

**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE**

*MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEURE ET DE*

*LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE*

**UNIVERSITE CONSTANTINE 1**

**FACULTE DES SCIENCES**

**DEPARTEMENT DE PHYSIQUE**

N° D'ordre :

Série :

**THESE**

Présenté pour obtenir le diplôme de Doctorat en Sciences

**En Physique**

Spécialité : **Sciences des Matériaux**

Option : **Métallurgie**

**THEME**

**Elaboration et étude des biomatériaux nanostructurés  
de type Hydroxyapatite/MWCNTs/TiO<sub>2</sub>/Ti**

**M<sup>elle</sup> CHETIBI Loubna**

**Soutenu le: 13 /01 / 2014**

Devant le jury:

Président:	S. CHEKROUD	Prof. Université - Constantine 1
Rapporteur:	D. HAMANA	Prof. Université - Constantine 1
Co- Rapporteur:	S. ACHOUR	Prof. Université - Constantine 1
Examineurs:	B. BOUZABATA	Prof. Université - Annaba
	A. TRIKI	Prof. Université - Annaba
	S. MESSAADI	Prof. Université - Batna

## Remerciements

Ce travail de thèse a été réalisé à l'unité de recherche « Sciences des Matériaux et Applications » de l'université Constantine 1 dirigée par le professeur Djamel HAMANA, et qui collabore étroitement avec le laboratoire de céramiques dirigée par professeur Slimane ACHOUR.

J'exprime ma très sincère reconnaissance à mes directeurs de thèse, Messieurs Slimane ACHOUR et Djamel HAMANA, Professeurs à l'Université de Constantine 1, pour avoir assuré l'encadrement de ce travail et pour m'avoir guidé durant ces années ; je leur dois de m'avoir donné les moyens d'effectuer cette recherche dans les meilleures conditions. A Messieurs les Professeur A. TRIKI et B. BOUZABATA de l'université de Annaba, S. MESSADI et S. CHEKROUD de l'université de constantine 1 j'exprime ma gratitude pour avoir accepté de juger mon travail et faire partie du jury de ma thèse.

Je tiens également à remercier Messieurs A. Bouchama du département de Chimie, pour ses précieux conseils avisés de chimiste et le Professeur A. CHARI pour sa collaboration dans la partie corrosion.

Mes vifs remerciements s'adressent au Professeur C. SAHRAOUI de la KAUST (King Abdullah University of Science and Technology, division : Materials Science and engennering) qui m'a accueilli dans son laboratoire lors d'un stage pour la partie caractérisation de mes échantillons : MEB, HRTEM, FTIR, XPS et spectroscopie RAMAN.

J'exprimer ma profonde gratitude au Professeur L. HADJAJ et à Mme M. BENGUEDOUAR pour leurs orientations, remarques et corrections.

Je remercie chaleureusement tous les collègues que j'ai eu le plaisir de côtoyer durant mon séjour au sein de l'Unité de Recherche « Science des Matériaux et Applications » pour leur bonne humeur ; ils ont constitué la source de bonheur sans laquelle ce travail n'aurait pas été possible : A. Azizi, L. Amiour, L. Boumaza, A. Mouatsi, A. Taabouche, L. Nouicer, H. Jaaboube, A. Hayoune, M. Hachouf, N. Sobti et M. Boujaadar, ainsi que A. Saouchi.

Enfin, je finirai par remercier les personnes qui sont les plus chères à mon cœur, mes parents, merci à toi MAMAN et à toi PAPA d'avoir travaillé dur pour que je sois là aujourd'hui, pour votre soutien constant et vos efforts qui m'ont permis d'arriver jusqu'ici, c'est pour vous que je dédie ce manuscrit.

Merci à vous chers sœur Faiza et beau-frère REZIG Amine, vous m'avez toujours poussée vers l'avant et cru en moi.

# Sommaire

Introduction .....	01
--------------------	----

## **Chapitre I – Etat de l’art sur les biomatériaux**

I. Les biomatériaux .....	03
I.1. Qu’est-ce-qu’un biomatériau ?.....	03
I.2. Les différentes classes de biomatériaux .....	04
I.3. Le titane.....	06
I.4. Le dioxyde de titane .....	07
I.5. L’hydroxyapatite.....	08
II. La Biocompatibilité.....	12
II.1. Qu’est-ce que la biocompatibilité?.....	12
II.2. Justification du choix du titane et de l’hydroxyapatite.....	12
III. Problématique et solutions des substrats de Ti revêtus avec l’hydroxyapatite.....	14
IV. Matériaux nanostructurés en surface : Nanostructures de TiO <sub>2</sub> pour les biomatériaux .....	15
V. Les nanotubes de carbone.....	16
VI. TiO <sub>2</sub> -MWCNTs nanocomposites pour des applications biomédicales.....	16
VII. La corrosion biologique des biomatériaux métalliques .....	17
VIII. Objectifs de cette thèse.....	19

## **Chapitre II – Elaboration et caractérisation des nanostructures de type HA/MWCNTs/TiO<sub>2</sub>/Ti**

I. L’électrochimie .....	21
II. Traitement hydrothermique.....	22
III. Préparation des nanostructures de TiO <sub>2</sub> .....	23
III.1. Elaboration des nanotubes de TiO <sub>2</sub> par anodisation.....	23

III.2. Elaboration des nanofibres de TiO <sub>2</sub> par traitement hydrothermique.....	23
III.3. Formation des nanocomposites de TiO <sub>2</sub> -MWCNTs.....	24
III.4. Dépôts d'hydroxyapatite élaborés par électrodéposition sur les films de TiO <sub>2</sub> et TiO <sub>2</sub> -MWCNTs.....	25
IV. Caractérisation physico-chimique des dépôts.....	26
IV.1. Diffraction des rayons X (DRX).....	26
IV.2. Microscopie électronique à balayage (MEB).....	27
IV.3. Microscopie électronique à transmission (MET).....	28
IV.4. Spectroscopie XPS (X-ray photoelectron spectroscopy).....	29
IV.5. Spectroscopie Infrarouge (FTIR).....	31
IV.6. Spectroscopie Raman.....	32
IV.7. Etude de la résistance à la corrosion (Voltamétrie cyclique).....	34
IV.8. La microsonde électronique (EPMA).....	35

### **Chapitre III –Discussion des résultats et évaluation des nanostructures préparées de type HA/MWCNTs/TiO<sub>2</sub>/Ti**

I. Films de TiO <sub>2</sub> nanotubes préparés par électrodéposition.....	36
I.1. Etude de la morphologie des films par microscopie électronique à balayage (MEB).....	36
I.2. Mécanisme de formation des tubes.....	38
I.3. Etude de la composition allotropique par diffraction des rayons X.....	40
II. Films de TiO <sub>2</sub> nanofibres préparés par traitement hydrothermique.....	41
II.1. Etude de la morphologie des films par microscopie électronique à balayage (MEB) et à transmission (MET).....	41
II.2. Mécanisme de formation des fibres.....	42
II.3. Etude morphologique des nanofibres de TiO <sub>2</sub> par microscopie électronique à transmission et à haute résolution (METHR).....	43
II.4. Etude de la composition chimique des nanofibres de TiO <sub>2</sub> par l'EDS, la diffraction électronique et la diffraction des rayons X .....	46
III. Elaboration des nanostructures de MWCNTs/TiO <sub>2</sub> .....	50
III.1. Etude de la morphologie du film de TiO <sub>2</sub> nanofibres après incorporation des nanotubes de carbone.....	50

III.2. Etude de la possibilité d'intégration entre les nanofibres de TiO <sub>2</sub> et les MWCNTs.....	52
III. 3. Proposition des réactions chimiques possibles entre les nanotubes de carbone à multi parois (MWCNTs) et les nanofibres de TiO <sub>2</sub> .....	64
IV. Electrodeposition de l'hydroxyapatite sur les substrats de Ti nanostructurés en surface.....	67
IV 1. Descriptifs des réactions chimiques possibles.....	67
IV.2. Etude de la morphologie des films d'HA par microscopie électronique à balayage (MEB).....	68
IV.3. Etude de la structure et de la composition chimique de l'HA.....	74
V. Evaluation des nanostructures préparées.....	86
V.1. Etude de la tenue en corrosion du titane recouvert d'oxyde de titane (TiO <sub>2</sub> ) et de l'hydroxyapatite (HA).....	86
V.2. L'adhérence des films .....	91
Conclusion.....	95
Références.....	97

## Introduction

La science des biomatériaux est l'un des domaines les plus intéressants, jusqu'à nos jours de nombreuses questions sont toujours sans réponse.

La difficulté la plus souvent abordée dans l'étude des biomatériaux est celle de la réponse de l'organisme aux implants. Cette réponse n'est pas toujours favorable à cause de nombreux problèmes qui peuvent apparaître après l'implantation.

Les tissus durs, l'os et les dents, sont des composites organo-céramiques. Le principal constituant minéral de l'os est l'hydroxyapatite (HA), qui fait partie de la famille des orthophosphates de calcium.

L'hydroxyapatite (HA,  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ) est utilisée comme revêtement dans l'industrie biomédicale depuis plusieurs décades pour les implants dentaires et orthopédiques. Elle semble être le matériau céramique le plus adéquat pour la construction du tissu osseux artificiel grâce à ses excellentes propriétés de biocompatibilité. Malheureusement, les caractéristiques mécaniques des céramiques pures d'HA sont mauvaises. Les applications médicales sont limitées aux petits implants non chargés mécaniquement, aux poudres, aux revêtements et aux implants poreux peu chargés.

Les métaux et les alliages métalliques implantables, recouverts de leur couche d'oxyde naturel épaisse de quelques nanomètres, sont connus pour être bio-inertes.

Le titane et ses alliages sont intensivement utilisés dans l'implantation et connus comme des biomatériaux de choix à cause de leurs propriétés mécaniques excellentes et leurs modules d'élasticité qui le rend compatible avec les structures osseuses. En plus de ces propriétés, le titane a une propriété de surface essentielle. C'est la capacité du titane à former spontanément à l'air une couche stable d'oxyde de passivation, épaisse de 4 à 6 nm, qui le protège contre la corrosion et ralentit la libération des ions de titane. Malgré toutes ces propriétés mécaniques excellentes, le titane et ses alliages prennent du temps pour se greffer sur le tissu de l'os.

Pour éliminer cet inconvénient, la bio-ingénierie se propose de modifier la surface des implants, puisque c'est sur sa surface que se produisent les interactions entre un solide et son environnement et les réactions qui en résultent.

Une des solutions les plus remarquables proposées pour répondre aux applications recherchées du couple revêtement - substrat est la fabrication de films dont les propriétés peuvent être très différentes de celles du substrat.

La solution actuelle pour obtenir un implant bioactif avec de meilleures propriétés mécaniques est la déposition de l'hydroxyapatite sur le substrat du titane.

Cependant, il se pose un autre problème de l'adhérence entre le substrat du titane et la couche de l'hydroxyapatite.

