

Synthèse, propriétés mécaniques et biodégradabilité de films minces de verres métalliques

Encadrement : Pr. Philippe Djemia, Dr. Fatiha Challali, Dr. Florent Tétard

Contexte scientifique :

L'étude des films de métaux amorphes reçoit de plus en plus d'attention en raison des excellentes propriétés mécaniques : une limite à rupture proche de la théorie, une dureté et une déformation élastique élevées [1]. Leur structure atomique désordonnée est à l'origine de propriétés physiques uniques et différentes de leurs homologues cristallins [2]. Cependant, les études sur la synthèse et la caractérisation des films amorphes sont relativement récentes, car les efforts se sont concentrés sur les massifs. Dans ce contexte, l'originalité du sujet est le dépôt sur des substrats souples polymères et la caractérisation de films métalliques produits par pulvérisation magnétron, avec une structure totalement ou partiellement désordonnée à l'échelle nanométrique. En outre, le projet a pour originalité de combiner les techniques expérimentales de l'opération de recherche, pour caractériser les propriétés élastiques (diffusion Brillouin de la lumière, acoustique picoseconde et la nanoindentation) [3, 4], les propriétés plastiques et leur endommagement (micro-traction de films sur substrats souples polymères) [5]. Nous espérons ainsi établir des liens entre les propriétés élastiques et plastiques de films minces, et contribuer à une meilleure compréhension des mécanismes et des microstructures, à l'origine des propriétés mesurées : élasticité, limite élastique, dureté, déformation plastique. De plus, une application de ces revêtements dans le domaine biomédicale sera envisagée, en partenariat avec le Laboratoire de Recherche Vasculaire Translationnelle (LVTS, INSERM U1148, Pr. F. Chaubet).

Une application :

Les stents vasculaires sont des endoprothèses qui permettent de rétablir le flux sanguin en cas d'obstruction d'un vaisseau par écrasement mécanique des tissus obstruents. Dès l'origine deux problèmes antinomiques se sont posés : réaliser une prothèse alliant des propriétés mécaniques suffisantes pour maintenir plusieurs mois la perméabilité du vaisseau tout en favorisant une cicatrisation complète de la paroi vasculaire. Le moyen le plus efficace d'obtenir cette cicatrisation est de faire en sorte que la prothèse se résorbe peu à peu (avec une vitesse maîtrisée) jusqu'à disparaître lorsque sa fonction est remplie. Aujourd'hui un stent est généralement constitué d'un métal résistant à la corrosion en milieu sanguin, tel que des aciers inoxydables, des alliages de cobalt-chrome et de titane, matériaux qui seuls présentent les propriétés mécaniques essentielles à la fonction des prothèses [6-8]. En revanche ces objets ne sont pas biorésorbables et occupent à vie le tissu vasculaire environnant sans intégration complète possible. D'une part, des études ont été entreprises sur les endoprothèses constituées d'alliages à base de Zinc (Zn) obtenus par moulage ou extrusion avec de bonnes propriétés mécaniques et prometteuses en termes de biodégradabilité et de biocompatibilité [9, 10]. D'autre part, des stents polymères ont aussi été largement étudiés du fait de capacités de biorésorption remarquables ; mais leur principale faiblesse réside toujours dans des propriétés mécaniques insuffisantes [7]. Enfin, des stents en métal recouverts de polymère ont été développés avec la capacité de libérer localement des principes actifs favorisant à la fois une meilleure intégration de la prothèse et une cicatrisation des tissus plus efficace [11]. Cependant, jusqu'à présent, aucune étude n'a envisagé le développement d'un stent hybride polymère/métal, à la fois : (i) biorésorbable, (ii) mécaniquement satisfaisant, et (iii) biocompatible. Les stents sont étudiés depuis longtemps au LVTS et la collaboration avec le LSPM, a pour but d'explorer les possibilités offertes par la structuration 3D de polymères (impression 3D de stents avec les moyens du FabLab P13) et leur revêtement par pulvérisation



Laboratoire des Sciences des Procédés et des Matériaux – UPR 3407
Institut des Sciences de l'Ingénierie et des Systèmes (INSIS)



UNIVERSITÉ PARIS 13

magnétron de films nanométriques d'alliages métalliques amorphes biorésorbables dont les propriétés mécaniques seraient suffisantes [6-8]. Nous utiliserons des méthodologies [12] déjà développées par le LSPM et le LVTS pour l'étude des propriétés mécaniques et l'évaluation biochimique et biologique des structures hybrides.

