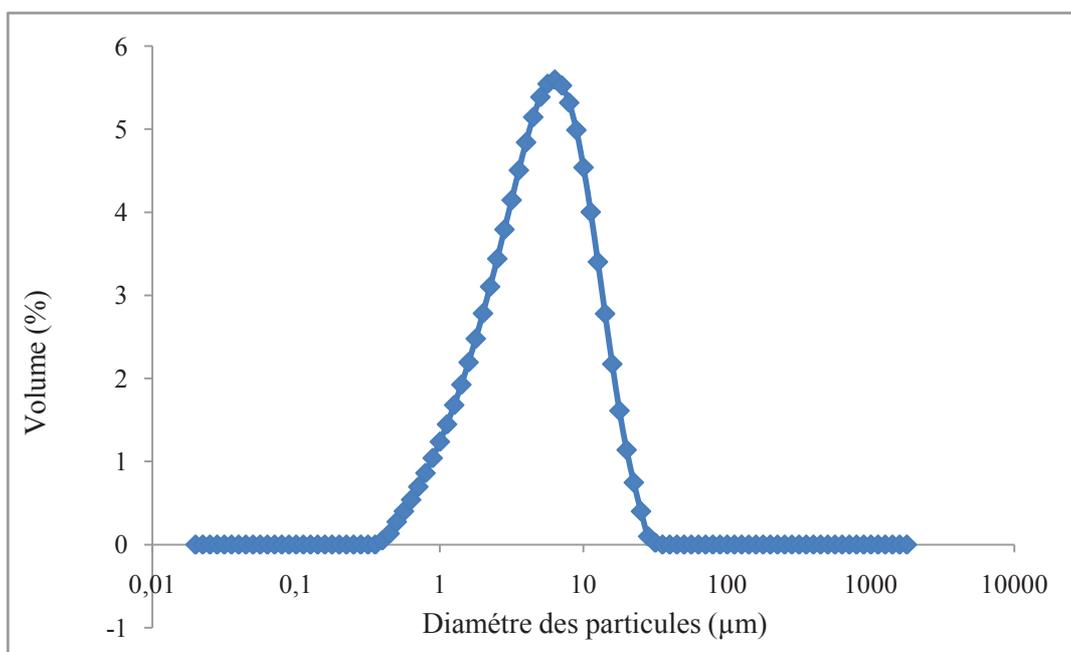
*Figure 100 : Influence du temps de broyage sur la granulométrie du verre G2FN0.*

La *Figure 101* montre que la taille des particules des bioverres G2FN0 diminue très vite jusqu'à 4 heures de broyage. Puis, l'efficacité du broyage diminue car les grains des bioverres sont trop petits pour être broyés de façon efficace en dessous de  $5\mu\text{m}$  de diamètre. Pour G2FN0, le temps de broyage retenu est de 2h pour obtenir la granulométrie souhaitée soit  $5\mu\text{m}$  environ. La même procédure de broyage a été réalisée pour les autres bioverres G1Nx et G2FNx dopés à différents taux d'azote. Le *Tableau 32* présente les durées des broyages nécessaires pour obtenir des poudres avec les granulométries moyennes désirées.

Bioverres	Temps de broyage(h)	Granulométrie moyennes D (0,5) en $\mu\text{m}$
G2FN1	1	9,861
	2	7,485
	2h30	5,319
G2FN2	1	9,912
	2	8,03
	2h30	5,362
G2FN3	1	9,853
	2	7,833
	2h30	5,120
G2FN4	1	9,821
	2	6,062
	2h30	4,730
G1N0	1	5,895
	1h30	5,452
	2	4,890
G1N4	1	5,568
	1h30	5,412
	2	4,793

**Tableau 32 : Granulométrie des poudres de verres G1Nx et G2FNx en fonction de la durée du broyage.**

L'analyse du *Tableau 32* montre que, en général pour les verres G2FNx, le temps de broyage nécessaire à l'obtention des particules d'environ 5  $\mu\text{m}$  est de 2h30. Par contre, en comparant les résultats obtenus pour les verres G1Nx et pour les verres G2FNx, nous pouvons constater que le temps de broyage pour les verres G1Nx est moins important. En effet, 2h de broyage suffisent pour obtenir des grains de granulométrie de 4,89 pour le verre G1N0, par exemple. La *Figure 101* représente la distribution granulométrique de la poudre du verre G2FN0 après 2h30 de broyage. La distribution est dite normale.



**Figure 101 : Répartition granulométrique de la poudre de verre G2FN0 après 2h30mn de broyage.**

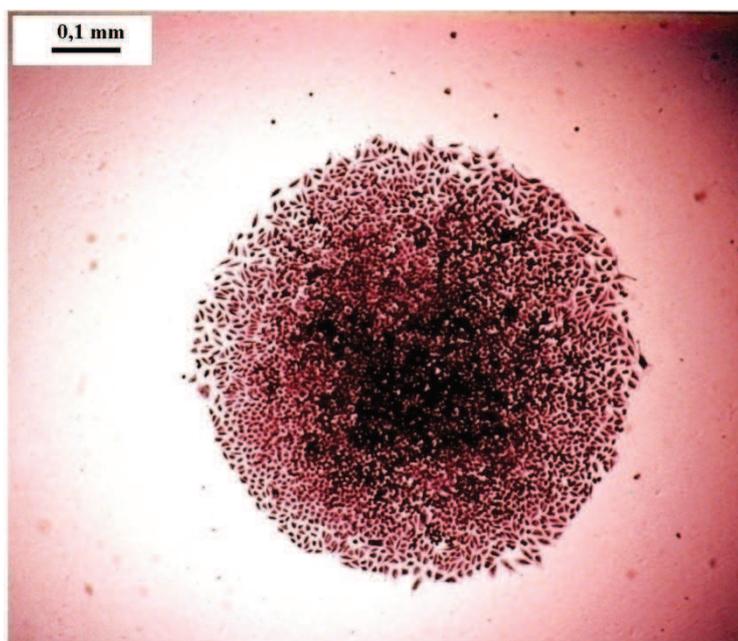
Tous les autres verres analysés ont des granulométries similaires à celle du verre G2FN0.

### **III-3. Culture cellulaire.**

Les tests biologiques *in vitro* sont réalisés suivant la norme ISO 10993-5/EN 30993-5 <sup>[158]</sup>. Pour améliorer la reproductibilité des mesures, les cellules de la lignée d'origine sont initialement congelées dans 5 tubes cryogéniques, en prévision d'une étude complémentaire.

Pour le test de cytotoxicité, les cellules L132, correspondant à ATCC-CCL 5 soit des cellules épithéliales embryonnaires de poumon humain, ont été utilisées. Elles sont cultivées et subissent des repiquages réguliers dans le Milieu Eagles (MEM, n° 2011, Eurobio) supplémenté avec 10% en volume de sérum de veau fœtal (SVF).

Les colonies formées par les cellules épithéliales L132 sont denses et très bien délimitées (Figure 102).



*Figure 102 : Aspect d'une colonie de cellules épithéliales L132, formée après 10 jours de culture.*

### **III-3-1. Méthodes expérimentales**

Le test utilisé consiste à établir l'Effet Relatif du Clonage (ERC) et par conséquent la concentration létale 50% (LC50) en utilisant la méthode de formation de colonies <sup>[160,161,162]</sup>

Pour ce test, nous utilisons la lignée cellulaire L132. Ces cellules sont très sensibles aux substances toxiques et réagissent avec une reproductibilité très constante <sup>[163]</sup>. Le témoin positif est le nickel pur en poudre. La taille moyenne des particules est de 4-6  $\mu\text{m}$ .

Les cellules poussent dans des boîtes de Pétri, de diamètre 50 mm – Costar. La densité initiale est de 300 cellules par boîte. Les cellules sont incubées pendant 12 jours dans une étuve saturée en humidité, à 5% de  $\text{CO}_2$  à 37°C dans 5 ml de milieu MEM supplémenté par 10% (v/v) de SVF.

L'exposition est continue et les concentrations sont variables, allant de 25 à 400 mg/ml pour les bioverres G1Nx et G2FNx et de 5 à 80 mg/mL pour le Nickel. Au moins 6 expériences ont été réalisées pour chaque concentration. Le milieu de culture n'a jamais été renouvelé pendant la durée de l'expérience. Chaque expérience comporte 3 boîtes pour chaque concentration. En fin d'expérience, les cellules sont fixées et colorées avec du «cristal violet». La survie des cellules exposées est calculée par rapport aux cultures témoins (100%). Ceci permet d'établir la concentration létale 50%, un critère précis pour la comparaison de l'effet cytotoxique de différentes substances <sup>[164]</sup>. Une classification par ordre de cytotoxicité en résulte.

L'effet relatif du clonage (ERC) est calculé selon les formules suivantes et exprimé en % par rapport à la culture contrôle (concentration = 0 mg/l)

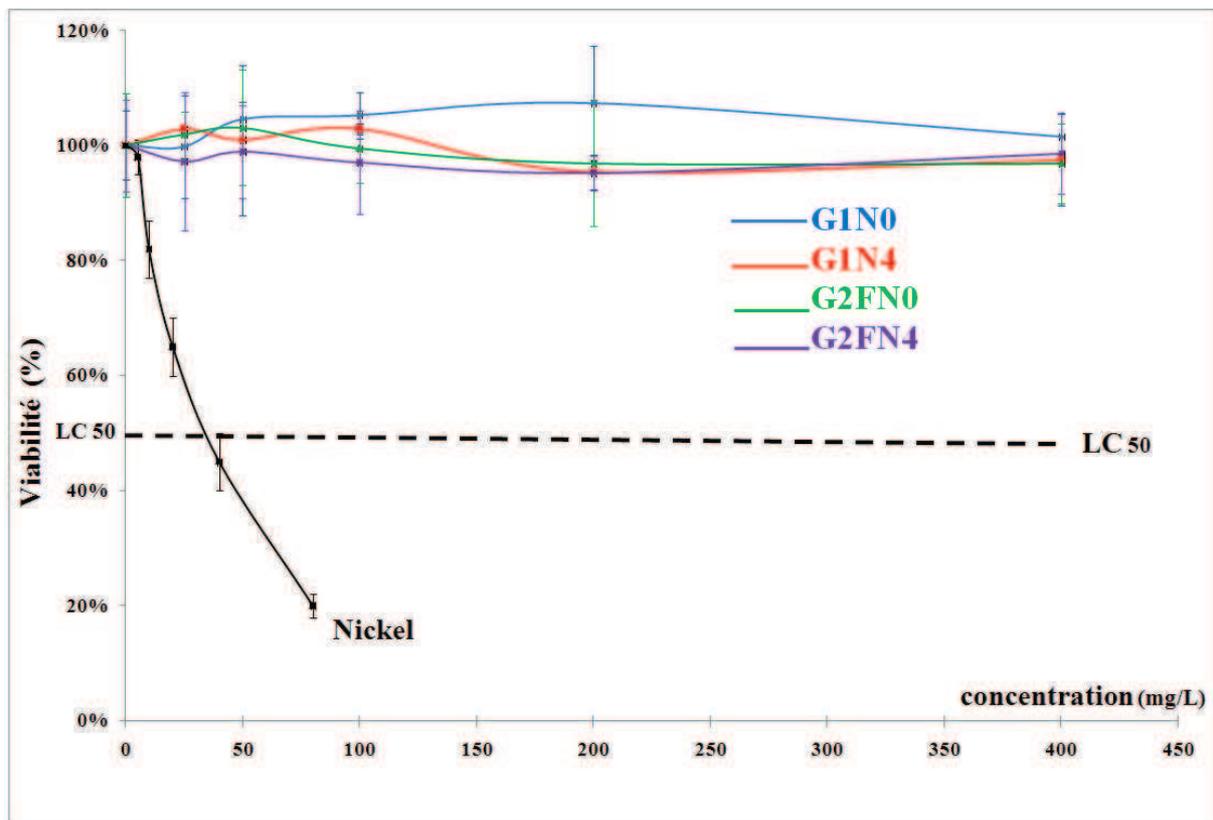
1) Culture Contrôle  $C : \frac{\text{nombre de colonies} \times 100}{\text{nombre de cellules ensemencées}} = X_c \% \quad \text{Eq (47)}$

2) Culture exposée  $E : \frac{\text{nombre de colonies} \times 100}{\text{nombre de cellules ensemencées}} = X_e \% \quad \text{Eq (48)}$

3)  $\text{ERC}(\%) = \frac{X_e \times 100}{X_c} \quad \text{Eq (49)}$

### III-3-2. Résultats des tests de cytotoxicité

Les courbes de viabilité (*Figure 103*) ont été effectuées sur les verres G1Nx et G2FNx et comparées au nickel pris comme témoin positif.



*Figure 103 : Survie des cellules L132 établie par la méthode du clonage en présence de poudre des verres et Nickel.*

Pour les verres G1Nx et G2FNx, la viabilité reste constante. En effet, pour des concentrations allant de 0 à 400 g/L, la viabilité cellulaire est toujours à 100%. Pour certaines concentrations, les valeurs de viabilité cellulaire dépassent 100 %, comme le montre la *Figure 103*. Ceci peut s'expliquer par le fait que les particules des verres se fixent sur la plaque et aux cellules même après rinçage. Ce phénomène perturbe légèrement les mesures.

La poudre de verre montre une parfaite cytocompatibilité avec une survie cellulaire de 100 % pour une concentration allant jusqu'à 400 µg/ml. Le Nickel, témoin positif, montre une cytotoxicité relative avec une LC50 de 35 µg/ml.

Globalement l'introduction de l'azote dans les bioverres n'a pas d'effet négatif sur la viabilité. D'après la *Figure 104*, les résultats obtenus pour G1N4 et G2FN4 montrent que les valeurs restent à 100% quel que soit le taux d'azote introduit.

Ces premiers essais étant très encourageants sur le verre dopé à l'azote, il aurait été intéressant de réaliser une étude plus approfondie, permettant de mettre en contact direct le verre massif avec les cellules cibles : les ostéoblastes. Malheureusement, nous n'avons pas pu les réaliser. En effet, les verres azotés contenant des bulles, les résultats vont être faussés, les cellules préférant se positionner dans les bulles.

Néanmoins, les résultats des tests de cytotoxicité nous ont confirmé que les verres ne sont pas toxiques. Une autre étude a été menée concernant le comportement des verres vis-à-vis des bactéries. Cette étude est détaillée dans le paragraphe suivant.

## **IV. Etude de la formation des biofilms sur les verres oxynitrurés et oxyfluoronitrurés**

### **IV-1. Les biofilms**

#### **IV-1-1. Qu'est ce qu'un biofilm ?**

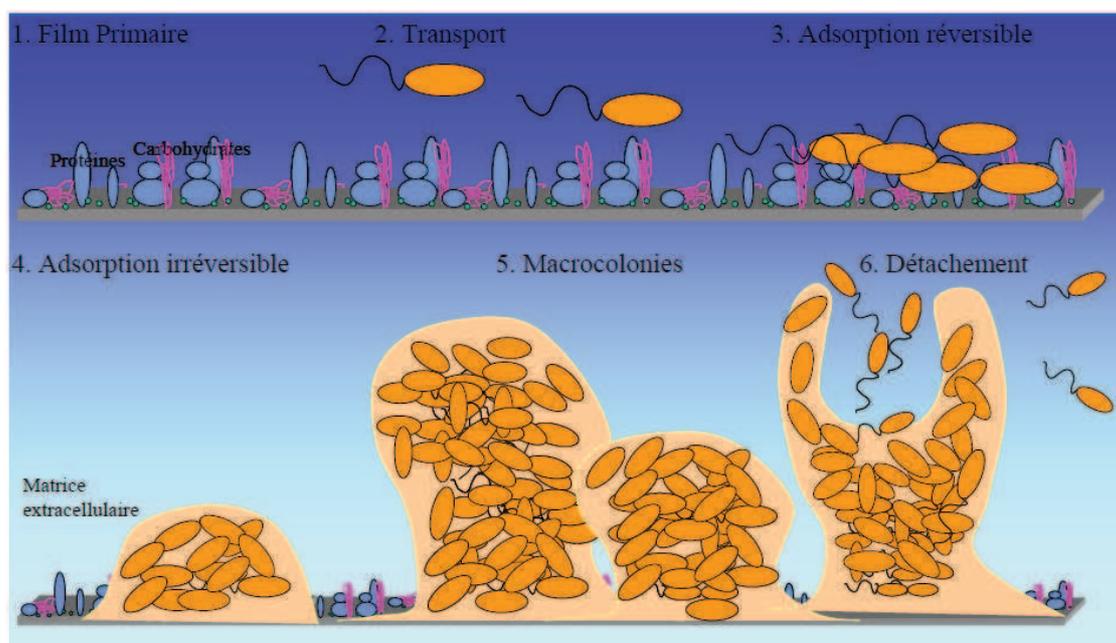
Les biofilms sont des groupements complexes de microorganismes reliés par une matrice organique de nature polysaccharidique et attachés à une surface. La mise en place de ces édifices multicellulaires dépendra de la constitution de la surface et de l'environnement physico-chimique. Ils seront différents selon qu'il s'agira du lit d'une rivière, de l'intérieur d'une canalisation d'eau ou bien de la muqueuse intestinale, d'un cathéter veineux, ou encore d'une valve cardiaque. On parle aussi de consortium lorsque le biofilm comprend une variété d'espèces différentes agissant en coopération et capable de transformations métaboliques diverses comme la biodégradation. La formation des biofilms intéresse tous les domaines de la microbiologie. Elle s'exerce dans les habitats naturels car les bactéries préfèrent se reproduire au niveau des surfaces plutôt que dans les phases liquides. En effet, les biofilms forment une structure protectrice contre les stress environnementaux.