Récemment plusieurs études ont montré que les revêtements de  $\text{TiO}_2$  nanostructurés en surface ayant une forte biocompatibilité ainsi qu'une stabilité mécanique élevée. Les couches de  $\text{TiO}_2$  nanostructurées en surface représentent une nouvelle génération de revêtement pouvant améliorer l'adhérence des implants biomédicaux.

Dans cette étude, on a pu préparer des films de  $\text{TiO}_2$  nanostructurés en surface.

En outre, une autre solution est proposée dans ce travail pour améliorer l'adhérence et les propriétés mécaniques des substrats de titane revêtus avec l'hydroxyapatite, il s'agit d'ajouter un autre biomatériau de structure nanométrique sur la surface des substrats de titane ; ce biomatériau étant les nanotubes de carbone.

Le premier chapitre, présente le domaine des biomatériaux et la problématique des matériaux implantés dans le corps humain. Un aperçu est donné sur les biomatériaux, la biocompatibilité, les nanostructures ainsi que la corrosion biologique des biomatériaux métalliques.

Le deuxième chapitre, montre les méthodes d'élaborations des structures nanométriques de  $\text{TiO}_2$  et de l'hydroxyapatite par des méthodes chimiques simples, pour des applications biomédicales.

Le dernier chapitre, est consacré aux propriétés structurales et morphologiques des surfaces nanostructurées des dépôts préparés par différentes méthodes :  $\text{TiO}_2$  nanotubes,  $\text{TiO}_2$  nanofibres, MWCNTs- $\text{TiO}_2$  nanostructures et les nanoparticules de l'hydroxyapatite déposée sur les différents films de Ti traités. Après avoir présenté les caractérisations structurales et morphologiques des dépôts, on procédera à la caractérisation de deux propriétés importantes pour un matériau implantable, qui concernent l'interface matériau / dépôt. Il s'agit de l'adhérence des couches déposées de l'hydroxyapatite sur les substrats de titane traités d'une part et de la capacité de ces couches contre la corrosion, d'autre part.

## Chapitre I – Etat de l’art sur les biomatériaux

Le domaine des biomatériaux est sujet à d’importants enjeux scientifiques ; science des matériaux, mécanique, chimie et biologie. Le développement de nouveaux matériaux requiert, en amont, un apprentissage des exigences de chaque discipline ou du moins, une homogénéité de langage entre scientifiques.

L’objectif de ce chapitre est de présenter les principales notions et les problématiques des biomatériaux ainsi que les solutions développées à l’heure actuelle. Nous nous intéressons plus particulièrement au titane et le composé de calcium-phosphate le plus utilisé en implantation et le plus proche à l’os dans sa structure et sa composition chimique : l’hydroxyapatite.

### I. Les biomatériaux

#### I.1. Qu’est-ce-qu’un biomatériau ?

Un biomatériau est un matériau non viable conçu pour interagir avec les systèmes biologiques, il participe à la constitution d’un dispositif destiné à être mis en contact avec l’environnement physiologique [1, 2]. Le facteur vraiment important qui distingue un biomatériau des autres matériaux est sa capacité de pouvoir être maintenu en contact avec des tissus du corps humain sans causer d’endommagements de quelque nature que ce soit.

D’après Jandt [3], l’évolution des biomatériaux au cours du dernier siècle peut se diviser en quatre générations de matériaux qui se distinguent, en tenant compte des différents besoins, des matériaux implantables en contact avec le corps humain et en milieu biologique.

La première génération comprend les matériaux en acier, en polyéthylène et les métaux nobles tel que l’or.

La deuxième génération comprend des matériaux utilisés auparavant dans l’aéronautique, mais ils sont inertes et passifs avec d’excellentes propriétés mécaniques. Ce sont le titane et ces alliages. Ces matériaux ont dominé le marché des biomatériaux. Le titane et ses alliages sont intensivement utilisés dans l’implantation à cause de leurs

excellentes propriétés mécaniques, mais ils prennent du temps pour se greffer sur le tissu de l'os et parfois il y'a rejet de l'implant.

Afin d'améliorer la bio-activité des matériaux implantables, une troisième génération a fait son apparition. Elle comprend les matériaux qui ont des similitudes avec le tissu de l'os au moins dans sa composition chimique comme l'hydroxyapatite, les composés de calcium-phosphates et les bio-glass. Ces matériaux présentent une excellente biocompatibilité, mais il y'a toujours des lacunes à améliorer à cause de leurs propriétés mécaniques très faibles.

La quatrième génération présente une véritable révolution. Il s'agit des matériaux implantables qui interagissent en profondeur avec les systèmes biologiques. Ces matériaux peuvent même lutter contre les infections qui apparaissent après l'implantation. Ces matériaux sont encore au stade de la recherche car ils demandent beaucoup d'argent et de temps. Pour cela cette génération ne pénètrent que lentement sur le marché. Le travail présenté ici concerne des aspects de la seconde et de la troisième génération pour lesquelles des améliorations sont toujours nécessaires.

### **I.2. Les différentes classes de biomatériaux**

D'après ce qui précède le domaine des biomatériaux est très vaste et regroupe plusieurs produits. Les développements récents des biomatériaux céramiques ou polymères pourrait nous donner l'impression qu'il n'y a plus d'avenir pour les biomatériaux métalliques. En fait, si les céramiques et polymères présentent des caractéristiques intéressantes, ils présentent toujours des lacunes, spécialement dans leurs propriétés mécaniques. C'est pour quoi il est très important de penser en terme de biomatériaux métalliques, de rassembler les propriétés mécano-chimiques des deux types pour compenser leurs différentes faiblesses. Les différents types des biomatériaux peuvent être classés en quatre groupes :

- Les métaux et alliages métalliques,
- Les céramiques,
- Les polymères,
- Les autres matériaux d'origine naturelle ou composite.

#### **I.2.1. Les métaux et alliages métalliques**

Ce sont en quelques sortes les «ancêtres» des biomatériaux puisque ce sont les premiers qui ont été utilisés pour faire des implants.

**1. Les aciers inoxydables :** l'intérêt de l'acier dans ce domaine réside dans ses excellentes propriétés mécaniques [4]. Ils sont largement utilisés en chirurgie orthopédique.

**2. Les alliages cobalt – chrome :** sont principalement utilisés dans le domaine des chirurgies cardiovasculaires, orthopédiques et l'implantation dentaire [5]. On les trouve également utilisés en implant dentaire, barre spinale et dans la reconstruction d'orbite oculaire. Les alliages les plus connus sont CoCrMoNi (Vitallium : Co, Cr : 28%, Mo : 6%, Ni : 2%), CoCrWNi et CoCrMo.

**3. Les alliages à base de nickel :** Le nickel est un métal facile à travailler, donc les alliages à base de nickel ont servi pour la fabrication de prothèses dentaires. Comme les alliages déjà présentés, ces matériaux sont aussi susceptibles d'être fissurés par corrosion, raison pour laquelle ils sont peu employés [6, 7].

**4. Les alliages à base de titane :** Le titane et ses alliages sont de loin les biomatériaux métalliques les plus fréquemment utilisés, grâce à leurs bonnes propriétés mécaniques. Ils représentent des matériaux de choix pour les applications biomédicales. Le titane sera plus largement discuté dans les paragraphes suivants.

**5. Les métaux nobles :** A cette catégorie, on rattache le tantale, le palladium, le platine, l'or, l'argent, l'iridium et le niobium. La plus connue est l'utilisation de l'or en dentisterie. Le coût élevé de ces matériaux rend leur utilisation de plus en plus rare.

### I.2.2. Les céramiques

Les céramiques se caractérisent par une température de fusion élevée et un comportement fragile, qui déterminent leurs domaines d'application. Elles incluent des oxydes, des sulfures, des borures, des nitrures, des carbures, des composés intermétalliques.

Dans le domaine des biomatériaux, on rencontre principalement les céramiques bio-inertes représentées par l'alumine et la zircone. Ils présentent des propriétés mécaniques intéressantes, principalement en compression. La plus connue, le TZP (tetragonal zirconia polycrystal –  $ZrO_2 + 3\% Y_2O_3$ ) est employée au sein de prothèses de hanche totale [8].

Il faut signaler tout particulièrement les utilisations et les développements de deux céramiques à base de phosphate de calcium dite bio-actives : l'**hydroxyapatite** (HA) et le **phosphate tricalcique** (TCP). La caractéristique de ces céramiques est une composition

chimique qui se rapproche le plus possible de celle de l'os naturel : le phosphate de calcium [9, 10].

L'hydroxyapatite est le cristal le plus proche des apatites biologiques constituant l'os que nous détaillerons dans les paragraphes suivants. Dans l'élaboration de ces céramiques, la valeur de rapport Ca/P est essentielle et doit être voisine de celle de la matière osseuse (1,67). Le principal problème avec l'HA est d'arriver à synthétiser une HA ayant juste la bonne taille des pores pour que la colonisation se fasse dans les meilleures conditions.

**I.2.3. Les polymères :** Les utilisations des polymères dans le domaine des biomatériaux sont extrêmement nombreux. Les deux grandes tendances de l'usage des polymères concernent : les *polymères fonctionnels* qui sont susceptibles d'avoir une fonction chimique particulière à l'interface matériau-tissu vivant, à savoir par exemple la capacité d'interaction avec les tissus osseux et *Les polymères résorbables* tels que les copolymères d'acide lactique et d'acide glycolique qui sont utilisables en chirurgie orthopédique traumatologique [11]. A cause de leur module d'Young très faible, les polymères ne sont pas très utilisés comme matériaux soumis à des charges mécaniques. Aucun polymère ne remplit parfaitement toutes les demandes cliniques.

### **I.2.4. Les autres matériaux**

D'autres matériaux comme les composites et les matériaux d'origine naturelle sont actuellement sources de nombreuses recherches. Les premiers présentent l'intérêt d'avoir la même structure que l'os qui est lui-même un matériau composite [12]. Enfin, les matériaux d'origine naturelle (corail, nacre, chitosane, ...) présentent l'avantage d'être totalement biocompatibles.

### **I.3. Le titane**

C'est un élément de transition à basse densité et à point de fusion élevé. Il possède un ensemble unique de propriétés mécaniques et de résistance à la corrosion qui le rend particulièrement approprié pour des applications très contraignantes, notamment dans la chimie et l'industrie aérospatiale. Ces propriétés sont également à l'origine de son utilisation en chirurgie.