Objectifs :

Ce travail a pour objectifs (i) le revêtement par des films minces d'alliages métalliques amorphes (verres métalliques) de supports polymères plans (feuilles de Kapton ou d'élastomère) et de structures courbes de polymères obtenues par impression 3D ; (ii) l'étude des propriétés structurales et mécaniques des matériaux hybrides, en particulier à l'interface polymère-métal, ainsi que le contrôle de leur cinétique de dégradation en milieu biologique simulé ; (iii) dans le cadre d'une application biomédicale, l'évaluation de leurs propriétés mécaniques en relation avec la résorption des matériaux constituant l'hybride et (iv) l'évaluation de la compatibilité avec les cellules vasculaires humaines (collaboration avec le LVTS, Pr. F. Chaubet).

Profils :

M2 Physique ou matériaux.

Contacts :

Ecole Doctorale Galilée ED 146, Université Paris 13 (ecole-doctorale.galilee@univ-paris13.fr)

Directeur de thèse : Pr. Djemia Philippe (djemia@univ-paris13.fr, +33(0)149403482)

Laboratoire des Sciences des Procédés et des Matériaux, UPR 3407-CNRS, Université Paris 13

99 Avenue Jean Baptiste Clément, 93430 Villetaneuse, France

Références :

- [1] Approaching the ideal elastic limit of metallic glasses, Lin Tian, Yong-Qiang Cheng, Zhi-Wei Shan, Ju Li, Cheng-Cai Wang, Xiao-Dong Han, Jun Sun & Evan Ma (2012) *Nat. Comm.* **3**:609,1-6
- [2] Local atomic order, electronic structure and electron transport properties of Cu-Zr metallic glasses , J. Antonowicz, A. Pietnoczka, K. Pękała, J. Latuch, and G. A. Evangelakis (2014) *J. App. Phys.* **115**,203714
- [3] Mechanical properties of elementary layers involved in a multilayer optical stack by photon-acoustic phonon interaction approaches (2018) Frédéric Faëse, Delphine Poinot Cherroret, Sébastien Chatel, Loïc Becerra, Fatiha Challali, Philippe Djemia, Laurent Belliard, *Journal of Applied Physics* **124** (12), 125307
- [4] Structural-elastic relationships of Zr-TL (TL= Cu, Co, Ni) thin films metallic glasses, Mihai Apreutesei, Philippe Djemia, Laurent Belliard, Grégory Abadias, Claude Esnouf, Alain Billard, Philippe Steyer (2017), *Journal of Alloys and Compounds* **707** 126-131
- [5] Fragmentation and adhesion properties of CoFeB thin films on polyimide substrate, D Faurie, F Zighem, A Garcia-Sanchez, P Lupo, AO Adeyeye (2017) *Applied Physics Letters* **110** (9), 091904
- [6] State of the art: coronary artery stents – past, present and future, Giulio G. Stefanini, Robert A. Byrne, Stephan Windecker, Adnan Kastrati (2017), *Eurointervention*, 13(6), 706-716.
- [7] Bioresorbable stents: Current and upcoming bioresorbable technologies, Hui Ying Ang, Heerajnarain Bulluck, Philip Wong, Subbu S. Venkatraman, Yingying Huang, Nicolas Foin (2017) *International J. of Cardiology*, 228, 931-939.
- [8] Bio-Functional Design, Application and Trends in Metallic Biomaterials, Ke Yang, Changchun Zhou, Hongsong Fan, Yujiang Fan, Qing Jiang, Ping Song, Hongyuan Fan, Yu Chen and Xingdong Zhang (2018) *International J. of Molecular Sciences*, 19(1), 4561-4573.
- [9] Biodegradable Metals for Cardiovascular Stents: from Clinical Concerns to Recent Zn-Alloys, Patrick K. Bowen, Emily R. Shearier, Shan Zhao, Roger J. Guillory II, Feng Zhao, Jeremy Goldman, Jaroslaw W. Drelich (2016) *Advanced Healthcare Materials*, 5, 1121-1140.
- [10] Zinc-based alloys for degradable vascular stent applications, Ehsan Mostaed, Malgorzata Sikora-Jasinska, Jaroslaw W. Drelich, Maurizio Vedani (2018), *Acta Biomaterialia* 71, 1-23.
- [11] Du stent coronaire en métal au stent biodégradable, Plamen Bokov, Patrice Flaud, (2011) *John Libbey Eurotext* 23(9), 465-476
- [12] Thin films of binary amorphous Zn-Zr alloys developed by magnetron co-sputtering for the production of degradable coronary stents: A preliminary study, Nathalie Annonay, Fatiha Challali, Marie Noëlle Labour, Valérie Bockelée, Alexis Garcia-Sanchez, Florent Tétard, Marie-Paule Besland, Philippe Djemia, Frédéric Chaubet, (2018) *Bioactive materials* 3 (4), 385-388.