



المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
Ecole Nationale Polytechnique

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE



ÉCOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

CENTRE DE DEVELOPPEMENT DES TECHNOLOGIES AVANCEES

Département de Métallurgie

Mémoire de projet de fin d'études

Pour l'obtention du diplôme d'ingénieur d'état en Génie des Matériaux

Revêtements multicouches à base de ZrO₂ et ZrN, Optimisation et caractérisations des propriétés pour des applications biomédicales

Présenté par

BOUCEKINE Sirine Ines

Soutenu publiquement

(25/06/2025)

Composition du jury :

Mme SAOULA Nadia :	Directrice de recherche	Encadrante	CDTA
Mr. MESRATI Nadir :	Professeur émérite	Co-encadrant	ENPA
Mme MERMOUL Soumia :	Docteur	Présidente	ENPA
Mr. AZIBI Mourad :	Docteur	Examinateur	CDTA

ENP 2025



المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
Ecole Nationale Polytechnique

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE



ÉCOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

CENTRE DE DEVELOPPEMENT DES TECHNOLOGIES AVANCEES

Département de Métallurgie

Mémoire de projet de fin d'études

Pour l'obtention du diplôme d'ingénieur d'état en Génie des Matériaux

Revêtements multicouches à base de ZrO₂ et ZrN, Optimisation et caractérisations des propriétés pour des applications biomédicales

Présenté par

BOUCEKINE Sirine Ines

Soutenu publiquement

(25/06/2025)

Composition du jury :

Mme SAOULA Nadia :	Directrice de recherche	Encadrante	CDTA
Mr. MESRATI Nadir :	Professeur émérite	Co-encadrant	ENPA
Mme MERMOUL Soumia :	Docteur	Présidente	ENPA
Mr. AZIBI Mourad :	Docteur	Examinateur	CDTA

A mes parents : Abdelbaki et Benmalek Hafida

A mes sœurs : Soundous et Loudjayn

A mon fiancé : Tariq

A mes grands-mères : Ourida et Hanifa

A ma tante : Soussou

REMERCIEMENT

Ce travail a été réalisé au sein du laboratoire Plasmas & Applications, de la Division des Milieux Ionisés et Lasers du CDTA de Baba Hassen (Alger). Je tiens à exprimer ma profonde gratitude au Dr Nadia SAOULA pour m'avoir accueillie, encadrée avec rigueur et bienveillance, et accompagnée tout au long de ce projet. Mes remerciements vont également au Pr Nadir MESRATI pour son co-encadrement précieux, ainsi qu'au Dr Soumia MERMOUL pour avoir accepté de présider le jury.

Je remercie l'ensemble des membres du jury pour leur disponibilité et l'attention portée à mon travail. Je suis également reconnaissante envers les chercheurs, techniciens et collaborateurs du laboratoire, ainsi qu'à toute l'équipe de caractérisation du CDTA, notamment Dr. Mourad AZIBI, Mr Lamine NAIT BOUDA, Dr Noureddine MADAQUI, et Yasmine AIBA de l'USTHB pour son aide en analyse Raman. Un merci particulier au Pr TALI, Au Dr. Hamda médecins microbiologistes de l'institut Pasteur et aux médecins orthopédistes Dr. OUBIRA et Dr FERSAOUI pour leur contribution aux aspects biologiques et médicaux. Ma reconnaissance s'étend également aux équipes du CHU de Blida et à Mr. Hakem MAAMER du CRTSE pour son accompagnement dans les analyses.

Je remercie mes amies de toujours, DIAFAT Mounia, AZIZA Emna et NAIT CHABANE Fella, pour leur soutien indéfectible, ainsi que tous ceux qui m'ont accompagnée durant mon parcours. À ma famille, mes grands-mères, oncles, tantes, cousins et cousines, merci pour votre amour et votre encouragement.