Bien que Van Leeuwenhoek ait été le premier à examiner des biofilms bactériens sur la surface de ses propres dents au XVII<sup>ème</sup> siècle <sup>[165]</sup>, la première étude scientifique consacrée

aux biofilms date de 1943 <sup>[166]</sup>. Depuis, des biofilms ont été observés dans de nombreux environnements. La prédominance du mode de vie sous forme de biofilm ne fut cependant affirmée qu'en 1978 <sup>[167]</sup>. Il a été montré que plus de 99% des bactéries se développent en biofilms <sup>[168]</sup> sur une grande variété de surfaces telles que les métaux, les plastiques, les tissus vivants (tissus humains, feuilles et racines des végétaux), les surfaces minérales (pierres, bétons). Un biofilm peut être constitué d'une seule espèce bactérienne ou de plusieurs espèces de bactéries mais également de cellules eucaryotiques tels que les champignons microscopiques, algues, protozoaires <sup>[169]</sup>.

#### IV-1-2. Formation des biofilms

La formation d'un biofilm bactérien sur une surface solide est un phénomène complexe dans lequel des processus physiques, chimiques et biologiques sont impliqués <sup>[170]</sup>. La constitution d'un biofilm mature nécessite plusieurs étapes (*Figure 104.*) :



*Figure 104 : Représentation schématique de la formation des biofilms <sup>[170]</sup>.*

**Le transport** des bactéries sur les surfaces, par diffusion (mouvements browniens) ou par convection (flux turbulent du milieu) et enfin par leur motilité propre (Flagelles bactériens).

**L'adsorption** : pratiquement instantanée, elle entraîne une modification physico-chimique des surfaces.

**L'adhésion** : Un phénomène important pour l'étape d'adhésion des bactéries est le conditionnement des surfaces. En effet, l'immersion d'un support vierge de toute contamination dans un liquide est immédiatement suivie par une adsorption de sels, de

protéines, de glycoprotéines,... Cette adsorption peut être en partie conditionnée par les propriétés physico-chimiques de la surface et des molécules. La formation rapide d'un film conditionnant, contenant des matières organiques, entraîne une modification des propriétés de surface, et éventuellement une modification de l'affinité des bactéries pour cette surface <sup>[171]</sup>.

Les premières étapes de l'interaction des cellules avec une surface constituent l'adhésion réversible. Une simple agitation ou une modification physico-chimique du milieu peut éloigner la bactérie du support. Cette étape est très rapide et n'impose pas que la particule soit « vivante ». L'adhésion initiale est la résultante de différents types de forces opérant entre la surface inerte et la surface de la bactérie elle-même: les forces d'attraction de Van der Waals, les forces électrostatiques (souvent répulsives car la plupart des bactéries et des surfaces inertes sont chargées négativement), les interactions hydrophobes pouvant conduire à une attraction ou à une répulsion, les interactions stériques toujours répulsives.

La faible énergie de ces liaisons explique la notion de « réversibilité » par simples mouvements Browniens des bactéries. La bactérie peut être facilement enlevée par simple rinçage.

Dans un second temps, l'adhésion devient irréversible nécessitant des forces plus importantes pour retirer les bactéries (raclage, brossage). L'adhésion irréversible des bactéries implique le fait que les organismes immobilisés soient vivants, capables de reconnaître leur contact avec une surface. Lors de cette étape, les bactéries vont synthétiser des structures (lypopolysaccharides, pilis, exopolysaccharides,...) qui seront en contact direct avec la surface impliquant des liaisons plus fortes de types covalente.

**La colonisation** : elle peut durer de quelques heures à quelques mois en fonction des conditions dans lesquelles se trouvent les micro-organismes. Lorsque ceux-ci ont adhéré à la surface, ils sont capables de produire des polymères extracellulaires et de se reproduire à l'intérieur de la matrice ainsi formée. C'est cette colonisation qui aboutit à la formation d'un biofilm.

## **IV-2. Tests de formation de biofilms**

Narisawa et al <sup>[172]</sup> et Bakke et al <sup>[173]</sup> ont montré qu'il était possible de déterminer la quantité de biofilm fixé sur une surface par une méthode de spectroscopie visible ou spectrophotométrie.

Cette méthode est basée sur le comportement des bactéries Gram négatif par rapport à un colorant appelé « cristal violet ».

Cette méthode est basée sur les travaux de Gram <sup>[174]</sup> à la fin du XIX<sup>ème</sup> siècle qui ont permis un groupement des bactéries en 2 catégories, encore utilisé de nos jours : les bactéries Gram positif (Gram +) et les bactéries Gram négatif (Gram -).

Les bactéries sont soumises à une solution de cristal violet : le colorant se fixe sur leurs composants cytoplasmiques. Une solution d'alcool (éthanol) est ensuite mise en contact avec des bactéries colorées. On observe alors 2 comportements des bactéries : certaines perdent leur coloration violette (Gram -), les autres restent colorées (Gram +).

Ce phénomène s'explique par une différence de perméabilité des parois cellulaires des bactéries :

- La paroi des bactéries Gram + est constituée d'une couche épaisse de peptidoglycane et d'acides lipoteichoïques à caractère hydrophobe, imperméable à l'alcool. L'alcool ne pourra donc pas traverser la paroi et solubiliser le cristal violet pour le faire sortir des cellules. Les bactéries conservent ainsi leur couleur violette (Gram +).

- La paroi des bactéries Gram - est perméable à l'alcool du fait d'une fine couche de peptidoglycane moins hydrophobe. L'alcool passe donc dans le cytoplasme et solubilise le colorant et le fait sortir de la cellule. Les bactéries apparaissent donc incolores (GRAM -).

Ce procédé de coloration, peu onéreux et simple à mettre en œuvre, a ainsi permis de mettre en évidence les biofilms formés par les bactéries Gram - sur la surface des matériaux.

Le protocole élaboré <sup>[167,168]</sup> est le suivant :

- Le matériau à tester baigne dans un milieu de culture contenant une souche bactérienne à Gram - diluée au 100<sup>ème</sup>, sans agitation et à 30°C afin de favoriser la formation de biofilms. Les bactéries sont alors en mode planctonique. L'absence d'agitation va favoriser le dépôt des bactéries sur la surface des matériaux favorisé alors l'adhésion réversible. Les bactéries sont ainsi mises en contact avec le matériau pendant 48h.

- Le matériau est ensuite retiré du milieu et lavé 3 fois avec de l'eau physiologique afin de garder les bactéries qui se sont fixées à sa surface et d'éliminer celles qui sont restées en mode planctonique.

- Le matériau est alors soumis à une coloration au cristal violet à 1% pendant 15 minutes. Les bactéries qui se sont fixées sur la surface se colorent.

- Après coloration, les échantillons sont une nouvelle fois lavés à l'eau physiologique jusqu'à ce que l'eau après rinçage devienne incolore.

- Une solution d'alcool à 70% est appliquée sur la surface des matériaux. Le cristal violet contenu dans les bactéries passe ainsi en solution dans l'alcool. Cette solution colorée est

alors récupérée. L'absorbance ou densité optique est mesurée à une longueur d'onde de 570nm à l'aide d'un spectrophotomètre. La densité optique mesurée de la coloration violette reflètera ainsi la quantité relative de bactéries fixées sur la surface du verre.

Bakke et al <sup>[173]</sup> ont mis au point des formules mathématiques afin de quantifier de manière exacte le biofilm formé.

Afin d'obtenir des résultats exploitables :

- Le cristal violet ne colore pas que les bactéries, il peut aussi se fixer à la surface du matériau étudié. Afin de ne pas comptabiliser le cristal violet passé en solution provenant de la surface du verre, il faut également procéder au test sur des échantillons témoins qui seront soumis à un milieu de culture dépourvu de bactéries. La densité optique (DO) due au cristal violet fixé sur les bactéries du biofilm sera alors égale à :

$$DO (\text{biofilm}) = DO (\text{échantillon test}) - DO (\text{échantillon témoin})$$

Avec :

DO (biofilm) : DO de la solution d'éthanol et de cristal violet provenant des bactéries du biofilm

DO (échantillon test) : DO de la solution d'éthanol et de cristal violet provenant à la fois du matériau et des bactéries

DO (échantillon témoin) : DO de la solution d'éthanol et de cristal violet provenant uniquement du matériau

Dans le cas de la comparaison de plusieurs matériaux, leur surface doit être traitée de manière identique afin d'éviter des défauts accidentels propices au développement de biofilm. La quantité de biofilm étant proportionnelle à la surface spécifique du matériau, ces données doivent être connues dans le cas de la comparaison de plusieurs matériaux.

### **IV-3. Application aux bioverres oxynitrurés des systèmes Si-Ca-Na-N et Si-Ca-Na-N-F**

Des tests biofilms ont été réalisés sur des bioverres oxynitrurés et oxyfluoronitrurés contenant différentes quantités d'azote. Ils ont également été effectués sur le verre de Hench, considéré comme le matériau biologique de référence, dont les propriétés sont connues et ont largement été étudiées <sup>[175]</sup>.

### **IV-3-1. Préparation de la souche bactérienne**

#### **IV-3-1-1. Souches bactériennes utilisées**

Les souches bactériennes utilisées sont *Escherichia Coli* et *Serratia Marcescens*, toutes deux de type Gram négatif.

*Escherichia Coli A324*, noté *E. Coli A324* est une bactérie à Gram – de la famille des entérobactéries, souche non pathogène. *E. Coli* est une bactérie modèle très souvent étudiée par les microbiologistes. Elle constitue un objet d'étude pour comprendre le fonctionnement des bactéries en général. Elle est communément trouvée dans les intestins des mammifères, y compris les êtres humains. Bien que la souche utilisée n'est pas dangereuse, certaines souches sont pathogènes et peuvent provoquer des infections avec syndrome hémolytique et Urémique SHU (souche O157 :H7).

*Serratia Marcescens* est une bactérie à Gram – de la famille des enterobactéries, pathogène opportuniste pour l'homme. Cela signifie qu'elle est dangereuse pour les personnes immunodéprimées. De plus, elle est très présente dans l'environnement hospitalier. *S. marcescens* est impliquée dans les infections nosocomiales notamment associées aux contaminations des cathéters. Elle engendre des infections du tractus urinaire, des glandes lacrymales, des infections de plaies et enfin peut engendrer des septicémies <sup>[176]</sup>.

#### **IV-3-1-2. Culture des souches bactériennes**

La mise en culture des souches bactériennes se fait dans un milieu complexe de culture liquide en agitation de 170 rpm, à 37°C jusqu'à l'obtention de la phase stationnaire de croissance.

Le milieu utilisé dans ce cas est le LB, pour milieu Luria-Bertani, nom des 2 biologistes qui l'ont mis au point. Il est constitué d'hydrolysats de protéines (5g/L), d'extraits de levure (10g/L) et de chlorure de sodium (5 g/L) à pH 7,2.

#### **IV-3-1-3. Stérilisation des échantillons**

Afin de travailler en milieu stérile, les échantillons de bioverres doivent subir un nettoyage spécifique. Les échantillons sont placés dans des récipients stériles (boîte de Petri). Les verres sont ensuite recouverts d'une solution d'Eau de Javel concentrée à 0,05% massique de chlore actif afin d'éviter l'érosion du verre, rincés 5 fois à l'eau stérile, puis séchés.

### **IV-3-3. Mise en contact des échantillons avec les bactéries**

Cette étape consiste à mettre les échantillons de verre au contact des bactéries afin de réaliser un environnement propice au développement de biofilms. Elle est composée de deux opérations.

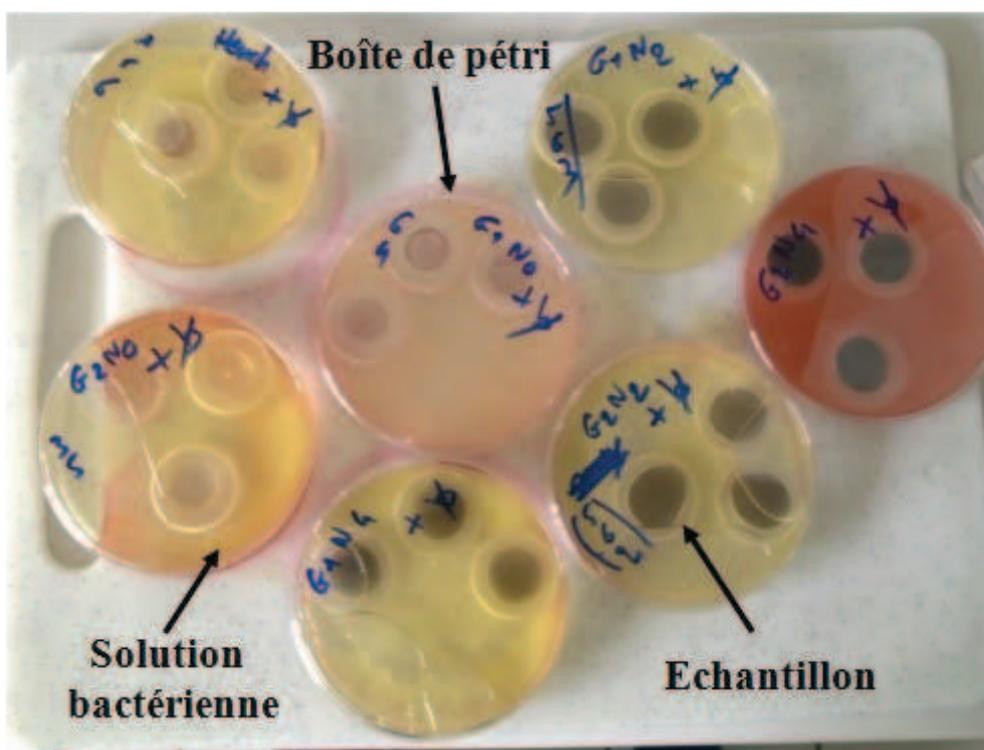
#### **IV-3-3-1. Préparation de la population bactérienne**

La charge bactérienne est estimée par mesure de la densité optique (DO) par turbidimétrie à une longueur d'onde de 620 nm. En effet, on estime en général qu'une DO de 1 correspond à  $1.10^9$  cellules bactériennes/mL de culture. Le zéro est fixé grâce à la DO du LB seul. La DO des cultures bactériennes obtenues en phase stationnaire est égal à environ 3 dans le cas de *E. Coli* et 2,5 dans le cas de *Serratia Marcescens*. Les cultures bactériennes sont donc diluées au  $100^{\text{ème}}$  pour atteindre une densité optique comprise entre de 0,025 et 0,03. La dilution des bactéries favorisent la formation des biofilms.

#### **IV-3-3-2. Préparation des échantillons**

Les tests des biofilms se déroulent en triptyque : trois échantillons reproductibles doivent être testés afin d'obtenir une représentativité statistique des résultats.

Trois échantillons de chaque série de verre (G1N0, G1N2, G1N4, G2FN0, G2FN2, G2FN4 et Hench) sont donc placés dans le LB sans bactérie : ce sont les échantillons témoins. Les trois autres sont mis en contact de la suspension bactérienne (LB avec bactéries) préparée : ce sont les échantillons tests. Les échantillons sont placés dans des boîtes de Pétri (*Figure 105*)



**Figure 105 : Conditionnement des verres G1N0, G1N2, G1N4, G2FN0, G2FN2, G2FN4 et Hench enrobés.**

Les échantillons sont placés 48 heures, sans agitation, à 30°C, température inférieure à la température optimale de croissance des 2 bactéries (T°C optimale = 37°C).

#### **IV-3-3-3. Révélation par le cristal violet**

Cette étape permet de révéler la présence ou l'absence de biofilms sur les bioverres.

Elle ne nécessite pas de travailler en milieu stérile, les micro-organismes étrangers n'ayant pas le temps nécessaire pour se fixer sur les verres et ainsi fausser les tests.

Elle est composée de plusieurs opérations.

Tout d'abord, le surnageant de culture est retiré. Il contient les bactéries qui ne se sont pas fixées sous forme de biofilm sur les échantillons de verre.

Les échantillons sont ensuite lavés à trois reprises à l'eau physiologique (solution aqueuse de NaCl concentré à 8% massique) afin d'éviter la lyse cellulaire par choc osmotique. Cette solution est isotonique par rapport au cytoplasme cellulaire. Dans chaque échantillon de verre, on ajoute exactement 1 mL de solution de cristal violet à 1%. Cette solution est composée de 1 g de cristal violet ou violet de gentiane, de 66 mL d'eau déminéralisée et de 33 mL d'acide acétique. On laisse le colorant agir pendant 15 minutes.

Dans le cas des échantillons témoins, le surplus de solution de cristal violet, qui ne s'est pas fixé sur la surface du verre, est retiré. Dans le cas des échantillons de tests, il s'agit du surplus

qui ne s'est ni fixé sur le verre ni sur les bactéries. Tous les échantillons sont nettoyés à l'eau physiologique.

On ajoute enfin 1 mL d'éthanol 70% sur chaque échantillon. Le mélange d'éthanol et de cristal violet est alors introduit dans les cuves du spectrophotomètre.

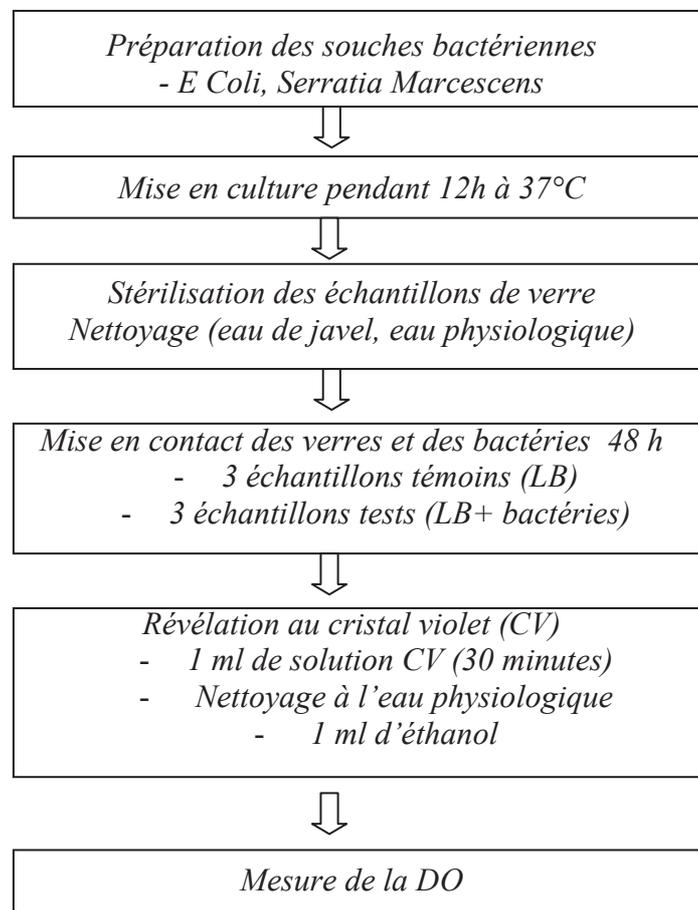
#### **IV-3-3-4. Mesure de la densité optique**

La densité optique de chaque solution éthanol + cristal violet est mesurée à 620 nm.