Dans les premiers stades de son utilisation, le titane a été employé sous une forme commercialement pure qui est essentiellement un alliage dilué de titane et d'oxygène. Il y

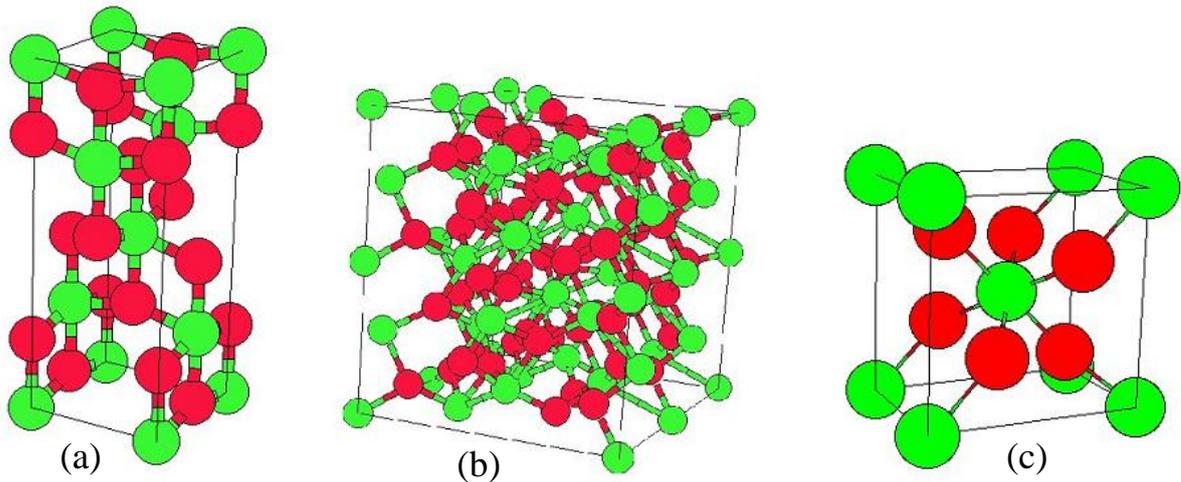
a plusieurs qualités de titane commercialement pur, contenant des quantités variables d'oxygène dissous et de fer ; la résistance est d'autant meilleure que la teneur en oxygène est élevée.

#### **I.4. Le dioxyde de titane**

Le titane est un biomatériau de choix à cause de ses propriétés mécaniques excellentes et son module d'élasticité qui le rend compatible avec les structures osseuses. En plus de ces propriétés le titane a une propriété de surface essentielle. C'est la capacité du titane à former spontanément à l'air une couche stable d'oxyde de passivation, épaisse de 4 à 6 nm [13], qui le protège contre la corrosion et ralentit la libération des ions titane [14, 15]. Plusieurs études ont montré que le titane revêtu avec une couche de passivation naturelle ou expérimentale montre de meilleures propriétés que le titane non revêtu, ces études sont bien discutées dans la section de justification du choix du titane. La couche d'oxydation se compose d'un mélange d'oxydes  $TiO_2$ ,  $TiO$  et  $Ti_2O_3$ , le plus stable étant le dioxyde  $TiO_2$ .

Le dioxyde de titane existe sous plusieurs formes dont les trois principales sont l'anatase, le rutile et la brookite. Leurs structures cristallographiques sont représentées sur la figure 1, le tableau 1 résume les données cristallographiques de ces trois phases.

Seuls l'anatase et le rutile présentent un intérêt technologique. Ces deux phases sont tétraogonales. Dans les deux structures, l'atome de titane est entouré de six atomes d'oxygène et chaque atome d'oxygène est entouré de trois atomes de titane. Idéalement, ces deux structures peuvent être vues comme des empilements compacts d'anions oxydes dont les cations  $Ti^{4+}$  occupent, de façon ordonnée, un site octaédrique sur deux empilements : cubique compact pour l'anatase et hexagonal compact pour le rutile. Il y a un écart d'environ 10% entre la masse volumique de l'anatase ( $3,89 \text{ g/cm}^3$ ) et celle du rutile, plus compact ( $4,27 \text{ g/cm}^3$ ) [16]. Le rutile est la forme thermodynamiquement stable.



**Figure. 1** : Structures cristallographiques de  $\text{TiO}_2$  : (a) anatase, (b) brookite et (c) rutile. En clair  $\text{Ti}^{4+}$  et en foncé  $\text{O}^{2-}$  [16].

**Tableau. 1** : Données cristallographiques des phases anatase, rutile et brookite du dioxyde de Titane [16].

	Anatase	Rutile	Brookite
<b>Structure</b>	Tétragonale	Tétragonale	Orthorhombique
<b>Paramètres de maille (Å)</b>	a = 3,7852 c = 9,5139	a = 4,5930 c = 2,9590	a = 5,4558 b = 9,1819 c = 5,1429
<b>Z</b>	4	2	8

Il a été montré que le film d'oxyde qui se forme naturellement à l'air ou en solution aqueuse sur le titane métallique est amorphe dans un premier temps.

### I.5. L'hydroxyapatite

L'hydroxyapatite ( $\text{HA}$ ,  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ) est utilisé comme revêtement dans l'industrie biomédicale depuis plusieurs décades pour les implants dentaires et orthopédiques. Elle semble être le matériau céramique le plus adéquat pour la construction du tissu osseux artificiel grâce à ses excellentes propriétés de biocompatibilité [17].

Malheureusement, les caractéristiques mécaniques des céramiques pures d'HA sont mauvaises. Les applications médicales sont limitées aux petits implants non chargés mécaniquement, aux poudres, aux revêtements et aux implants poreux peu chargés [18].

Sous forme de couches minces (films) ou de revêtements, l'HA garde l'intégrité mécanique du dispositif métallique de la prothèse ou de l'implant. Compte tenu de son excellente bioactivité, l'HA favorise le développement du tissu naturel osseux sur le dispositif prothétique par la formation d'une fine couche d'os attachée à l'os pré-existant. Ceci a amené à qualifier ce matériau de « bioactif » ou en d'autres termes de « bone bonding », à la vue de ses propriétés de créer des ponts avec le tissu osseux.

### - Structures et propriétés

L'hydroxyapatite fait partie de la famille des orthophosphates de calcium, c'est un composite de Calcium de Phosphate  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  son rapport Ca/P est de 1.67. Elle cristallise dans une structure hexagonale du groupe spatial P63/m [19]. La formule  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  représente la maille élémentaire de l'hydroxyapatite. Les paramètres du réseau cristallin sont  $a=b=(9,418 \pm 0,003) \text{ \AA}$ ,  $c=(6,883 \pm 0,003) \text{ \AA}$  [19]. La forme hexagonale est connue depuis longtemps [20]. Ultérieurement une forme monoclinique a été décrite [21].

La projection de la cellule élémentaire de l'hydroxyapatite dans le plan de base (001) est montrée dans la figure 2, les positions des atomes de Ca, P, O et de la molécule  $\text{OH}^-$  sont comme suit:

#### - Position des dix atomes de calcium :

Quatre atomes occupent la position Ca (I) dont deux sont à la position  $z=0$  et les autres à  $z=0,5$ . Ils forment ainsi les colonnes parallèles à  $c$ , respectivement en  $x=1/3$ ,  $y=2/3$  et  $x=2/3$ ,  $y=1/3$ .

Les six autres atomes occupent la position Ca(II) avec trois d'entre eux formant un triangle à  $z=1/4$  et les autres en  $z=3/4$ .

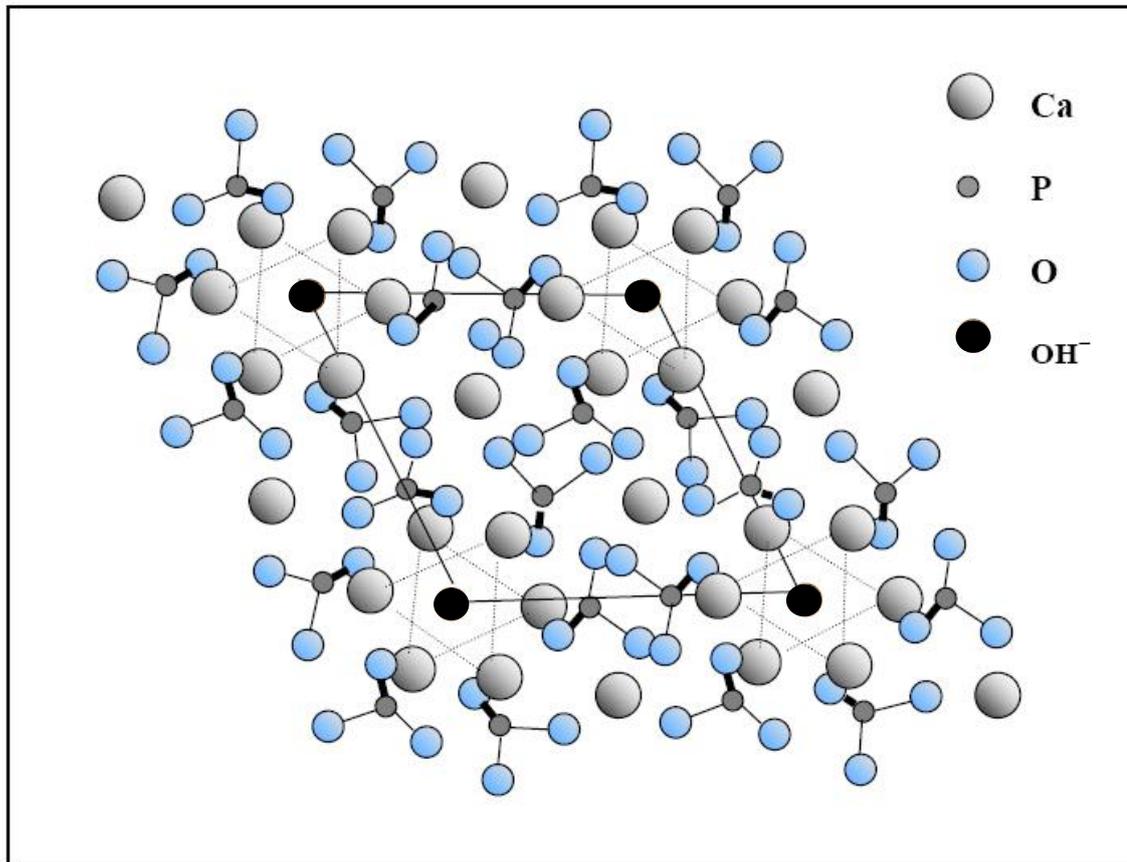
#### - Positions des hydroxydes :

Ils sont disposés selon une colonne sur l'axe parallèle à  $c$  en  $x=0$ ,  $y=0$  et  $z=1/4$  et  $z=3/4$ .

#### - Positions des ions de phosphates :

Ils se trouvent sur un tétraèdre du niveau  $z=1/4$  au niveau  $z=3/4$ . C'est ce motif qui donne sa stabilité à l'apatite.

La grande réactivité chimique des apatites découle de la présence de canaux colinéaires à l'axe  $c$ . En effet, il est possible d'envisager le remplacement partiel ou total de l'anion situé dans le tunnel par d'autres anions tels que le chlore, le fluor..., afin d'aboutir par exemple à des chloro ou fluoroapatites.



**Figure. 2:** Projection dans le plan de base (001) de la cellule élémentaire de l'hydroxyapatite [22].

Le tableau 2 présente quelques paramètres thermophysiques et mécaniques de l'hydroxyapatite.