Une pensée spéciale à ma tante Sousou, véritable pilier dans ma vie, source de réconfort et de force. À mes parents, Mama et Paba, je vous dois tout : votre amour, vos sacrifices, votre foi en moi ont rendu ce parcours possible. À mes sœurs Soundous et Loudjain, mes alliées et confidentes, merci d'avoir été là dans les bons comme dans les moments de doute. Et enfin, à mon fiancé Tariq, merci pour ton amour, ta patience et ton soutien constant. Ce mémoire est aussi le fruit de votre présence à tous.

ملخص

يتناول هذا البحث تطوير ودراسة طلاءات متعددة الطبقات مبتكرة تعتمد على أكسيد الزركونيوم (ZrO_2) وتنريد الزركونيوم (ZrN) ، تم ترسيبها على الفولاذ المقاوم للصدأ 316L باستخدام تقنية الترسيب الفيزيائي للبخار (PVD) ، وذلك بهدف تحسين أداء الزرارات الطبية. تم تطوير أربع معماريات متعددة الطبقات، ثنائية وثلاثية، وهي Zr/ZrO_2 ، $Zr/ZrN/ZrO_2/ZrN$ ، Zr/ZrO_2 . و Zr/ZrN

أظهرت التحاليل البنوية والمورفولوجية والميكانيكية تحسناً ملحوظاً في خصائص الطلاءات مقارنةً بالمواد المزروعة التقليدية مثل $Ti6Al4V$ والفولاذ L316، خاصةً من حيث الصلابة، الالتصاق، وخشونة السطح. كما كشفت اختبارات التآكل في محلول SBF أن الطلاءات، وخصوصاً النظام Zr/ZrN ، توفر مقاومة فائقة للتآكل بنسبة تخفيض تتجاوز 96% ، مما يجعلها ملائمة جدًا للبيئات الفسيولوجية العدوانية.

من الناحية البيولوجية، أظهرت جميع الطلاءات قدرة عالية على تحفيز تكوين هيدروكسي أباتيت بعد الغمر في سائل محاكٍ للبلازماء، مما يدل على قابليتها العالية للاندماج العظمي. إضافةً إلى ذلك، أظهرت اختبارات الالتصاق البكتيري انخفاضاً كبيراً في التصاق بكتيريا *Staphylococcus aureus*، حيث بلغ الانخفاض 94% في حالة الطلاء Zr/ZrO_2 .
تؤكد هذه النتائج أن الطلاءات متعددة الطبقات القائمة على Zr و ZrO_2 و ZrN توفر خصائص ميكانيكية وكيميائية وبيولوجية متميزة، مما يجعلها مرشحاً واعداً لتطبيقات الزرارات الطبية المقاومة للتآكل والعدوى البكتيرية.

الكلمات المفتاحية: طلاءات متعددة الطبقات، ZrN ، ZrO_2 ، الزرارات الطبية، التآكل، النشاط الحيوي، الاندماج

العظمي، التصاق البكتيريا، PVD.

Abstract

This thesis focuses on the development and characterization of innovative multilayer coatings based on ZrO₂ and ZrN, deposited by magnetron sputtering (PVD) onto 316L stainless steel, with the aim of enhancing the performance of biomedical implants. Four multilayer architectures binary and ternary were designed: Zr/ZrO₂, Zr/ZrN, Zr/ZrO₂/ZrN, and Zr/ZrN/ZrO₂.

Structural, morphological, and mechanical analyses revealed significant improvements over conventional implant materials (Ti6Al4V, 316L stainless steel), particularly in terms of hardness, adhesion, and surface topography. Electrochemical polarization tests in SBF solution showed that these multilayer coatings especially Zr/ZrN greatly enhanced corrosion resistance, reducing the corrosion rate by over 96%, and offering excellent protection in aggressive physiological environments.

Biologically, all coatings promoted hydroxyapatite formation in simulated body fluid, a key marker of osteointegration. Additionally, antibacterial adhesion tests demonstrated a strong reduction in *Staphylococcus aureus* colonization, reaching up to 94% for the Zr/ZrO₂ system.