La proportion de biofilms par unité de surface fixée sur les verres est alors déduite pour chaque série par la relation :

$$\text{Biofilm/cm}^2 = \frac{\text{DO}_{\text{moyenne}} (\text{échantillon tests}) - \text{DO}_{\text{moyenne}} (\text{échantillons témoins})}{\text{Surface}_{\text{moyenne}} (\text{échantillon})}$$

La *Figure 106* résume le protocole expérimental des tests biofilms.



**Figure 106 : Protocole final d'élaboration des tests biofilms.**

#### **IV-4. Résultats et discussion**

Les résultats des tests effectués sur les bioverres, d'une part avec *E. Coli* et d'autre part avec *Serratia marcescens*, sont analysés et discutés afin de comprendre le comportement des bioverres au contact des bactéries.

Les résultats obtenus sont répertoriés dans les *Tableau 33* (*E. coli*) et *34* (*S. Marcescens*).

<b>Verre</b>	<b>DO moyenne (témoins)</b>	<b>DO moyenne (tests)</b>	<b>DO moyenne (Biofilm)</b>	<b>Surface moyenne (cm<sup>2</sup>)</b>	<b>Biofilm/cm<sup>2</sup></b>
<b>Hench</b>	2,200	2,228	0,028	1,792	0,0156
<b>G1N0</b>	0,294	0,861	0,568	1,792	0,317
<b>G1N2</b>	0,387	1,449	1,064	2,777	0,383
<b>G1N4</b>	0,293	2,181	1,888	2,654	0,711
<b>G2FN0</b>	2,157	1,994	0	1,792	0
<b>G2FN2</b>	0,576	0,82	0,243	2,987	0,0814
<b>G2FN4</b>	2,149	2,022	0	2,857	0

**Tableau 33 : Résultats des tests effectués sur les verres résinés avec *Escherichia Coli*.**

<b>Verre</b>	<b>DO moyenne (témoins)</b>	<b>DO moyenne (tests)</b>	<b>DO moyenne (biofilm)</b>	<b>Surface moyenne (cm<sup>2</sup>)</b>	<b>Biofilm/cm<sup>2</sup></b>
<b>Hench</b>	2,200	2,202	0,002	1,792	0,00130
<b>G1N0</b>	0,294	0,463	0,169	1,792	0,0943
<b>G1N2</b>	0,386	0,999	0,614	2,777	0,233
<b>G1N4</b>	0,293	0,336	0,0433	2,654	0,0186
<b>G2N0</b>	2,157	1,707	0	1,792	0
<b>G2FN2</b>	0,576	1,919	1,343	2,987	0,420
<b>G2FN4</b>	2,149	2,205	0,0555	2,857	0,0434

**Tableau 34 : Résultats des tests effectués sur les verres résinés avec *Serratia Marcescens*.**

La *Figure 107* représente l'évolution de la formation de biofilms des deux bactéries testées sur les verres G1N0, G1N2, G1N4, G2N0, G2N2, G2N4 et le verre de hench.

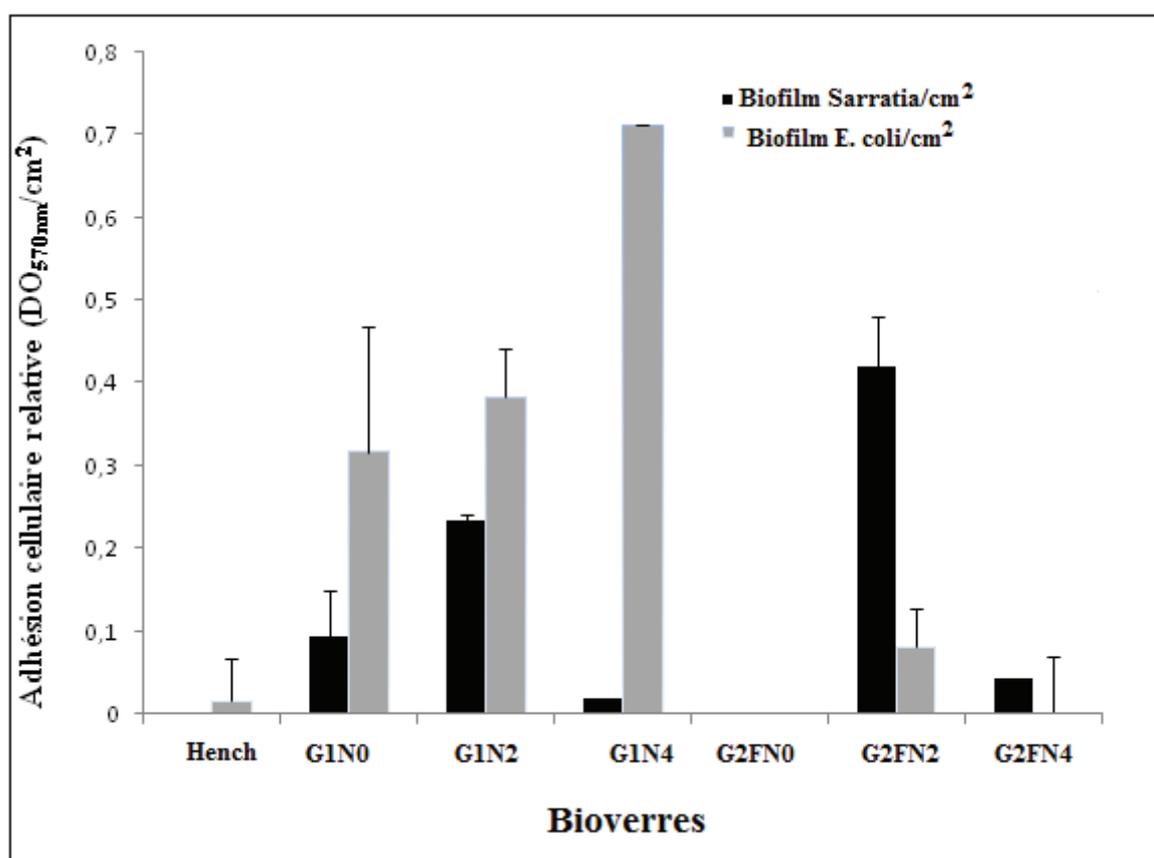


Figure 107 : Évolution de la formation de biofilms d'*E. coli* et de *S. Marcescens* sur les verres G1N0, G1N2, G1N4, G2FN0, G2FN2, G2FN4 et Hench.

Nous pouvons observer que les deux bactéries n'engendrent pratiquement pas de biofilm sur les verres de Hench, corroborant ainsi avec les travaux déjà menés sur ce verre <sup>[177]</sup>. Ces résultats valident ainsi les tests du verre témoin.

Les verres de la série G1Nx développent d'autant plus de biofilm à *Escherichia Coli* que la teneur en azote est élevée. Cependant, *Serratia* engendre très peu de biofilm sur les verres G1N4. En revanche, pour le verre G2FNx, le comportement est différent. Le verre G2FN2 est celui qui développe le plus de biofilm, lorsqu'il est en contact avec *S. Marcescens*. L'influence de *E. coli* est plus faible au contraire du verre G2FN0 qui ne présente pas de développement de biofilm au contact des deux bactéries. Quant au verre G2FN4, une faible adhésion est observable pour la bactérie *S. Marcescens*.

De plus, la bactérie *Serratia Marcescens* développe un pigment rouge correspondant à la prodigiosine lorsqu'elle est en état de stress causé, stress notamment par un environnement défavorable <sup>[178]</sup>. Lors de la révélation des tests, on a ainsi pu constater que le milieu de culture liquide contenant la bactérie dans lequel baignait le verre G2FN4 présentait une couleur rouge très caractéristique (Figure 108). De plus, les tests révèlent que le verre G2FN4

développe peu de biofilm. On peut ainsi penser que ce verre est très nocif pour les 2 bactéries, peut être même bactéricide. Il serait alors intéressant de connaître l'évolution du nombre de bactéries en contact avec le verre sur une durée de 72 heures.



**Figure 108 : Photographie du milieu liquide contenant *Serratia Marcescens* après 72 heures de contact avec G2FN4.**

L'analyse des résultats met en évidence que les bactéries *Serratia marcescens* semblent globalement ne pas apprécier les surfaces à fortes teneurs en azote. De plus, les verres à base de fluor semblent empêcher l'adhésion des bactéries lorsque la teneur en azote est nulle et à 4% molaire d'azote.

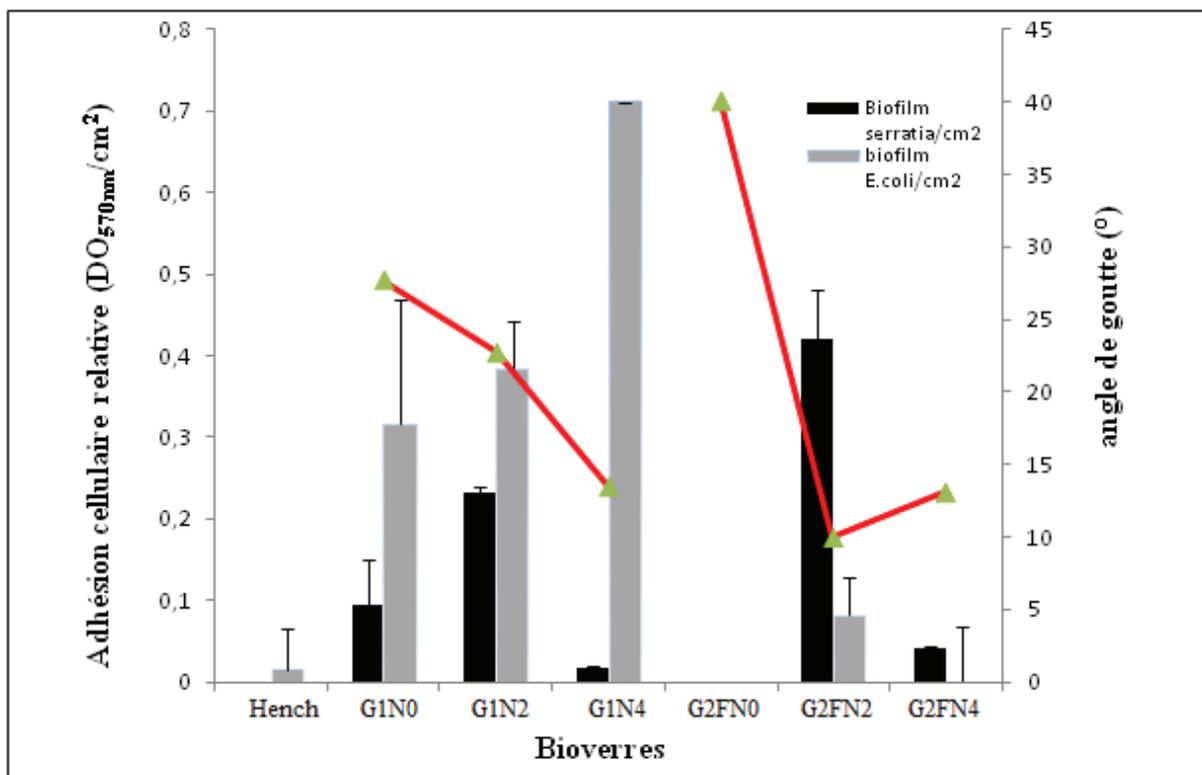
Le fluor est connu pour ses effets bactériostatiques sur les bactéries cariogènes en inhibant la glycolyse, par blocage enzymatique, réduisant ainsi le potentiel acidogène de celles-ci [179].

De plus, il est connu pour inhiber les enzymes ATPases indispensables à la biosynthèse de l'énergie cellulaire sous forme d'ATP [180].

L'adhésion cellulaire semble donc perturbée par le fluor dans la constitution de ces verres. Cependant, le verre G2FN2 présente une adhésion cellulaire non négligeable. Un autre facteur semble favoriser la formation de biofilm.

Afin de comprendre les différences d'adhésion des verres, la mouillabilité des verres est alors mesurée par mesure de l'angle de contact. La mesure de l'angle de contact rend compte de l'aptitude d'un liquide à s'étaler sur une surface en fonction de sa mouillabilité. Le principe de cette méthode consiste à mesurer l'angle  $\theta$  de la tangente avec la surface étudiée du profil d'une goutte de dimensions définies, d'un liquide sonde déposé sur le substrat à analyser. L'utilisation de l'eau en tant que liquide de pose de la goutte permet d'évaluer le caractère hydrophile/hydrophobe de la surface.

En effet, l'adhésion des verres peut s'expliquer par la théorie du mouillage. Cette théorie est basée sur la thermodynamique des surfaces [181]. Elle prend en compte les forces de Van der Waals, les forces électrostatiques et dipôle-dipôle en les considérant globalement sous le terme d'enthalpie. Il y aurait adhésion des micro-organismes aux surfaces si la variation d'énergie libre du système est négative. Cette théorie est essentiellement applicable aux systèmes clos à énergie constante (sans apport extérieur et sans consommation interne), ce qui n'est pas le cas dans un système comportant une phase biotique. Plus la mouillabilité d'une surface est importante, plus la formation de biofilm est élevée. La mouillabilité des différents verres est réalisée en mesurant l'angle de contact. La *Figure 109* montre la relation de la mouillabilité de la surface des verres en fonction de la formation de biofilms.



*Figure 109 : Evolution de la formation de biofilms d'*E. coli* et de *Serratia marcescens* sur les verres en fonction de la mouillabilité des verres.*

Nous constatons que l'ajout d'azote augmente la mouillabilité des verres favorisant ainsi la formation des biofilms. Le test de mouillabilité ne nous permet pas de comprendre les différences d'adhésions cellulaires sur les différents verres. En effet, *Serratia Marcescens* adhère peu sur le verre G1N4, présentant un angle de goutte de 18°, alors qu'il adhère mieux sur le G2N2 qui présente une mouillabilité équivalente.

D'autres facteurs doivent influencer les différences d'adhésions.

Afin d'écartier l'implication d'éventuelles différences de composition lors de la synthèse des différents verres, une analyse par spectrométrie en énergie (EDS) est effectuée.

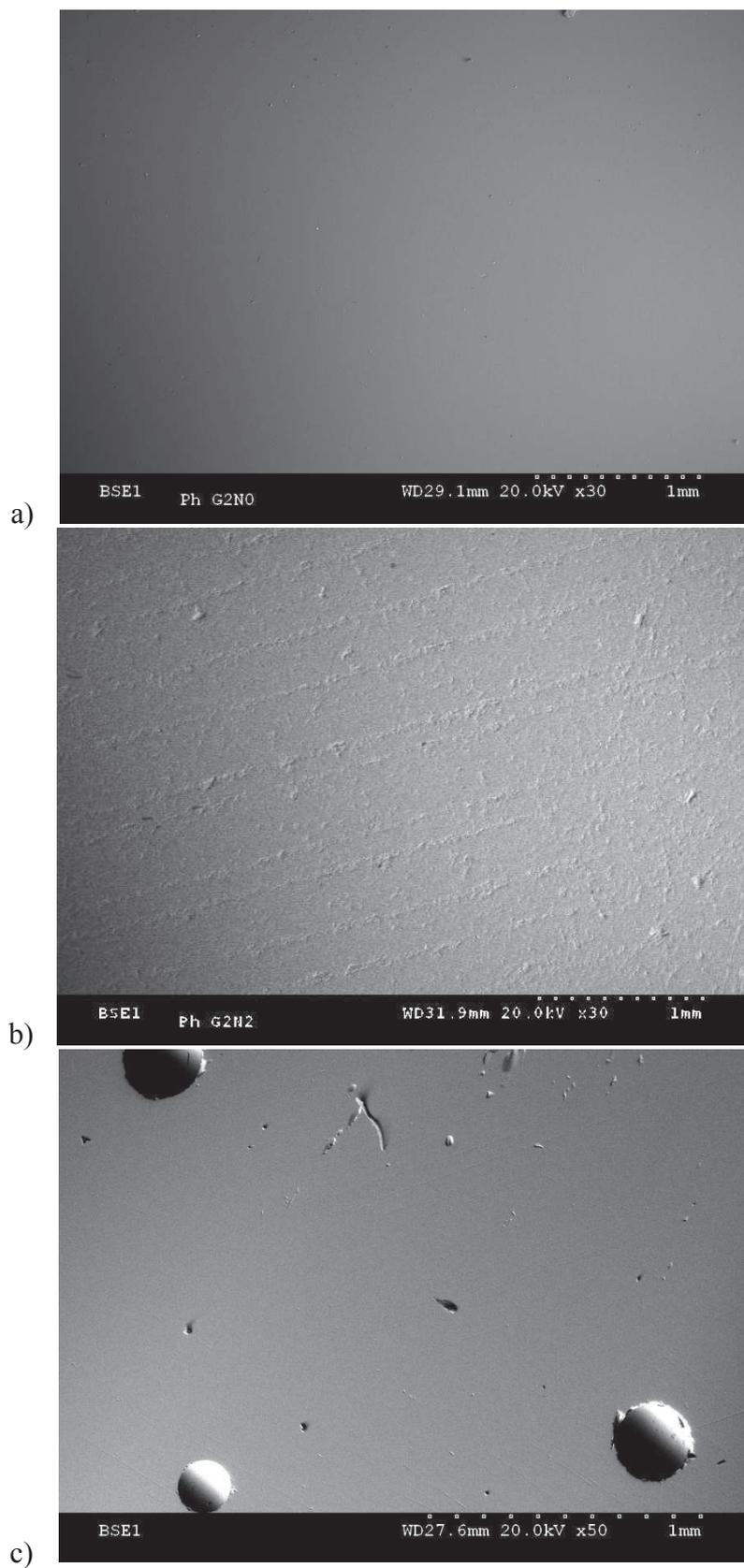
La composition chimique de tous les verres étudiés est alors vérifiée par EDS (*Tableau 35*).