**Tableau. 2** : Paramètres thermophysiques et mécaniques de l'HA [19].

Paramètre	Température (K)	Valeur
Conductivité thermique ( $W\ m^{-1}\ K^{-1}$ )	283	0,72
	1352	2,16
Chaleur spécifique ( $J\ kg^{-1}\ K^{-1}$ ) ( $cal\ g^{-1}\ K^{-1}$ )	293-1300	766
		0,15
Chaleur latente de vaporisation ( $kJ\ kg^{-1}$ )	-	15,4
Point de fusion (K)	-	1923
Densité théorique ( $g\ cm^{-3}$ )	-	3,15
Expansivité thermique ( $\times 10^{-6}\ K$ )	293	13,3
	1093	13,3
Module d'Young (GPa)	-	90
Dureté Knoop (MPa)	-	3450
Coefficient de Poisson	-	0,3
Limite élastique (MPa)	-	50
Contrainte résiduelle (MPa)	-	20-30

## II. Biocompatibilité

### II.1. Qu'est-ce que la biocompatibilité ?

Inhérente à l'aspect de contact, la notion de biocompatibilité est essentielle dans le domaine des biomatériaux. Par définition, on dit d'un biomatériau qu'il est biocompatible lorsqu'il est capable de remplir sa fonction [23]. En d'autres termes, la biocompatibilité définit la capacité de la surface de l'implant à favoriser ou empêcher l'adhésion et le développement cellulaire [24], en tenant compte les phénomènes de corrosion qui peuvent apparaître au niveau de l'interface.

Après une bonne définition des biomatériaux et de la biocompatibilité des matériaux voici une brève classification des biomatériaux afin d'expliquer les raisons de notre choix de titane et de l'hydroxyapatite :

- *les matériaux* bio-incompatibles qui libèrent des ions à des concentrations toxiques : c'est le cas des ions du vanadium ou nickel présents dans certains alliages.
- *les matériaux* bio-inertes, qui ne libèrent pas de substances toxiques. Le tissu environnant n'est pas endommagé mais le matériau ne s'intègre pas avec le tissu environnant (cas du titane et de ses alliages) [25-27].
- *les matériaux* bio-actifs, qui favorisent l'adhésion et la croissance cellulaire en réagissant avec leur environnement biologique ; un exemple est celui des matériaux dits *ostéoconducteurs* (HAP) [26,27].

D'après ces deux dernières classifications, on peut conclure que :

- Le *Titane* et ses *alliages* sont intensivement utilisés dans l'implantation à cause de ses excellentes propriétés mécaniques, mais ils prennent du temps pour se greffer sur le tissu de l'Os.
- L'*hydroxyapatite* est un composé biologique de *calcium-phosphate* ( $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ , HA) avec une bonne biocompatibilité et bioactivité, mais ses propriétés mécaniques faibles limitent ses applications médicales.

### II.2. Justification du choix du titane et de l'hydroxyapatite

D'après ce qui a précédé et par comparaison aux autres matériaux métalliques ou non-métalliques, et au regard des différents critères de biocompatibilité, le titane présente un biomatériau de choix. En effet ses caractéristiques, aussi bien mécaniques que biologiques, justifient l'engouement de nombreux scientifiques curieux de développer de nouveaux matériaux. Il est bien connu que le titane pur revêtu avec une couche mince naturelle de passivation de l'oxyde de  $\text{TiO}_2$ , est un matériau de bonne biocompatibilité et

montre aussi une adhérence entre la surface de titane et le tissu de l'os. La liaison entre le métal de l'implant et l'os se produit généralement sans la présence d'une couche conjonctive commune qui se développe suite à la réponse immunitaire de l'organisme entre le métal de l'implant et la surface osseuse. Alors que la formation d'une couche de passivation de l'oxyde de Ti ( $\text{TiO}_2$ ) sur la surface de Ti peut améliorer la bio-activité de celle-ci, avec une meilleure liaison chimique entre l'os et l'implant. Il est donc souhaitable de développer un implant avec une surface bioactive qui a une grande surface spécifique pour augmenter l'adhérence entre l'implant et l'os, et minimiser le décollement entre eux. Cependant, la bio inertie des surfaces métalliques empêche la croissance du tissu d'os, où beaucoup de temps est nécessaire pour que le métal se greffe avec le tissu de l'os.

Afin de surmonter ce manque, l'hydroxyapatite a été appliquée comme revêtement sur les implants métalliques pour améliorer leur biocompatibilité.

L'hydroxyapatite est utilisée comme revêtement pour faciliter le greffage de l'implant avec le tissu de l'os parce qu'elle présente le premier constituant minéral de l'os, de l'émail dentaire et de la dentine, ils sont très modulables en terme de composition et morphologie.

Voici une brève description du tissu de l'os :

Mature, il existe sous deux formes principales : compact et spongieux. Les composants principaux de l'os sont : le collagène (20 %), le phosphate de calcium (69 %) et l'eau (9 %), ou les pourcentages sont exprimés en poids. En outre, d'autres matériaux organiques sont aussi présents en faibles quantités. Le calcium de phosphate cristallin et/ou amorphe, fournit la rigidité de l'os. Les cristaux de l'hydroxyapatite, présents sous forme de plaquettes ou de petits bâtonnets, ont environ 40-60 nm de longueur, 20 nm de largeur et 1.5 à 5 nm d'épaisseur [28]. Ils sont disposés parallèlement aux fibres de collagènes suivant leur axe.

Dans l'os, d'autres éléments sont incorporés dans la structure de l'apatite et notamment des carbonates,  $\text{CO}_3^{2-}$ , substitués aux phosphates ou aux hydroxydes. L'hydroxyapatite stœchiométrique a un rapport  $\text{Ca/P} = 5/3 = 1,67$ . Les tissus jeunes de l'organisme, en rapide renouvellement, contiennent de l'hydroxyapatite mal cristallisée, relativement soluble, et riche en carbonates. Son rapport  $\text{Ca/P}$  est faible et tend vers 1.33. Les tissus âgés, ou moins renouvelés, comme les os plats du crâne, contiennent des apatites plus cristallisées, et leur rapport  $\text{Ca/P}$  tend vers celui de l'hydroxyapatite [29].

### III. Problématique et solutions des substrats de Ti revêtus avec l'hydroxyapatite

Comme on a déjà mentionné le titane et ses alliages sont largement connus comme des biomatériaux les plus utilisés pour les implants orthopédiques au cours des dernières décennies, en raison de leurs excellentes propriétés mécaniques, de la bonne biocompatibilité et d'une stabilité chimique.

L'inconvénient dans l'utilisation du titane dans les implants est la durée que prend la greffe du titane sur le tissu de l'os. De plus la libération d'ions de titane représente un danger pour l'organisme. Le film d'oxyde amorphe qui se forme spontanément à sa surface ne suffit pas pour protéger l'organisme. L'existence des interfaces modifie localement les propriétés de la matière et c'est par les interfaces que la matière interagit avec son environnement. Le but de ce changement est d'améliorer l'interaction de l'implant avec l'environnement biologique et de protéger au mieux le titane contre toute attaque corrosive sur une période la plus longue possible.

L'hydroxyapatite est un composé biologique de calcium-phosphate ( $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ , HA) avec une bonne biocompatibilité, bioactivité et constitue les principaux composants de l'os. Mais ses propriétés mécaniques faibles limitent ses applications médicales, ce qui représente un deuxième inconvénient.

La solution actuelle pour obtenir un implant bioactif avec de meilleures propriétés mécaniques est la déposition de l'hydroxyapatite sur le substrat du titane.

La technique de revêtement la plus utilisée est celle de Plasma Spray. Cependant, divers problèmes sont apparus dans la couche obtenue :

- Mauvaise adhérence de l'hydroxyapatite sur le titane,
- Non continuité dans la couche déposée,
- La formation des autres phases de CaP à cause de la haute température utilisée dans ce processus, etc.

La solution la plus efficace consiste à déposer une couche d'hydroxyapatite sur le substrat du titane par électrodéposition, car elle est rapide, simple, non coûteuse et peut fonctionner à basse température.

Dans tous les cas, le problème essentiel à résoudre est le moyen d'obtenir un implant bioactif résistant à la corrosion et ayant de meilleures propriétés mécaniques et une bonne adhérence entre le revêtement de l'hydroxyapatite et son substrat.

Dans ce contexte, les nanoparticules ont attiré une grande attention pour des applications biomédicales en raison de leur grande surface par rapport au volume ; l'aire spécifique y est donc très grande, ce qui peut augmenter la surface d'interaction entre le

titane et l'hydroxyapatite et par conséquent l'adhérence entre la couche de l'hydroxyapatite déposée et le substrat du titane.

Les paragraphes suivants présentent l'importance de la nano structuration de surfaces des matériaux, en particulier les nanostructures de  $\text{TiO}_2$ , utilisées pour améliorer le contact implant-tissu, avec des exemples tirés de la littérature.

#### **IV. Matériaux nanostructurés en surface : Nanostructures de $\text{TiO}_2$ pour les biomatériaux**

Dans les dernières années les structures nanométriques unidimensionnelles (1D) des matériaux ont suscité un intérêt croissant en raison de leur structure et leurs propriétés uniques telles que l'augmentation de la surface volumique [30, 31]. L'oxyde de titane  $\text{TiO}_2$  est l'un des matériaux les plus attractifs fonctionnels avec des propriétés fascinantes dans divers domaines. Les films de  $\text{TiO}_2$  avec des structures nanométriques unidimensionnelles (1D), comme les nanotubes, les nanofils, les nanotiges et les nanofibres ont trouvé de nombreuses applications dans les capteurs [32], les cellules solaires [33], la dissociation de l'eau [34], la purification aqueuse [35]. En outre, au cours des dernières années, un grand nombre d'approches ont été appliquées avec succès pour synthétiser des films de  $\text{TiO}_2$  nanostructurés en surface (1D), par exemple : l'oxydation anodique des feuilles de titane [34], l'oxydation directe du titane avec du peroxyde d'hydrogène [36] et le traitement hydrothermique à basse température [37].

Récemment plusieurs études ont montré que les revêtements de  $\text{TiO}_2$  nanostructurés en surface ayant une forte biocompatibilité ainsi qu'une stabilité mécanique élevée. Le dioxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ ) est un matériau non toxique et non absorbable par le corps humain. Les couches de  $\text{TiO}_2$  nanostructurées en surface représentent une nouvelle génération de revêtement pouvant améliorer le rendement des implants biomédicaux.

Dans cette étude on a pu préparer des films de  $\text{TiO}_2$  nanostructurés en surface,  $\text{TiO}_2$  nanofibres. En outre, une autre solution est proposée dans ce travail pour améliorer l'adhérence et les propriétés mécaniques des substrats de titane revêtus avec l'hydroxyapatite est d'ajouter un autre biomatériau de structure nanométrique sur la surface des substrats de titane, ce biomatériau étant les nanotubes de carbone.

## V. Les nanotubes de carbone

Les nanotubes de carbone représentent un des quatre états organisés connus du carbone, avec le graphite, le diamant, et les fullerènes. Ils sont formés d'une ou plusieurs parois concentriques, où les atomes de carbone sont organisés en réseaux d'hexagone. Leurs dimensions vont de quelques microns à quelques dizaines de microns de longueur et leur diamètre est inférieur à quelques nanomètres. Ils sont employés dans diverses applications principalement pour leurs propriétés mécaniques et électriques.