These findings highlight the potential of these multilayer coatings to serve as next-generation biomedical surfaces that are durable, bioactive, corrosion-resistant, and capable of limiting bacterial infection.

Keywords: Multilayer coatings, ZrO₂, ZrN, biomedical implants, corrosion, bioactivity, osteointegration, bacterial adhesion, PVD.

Résumé

Ce mémoire porte sur l'élaboration et la caractérisation de revêtements multicouches innovants à base de ZrO_2 et ZrN , déposés par pulvérisation cathodique (PVD) sur de l'acier inoxydable 316L, dans l'objectif d'améliorer les performances des implants biomédicaux. Quatre architectures multicouches, binaires et ternaires, ont été développées : Zr/ZrO_2 , Zr/ZrN , $Zr/ZrO_2/ZrN$ et $Zr/ZrN/ZrO_2$.

Les analyses structurales, morphologiques et mécaniques ont révélé une nette amélioration des propriétés par rapport aux matériaux implantables conventionnels ($Ti6Al4V$, acier 316L), notamment en termes de dureté, d'adhérence et de rugosité de surface. Du point de vue électrochimique, les essais de polarisation en solution de SBF ont montré que les revêtements multicouches, en particulier Zr/ZrN , permettent de réduire le taux de corrosion de plus de 96 %, offrant une excellente barrière protectrice contre les environnements physiologiques agressifs.

Sur le plan biologique, tous les revêtements ont favorisé la formation d'hydroxyapatite après immersion en plasma simulé, un indicateur clé de l'ostéointégration. Par ailleurs, les tests d'adhésion bactérienne ont démontré une réduction significative de la colonisation par *Staphylococcus aureus*, atteignant jusqu'à 94 % pour le système Zr/ZrO_2 .

Ces résultats montrent que ces revêtements multicouches représentent une solution prometteuse pour une nouvelle génération d'implants médicaux plus durables, bioactifs, résistants à la corrosion et aux infections bactériennes.

Mots-clés : Revêtements multicouches, ZrO_2 , ZrN , implants biomédicaux, corrosion, bioactivité, ostéointégration, adhésion bactérienne, PVD.

.

SOMMAIRE

Liste des figures

Listes des tableaux

Liste d'abréviation

Introduction générale

I. Etude Bibliographique	20
I.1 Les biomatériaux	20
I.1.1 Métaux	23
I.1.2 Polymères.....	27
I.1.3 Céramiques	28
I.1.4 Les biomatériaux en monocouche	28
I.1.5 Les biomatériaux en multicouches	29
I.1.6 Le zirconium pur.....	32
I.1.7 Oxyde de zirconium.....	33
I.1.8 Nitrule de zirconium ZrN	36
I.2 Technique de dépôt des couches minces	39
I.2.1 Dépôt en phase vapeur CVD	41
I.2.2 Dépôt physique en phase vapeur PVD	43
Références	44
II. Dispositif expérimentale et techniques de caractérisation	50
II.1 Elaboration des multicouches de Zr, ZrO ₂ et ZrN	50
II.2 Dispositif expérimental de dépôt	53
II.3 Procédures expérimentales de dépôts	55
II.4 Technique de caractérisations	57
II.4.1 Microscope électronique a balayage « MEB »	57

II.4.2 Microscope a force atomique AFM.....	59
II.4.3 Analyse par diffraction des rayons X « DRX ».....	60
II.4.4 La spectroscopie RAMAN	63
II.4.5 Mesure de la mouillabilité.....	65
II.4.6 Mesure de la dureté et du module d'Young	66
II.4.7 Test de corrosion.....	67
II.4.8 Mesures biologiques.....	71
Références	72
III. Résultats et discussions.....	77
III.1 Etude de la morphologie des multicouches	77
III.2 Etude structurale.....	88
III.3 Applications	103
III.3.1 Nanoindentation	103
III.3.2 Test électrochimique	109
III.3.3 Test de mouillabilité.....	111
III.3.4 Etude de la bio-activité des couches	114
Références	115
IV. Conclusion generale	137

Confidentiel