Verre	Elément chimique en % massique ( $\pm 0,05$ )					
	oxygène O	sodium Na	Silice Si	Calcium Ca	Fluor F	Phosphate P
Hench	51,92	18,56	18,12	2,02	/	9,38
G1N0	49,69	22,42	22,43	5,47	/	/
G1N2	51,05	18,76	24,27	5,93	/	/
G1N4	52,93	16,58	24,7	5,79	/	/
G2FN0	47,66	22,91	23,24	3,57	2,62	/
G2FN2	48,6	19,82	24,95	3,89	2,75	/
G2FN4	46,49	20,15	26,04	4,23	3,1	/

**Tableau 35 : Composition chimique en % massique analysée par MEB-EDS.**

Nous remarquons que les différents verres présentent une composition équivalente en silice, sodium, calcium et oxygène. Ces résultats indiquent bien que seule la composition en azote ou fluor est modifiée. La composition des verres est homogène et ne nous permet pas d'expliquer les différences d'adhésion.

Enfin, une étude par microscopie électronique à balayage des différents verres a été réalisée afin de vérifier les différences de structures des surfaces. La *Figure 110* représente l'état des surfaces des différents verres G2FNx par microscopie électronique à balayage. Nous pouvons constater que les verres G2FN2 (*Figure 111b*) présente de nombreuses microporosités alors que le verre G2FN0 (*Figure 111a*) et G2FN4 (*Figure 111c*) sont quasiment lisses. Ce résultat peut expliquer en partie l'augmentation d'adhésion des bactéries entre les verres fluorés. En effet, l'augmentation de porosité favorise la rétention des bactéries augmentant ainsi l'adhésion de celles-ci.



*Figure 110 : Photos MEB des verres G2FN0 (a), G2FN2 (b) et G2FN4 (c).*

Afin de compléter ces tests et de mieux visualiser l'influence de la teneur en azote dans les verres, il serait intéressant d'effectuer les tests sur les verres contenant 1 et à 3% molaire en azote.

En conclusion, la formation de biofilms à la surface des matériaux dépend de l'association de nombreux facteurs, qui n'ont pas encore tous été étudiés.

Dans le cas des verres des systèmes G1Nx et G2FNx, la présence de bactéries sous forme de biofilms semble être influencée par l'association de deux facteurs prépondérants : la réactivité des verres et la teneur en azote. De même, la nature de la bactérie semble également avoir de l'importance.

Cependant, de nombreux axes de recherche restent encore à exploiter afin de comprendre entièrement le mécanisme mis en jeu.

## **V. Conclusion**

L'étude de la bioactivité in vitro a permis de mettre en évidence l'influence du fluor et de l'azote sur la bioactivité. Grâce aux analyses EDS et DRX, après 15 jours d'immersion dans le SBF, nous avons pu identifier la présence de l'apatite cristallisé sur les surfaces des verres oxynitrurés et oxyfluoronitrurés.

Des tests préliminaires de cytocompatibilité ont permis de vérifier que les verres dopés à l'azote ne présentaient pas de caractère cytotoxique. En effet, la viabilité des verres oxynitrurés et oxyfluoronitrurés reste constante (100%), sans aucun effet cytotoxique quel que soit le taux d'azote introduit.

Des études bactériologiques ont été réalisées sur les verres oxynitrurés et oxyfluoronitrurés. Ces études ont montré que la formation de biofilms à la surface de ces bioverres était quasi-inexistante pour les verres G2FN0 et G2FN4.



## **CONCLUSION GENERALE**



L'étude de l'incorporation de l'azote dans les bioverres de composition molaire  $(55-3x)\text{SiO}_2-13,5\text{CaO}-31,5\text{Na}_2\text{O}-x\text{Si}_3\text{N}_4$  et  $(55-3x)\text{SiO}_2-8,5\text{CaO}-31,5\text{Na}_2\text{O}-5\text{CaF}_2-x\text{Si}_3\text{N}_4$ , a été abordée selon une approche globale de la synthèse des bioverres oxynitrurés et oxyfluoronitrurés jusqu'à leurs caractérisations physico-chimiques, structurales, mécaniques et biologiques.

Les protocoles de synthèse des verres oxynitrurés et oxyfluoronitrurés ont été mis au point. Différents paramètres ont été contrôlés : nature des réactifs, température et temps de fusion, et nature de l'atmosphère. Les différents verres élaborés ont présenté une structure amorphe et homogène. Des analyses WDS ont confirmé l'insertion de l'azote dans ces verres. L'ajout de fluor dans les verres oxynitrurés a permis de conserver des taux d'azote plus importants ce qui était un des objectifs de la thèse.

Une étude structurale a été réalisée par RMN-MAS du  $^{29}\text{Si}$  pour les verres oxynitrurés et par RMN-MAS du  $^{29}\text{Si}$  et du  $^{19}\text{F}$  pour les verres oxyfluoronitrurés. La RMN-MAS du  $^{29}\text{Si}$  nous a informé sur la structure du réseau silicate. Elle a permis de quantifier les entités silicates constitutives du réseau vitreux. Les verres d'oxydes sans azote sont principalement constitués d'entités silicates  $\text{Q}^2$  et  $\text{Q}^3$ . Pour les verres dopés à l'azote, d'autres entités sous forme de  $\text{SiO}_3\text{N}$ ,  $\text{SiO}_2\text{N}_2$  et  $\text{Q}^4$  ont été mises en évidence. Les données de la RMN-MAS du  $^{29}\text{Si}$  ont également permis de montrer que la totalité d'azote introduit dans nos verres est lié au silicium pour former des liaisons Si-N. La RMN-MAS du  $^{19}\text{F}$  des verres oxyfluoronitrurés a montré que l'azote inséré n'a pas d'influence sur l'environnement chimique du fluor, ce dernier dépend essentiellement de la teneur en cations dans le verre. Le fluor se présente sous forme de complexes avec un environnement préférentiel composé à la fois de calcium et de sodium. Ces complexes ne sont pas liés au réseau silicate mais sont insérés dans les interstices du verre, c'est pourquoi le fluor ne modifie pas le réseau silicate constitutif des verres oxynitrurés.

L'étude de l'influence de l'azote introduit dans la matrice vitreuse sur les propriétés physico-chimiques et mécaniques a également été étudiée. Ces études ont permis de montrer que l'insertion de l'azote dans la structure du verre augmentait, de manière significative, la température de transition vitreuse, la densité, la dureté, le module d'Young et la ténacité. Ces augmentations s'expliquent par une réticulation plus importante du réseau vitreux puisque l'oxygène bivalent est substitué par l'azote trivalent.

L'incorporation d'azote dans ces verres augmente la température de transition vitreuse. Deux relations reliant  $T_g$  en fonction du pourcentage massique d'azote peuvent exprimer cette augmentation :

$$T_g(\text{G1N}_x) = 505,1 + 18,27 \times (\%N) \text{ et } T_g(\text{G2FN}_x) = 473 + 21,14 \times (\%N)$$

L'introduction du fluor diminue sensiblement les températures de transition vitreuse, par exemple :  $T_g=505,1^\circ\text{C}$  pour le verre G1N0 et  $473^\circ\text{C}$  pour le verre G2FN0. La densité augmente avec l'augmentation du taux d'azote dans les verres. Cela résulte d'une compacité plus élevée des réseaux et donc d'une diminution du volume molaire.

L'incorporation d'azote dans les verres augmente leurs propriétés mécaniques puisque le module d'Young évolue de  $E=64$  GPa pour G1N0 à  $E=85,2$  GPa pour G1N4, et de  $E=64$  GPa pour G2FN0 à  $E=92,5$  GPa pour G2FN4. Concernant la dureté, la valeur de HV augmente aussi avec le taux d'azote puisqu'il évolue de  $5,3$  GPa pour le verre G1N0 à  $6,2$  GPa pour G1N4, et de  $5,3$  GPa pour G2FN0 à  $6,7$  GPa pour G2FN4. L'ajout de fluor dans les verres oxynitrurés améliore les propriétés mécaniques grâce à la dissolution de plus d'azote dans la structure de verre. L'ajout de l'azote dans les verres améliore la ténacité alors que la présence de fluor change le type de fissuration. Toutefois, nous avons obtenu des modes de fissurations intermédiaires pour les verres de la série G1Nx et Radial-Median pour les verres de la série G2FNx. Avec la combinaison de l'effet de l'azote et du fluor sur les verres d'oxydes, les verres oxyfluoronitrurés peuvent être considérés meilleurs, puisque l'azote améliore les propriétés mécaniques et le fluor augmente les taux d'azote introduits dans les verres.

La bioactivité des différents verres a ensuite été évaluée lors de tests *in vitro* en milieu physiologique simulé pour différents délais d'immersion et en fonction du taux d'azote inséré. Les résultats obtenus ont montré que la bioactivité de nos verres était avérée par la formation d'une couche de phosphate de calcium à leur surface, et que cette bioactivité diminuait légèrement avec l'augmentation du taux d'azote. Les études *in vitro* en milieu physiologique simulé ont été complétées par des études *in vitro* en milieu cellulaire. Ces dernières ont mis en évidence la non-cytotoxicité des bioverres oxynitrurés et oxyfluoronitrurés quel que soit le taux d'azote introduit. Ainsi, le deuxième objectif de cette thèse est atteint : conserver une bioactivité avec des meilleures propriétés mécaniques en dopant à l'azote des bioverres traditionnels.

Enfin, une étude bactériologique a montré que la formation de biofilms à la surface de ces bioverres était quasi-inexistante pour les verres G2FN0 et G2FN4.

En perspective, nous envisageons de poursuivre essentiellement nos études sur les verres oxyfluoronitrurés en raison des nombreux avantages présentés par ce type de verres. Les premiers résultats *in vitro* obtenus pour ces verres sont très encourageants. Il serait donc intéressant de compléter ces résultats par des essais de cytocompatibilité permettant de mettre en contact direct le matériau massif avec des cellules cibles : les ostéoblastes.

Les résultats obtenus pour les tests bactériologiques ont été réalisés avec deux types de bactéries. Il reste à confirmer ces résultats par d'autres types de bactéries et à préciser les applications concrètes de ce type de matériaux.



## **Référence bibliographiques**

- 
- [1]: (1991). *Journal of Materials Science : Materials in Medicine 2, Chester UK*, 62, 2 (1).
- [2]: Hench, L.L., (2000), « The challenge of orthopedics». *Materials*, 14 (1), 7-15.
- [3]: Palmarès 2010. *12<sup>e</sup> concours national d'aide à la création d'entreprises de technologies innovantes*.
- [4]: Hench, L.L. and Larry, L.L. (1998), « Bioactive materials: the potential for tissue regeneration, Founders Award». *SocBiomat 24<sup>th</sup> annual Meeting, San Diego*.
- [5]: Duée, C., Désanglois, F., Lebecq, I., Moreau, G., Leriche, A., Follet-Houttemane, C., (2009), « Mixture designs applied to glass bioactivity evaluation in the Si–Ca–Na system». *Journal of Non-Crystalline Solids*, 355, 943–950.
- [6]: Cornell, C.N., (1999), « Osteoconductive materials and their role as substitutes for autogenous bone grafts». *Orthopedic Clinic North America*, 30 (4), 591-598.
- [7]: Eid, K., Zelicof, S., Perona, B.P., Sledge, C.B., and Glowacki J., (2001) « Tissue reaction to particles of bone-substitute materials in intraosseous and heterotopic sites in rats : discrimination of osteoinduction, osteocompatibility, and inflammation». *J. of Orthopaedic Research*, 19(5), 962-969.
- [8]: Petite, H., (2002), « La bio-ingénierie de la régénération osseuse». *Med. Sci.*, 18 (10), 995-1002.
- [9]: Loty, C., Loty, S., and Sautier, J.M., (1998), « Interfaces os/biomatériaux bioactifs implantables». *Implant*, 4(2), 101-109.
- [10]: Hench, L.L., Splinter, R.J., Allen, W.C., and Greenlee, T.K., (1971), « Bonding mechanisms at the interface of ceramic prosthetic materials». *J. of Biomed. Mater. Res.*, 5 (6), 117-141.
- [11]: Lin, F.H., Huang, Y.Y., Hon, M.H., and Wu, S.C., (1991), « Fabrication and biocompatibility of a porous bioglass ceramic in Na<sub>2</sub>O–CaO–SiO<sub>2</sub>–P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> system». *J. Biomed. Eng.*, 13 (4), 328-344.
- [12]: Greenspan, D.C., and Zhong J.P., (1994), « Effect of surface area to volume ration on in vitro surface reaction of bioactive glass particulates, In: Andersson O.H., Yli-Urpo». *Editors bioceramics 7.Proceedings of the 7<sup>th</sup> International symposium on ceramics in medicine, Turku, Finland*, 55-60.
- [13]: D'Alessio, L., Ferro, D., Marotto, V., Santogato, A., Teghil, R., and Zaccagnino, M., (2001), « Laser ablation and deposition of bioglass 45S5 thin films». *Applied Surface Science*, 183, 10-17.
- [14]: Hench L.L., (1991), « Bioceramics: From Concept to Clinic». *J. Amer. Ceram. Soc.*, 74 (7), 1487-1510.
- [15]: Greenspan, D.C., and Hench, L.L., (1976), « Chemical and mechanical behavior of bioglass-coated alumina». *J. Bio. Mater. Res.*, 10 (4), 503-509.
- [16]: Hench L.L., (1996), «Life and death: the ultimate phase transformation». *ThermochimicaActa*, 280-281.

- 
- [17]: Hanifi, A.R., (2008), « Glass Formation, Properties and Crystallisation of Ca-Si-Al-O-N-F Glasses: Effects of Nitrogen and Fluorine». *Thesis, University of Limerick*.
- [18]: Jack, K. H., (1976), « Review-Sialons and Related Nitrogen Ceramics». *Materials Science*, 11(6), 1135-1158.
- [19]: Mulfinger, H.O., (1966), « Physical and chemical solubility of nitrogen in glass melts». *J. Amer. Ceram. Soc.*, 49 (9), 462-467.
- [20]: Mulfinger, H.O., and Meyer, H., (1963), « Physical and Chemical solubility of Nitrogen in glass Melt». *Glastech, Ber*, 36 (12) 481-83.
- [21]: Loehman, R.E., (1983), « Preparation and properties of oxynitride glasse». *J. of Non-Crystalline Solids*, 56, 123-134.
- [22]: Leng-Ward, G., and Lewis, M. H., (1990), « Oxynitride glasses and their glassceramic derivatives. In Glasses and GlassCeramics ». *Edited by M.H. Lewis London, Chapman and Hall*.
- [23]: Drew, R.A.L., Hampshire, S., and Jack, K.H., (1981), « Nitrogen Glasses». *Proc. Brit. Ceram. Soc, Special Ceramics*, 7, 1 19-32
- [24]: Sakka, S., Kamiya, K., and Yoko, T., (1983), « Preparation and Properties of Ca-Si-Al-O-N Oxynitride Glasses». *J. of Non-Crystalline Solids*, 56, 147-152.
- [25]: Redington, W., (2003), « Investigation of liquid and Glass Forming Regions in Rare-Earth SiAlON Systems». *Thesis, University of Limerick*.
- [26]: Hampshire, S., Drew, R.A.L., and Jack, K.H., (1985), « Oxynitride Glasses». *Physics and Chemistry of Glasses*, 26(5), 182-186.
- [27]: Loehman, R.E., (1980), « Oxynitride Glasses». *J. of Non-Crystalline Solids*, 42, 433-446.
- [28]: Dancy, E.A., and Janssen, D., (1976), « The Dissolution of Nitrogen in Metallurgical Stage». *Canad. Met. Quart*, 15 (2), 103-110.
- [29]: Brow, R.K., Pantano, C.G., (1984), « Nitrogen Coordination in Oxynitride Glasses». *Communications of the American Ceramic Society*, C72-C74.
- [30]: Wusirika, R., (1984), « Problems Associated with the Melting of Oxynitride Glasses». *J. Amer. Ceram. Soc.*, 65 (11), C232-C233.
- [31]: Frischat, G.H., and Schrimpf, C., (1980), « Preparation of Nitrogen-Containing Na<sub>2</sub>O-CaO-SiO<sub>2</sub> Glasses». *J. Amer. Ceram. Soc.*, 63 (11-12), 714-715.
- [32]: Schrimpf, C., and Frischat, G.H., (1983), « Property-composition relations of N<sub>2</sub>-Containing Na<sub>2</sub>O- CaO-SiO<sub>2</sub> glasses». *J. of Non-Crystalline Solids*, 56, 153-160.
- [33]: Redington, W., Redington, M., Hampshire, S., Serantoni, M., (2003), « Properties of some high Al content glasses in various lanthanide-Si-Al-O-N systems». *Journal of Non-Crystalline Solids* 316, 74-81.
- [34]: Hampshire, S., (2003), « Oxynitride glasses, their properties and crystallization». *J. of Non-Crystalline Solids*, 316 (1), 64-73.