Depuis la publication d'Ijima en 1991 [38], un intérêt croissant s'est développé quant aux applications biomédicales des nanotubes de carbone, surtout leur utilisation dans le renforcement de matrices de biomatériaux à cause de leurs propriétés mécaniques [39], leur résistance à la traction, leur conductivité électrique et leur stabilité chimique.

Une application particulière est leur utilisation dans les matériaux de type composite, contenant des nanotubes de carbone.

## VI. TiO<sub>2</sub>-MWCNTs nanocomposites pour des applications biomédicales

Le développement d'interfaces biologiques pour ces nouveaux biomatériaux à base de carbone peut conduire à de nouvelles applications dans différents domaines de la médecine en particulier ceux qui sont placés en contact avec l'os comme prothèses actives ou matrices fonctionnelles, etc [40].

L'utilisation des nanotubes de carbone peut mener à de nouveaux matériaux qui peuvent soutenir la croissance des cellules osseuses ainsi que la formation d'un nouveau tissu osseux et qui augmente la résistance à l'usure et à la fracture des céramiques, telle l'hydroxyapatite [41, 42].

L'utilisation des nanotubes de carbone permet aussi d'accélérer la croissance osseuse [43] et la précipitation des cristaux d'hydroxyapatite et donc d'induire la formation de ponts osseux avec la matrice osseuse [44].

Pour optimiser l'utilisation des nanotubes de carbone dans diverses applications, il est souvent nécessaire d'assembler des nanostructures sur leur surface. La combinaison de nanotubes de carbone et des nanoparticules est censée offrir des performances exceptionnelles dans les biomatériaux, cellules solaires, catalyseurs, et des dispositifs nanoélectroniques [45]. En général, le meilleur de ces nanocomposites utilisés dans les

biomatériaux est les nanoparticules de  $\text{TiO}_2$  liés ou revêtus sur les nanotubes de carbone [46].

Parmi les nombreuses méthodes déclarées pour ce composite binaire, le revêtement par la méthode Sol-Gel suivi d'un traitement thermique à des températures élevées, est la méthode la plus couramment adoptée pour introduire la phase inorganique sur le substrat des nanotubes de carbone [47], par rapport à d'autres techniques telles que les dépôts physico-chimiques [48], traitements hydrothermiques et solvothermiques [49], électrofilages [50], les traitements sonochimiques [51], l'auto-assemblage..... [52].

Malgré les progrès considérables, de nombreux problèmes techniques liés aux processus et méthodes citées ci-dessus restent à régler. Par exemple, le traitement thermique nécessaire au procédé Sol-Gel provoque souvent des détachements de phases entre la surface de  $\text{TiO}_2$  et les nanotubes de carbone. Par ailleurs, les cristallites non uniformes et la taille des pores de la couche formée sont les deux principaux inconvénients liés aux techniques qui nécessitent des traitements à haute température.

Dans ce travail, nous développerons une nouvelle méthode simple pour fabriquer le  $\text{TiO}_2$ -MWCNTs nanocomposite à basse température.

### **VII. La corrosion biologique des biomatériaux métalliques**

Les propriétés de surface et la résistance à la corrosion d'un métal ou alliage sont les déterminants primaires de la biocompatibilité et donc de leur comportement dans un environnement biologique. Rappelons que dans l'organisme, il peut se produire des réactions électrochimiques. Les liquides biologiques sont des milieux électrolytiques, qui assurent la conductivité ionique. Certaines caractéristiques physico-chimiques de ces milieux telles que le potentiel d'oxydoréduction, la conductivité électrique et le pH ont une très grande influence sur les phénomènes de corrosion.

Pour qu'un matériau soit considéré comme un biomatériau, il faut qu'il puisse répondre à un ensemble de critères d'appréciations concernant ses interactions avec l'environnement où il se trouve. Il doit répondre aux règles générales des biomatériaux :

- Ne pas modifier l'environnement,
- Ne pas être modifié par l'environnement,
- Etre chimiquement inerte,
- Ne pas déclencher de réactions inflammatoires,
- Supporter les contraintes mécaniques.

Tout biomatériau, introduit dans l'organisme, est soumis à un environnement complexe qui tend à le corroder [53- 55]. Cette dégradation du biomatériau compromet sa pérennité. Elle se traduit par la libération d'ions métalliques qui pénètrent dans les tissus voisins et sont disséminés à distances via les fluides biologiques [56]. Cette libération d'ions peut dans certains cas avoir des effets toxiques [57]. Voici une brève description des différents types de corrosion en milieu biologique :

- **Corrosion par piquûre** (*pitting corrosion*)

Elle est localisée, résultant de défauts dans la couche d'oxyde, elle affecte les alliages recouverts d'une couche passive (aciers inox, stellites, titane...).

- **Corrosion en présence de crevasse** (*crevice corrosion*)

C'est une corrosion localisée pouvant se combiner à d'autres types (p.ex. frottement), elle résulte d'un déficit localisé en oxygène (faible renouvellement de l'électrolyte).

- **Corrosion intergranulaire** (*intergranular corrosion*)

Elle affecte particulièrement les alliages dont les joints de grains sont le lieu d'accumulation de composants oxydables (carbures, impuretés, etc.).

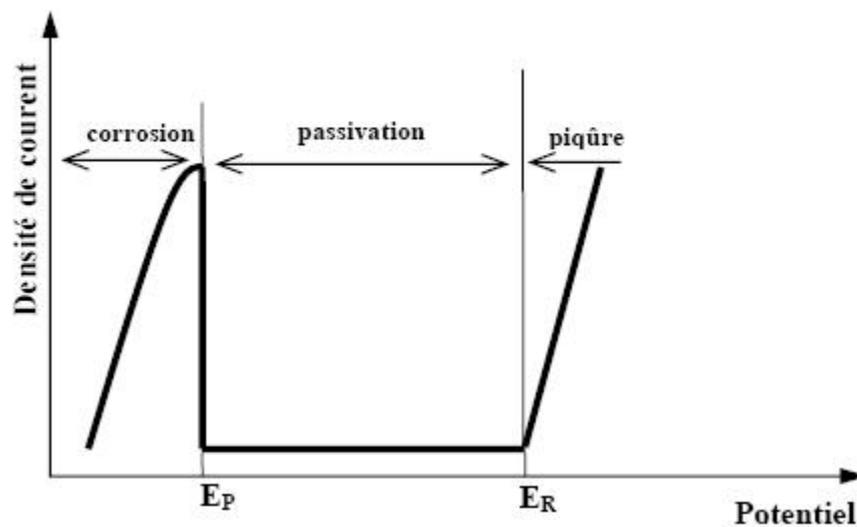
- **Corrosion sous contrainte** (*stress corrosion cracking*)

Elle provient de la combinaison de l'effet de contraintes localisées et d'un milieu corrosif où les contraintes augmentent fortement le processus de corrosion.

Le titane est placé parmi les métaux facilement oxydables: vue son potentiel électrochimique standard qui se place au voisinage de l'aluminium, entre le magnésium et le zinc. Ce n'est donc pas un métal noble. Son domaine de stabilité thermodynamique se situe au-dessous du domaine de stabilité thermodynamique de l'eau. Malgré cela, le titane est très résistant à la corrosion. Cette résistance résulte notamment de la formation en plusieurs étapes d'une couche de passivation épaisse de quelques nanomètres, constituée majoritairement d'oxyde de  $TiO_2$ .

Possédant un potentiel normal ( $0 \text{ Ti} / \text{Ti} E +$ ) très négatif, le titane tend à s'oxyder spontanément à l'air, mais aussi en milieu aqueux du fait de la présence des protons et de l'oxygène dissous. Cette couche d'oxyde très adhérente, recouvre uniformément la surface. En cas de rayure, l'oxyde se reforme spontanément en présence d'air ou d'eau. Le titane est donc inaltérable dans l'air, l'eau douce et l'eau de mer.

Il n'existe pas de définition pour le terme de *passivité*. Dans la science des biomatériaux, si un implant métallique est oxydé et si cet oxyde est résistant dans des conditions physiologiques, on peut dire que cet implant est passif ou passivé. La couche de passivation du titane est réputée stable sur une large gamme de pH, de potentiel et de température. La figure 3 présente le comportement anodique des matériaux susceptibles de se passiver : l'apparition du film de passivation arrête spontanément le processus de corrosion ; cependant, si le film présente de petits défauts ou si la solution contient des ions agressifs, des piqûres peuvent apparaître sur le métal.



**Figure 3.** Caractéristiques anodiques d'un matériau passivable (Ti, Al, Fe...).

Une fois l'implant introduit dans l'organisme, des réactions complexes commencent à se produire à l'interface environnement biologique/oxyde [58]. D'une manière générale, pour un métal donné, les conditions *in vivo* peuvent altérer la stabilité du film d'oxyde. Le liquide physiologique peut hydrolyser la couche d'oxyde, il peut également contenir des ions agressifs vis à vis des métaux ( $Cl^-$  ou  $F^-$ ). Les réponses du titane à ces différentes agressions en font un métal supérieur à beaucoup d'autres métaux, donc adéquat aux applications biologiques.

L'intérêt principale de ce travail est l'étude de la résistance à la corrosion des films préparés en une solution de fluide humain simulé (simulated body fluid ou SBF).

### VIII. Objectifs de cette thèse

Le but de ce travail est d'obtenir un implant bioactif avec de meilleures propriétés mécaniques par la déposition d'une couche d'hydroxyapatite avec une nouvelle structure

nanométrique (nanoparticules qui ont la forme de grains de riz sur le dioxyde de titane). Cette couche d'oxyde a une structure nanométrique sous forme de nanofibres.

L'élaboration de ces couches nanométriques augmentent l'adhérence entre le titane et l'HA et améliorent les propriétés chimiques (corrosion dans une solution de fluide humain simulé).

Le chapitre suivant montre en détail les méthodes d'élaboration de ces nanostructures et les méthodes de caractérisations utilisées.

Le chapitre III repose sur la discussion des résultats et l'évaluation des nanostructures préparées de type HA/MWCNTs/TiO<sub>2</sub>/Ti.

## Chapitre II – Elaboration et caractérisation des nanostructures de type HA/MWCNTs/TiO<sub>2</sub>/Ti

Dans ce chapitre nous allons montrer comment nous avons fabriqué et préparé les structures nanométriques de TiO<sub>2</sub> (nanotubes et nanofibres de TiO<sub>2</sub>) par des méthodes chimiques simples, pour des applications biomédicales. Récemment, les nanotubes de carbone (CNTs) ont révolutionné la recherche biomédicale à cause de leurs propriétés énormes, ce qui a été déjà mentionné dans le premier chapitre ; propriétés mécaniques extraordinaires, grande surface spécifique, etc.

Afin d'améliorer les propriétés biomédicales de nos dépôts on a essayé d'intégrer les nanotubes de carbone à multi parois avec les nanofibres de TiO<sub>2</sub> pour obtenir TiO<sub>2</sub>-MWCNTs nanocomposite. Enfin, une électrodéposition de l'hydroxyapatite (HA) sur les substrats de titane traité (nanostructurées en surface) a été effectuée.

Avant de présenter les détails expérimentaux de fabrication des différents dépôts indiqués ci-dessus, voici une brève description des dispositifs expérimentaux utilisés :

### I. L'électrochimie

Le contrôle des processus de transfert de masse par voie électrochimique représente un potentiel de recherche considérable. Bien que l'électrodéposition soit une science très ancienne, son développement s'est fondé essentiellement sur l'empirisme. Les revêtements phosphocalciques concernent l'élaboration de revêtement par électrodéposition. Les techniques utilisées concernent aussi bien les dépôts en courants continu, qu'en courant pulsés. Elles permettent d'obtenir des revêtements de Ca-P sur les substrats de Ti nanostructurés en surface, permettant une meilleure biocompatibilité avec d'excellentes propriétés mécaniques.

Les méthodes les plus utilisées sont :

- **L'électro polissage** qui fournit une surface très lisse après dissolution très fine des défauts de surface,
- **L'oxydation anodique** permet une croissance de film d'oxyde de quelques nm jusqu'à quelques dizaines de  $\mu\text{m}$  et peut modifier aussi la composition et la

topographie du film d'oxyde (depuis une surface très lisse jusqu'à une surface très poreuse), suivant la composition de l'électrolyte. Les traitements électrochimiques dans ce cas consistent à connecter le matériau métallique au pôle positif d'un circuit électrique. L'anode ainsi créée est immergée dans une solution électrolytique (Figure. 4).

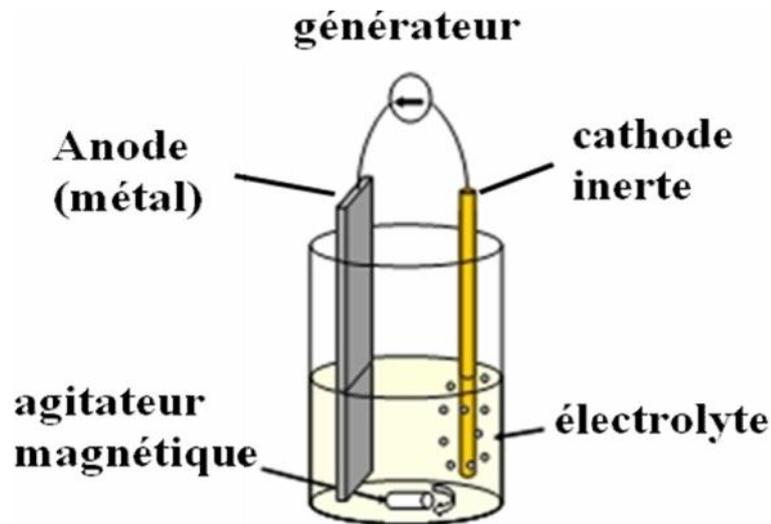


Figure 4 : dispositif expérimental de l'anodisation.

## II. Traitement hydrothermique

La méthode hydrothermique repose sur le mélange direct des réactifs ou des précurseurs qui sont mis sous pression dans un autoclave à une température donnée. La technique du traitement hydrothermique est devenue l'un des outils les plus importants pour les traitements des matériaux, en particulier le traitement des matériaux nanostructuraux pour une large variété d'applications technologiques telles que l'électronique, l'optoélectronique, la catalyse, la céramique, le stockage de données et les biomatériaux, etc.

### **III. Préparation des nanostructures de TiO<sub>2</sub>**

#### **III.1. Elaboration des nanotubes de TiO<sub>2</sub> par anodisation**

##### ***a. Préparation des substrats***

Les substrats utilisés sont des plaquettes de titane découpées en échantillons de dimension 15 x 15 x 3 mm<sup>3</sup>. Pour que le dépôt soit bien homogène et adhérent, le substrat doit être bien nettoyé.

Pour cela les substrats de Ti ont été mécaniquement polis à l'aide de papier SiC, ensuite ils ont subi un polissage chimique dans une solution contenant (HF, HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O: 1, 4, 5 rapport volumique) pendant 1 min. Finalement, les échantillons sont nettoyés dans le méthanol et l'eau distillée par ultrason.

##### ***b. Anodisation des échantillons de Ti***

Elle a été réalisée à la température ambiante, dans un électrolyte contenant : 2 ml HF dans 150 ml d'eau distillée, sous tension 20 V pendant 5 h ; en utilisant une source de courant continu.

L'anode est constituée de l'échantillon de Ti et la cathode d'une barre de platine. Une fois traité, l'échantillon est soumis à un bon rinçage avec de l'eau distillée ensuite chauffé 1 h à 400 °C pour transformer la couche de TiO<sub>2</sub> amorphe en anatase TiO<sub>2</sub>.

#### **III.2. Elaboration des nanofibres de TiO<sub>2</sub> par traitement hydrothermique**

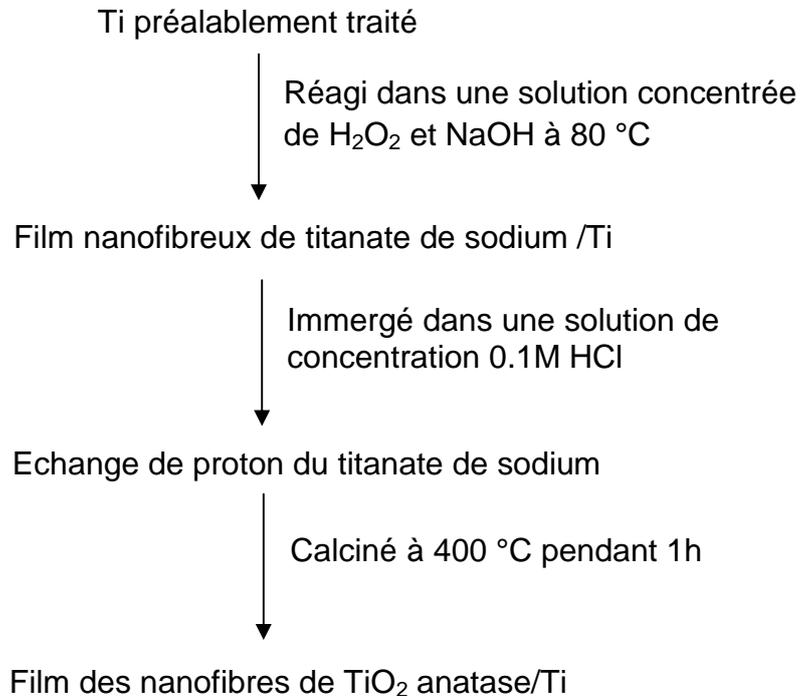
##### ***a. Préparation des substrats***

Les échantillons de Ti ont été découpés en échantillons de dimensions 15 x 20 x 3 mm<sup>3</sup>. Après un polissage mécanique, les substrats de Ti ont été nettoyés dans de l'éthanol sous vibration ultrasonique pendant 10 min. Ensuite ils ont subi un polissage chimique dans une solution de 5 % en poids d'acide oxalique à 100 °C pendant 2 h, enfin rincés à l'eau distillée et séchés avec l'air comprimé.

##### ***b. Traitement hydrothermique***

Chaque échantillon a été mis dans une solution mixte de 16 ml de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (30 % en poids) et 16 ml de NaOH (10 M) dans un autoclave de téflon qui est maintenu à 80 °C pendant 24 h. L'autoclave est refroidi jusqu'à la température ambiante et l'échantillon de Ti est rincé délicatement dans l'eau distillée puis séché.

Les échantillons obtenus ont été subit cycles d'échange ionique dans 50 ml (0.1 M) HCl pendant 2h, ensuite rincés avec l'eau distillée, séchés à 80 °C pendant 1h, enfin calcinés à 400 °C pendant 1h. La procédure expérimentale est résumée dans le protocole présenté dans la figure 5.



**Figure. 5:** Représentation schématique du procédé expérimental.

### III.3. Formation des nanocomposites de TiO<sub>2</sub>-MWCNTs

L'élaboration des nanotubes de carbone à multi parois (MWCNTs) ont été effectués au sein du laboratoire de Dynamax Nanotechnology.

#### III.3.1. Dispersion des nanotubes de carbone

La dispersion est une étape cruciale pour optimiser les propriétés des nanomatériaux à base de nanotubes de carbone. De manière générale, pour obtenir de bonnes dispersions stables dans le temps, il est nécessaire de jouer principalement sur deux paramètres : l'affinité des nanotubes de Carbone avec le solvant et l'énergie mécanique à fournir aux systèmes pour défaire les réseaux enchevêtrés des nanotubes de carbone issus de la synthèse. Dans ce travail la dispersion des nanotubes de carbone

a été faite dans une solution contenant : 0.02 g de polyvinylpyrrolidone (PVP) et 0.2 g des nanotubes de carbone à multi parois dans 40 ml eau distillée pendant 4 h, sous ultrasons.

### **III.3.2. Méthodes de préparation des nanostructures TiO<sub>2</sub>-MWCNTs**

Les échantillons revêtus avec les nanofibres de TiO<sub>2</sub> ont été soumis sous vide pendant 15 minutes, le liquide des nanotubes de carbone dispersé dans une solution de l'eau distillée et le PVP a été injecté immédiatement sur ces échantillons. Ces derniers ont été rincés à l'eau distillée avec une grande précaution et séchés à 80 °C.

L'idée principale pour l'utilisation de cette méthode était pour piéger les nanotubes de carbone à multi-parois (MWCNTs) dans le réseau des nanofibres de TiO<sub>2</sub> au cours de l'injection sous vide. L'imprégnation des nanotubes de carbone dans le réseau des nanofibres de TiO<sub>2</sub> a été confirmée par la spectroscopie Raman, la spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), la spectroscopie XPS (XPS, X-ray Photoelectron Spectroscopy) et par des observations microscopiques à balayage (MEB).

### **III.4. Dépôts d'hydroxyapatite élaborés par électrodéposition sur les films de TiO<sub>2</sub> et TiO<sub>2</sub>-MWCNTs**

Il est possible d'obtenir des dépôts d'hydroxyapatite sur des implants métalliques par électrodéposition. Cette technique offre une solution moins onéreuse que la projection thermique et un résultat mieux contrôlé.

Les implants en chirurgie orthopédique sont généralement des alliages de titane. Pour améliorer la biocompatibilité de ces matériaux avec le tissu osseux, les implants sont revêtus de biomatériaux phosphocalciques tels que l'hydroxyapatite (HA). Le dépôt est réalisé par torche plasma (procédé de projection thermique) qui consiste à projeter de la poudre d'hydroxyapatite à très haute température sur les alliages métalliques biocompatibles.

L'épaisseur des dépôts obtenus est de plusieurs dizaines de µm et par fois quelques centaines de µm.

Pour obtenir des dépôts d'hydroxyapatite de plus faible épaisseur, d'autres techniques existent telles que l'électrodéposition qui permettent de contrôler avec

précision l'épaisseur et la porosité des dépôts ainsi que le rapport calcium- phosphore ou le taux Ca/P.