- 
- [35]: Hampshire, S., and Jack, K., (1981), « The kinetics of densification and phase transformation of nitrogen ceramics». *Proc. Br. Ceram. Soc.*, 31, 51–61.
- [36]: Jankowski, P.L., and Risbud, S.H., (1980), « Synthesis and Characterization of a Si-Na-B-O-N Glass». *J. Amer. Ceram. Soc.*, 63 (5-6), 350-52.
- [37]: Baik, S., and Raj, R., (1985), « Suppression of frothing by silicon addition during oxynitride glass synthesis». *J. Amer. Ceram. Soc.*, 68, C168-C170.
- [38]: Unuma, H., Komoti, K., and Sakk, S., (1987), « Electrical conductivity and chemical durability in alkali-silicate oxynitride glasses». *J. of Non-Crystalline Solids*, 95- 96, 913 – 920.
- [39]: Kamiya, K., Ohya, M., and Yoko, T., (1986), « Nitrogen-containing SiO<sub>2</sub> glass fibers prepared by ammonolysis of gels made from silicon alkoxides». *J. of Non-Crystalline Solids*, 83, 208-222.
- [40]: Denis, J., Briant, J., Hipeaux, J.C., (1997), « Physico-chimie des lubrifiants: analyses et essais». *Publications de l'Institut du pétrole, Editions Technip*, 5.
- [41]: Buckee G.K., (1994), « Determination of total nitrogen in Barley, Malt and Beer by Kjeldahl procedures and the Dumas combustion method». *Collaborative trial. J. Inst. Brew.*, 100, 57-64.
- [42]: Rouxel, T., Besson, J.L., Rzepka, E., and Goursat, P., (1990), « Raman spectra of SiYAION glasses and ceramics». *J. of Non-Crystalline Solids*, 122, 298–304.
- [43]: Rocherulle, J., Guyader, J., Verdier, P., and Laurent, Y., (1989), « Li–Si–Al–O–N and Li–Si–O–N oxynitride glasses study and characterization». *J. Mater. Sci.* 24, 4525–4530.
- [44]: Jin, J.S., Yoko, T., Miyaji, F., Sakka, S., Fukunaga, T., and Misawa, M., (1994), « Neutron-diffraction and solid-state MAS–NMR studies of the structure of Y–Al–Si–O–N oxynitride glasses». *Philosophical magazine. B. Physics of condensed matter. Structural, electronic, optical and magnetic properties*, 70(2), 191–203.
- [45]: Hater, W., Warmuth, W.M., and Frischat, G.H., (1989), « <sup>29</sup>Si MAS NMR studies of alkali silicate oxynitride glasses». *Glastechn. Ber.*, 62, 328–335.
- [46]: Unuma, H., Maekawa, H., Kiyono, H., and Yokokawa, T., (1993), « <sup>29</sup>Si MAS NMR of Na-Si-O-N Oxynitride Glasses». *J. Ceram. Soc. of Japan*, 100 (11), 1292-1296.
- [47]: Lippmaa, E., Maegi, M., Samoson, A., Tarmak, M., and Engelhardt, G., (1981), « Investigation of the structure of zeolites by solid-state high-resolution <sup>29</sup>Si NMR spectroscopy». *Journal of the American Chemical Society*, 103, 4992-4996.
- [48]: Schneider, M., Gasparov, V.A., Richter, W., Deckwerth, M., and Russel, C., (1997), « XPS studies on oxynitride glasses in the system Si-Al-O-N». *J. of Non-Crystalline Solids*, 215, 201-207.
- [49]: Jin, J., Yoko, T., Miyaji, F., Sakka, S., Fukunaga, T., and Misawa, P., (1991), « Neutron Diffraction study on the Structure of Na-Si-O-N Oxynitride Glasses». *J. Amer. Ceram. Soc.*, 76 (3), 630-34.

- 
- [50]: Sakka, S., (1995), « Structure, properties and application of oxynitride glasses». *J of Non-Crystalline Solids*, 181, 215-224.
- [51]: Bunker, B.C., Tallant, D.R., Balfe, C.A., Kirkpatrick, R.J., Turner, G.L., and Reidmeyer, M.R., (1987), « Structure of phosphorus oxynitride glasses». *J. Amer. Ceram. Soc.*, 70(9), 675–681.
- [52]: Sakka, S., Kamiya, H., and Yoko, T., (1983), « Preparation and properties of Ca-Al-Si-O-N oxynitrides glasses». *J. of Non-Crystalline Solids*, 56, 147-155.
- [53]: Hakeem, A.S., Daucé, R., Leonova, E., Eden, M., Shen, Z., Grins, J., and Esmaeilzadeh, S., (2005), « Silicate Glasses with Unprecedented High Nitrogen and Electropositive Metal Content Obtained by Using Metals as Precursors». *Advanced Materials*, 17, 2214-2216.
- [54]: Leonova, E., Hakeem, A.S., Jansson, K., Stevansson, B., Shen, Z., Grins, J., Esmaeilzadeh, S., and Edén, M., (2008), « Nitrogen-rich La–Si–Al–O–N oxynitride glass structures probed by solid state NMR». *J. of Non-Crystalline Solids*, 354(1), 49-60.
- [55]: Kruppa, D., Dupree, R., and Lewis, M.H., (1991), « <sup>15</sup>N MAS NMR in the YSiAlON system», *Materials Letters*, 11 (5-7), 195-198.
- [56]: Daucé, R., Le Floch, M., Sangleboeuf, J.C., and Verdier, P., (2007), « Irradiation-induced changes in the local environment of Si and Al in LnSiAlON glasses as probed by <sup>27</sup>Al and <sup>29</sup>Si NMR». *J. of Non-Crystalline Solids*, 353, 390–397.
- [57]: Dolekcevic, E., Pomeroy, M.J., and Hampshire, S., (2007), « Structural characterisation of Er–Si–Al–O–N glasses by Raman spectroscopy». *J. of European Ceramic Society*, 27, 893–898.
- [58]: Loehman, R.E., (1978), « Oxynitride Glasses». *Ceramic Bull.*, 57 (31), 346.
- [59]: Drew, R.A.L., Hampshire, S., and Jack, K.H., (1983), « The Preparation and Properties of Oxynitride Glasses, In: RILEY, F. L. (Ed.) Progress in Nitrogen Ceramics». *MartinusNijhoff Publishers*, 323-330.
- [60]: Hampshire, S., Nestor, E., Flynn, R., Besson, J.L., Rouxel, T., Lemercier, H., (1994), « Yttrium oxynitride glasses: properties and potential for crystallization to glass–ceramics». *J. Eur. Ceram. Soc.*, 14, 261–273.
- [61]: Coon, D.N., Rapp, J.G., Bradt, R.C., and Pantano, C.G., (1983), « Mechanical Properties of Silicon-Oxynitride Glasses». *J. of Non-Crystalline Solids*, 56, 161-166.
- [62]: Bueno, L.A., Messaddeq, Y., Dias Filho, F.A., and Ribeiro, S.J.L., (2005), « Study of fluorine losses in oxyfluoride glasses». *J. of Non-Crystalline Solids*, 351, 3804-3808.
- [63]: Furtos, G., Cosma, V., Prejmerean, C., Molovan, M., Brie, M., Vezenyi, L., Silaghi-Dumitrescu, L., and Sirbu, C., (2005), « Fluoride release from dental resin composites». *Materials Science and Engineering, C*, 25 (2), 231-236.
- [64]: Forsten L., (1998), « Fluoride release and uptake by glass-ionomers and related materials and its clinical effect». *Biomaterials*, 19, 503-508.
- [65]: Kim, H.W., Kong, Y.M., Bae, C.J., Noh, Y.J., and Kim, H.E., (2004), « Sol-gel derived fluor-hydroxyapatite biocoating on zirconia substrate». *Biomaterials*, 25, 2919-2926.

- 
- [66]: Kumar, D., Ward, R.G., and Williams, D.J., (1961), « Effect of fluorides on silicates and phosphates». *Discussion of the Faraday Society*, 32, 147-154.
- [67]: Hill, R.G., and Wilson, A.D., (1988), « Some structural aspects of glasses used in ionomer cements». *Glass Technology*, 29 (4), 150-158.
- [68]: Kohn, S.C., Dupree, R., Mortuza, M.G., and Henderson, C.M.B., (1991), « NMR evidence for five- and six-coordinated aluminum fluoride complexes in F-bearing aluminosilicate glasses». *American Mineralogist*, 76(1-2), 309-312.
- [69]: Hill, R.G., Wood, D., and Thomas, M., (1999), «Trimethylsilylation analysis of the silicate structure of fluoro-alumino-silicate glasses and the structure role of fluorine». *Materials Science*, 34, 1767-1774.
- [70]: Liu, Y., and Nekvasil, H., (2002), « Si-F bonding in aluminosilicate glasses: Inferences from ab initio NMR calculations». *American Mineralogist*, 87 (2-3), 339-346.
- [71]: Hill, R.G., Stamboulis, A., and Law, R.V., (2006), « Characterisation of fluorine containing glasses by  $^{19}\text{F}$ ,  $^{27}\text{Al}$ ,  $^{29}\text{Si}$  and  $^{31}\text{P}$  MAS-NMR spectroscopy». *Journal of Dentistry*, 34, 525-532.
- [72]: Zeng Q., Stebbins J.F., (2000), « Fluoride sites in aluminosilicate glasses. High resolution  $^{19}\text{F}$  NMR result». *American Mineralogist*, 85(5-6), 863-867.
- [73]: Parker, J.M., and West, G.F., (1986), « Model study of  $\text{SiF}_4$  volatilisation from an oxide glass melt». *Materials Science Forum*, 7, 1297-1306.
- [74]: Rabinovich, E.M., (1983), « Structural role of fluorine in silicate glasses». *Physics and Chemistry of Glasses*, 24, 54-56.
- [75]: Shelby, J.E., and Lord, C.E., (1990), « Formation and Properties of Calcia-Calcium Fluoride-Alumina Glasses». *J. Amer. Ceram. Soc.*, 73(3), 750-752.
- [76]: Painter, G.S., Becher, P.F., Kleebe, H.J., and Pezzotti, G., (2002), « First-principles study of the effects of halogen dopants on the properties of intergranular films in silicon nitride ceramics». *Physical Review*, 65(6), 1-11.
- [77]: Greene, K., Pomeroy, M.J., Hampshire, S., and Hill, R., (2003), « Effect of composition on the properties of glasses in the  $\text{K}_2\text{O}-\text{BaO}-\text{MgO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3-\text{MgF}_2$  system». *J. of Non-Crystalline Solids*, 325, 193-205.
- [78]: Wood, D., and Hill, R., (1991a), « Glass-ceramic approach to controlling the properties of a glass-ionomer bone cement». *Biomaterials*, 12, 164-170.
- [79]: Likitvanichkul, S., and La Course, W.C., (1995), « The effect of fluorine content on the crystallization of canasite glass-ceramics». *Materials Science*, 30, 6151-6155.
- [80]: Hill, R., Wood, D., and Thomas, M., (1999), « Trimethylsilylation analysis of the silicate structure of fluoro-alumino-silicate glasses and the structure role of fluorine». *Materials Science*, 34, 1767-1774.
- [81]: Hanifi, A.R., Genson, A., Pomeroy, M.J., and Hampshire, S., (2007), « An Introduction to the Glass Formation and Properties of Ca-Si-Al-O-N-F Glasses». *Materials Science Forum*, 554, 17-23.

- 
- [82]: Drew, R.A.L., Hampshire, S., and Jack K.H., (1981), « Nitrogen Glasses». *Proc. Brit. Ceram. Soc.*, 31, 119-132.
- [83]: Hampshire, S., Hanifi, A.R., Genson, A., and Pomeroy, M.J., (2007), « Ca-Si-Al-O-N Glasses: Effects of Fluorine on Glass Formation and Properties». *Key Engineering Materials*, 352, 165-172.
- [84]: Genson, A., Hanifi, A.R., Put, A.V., Pomeroy, M.J., and Hampshire, S., (2007), « Effect of Fluorine and Nitrogen Anions on Properties of Ca-Si-Al-O Glasses». *Materials Science Forum*, 554, 31-35.
- [85]: Vaughn, W.L., and Risbud, S.H., (1984), « New fluoronitride glasses in zirconium-metal-F-N systems». *Materials Science Letters*, 3, 162-164.
- [86]: Fletcher, J.P., and Risbud, S.H., (1988), « Preparation of Oxyfluoronitride Glasses from Fluorophosphate-AlN Metals». *Materials Letters*, 6(5.6), 145-148.
- [87]: Rouxel, T. (2007), « Elastic Properties and Short-To Medium-Range Order in Glasses». *J. Am. Ceram. Soc.*, 90, 3019–39.
- [88]: Duée, C., (2007), « Elaboration de nouvelles compositions de bioverres destinés à la chirurgie réparatrice». *Thèse, Université de Valenciennes et du Hainaut Cambrésis*.
- [89]: Loehman, R.E., (1979). Preparation and Properties of Yttrium-Silicon-Aluminum Oxynitride Glasses». *J. Amer. Ceram. Soc.*, 62 (9-10), 491-94.
- [90]: Schrimpf, C., and Frischat, G.H., (1982), «Some Properties of Nitrogen-Containing Na<sub>2</sub>O-CaO-SiO<sub>2</sub> Glasses». *J. of Non-Crystalline Solids*, 52, 479-485.
- [91]: Frischat, G.H., and Sebastian, K., (1985), « Influence of preparation conditions on diffusion in glasses». *J. Amer. Ceram. Soc.*, 68, C-305-307.
- [92]: Engelhardt, G., and Michel, D., (1987), « High-resolution solid state NMR of silicates and zeolites Wiley». *New-York - Series Editor: R.W. Cahn, R.W.*
- [93]: Machenzie, K.J.D., and Smith, M.E., (2002), « Multinuclear solid-state NMR of inorganic materials». *Pergamon Materials Series, Cambridge*.
- [94]: Massiot, D., Fayon, F., Capron, M., King, I., Le Calvé, S., Alonso, B., Durand, J.O., Bujoli, B., Gan, Z., and Hoatson, G., (2002), « Modelling one and two-dimensional solid-state NMR spectra». *Magn. Reson. Chem.*, 40, 70-76.
- [95]: Lockyer, M.W.G., Holland, D., and Dupree, R., (1995), « NMR investigation of the structure of some bioactive glasses». *J. of Non-Crystalline Solids*, 188, 207-219.
- [96]: Unuma, H., Kawamura, K., Sawaguchi, N., Maekawa, H., and Yokokawa, T., (1993), « Molecular dynamics study of Na-Si-O-N oxynitride glasses». *J. Amer. Ceram. Soc.*, 76 (5), 1308-1312.
- [97]: Hench, L.L., (1990), « Bioactive glasses and glass-ceramics: a perspective». *Handbook of bioactive ceramics. Boca Raton, Ann Arbor, Boston: editors. CRC Press*, 1, 7-23 and 73-87.
- [98]: Fiche toxicologique N° 191. (1992). [www.inrs.fr](http://www.inrs.fr), 1-4.

- 
- [99]: Les techniques de réduction de la pollution atmosphérique dans le secteur des briqueteries. (2010). *Bulletin de l'air*, 104, 1-7.
- [100]: Zaitsev, A.I., Koroyov, N.V., and Mogutnov, B.M., (1988-1989), « Vapor pressure and heats of sublimation of CaF<sub>2</sub> and SrF<sub>2</sub> ». *High Temperature Science*, 28, 341-350.
- [101]: Kohn, S., Hoffbauer, W., Jansen, M., Franke, R., and Bender, S., (1998), « Evidence for the formation of SiON glasses ». *J. of Non-Crystalline Solids*, 224, 232-243.
- [102]: Lofaj, F., Dériano, S., LeFloch, M., Rouxel, T., and Hoffmann, J., (2004), « Structure and rheological properties of the RE-Si-Mg-O-N (RE = Sc, Y, La, Nd, Sm, Gd, Yb and Lu) glasses ». *J. of Non-Crystalline Solids*, 344, 8-16.
- [103]: Hill, R.G., Law, R.V., O'Donnell, M.D., Hawves, J., Bubb, N.L., Wood, D.J., Miller, C.A. Mirsaneh, M., Reaney, I. (2009), « Characterization of fluorine containing glasses and glass-ceramics by <sup>19</sup>F magic angle spinning nuclear magnetic resonance spectroscopy », *J. Eur. Ceram. Soc.*, 29, 2185-2191.
- [104]: Kiczinski, T.J., Stebbins, J.F., (2002), « Fluorine sites in calcium and barium oxyfluorides : F-<sup>19</sup>NMR on crystalline model compounds and glasses ». *J. of Non-Crystalline Solids*, 306, 160-168.
- [105]: Hill, R.G., Law, R.V., Stamboulis, A., Clifford, A., Towler, M.R., Crowley, C., (2004), « The influence of strontium substitution in fluorapatite glasses and glass-ceramics ». *J. of Non-Crystalline Solids*, 336, 223-229.
- [106]: Hill, R.G., Da Costa, N., Law, R.V., (2005), « Characterization of a mould flux glass », *J. of Non-Crystalline Solids*, 351, 69-74.
- [107]: Stebbins, J.F., Zeng, Q., (2000), « Cation ordering at fluoride sites in silicate glasses : a high resolution <sup>19</sup>F NMR study ». *J. of Non-Crystalline Solids*, 262, 1-5.
- [108]: Brauer, D.S., Karpukhina, N., Law, R.V., Hill, R.G., (2009), « Structure of fluoride-containing bioactive glasses ». *J. Mater. Chem.*, 19, 5629-5636.
- [109]: Kiczinski, T. J., Lin-Shu, Du., Stebbins, J.F., (2004), « <sup>19</sup>F NMR study of the ordering of high field strength cations at fluoride sites in silicate and aluminosilicate glasses ». *J. of Non-Crystalline Solids*, 337, 242-249.
- [110]: Hayashi, M., Wanatabe, T., Nakada, H., Nagata, K., (2006), « Effect of Na<sub>2</sub>O on Crystallisation of Mould Fluxes for Continuous Casting of Steel ». *ISIJ International*, 46 (12), 1805-1809.
- [111]: Hampshire, S., and Pomeroy, M.J., (2008), « Oxynitride Glasses ». *Applied Ceramic Technology*, 5(2), 155-163.
- [112]: Lemercier, H., Sebai, S., Rouxel, T., Goursat, P and Hampshire, S., (1997), « Yttrium SiAlON Glasses: Ultrasonic Study of Crystallisation ». *J. Eur. Ceram. Soc.*, 17 (1997) 1949-1953.
- [113]: Sharafat, A., Grins, J., Esmailzadeh S., (2008), « Glass-forming region in the Ca-Si-O-N system using CaH<sub>2</sub> as Ca source ». *J. Eur. Ceram. Soc.*, 28, 2659-2664.
- [114]: Tabor, D., (1979), « Indentation hardness and its measurements: some cautionary comments, deformation and adhesion ». *Surface Science*, 89, 255-282.