L'électrodéposition de l'hydroxyapatite a été réalisée à la température ambiante, le procédé de réalisation est constitué de deux étapes :

- Electrodeposition de phosphate calcium utilisant un électrolyte à base d'un mélange de solutions contenant du calcium et du phosphate : 0.04 mol/l CaCl<sub>2</sub>, 0.027 mol/l (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> et 6 % .mass H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, sous tension 3V pendant 2 h, en utilisant une source de courant continu. Le Ti traité qui est le substrat de Ti revêtus avec une couche des nanofibres de TiO<sub>2</sub> est connecté au bord négatif (cathode) ; le graphite est connecté au bord positif (anode).

Une fois traité, l'échantillon est soumis à un bon rinçage avec de l'eau distillée. Le dépôt obtenu contient de la brushite (CaHPO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O), c'est pourquoi des traitements supplémentaires sont nécessaires pour transformer cette phase en hydroxyapatite (Ca<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>(OH)<sub>2</sub>) ; ce qui justifie la deuxième étape.

- La conversion du dépôt en hydroxyapatite a été faite par traitement alcalin dans une solution contenant 0.1 mol/l NaOH pendant 2 h à 80 ° C.

#### IV. Caractérisation physico-chimique des dépôts

Les techniques utilisées et présentées dans ce qui suit ont permis de caractériser la morphologie, la cristallinité, la composition chimique des surfaces des couches préparées, leurs comportements en solution physiologique simulée et l'évaluation de l'adhérence des couches élaborées.

##### IV.1. Diffraction des rayons X (DRX)

**Principe** - La technique de diffraction des rayons X permet de connaître l'état de cristallisation du dépôt et d'identifier les phases cristallisées présentes dans un échantillon. Elle consiste à observer l'interaction des rayons X avec la matière. Lors du bombardement de la matière par les rayons X, un rayonnement est émis dans toutes les directions avec des ondes de même phase et de même longueur d'onde. Cette diffusion entraîne des interférences entre les ondes cohérentes diffusées par chaque plan atomique formant ainsi une onde diffractée dont les caractéristiques dépendent de la structure

crystalline de la matière. L'orientation du faisceau diffracté est donnée par la loi de Bragg

$$n \lambda = 2 d_{hkl} \sin \theta_{hkl}$$

Les diffractogrammes enregistrés pour les échantillons sont comparés à ceux des data de référence rassemblés dans les fiches ASTM.

**Appareillage** - Les diffractogrammes ont été enregistrés sur un diffractomètre Siemens D8 Advance. L'échantillon plan est immobilisé en position horizontale sur un porte échantillon. Les bras de la source et du détecteur se déplacent l'un vers l'autre, en tournant du même angle par rapport à la surface de l'échantillon. Cette configuration est utilisée pour des dépôts épais pour que la pénétration dans le substrat ne soit pas gênante. Elle permet de repérer l'éventuelle orientation préférentielle d'une famille de plans réticulaires parallèlement à la surface du dépôt et d'analyser quantitativement un mélange de phases s'il n'est pas texturé.

La source de rayons X est une anticathode de cuivre (  $\text{CuK} = 1,5418 \text{ \AA}$ ), les diffractogrammes ont été enregistrés entre 10° et 90° en  $2\theta$ . Les diagrammes expérimentaux ont été traités par le logiciel Eva.

## IV.2. Microscopie électronique à balayage (MEB)

**Principe** - La microscopie électronique à balayage (MEB) permet de réaliser des observations morphologiques, de distinguer les détails de l'ordre du centième du nanomètre, grâce à la profondeur de champ. Sous l'impact du faisceau d'électrons, il y a rétro diffusion d'électrons du faisceau incident, émission d'électrons secondaires de faible énergie, provenant de l'ionisation des atomes de l'échantillon, et émission d'électrons Auger et de rayons X caractéristiques des éléments présents dans l'échantillon. Le détecteur du MEB récupère un mélange en proportion variable d'électrons secondaires et d'électrons rétro diffusés, la proportion dépend de l'énergie primaire, de la distance échantillon-objectif, de l'angle d'incidence du faisceau primaire et du matériau observé.

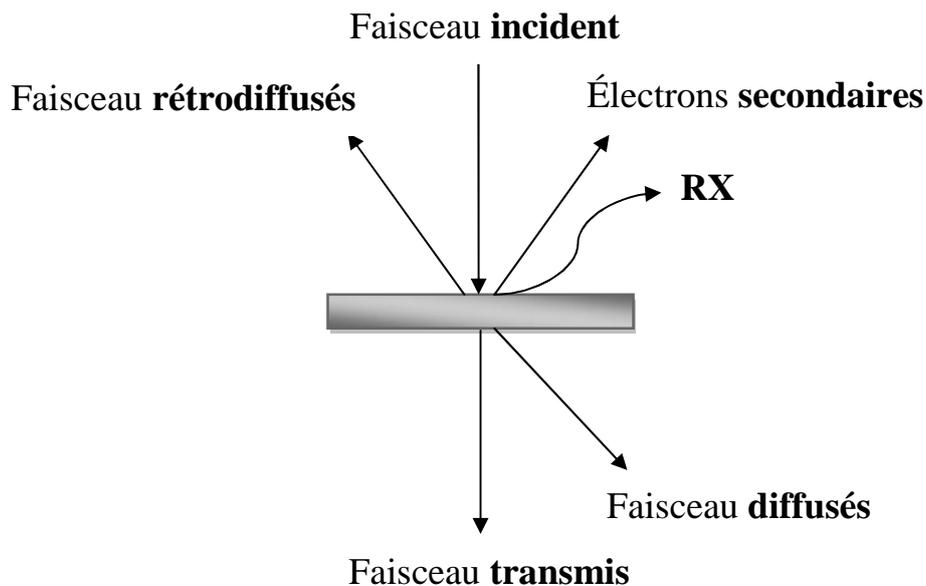
Les électrons secondaires permettent de distinguer les détails de la topographie de surface de l'échantillon. Les électrons rétro diffusés permettent d'observer le contraste chimique.

**Appareillage** - L'appareil utilisé est un microscope électronique à balayage **Nova nano SEM 630**, les observations ont porté sur la surface des dépôts. Dans cette étude la surface de Ti est revêtue par l'oxyde de Ti (TiO<sub>2</sub>) et l'hydroxyapatite qui sont des films non conducteurs.

Afin de les rendre conducteur, la surface des échantillons a été revêtue avec une couche mince de carbone d'épaisseur 3.5 nm, en utilisant un **turbo évaporateur** de type **K950X** sous Argon.

### IV.3. Microscopie électronique à transmission (MET)

**Principe**- Un faisceau d'électrons est focalisé sur la préparation à observer par l'intermédiaire de lentilles électromagnétiques. Les interactions entre les électrons incidents et l'échantillon sont résumées dans la Figure 6.



**Figure. 6:** Schéma des interactions faisceau d'électrons – matière.

Les rayons X sont utilisés en microanalyse, les électrons secondaires et rétrodiffusés en microscopie électronique à balayage (MEB). Dans le cas de la microscopie électronique à transmission, seuls les électrons traversant la préparation sont analysés. On distingue à la sortie de l'échantillon trois types d'électrons :

- les électrons transmis n'ayant pas interagi avec l'échantillon.

- les électrons diffusés élastiquement (sans perte d'énergie) résultant de l'interaction des électrons incidents avec les atomes de l'échantillon. Dans le cas où ce dernier est cristallin, les électrons sont diffractés par les plans réticulaires selon la loi de Bragg.

- les électrons diffusés inélastiquement (avec perte d'énergie) provenant de l'interaction des électrons incidents avec les cortèges électroniques des atomes de l'échantillon.

La distinction entre les électrons transmis et les électrons diffusés permet de créer le contraste des images en MET. Il est à noter que la diffusion inélastique des électrons est essentiellement concentrée autour de la direction incidente, alors que la diffusion élastique est beaucoup plus étalée.

**Appareillage-** L'appareil utilisé est un microscope électronique à transmission **Titan**.

Afin que les électrons puissent traverser la matière analysées, l'épaisseur de l'échantillon à observer au MET doit être la plus petite possible. Dans cette étude les échantillons observés par **TEM** et **HRTEM** sont des poudres grattées de la surface traitée de Ti.

#### IV.4. Spectroscopie XPS (X-ray photoelectron spectroscopy)

La spectroscopie XPS (X-Ray photoelectron spectroscopy), anciennement appelée ESCA (electron spectroscopy for chemical analysis) est basée sur le phénomène de photoémission (Figure 7). Le rayonnement provoque l'éjection d'un électron de cœur d'énergie cinétique  $E_c$  où l'atome va ensuite se désexciter en éjectant un électron d'un niveau lié : c'est l'émission Auger. Les bandes visibles en XPS sont donc dépendantes de l'énergie incidente  $h\nu$  alors que les bandes visibles en spectroscopie Auger sont indépendantes du rayon incident.

L'énergie cinétique de l'électron de cœur éjecté est donnée par la relation d'Einstein :

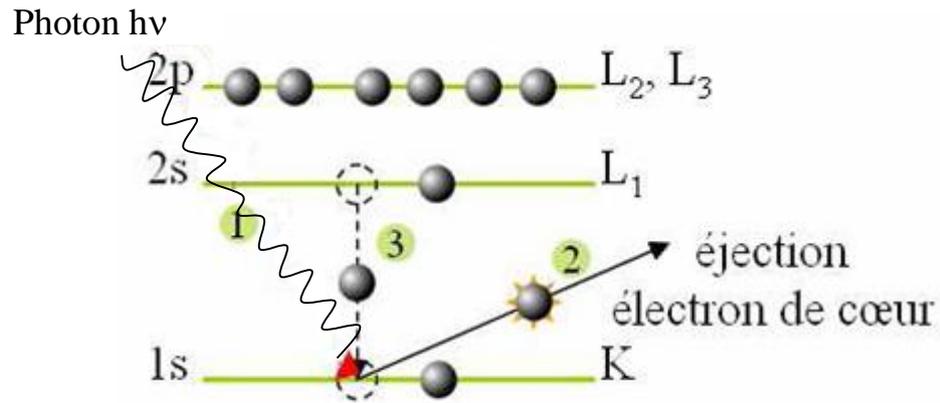
$$h \nu = E_{\text{liaison}} + E_{\text{cinétique}}$$

Avec,

$h$  : La constante de Planck,

$\nu$  : La fréquence du rayon incident,

: Fonction de l'appareillage.



**Figure 7:** Schéma de principe de la photoémission pour la spectroscopie XPS, évolution du signal en fonction de la profondeur d'échantillon.