- 
- [115]: Cheng, Y.T., and Cheng, C.M., (2004), «Scaling, dimensional analysis, and indentation measurements». *Materials Science and Engineering*, R 44, 91-149.
- [116]: Roman, A., (2000), «Méthodes d'indentation normale et transverse appliqués à l'étude des propriétés mécaniques des films et revêtements». *Thèse, Université des Sciences et Technologies de Lille1*.
- [117]: Bigot, R., (1995), «Caractérisation des surfaces et interfaces à l'aide de l'essai de dureté Vickers». *Thèse de doctorat, Université des Sciences et Technologies de Lille1*.
- [118]: Chicot, D., (2009), «Hardness length-scale factor to model nano- and micro-indentation size effects». *Materials Science and Engineering: A*, 499 (1-2), 454-461.
- [119]: Meyer, E., Ver, Z., (1908), *deut. Ing.*, 52645.
- [120]: Ashouri Rad, B., Alizadeh, P., (2009), « Pressureless sintering and mechanical properties of SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-K<sub>2</sub>O-TiO<sub>2</sub>-F machinable glass-ceramics». *Ceramics International*, 35(7), 2775-2780.
- [121]: Rajendran, V., Nishara Begum, A., Azooz, M.A., El Batal, F.H., (2002), « Microstructural dependence on relevant physical-mechanical properties on SiO<sub>2</sub>-Na<sub>2</sub>O-CaO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> biological glasses». *Biomaterials*, 23, 4263-4275.
- [122]: Hand, R.J., and Tadjiev, D.R., (2010), « Mechanical properties of silicate glasses as a function of composition». *J. of Non-Crystalline Solids*, 356 (44-49), 2417-2423.
- [123]: Lima, R.S., Kruger, S.E., Marple B.R., (2008), « Towards engineering isotopic behaviour of mechanical properties in thermally sprayed ceramic coatings». *Surf. Coat. Techn.*, 202 (15), 3643-3652.
- [124]: Marshall, D.B., Noma, T., Evans, A.G., (1980), «A simple method for determining elastic-modulus-to-hardness ratios using Knoop indentation measurements». *J. Amer. Ceram. Soc.*, 65(10), C175-C176.
- [125]: Hampshire, S., (2008), «Oxynitride glasses». *J. Eur. Cer. Soc.*, 28, 1475-1483.
- [126]: Gong, J., Wang, J., Guan, Z., (2002), « A comparison between Knoop and Vickers hardness of silicon nitride ceramics», *Materials Letters*, 56 (6), 941-944.
- [127]: Coon, D.N., Rapp, J.G., Bradt, R.C., and Pantano, C.G., (1983), «Mechanical Properties of Silicon Oxynitride Glasses». *J. of Non-Crystalline Solids*, 56, 161-166.
- [128]: Hampshire, S., Drew, R.A.L., and Jack, K.H., (1984), «Viscosities, glass transition temperatures and microhardness of Y-Si-Al-O-N glasses», *J. Amer. Ceram. Soc.*, 67, C46-C47.
- [129]: Pomeroy, M.J., and Hampshire, S., (2003). «Composition-Structure-Property Relationships for Si-Al-O-N Glasses Containing Mixed Modifiers», *Ann. Chim. Scien. Mater.*, 28, 63-70.
- [130]: Rouxel, T., (2006), «Elastic properties of glasses: a multiscale approach». *Comptes Rendus Mecanique*, 334(12), 743-753.
- [131]: Hill, R., (1950), «The mathematical theory of plasticity», *Clarendon Press, Oxford*.

- 
- [132]: Laugier, M.T., (1987), « New formula for indentation in ceramic ». *J. Mater. Scien. Letters*, 6 (3), 355-356.
- [133]: Swain, M.V., Claussen, N., (1983), «Dependance of toughness of alumina on grain size and test technique». *J. Amer. Ceram. Soc.*, 66, 265-270.
- [134]: Tsukuma, K., (1986). Mechanical properties and thermal stability of CeO<sub>2</sub> containing tetragonal zirconia polycrystals». *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 65 (10), 1386-1389.
- [135]: Palmqvist, S., (1957), «Method of determining the toughness of brittle materials, particularly sintered carbides». *Translation N° BISI 1865 of Jernkontorets Annaler*, 141 (5).
- [136]: Pertuz, A., (2003), «L'indentation Vickers et Knoop des matériaux massifs ou revêtus». *Thèse, Université des Sciences et de Technologies de Lille 1*.
- [137]: Matsumoto, R.L.K., (1987), «Evaluation of fracture toughness determination methods as applied to ceria-stabilized tetragonal zirconia polycrystal». *J. Amer. Ceram. Soc.*, 70 (12), C366-C368.
- [138]: Crook, S.G., King, J.E., Little, J.A., (1995), «Surface and subsurface Vickers indentation cracks in SiC, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, and sialon ceramics». *Material Science and Technology*, 11 (11), 1093-1098.
- [139]: Kaliszewski, M.S., Behrens, G., Heuer, A.H., (1994), « Indentation studies on Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- stabilized ZrO<sub>2</sub>: I Development of indentation-Induced Cracks». *J. Amer. Ceram. Soc.*, 77 (5), 1185, 1193.
- [140]: Lube, T., (2001), « Indentation crack profiles in silicon nitride». *J. Eur. Ceram. Soc.*, 21 (2), 211-218.
- [141]: Lin, J.D., Duh, J.G., (2003), «Fracture toughness and hardness of ceria- and yttria-doped tetragonal zirconia ceramics». *Material chemistry and physics*, 78 (1-2), 253-261.
- [142]: Ponton, C.B., Rawlings, R.D., (1989), « Vickers indentation fracture toughness test Part 1 Review of literature and formulation of standardized indentation toughness equations». *Material Science and Technology*, 5 (9), 865-872.
- [143]: Chicot, D., Duarte, G., Tricoteaux, A., Jorgowski, B., Leriche, A., Lesage, J., (2009), « Vickers Indentation Fracture (VIF) modeling to analyze multi-cracking toughness of titania, alumina and zirconia plasma sprayed coatings». *Materials Science and Engineering, A* 527, 65-76.
- [144]: Miranzo, P., and Moya, J.S., (1984), « Elastic/plastic indentation in ceramics: a fracture toughness determination method», *Ceramic International*, 10 (4), 147-152.
- [145]: Kokubo, T., Kushitani, H., Sakka, S., Kitsugi, T., Yamamuro, T., (1990), « Solutions able to reproduce in vitro surface-structure changes in bioactive glass ceramicA-W». *J. Bio. Mat. Research*, 24, 721-734.
- [146]: Kokubo, T., Takadama, H., (2006), « How useful is SBF in predicting in vitro bone bioactivity». *Biomaterials*, 27, 2907-2915.
- [147]: Lebecq, I., (2002), « Etude de bioverres à base de SiO<sub>2</sub>, CaO, Na<sub>2</sub>O non dopés et dopés par le Phosphore ». *Thèse de doctorat, Université de Valenciennes et du Hainaut Cambrésis*.

- 
- [148]: Hench, L.L., and Buscemi, P.J., (1979), « Method of bonding a bioglass to metal». *United State Patent*, n° 4, 159, 358.
- [149]: Hench, L.L., and Buscemi, P.J., (1980), « Bioglass coated metal substrate ». *United State Patent*, n° 4, 234, 972.
- [150]: Hench, L.L., (1973), « Direct chemical bonding between bioactive glass-ceramic materials and bone », *J. Bio. Mat. Researc Symposium*, 4, 25-42.
- [151]: Hench, L.L., Spilman, D.B., and Hench, J.W., (1988), « Fluoride-containing bioglass compositions », *United State Patent*, n° 4, 775, 646.
- [152]: Vrouwenvelder, W.C.A., Groot, C.G., and De Groot, K., (1994), «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 (2), 97-106.
- [153]: Greenlee, J.R., (1972), « Glass-ceramic bone implants». *J. Bio. Mat. Research*, 6, 235-244.
- [154]: Hayakawa, S., Nakao, A., Ohtsuki, C., Osaka, A., Matsumoto, S., and Miura, Y., (1998), « An X-ray photoelectron spectroscopic study of the mechanical states of fluorine atoms in calcium silicate glasses ». *J. Mat. Research*, 13 (3), 739-743.
- [155]: Mami, M., Oudadesse, H., Dorbez-Sridi, R., Dietrich, E. and Rocherullé, J., (2007), « Analysis of in vitro reaction layers formed on 48S4 glass for applications in biomaterial field ». *Eur. Phys. J. Appl. Phys.*, 40, 189-196.
- [156]: McFarland, C.D., Thomas, C.H., DeFillipis, C., Steele, J.G., and Healy, K.E., (2000), « Protein adsorption and cell attachment to patterned surface». *J. Bio. Mat. Research*, 49, 200-210.
- [157]: Loty, C., Sautier, J.M., Tan, M.T., Oboeuf, M., Jallot, E., and Forest, N., (2001), « Bioactive glass stimulate in vitro osteoblast differentiation and creates a favorable template for bone tissue formation». *J. Bone and Min. Research*, 16 (2), 231-239.
- [158]: Norme ISO 10993-5 (EN 30993-5, NF S 99-505). (1994), « Evaluation biologique des dispositifs médicaux Partie 5 : Essais concernant la cytotoxicité :Méthodes in vitro».
- [159]: Pardini, A., (2007), «Elaboration et analyse structurelles de verre bioactifs macroporeux». *Thèse de doctorat, Université de Valenciennes et du Hainaut Cambrésis*.
- [160]: Hildebrandt, H.F., Collyn-D'Hooghe, M., Shirali, P., Bailly, C., and Kerckaert, J.P., (1990), « Uptake and biological transformation of  $\beta$ NiS and Uptake and biological transformation of  $\beta$ NiS and  $\alpha$ Ni3S2 by human embryonic pulmonary epithelial cells (L132) in culture ». *Carcinogenesis*, 11, 1943-1950.
- [161]: Puck, T., Markus,. (1955), «A rapid method for viable cell titration and clone production with HeLa cells in tissue culture : the use of X irradiated cells to supply conditioning factors », *Proceedings of the National Academy of Sciences*, USA, 41, 432-437.
- [162]: Ziats, N.P., Miller, K.M., and Anderson, J.M., (1988), « *In vitro* and *in vitro* interactions of cells with biomaterials », *Biomaterials*, 9, 5-13.

- 
- [163]: Hildebrand, H.F., Floquet, I., Lefevre, A., Veron, C., (1996), «Biological and hepatotoxic effects of palladium. An overview on experimental investigations and personal studies », *The International Journal of Risk and Safety in Medicine*, 8, 149-167.
- [164]: Ziats, N.P., Miller, K.M., and Anderson, J.M., (1985). « *In vitro* and *in vitro* interactions of cells with biomaterials». *Biomaterials*, 9, 5-13.
- [165]: Donlan, R.M., Costerton, J.W., (2002), «Biofilms: survival mechanisms of clinically relevant microorganisms». *Clin. Microbiol. Rev.* 15, 167-193.
- [166]: Zobell, C.E., (1943), «The effect of solid surface upon bacterial activity», *J. Bacteriol.* 46, 39-56.
- [167]: Costerton, J.W., Geesey, G.G., Cheng, G.K., (1978), « How bacteria stick», *Sci. Am.* 238, 86-95.
- [168]: Coghlan, A., (1996), «Slime city», *New Sci.* 2045, 32-36.
- [169]: Lock, M.A., (1993), « Attached microbial communities in rivers. In: *Aquatic Microbiology*. Ed. T. E. Ford Blackwell Scientific Publications, Cambridge, 113-138.
- [170]: Characklis W.G., (1990), « Microbial fouling». In: Biofilms (Characklis WG and KC Marshall, eds) », *New York*. 523-584.
- [171]: Carpentier, B., Cerf, O., (1993), « Biofilms and their consequences with particular reference to hygiene in the food industry ». *J Appl Bacteriol.* 75, 499-511.
- [172]: Narisawa, N., Furukawa, S., Ogihara, H., Magasaki. M., (2005), « Estimation of the Biofilm formation of Escherichia Coli K-12 by the Celle Number ». *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 99 (1), 78-80.
- [173]: Bakke, R., Kommedal, R., Kalvenes, S., (2001), « Quantification of biofilm accumulation by an optical approach ». *Journal of Microbiological Methods*, 44, 13-26.
- [174]: Leclerc, H., Gaillard, J-L., Simonet, M., (1995), « Microbiologie générale : la bactérie et le monde bactérien». *Editions Doin*.
- [175]: Hench, L.L., « Genetic design of bioactive glass». *Journal of the European Ceramic Society* 29 (2009) 1257–1265.
- [176]: Hejazi, A., Falkiner, F-R., (1997), « *Serratia marcescens* ». *J Med Microbiol*, 46 (11) 903–12.
- [177]: Allan, L., Wilson, M., Newman, H., (2002), « Particulate Bioglass<sup>®</sup> reduces the viability of bacterial biofilms formed on its surface in an *in vitro* model». *Clinical Oral Implants Research*, 13, (1), 53–58.
- [178]: Nabil, N.M., Williamson, N.R., Ramsay, J.P., Poulter, S., (2011), « The RNA chaperone, Hfq, controls two *luxR*-type regulators and plays a key role in pathogenesis and production of antibiotics in *Serratia* sp. ATCC 39006». *Environmental Microbiology*, 13, 2649–2666.
- [179]: Desfontaine, J., (2002), « La prévention de la carie : le fluor». *Rev Orthop Dento Faciale.* 36, 335-350.
- [180]: Sutton, S.V. Bender, G.R, and Marquis, R.E, (1987), « Fluoride inhibition of proton-translocating ATPases of oral bacteria». *Infect Immun*, 55(11) 2597–2603.

---

[181]: Morra, M., Cassinelli, C., (1997), « Bacterial adhesion to polymer surfaces: a critical review of surface thermodynamic approaches». *J Biomater Sci Polymer Edn.* 9, 55-74.

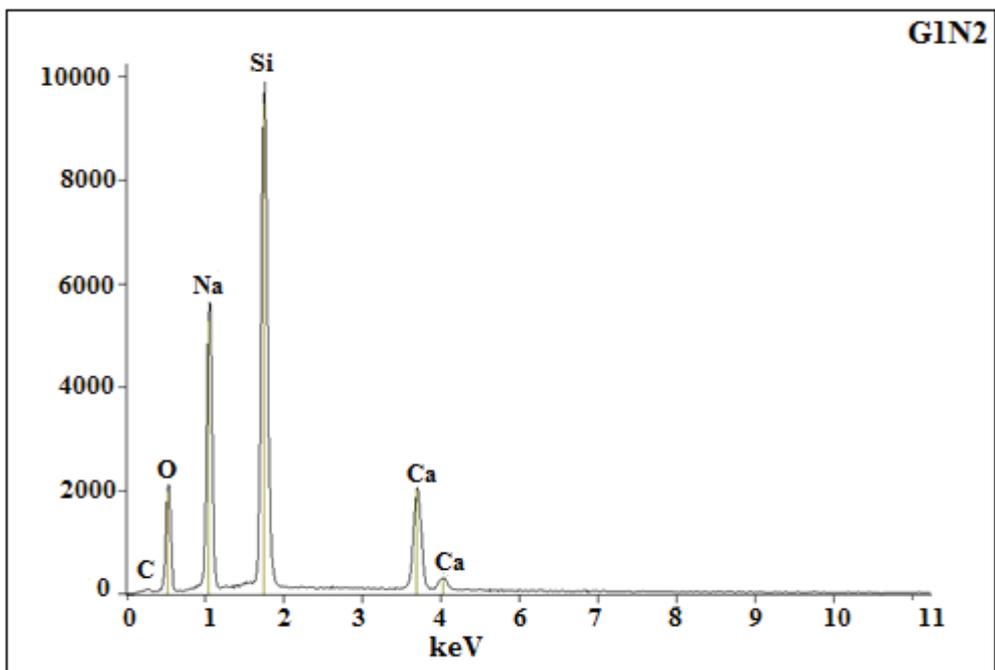
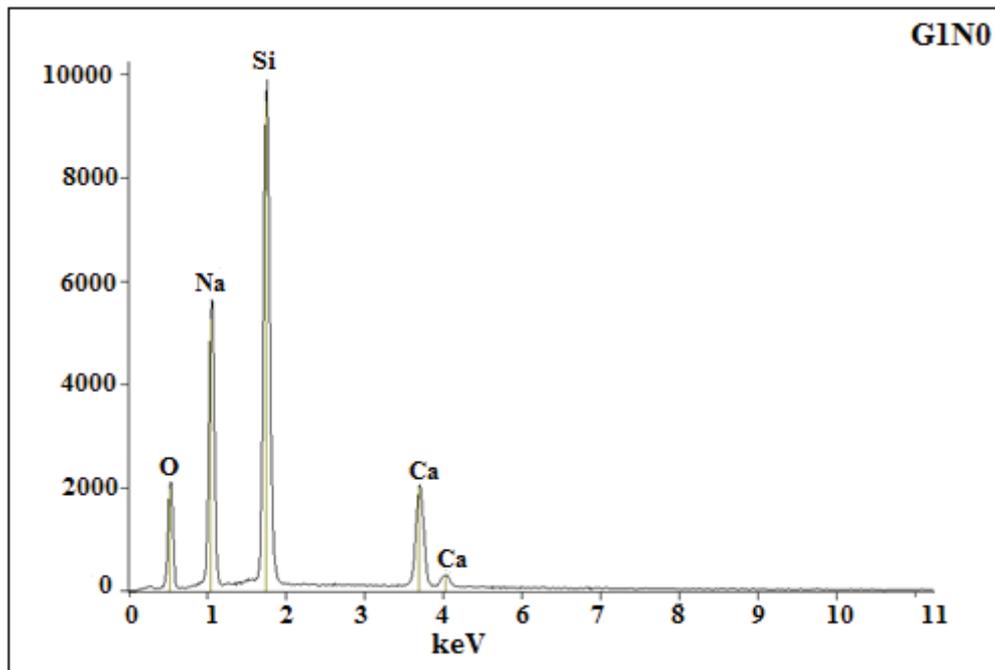
---

---

## **ANNEXES**

---

Annexe 1 : spectres EDS et WDS des verres G1Nx et G2FNx



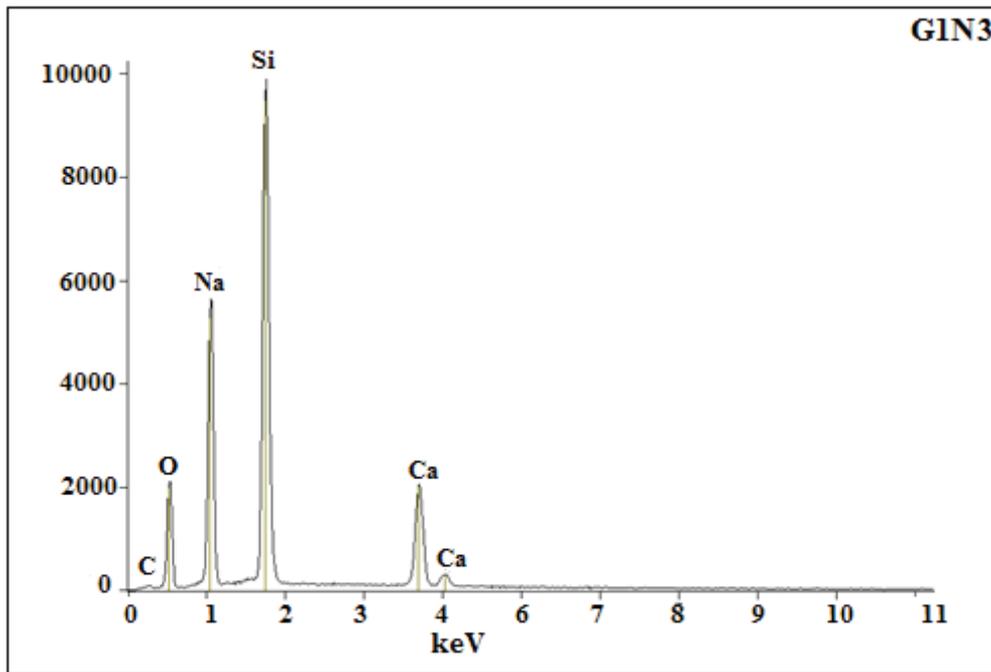
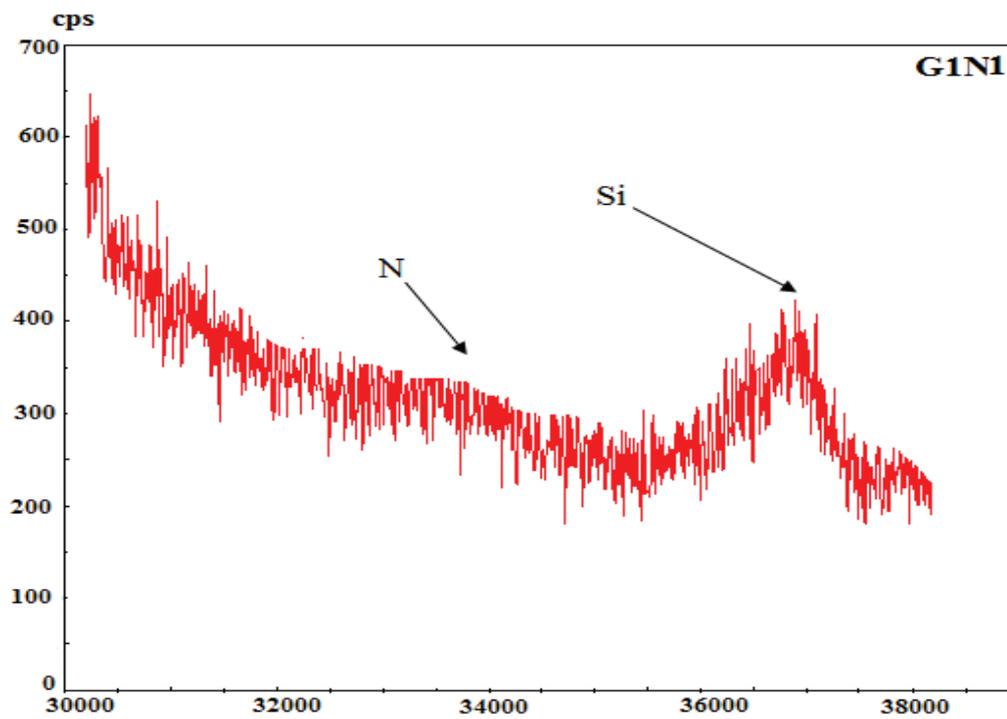


Figure 1 : Spectre EDS des verres G1N0, G1N2 et G1N3.



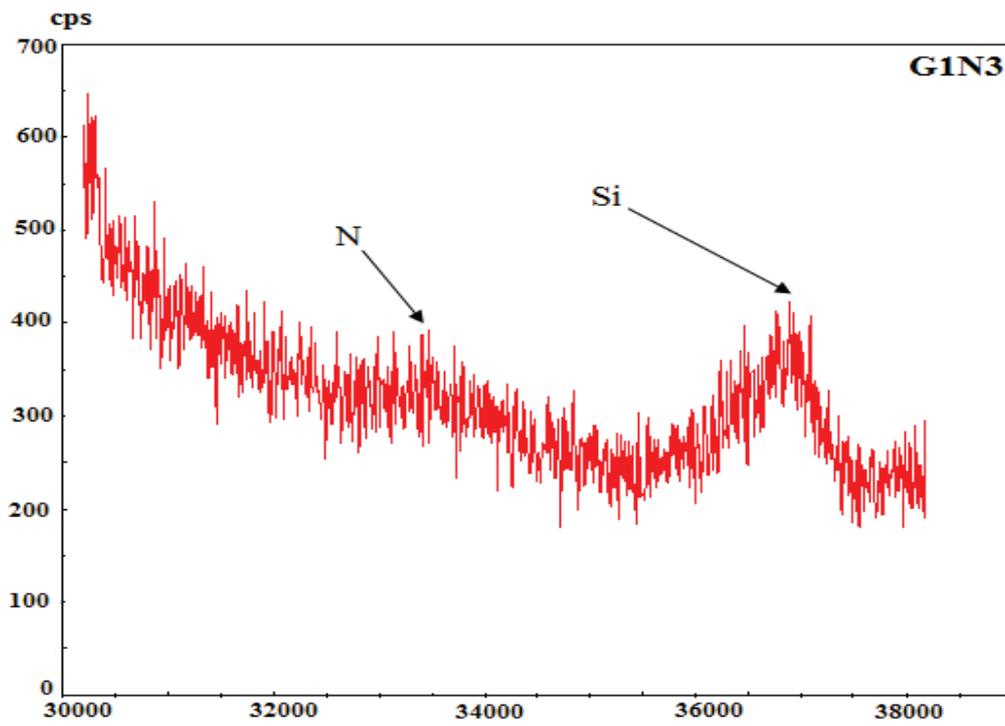
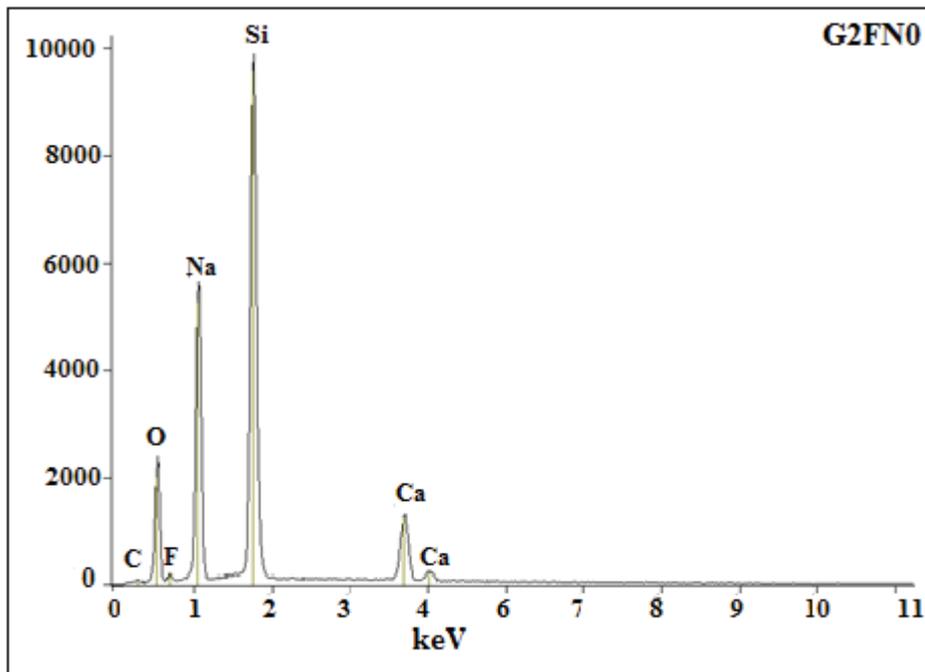
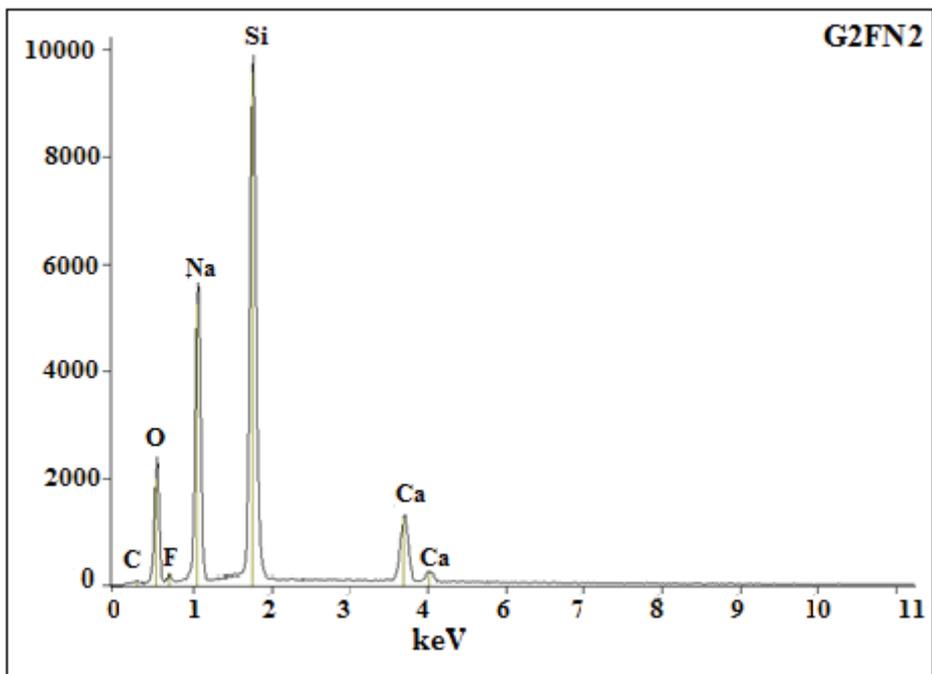
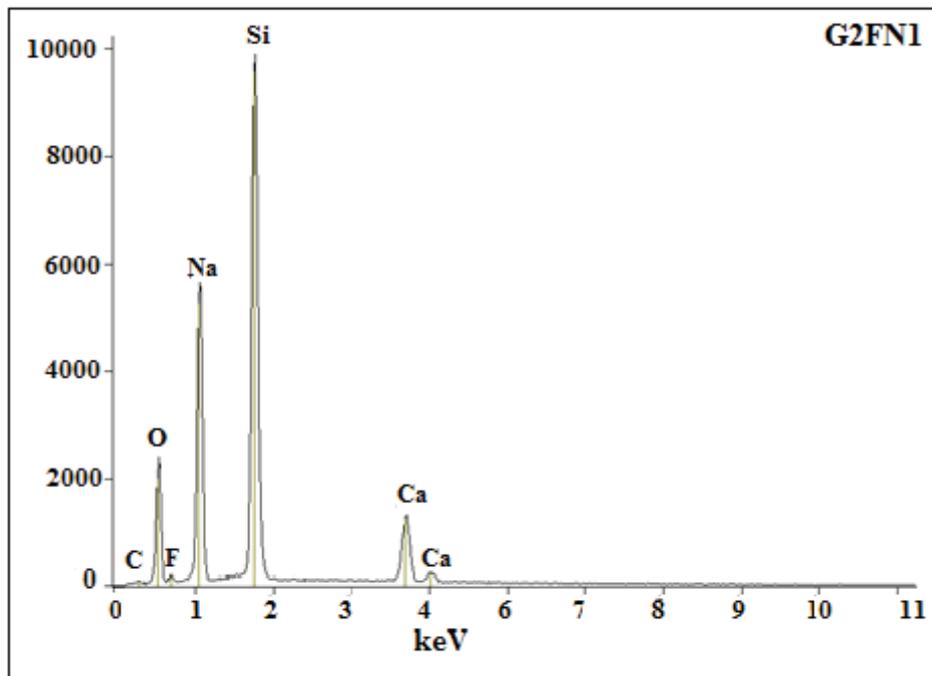


Figure 2 : Spectres WDS des verres G1N1 et G1N3.





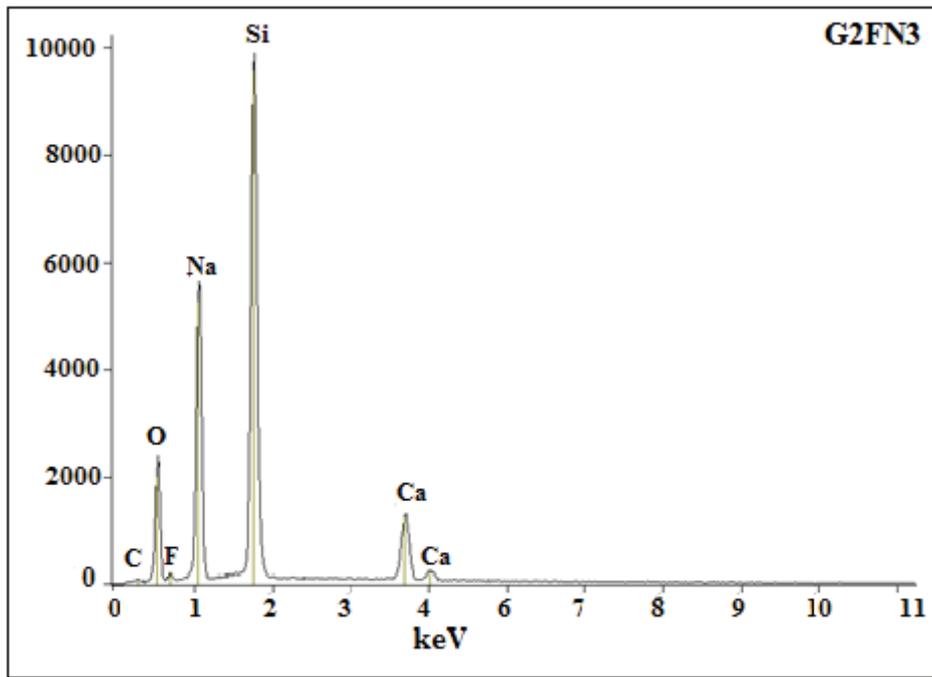
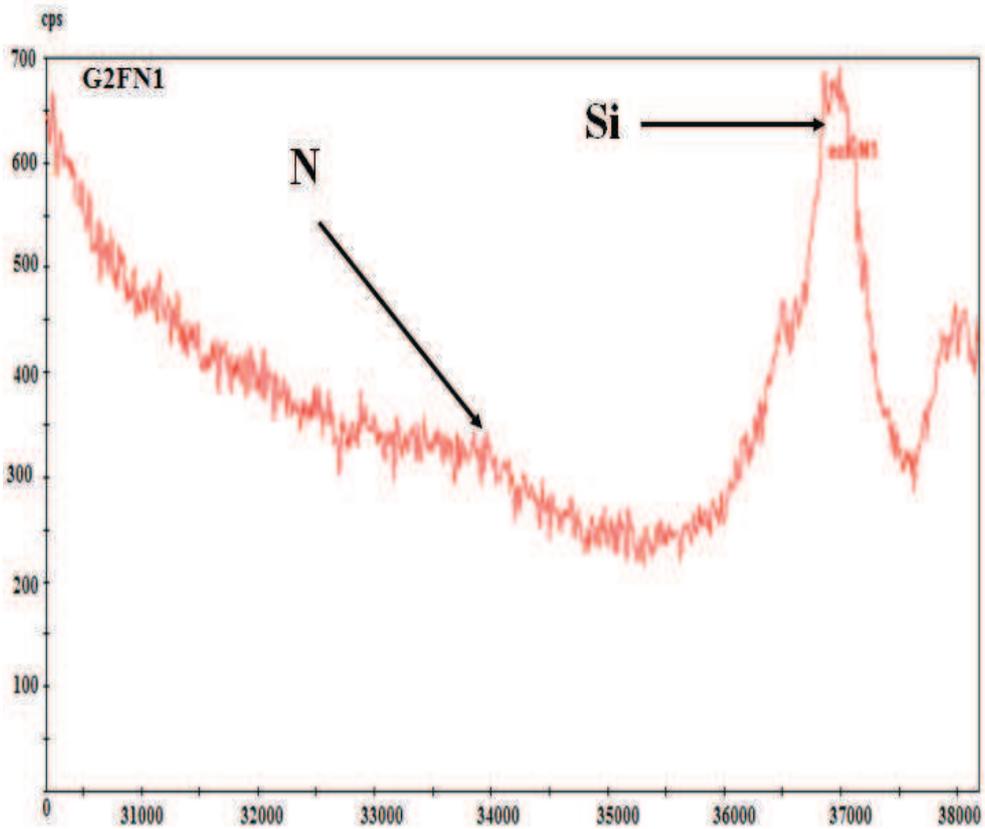


Figure 3 : Spectres EDS des verres G2FN0, G2FN1, G2FN2 et G2FN3.



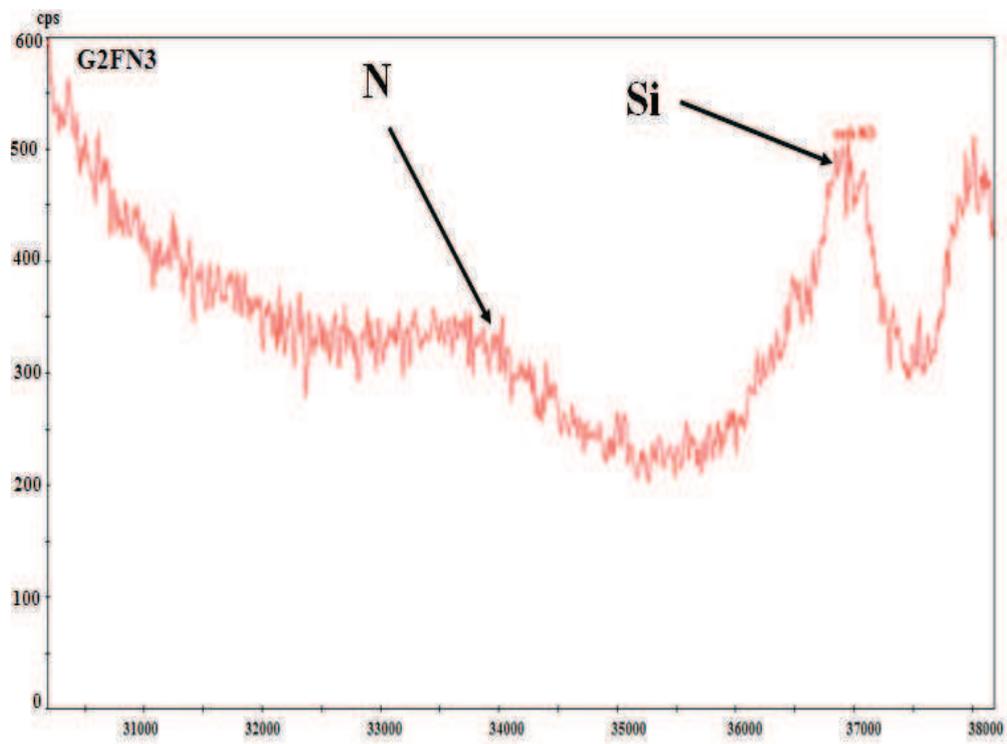
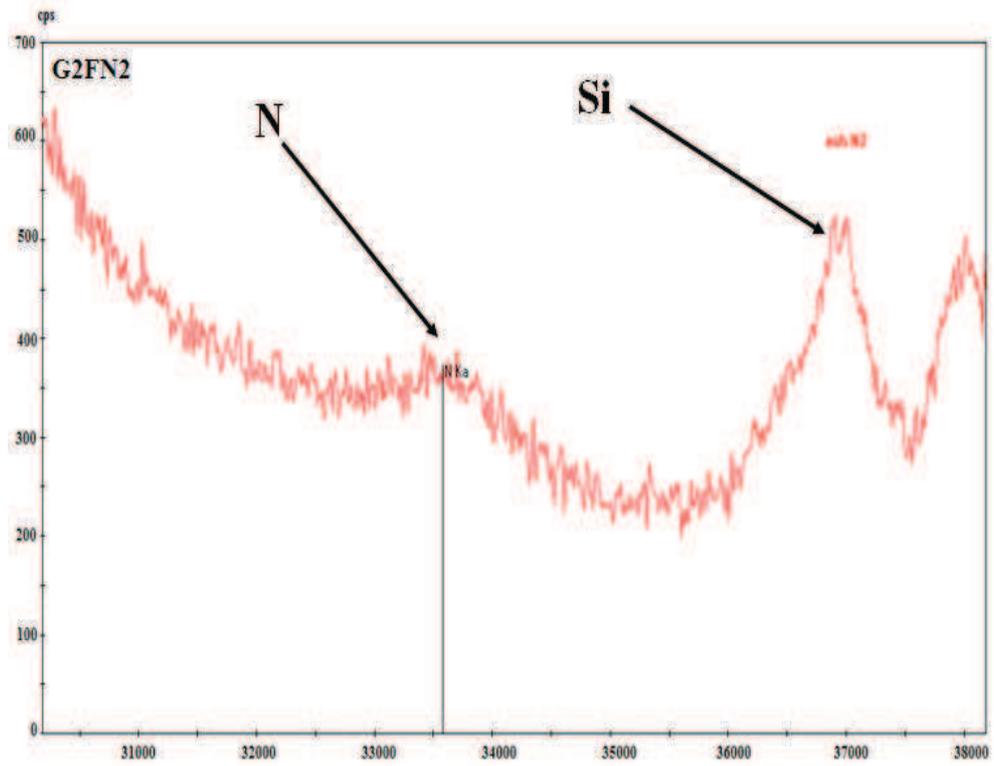


Figure 4 : Spectres WDS des verres G2FN1, G2FN2 et G2FN3

---

## Annexe 2 : Microsonde électronique de Castaing

### 1. Introduction

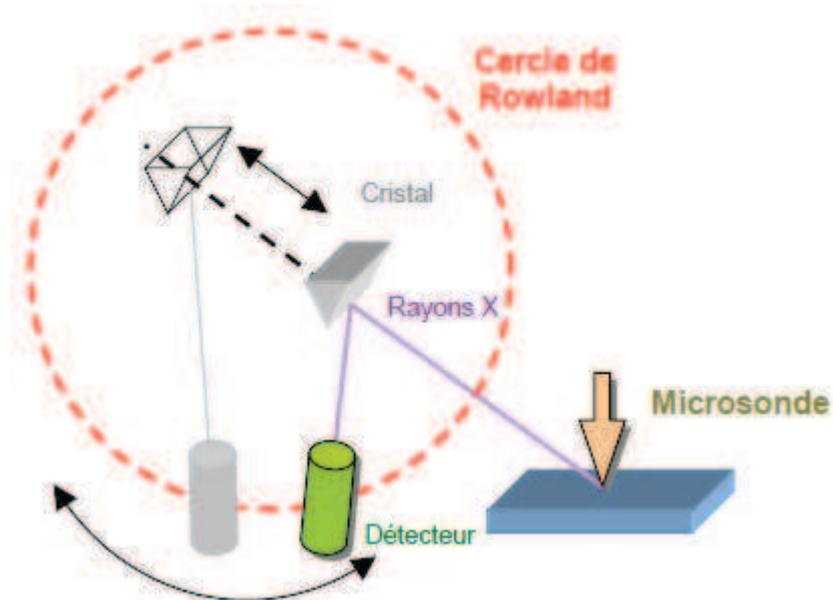
La microsonde électronique de Castaing est un microscope électronique amélioré pour faire une analyse quantitative précise d'un point de l'échantillon. Celle-ci emploie un courant de sonde plus fort afin d'avoir un signal plus important mais avec une moins bonne résolution. Ce courant est très stabilisé afin d'avoir une meilleure analyse. Un échantillon doit être parfaitement plan pour être analysé à la microsonde. Ce type de microscopie utilise des spectromètres WDS (4 ou 5 généralement), qui sont plus précis mais prennent plus de place.

### 2. Spectrométrie WDS

#### 2-1. Fonctionnement

Dans un spectromètre WDS (*Figure 5*), les rayons X provenant de l'échantillon passent à travers un cristal monochromateur. En fonction de l'angle entre le cristal et l'échantillon, un rayonnement sera diffracté.

Un détecteur est placé de manière à mesurer les longueurs d'onde qui nous intéressent. Celui-ci doit se déplacer avec le cristal selon une trajectoire appelée le cercle de Rowland, afin de changer l'angle entre le cristal et l'échantillon, et donc afin de changer la longueur d'onde mesurée.



*Figure 5 : Spectromètre WDS.*

---

Une limite du spectromètre apparaît ici : tous les angles ne sont pas permis, simplement à cause de la place que prend l'instrumentation. On est donc limité à un certain intervalle (généralement entre 12° et 60°).

## **2-2. Cristal monochromateur.**

Le cristal diffracte un rayonnement uniquement s'il respecte la loi de Bragg.  $2d \sin(\theta) = n\lambda$

Avec un angle  $\theta$  entre le cristal et la source, les rayonnements de longueur d'onde  $\lambda$  sont diffractés, selon les distances réticulaires du cristal. Ainsi pour une position du cristal et du détecteur donnée, une seule longueur d'onde sera analysée, ce qui améliore le signal reçu.

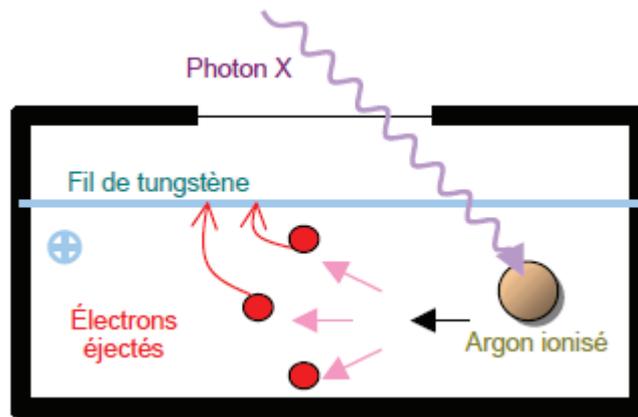
Il faut faire attention à ne pas confondre des signaux d'ordre 2 ( $n=2$ ), qui proviennent du même rayonnement que celui d'ordre 1.

On observe encore une limite de la microsonde de Castaing. L'intervalle des longueurs d'onde observables dépend des plans réticulaires du cristal. Ainsi un cristal donné permet d'observer une certaine gamme d'éléments. Il faut donc employer plusieurs spectromètres munis de cristaux différents. L'échantillon doit être en retour parfaitement plane pour que le même endroit soit analysé par chaque spectromètre, et avec le moins d'encombrement possible.

En microsonde, tous les éléments sont observables sauf les éléments légers (en dessous du Fluor). Il faut alors utiliser des cristaux multicouches (W-Si ou Ni- C) où l'on a artificiellement fait des couches alternant entre un élément léger et un élément lourd. Les distances entre chaque couche peuvent ainsi être choisies, et on choisit alors quel élément sera observé. Ce type de cristal ne peut alors détecter qu'un seul élément, et sa précision est plutôt médiocre.

## **2-3. Détecteur**

Le détecteur est un compteur proportionnel à flux gazeux. Celui-ci est constitué d'une chambre remplie d'Argon renouvelé. Lorsqu'un photon X pénètre dans la cellule, il ionise un atome d'Argon. L'électron éjecté de cette manière peut encore réagir avec d'autres atomes, et libérer ainsi plusieurs électrons en cascade avalanche de Townsend (*Figure 6*). Un fil de Tungstène chargé positivement attire les électrons et permet de détecter le signal.



*Figure 6 : cascade de Townsend*

## 2-4. Comparaison entre EDS et WDS

### 2-4-1. Encombrement

Pour une analyse WDS (*Figure 7*), il faut 4 ou 5 spectromètres autour de la sonde. Chaque spectromètre possède une enceinte sous vide, assez grande et avec toute la mécanique pour le déplacement du cristal et du détecteur.

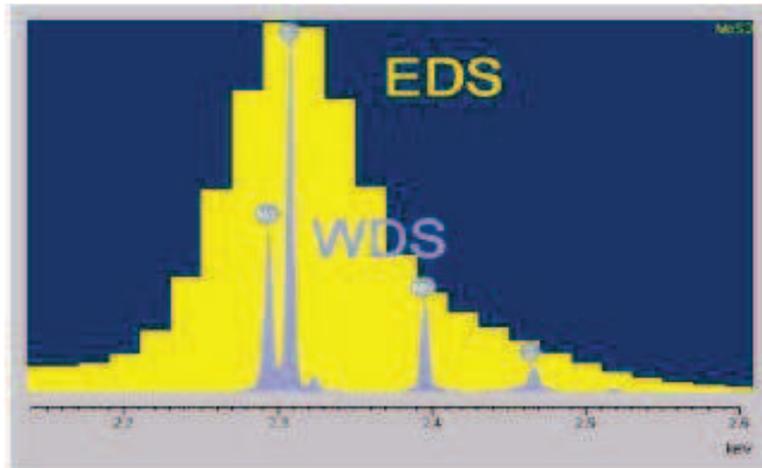
L'analyse EDS ne comporte qu'une spectrophotomètre (*Figure 7*). Il faut tout de même une grande cuve contenant de l'azote liquide afin de refroidir la diode de détection.



*Figure 7 : Photos des WDS et EDS*

### 2-4-2. Résolution

La résolution du spectre WDS dépend du cristal, soit généralement quelques eV. On peut ainsi repérer des raies se superposant. La résolution du spectre EDS dépend de la diode, environ 150 eV (*Figure 8*).



*Figure 8 : résolution du spectre WDS*

### **2-4-3. Détection**

Le spectromètre WDS n'analyse que les longueurs d'onde qu'on lui demande d'analyser. Cependant les amplifications importantes dans le détecteur permettent d'avoir un bruit très faible.

Le spectromètre EDS analyse la totalité du spectre en une fois. Les faibles amplifications dans le détecteur font qu'il y a un bruit de fond important.

### **2-4-4. Rapidité**

Un spectre WDS est acquis en balayant tous les angles pour chaque cristal. Il prend à peu près 5 minutes.

Un spectre EDS est obtenu en une seule fois pour toutes les longueurs d'onde. Il prend de 30 secondes à 2 minutes.

---

## **Résumé**

L'étude de l'incorporation de l'azote dans des bioverres du système  $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-CaO}$ , a été abordée selon une approche globale de la synthèse des bioverres oxynitrurés et oxyfluoronitrurés jusqu'à leurs caractérisations physico-chimiques, mécaniques et biologiques. Les protocoles de synthèse de ces verres dopés à l'azote ont été mis en place. Les différents verres élaborés ont présenté une structure amorphe et homogène. Des analyses WDS ont confirmé l'insertion de l'azote dans ces verres. L'ajout du fluor dans la composition des verres a permis de conserver le maximum d'azote dans les verres.

Des études structurales par RMN-MAS du  $^{29}\text{Si}$  pour les verres oxynitrurés ( $\text{Si-Na-Ca-O-N}$ ), et par RMN-MAS du  $^{29}\text{Si}$  et du  $^{19}\text{F}$  pour les verres oxyfluoronitrurés ( $\text{Si-Na-Ca-N-O-F}$ ), ont permis de mettre en évidence des entités constitutives du réseau silicate, et de confirmer aussi l'insertion de l'azote au sein du verre.

L'étude de l'influence de l'azote introduit dans la matrice vitreuse sur les propriétés physico-chimiques et mécaniques a également été étudiée, et a montré une augmentation de ces propriétés avec le taux d'azote.

Le comportement des différents verres a ensuite été évalué lors de tests *in vitro* en milieu physiologique simulé pour différents délais d'immersion, en l'absence puis en présence de cellules. L'influence de l'azote inséré dans les verres sur la bioactivité a ainsi été étudiée. Enfin, une étude bactériologique a été réalisée sur les verres oxynitrurés et oxyfluoronitrurés.

## **Abstract**

This work presents the study of nitrogen addition in bioglasses of the system  $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-CaO}$ . The purpose is to determine the effects of nitrogen addition on the physical and mechanical properties and the structure of oxynitride bioglasses based on the system  $\text{Na}_2\text{O-CaO-SiO}_2\text{-Si}_3\text{N}_4$ .

In first time, the protocols of synthesis of these glasses were set up. The various elaborated glasses presented an amorphous and homogeneous structure. Analysis WDS confirmed the insertion of the nitrogen in these glasses. The addition of the fluorine in the composition of glasses allowed to keep the maximum of nitrogen in glasses.

The glass transition temperature, density, hardness, elastic modulus and fracture toughness were measured and observed to increase linearly with nitrogen content. These increases are consistent with the incorporation of N into the glass structure in three-fold coordination with silicon with result in extra cross-linking of the glass network. Structural studies by RMN-MAS of the  $^{29}\text{Si}$  for oxynitride glasses ( $\text{Si-Na-Ca-O-N}$ ), and by RMN-MAS of the  $^{29}\text{Si}$  and the  $^{19}\text{F}$  for oxyfluoronitride glasses ( $\text{Si-Na-Ca-N-O-F}$ ) and infrared spectroscopy have shown that all the N atoms are bonded to the Si atoms. The influence of the nitrogen inserted into glasses on the bioactivity was so studied. Finally, a bacteriological study was realized on oxynitride glasses and oxyfluoronitride glasses.