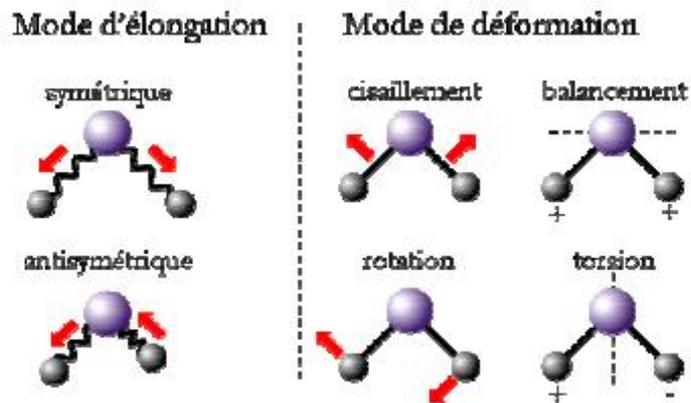
La mesure de l'énergie cinétique va permettre de déduire l'énergie de liaison. Celle-ci permet la reconnaissance élémentaire. Les énergies de liaison des niveaux de cœur sont sensibles à l'environnement chimique de l'atome, ce phénomène est appelé "déplacement chimique". Il se traduit par des variations d'énergie de liaison qui peuvent alors être interprétées en termes de changements d'état électronique, de nature des liaisons chimiques et de variation de degrés d'oxydation.

**Appareillage-** Les analyses XPS ont été réalisées à l'aide d'un spectromètre **Kratos Axis Ultra DLD** équipé d'un monochromateur de source de rayons X Al K $\alpha$  ( $h\nu = 1486,6$  eV) fonctionnant sous 150 W, une plaque à canaux multiples et un détecteur sous vide  $1,0 \times 10^{-9}$  Torr. Les spectres à haute résolution ont été recueillis à des énergies fixes de l'analyseur compris entre 160 et 20 eV selon la nature de l'élément.

#### IV.5. Spectroscopie Infrarouge (FTIR)

Les spectroscopies Infrarouge et Raman sont des spectroscopies de vibrations basées sur l'analyse des modes de vibration des molécules: les modes d'élongation et de déformation (Figure 8). Les modes d'élongation symétrique ou antisymétrique font intervenir des variations de longueur de liaison alors que les modes de déformation modifient, à longueurs égales, l'angle entre ces liaisons. Les fréquences de vibration dépendent des atomes mis en jeu et du type de liaison considérée. Les modes de

vibration et leur fréquence associée permettent ainsi l'identification des différentes liaisons chimiques.



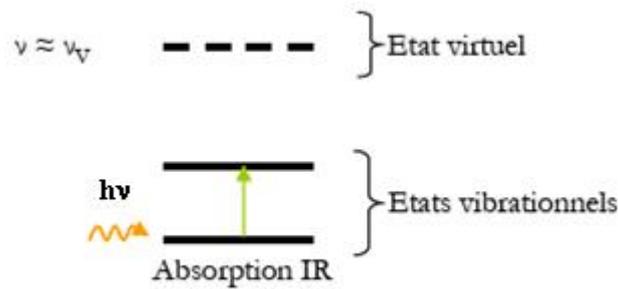
**Figure 8** : Mode de vibration d'une molécule CH<sub>2</sub>.

**Principe**- Le rayonnement Infrarouge se situe dans la gamme 4000-400 cm<sup>-1</sup> ce qui correspond à la même gamme de fréquence que les vibrations des molécules. Ainsi, l'absorption IR a lieu lorsque l'énergie du photon incident correspond à la différence d'énergie entre les deux états de la molécule : c'est l'effet de résonance (Figure 9). La molécule absorbe ainsi le rayonnement de même fréquence que ses fréquences de vibration harmoniques et la lumière non absorbée est transmise au détecteur. D'autre part, seuls les modes de vibration induisant une variation du moment dipolaire de la molécule sont visibles en Infrarouge.

Chaque liaison d'une molécule vibre en permanence a une fréquence  $\nu$  qui dépend du type de liaison (plus la liaison est forte, plus la fréquence est élevée) et du type d'atome impliqué dans la liaison (plus les atomes sont lourds, plus la fréquence de vibration est faible).

D'autre part, l'intensité des bandes de vibration augmente avec le nombre de groupes du même type présents dans l'échantillon, la valeur du moment dipolaire du groupement fonctionnel et la variation du moment dipolaire lors de la vibration.

Les bandes correspondant aux modes d'élongation se situent dans la région 4000-2000 cm<sup>-1</sup> alors que les modes de déformation se retrouvent principalement dans la région 2000-1500 cm<sup>-1</sup>.

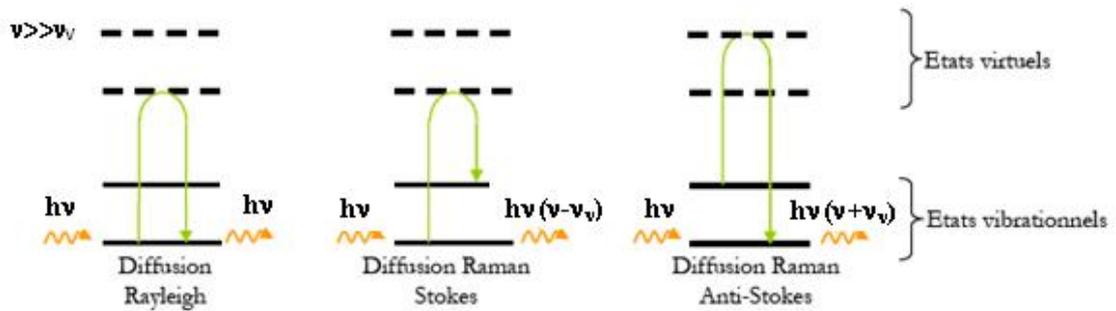


**Figure 9** : Interaction photon-matière dans le cas de l'Infrarouge.

**Appareillage-** deux types de spectromètre IR ont été utilisés dans cette étude. Pour les échantillons d'épaisseur inférieure à 1mm l'appareil utilisé est de type **ThermoNicolet**. Pour ceux qui dépassent 1mm, il est nécessaire d'utiliser un spectromètre à transformée de Fourier équipé avec un microscope. Ce qui nous aide à choisir la zone appropriée et l'analyser par réflexion. L'appareil utilisé dans ce cas est de type **Nicolet 6700 FT-IR** système équipé avec un **microscope IR**.

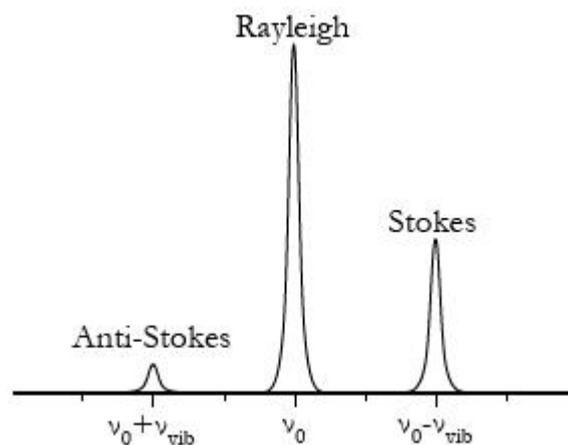
#### IV.6. Spectroscopie Raman

**Principe-** La spectroscopie Raman quant à elle met en jeu un phénomène de diffusion. Le photon incident n'est plus en résonance avec la molécule et l'interaction a lieu en passant par un niveau d'excitation virtuelle (Figure 10). Lorsque la diffusion a lieu sans modification de l'état énergétique de la molécule, le photon est diffusé élastiquement, c'est-à-dire que la molécule revient dans son état initial. Le rayonnement diffus présente la même énergie et donc la même fréquence que le photon incident : c'est la diffusion Rayleigh. Cependant, dans certains cas (environ 1 sur 10<sup>7</sup>), le photon est diffusé inélastiquement et un mouvement de vibration a lieu. Un transfert d'énergie se produit entre le photon incident et la molécule : c'est l'effet Raman. Dans le cas où la molécule passe dans un niveau d'énergie supérieur, le photon diffus possède une énergie inférieure au photon incident : c'est la diffusion Raman-Stokes. A l'inverse, lorsque la molécule passe dans un état d'énergie inférieur, le photon diffus possède une énergie supérieure au photon incident : c'est la diffusion Raman Anti-Stokes. Ces diffusions induisent une variation de la polarisabilité de la molécule.



**Figure 10** : Interaction photon-matière dans le cas  $\nu \gg \nu_v$ .

Le spectre Raman rapporte l'intensité de la diffusion Raman en fonction de la variation de fréquence entre le photon incident et le photon diffusé : c'est le déplacement Raman (Figure 11). Ainsi, le déplacement Raman est indépendant de la fréquence du rayonnement incident. Le cas de la diffusion Stokes, le passage par un état virtuel de plus basse énergie, est beaucoup plus fréquent que la diffusion Anti-Stokes, les raies Raman-Stokes seront donc beaucoup plus intenses que les raies Raman Anti-Stokes.



**Figure 11** : Diffusion Raman et Rayleigh à une fréquence d'excitation de  $\nu_0$  et une fréquence de vibration de la molécule de  $\nu_{vib}$ .

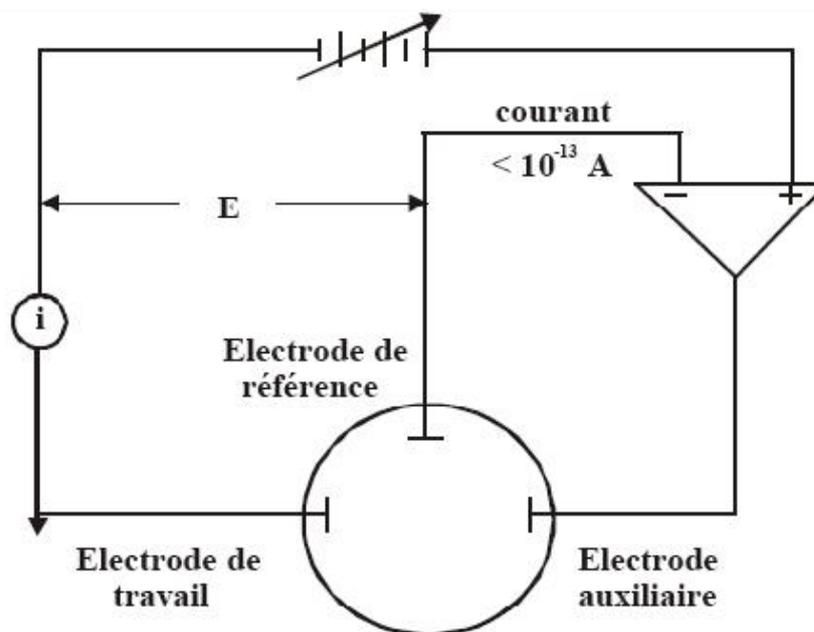
**Appareillage-** Les spectres Raman présentés dans ce manuscrit ont été réalisés avec un micro spectromètre **LAB RAM ARAMI**. La source lumineuse est un laser Co (473 nm).

#### IV.7. Etude de la résistance à la corrosion (Voltamétrie cyclique)

**Principe** - La voltamétrie cyclique est une technique d'électro analyse basée sur la mesure du flux de courant résultant des phénomènes électrochimiques qui se produisent à la surface de l'électrode sous l'effet d'une variation contrôlée de la différence de potentiel entre deux électrodes spécifiques (Figure 12).

La *voltamétrie cyclique* repose sur un balayage linéaire aller-retour du potentiel, permettant la mesure des courbes  $i = f(E)$  pour l'oxydation et la réduction du composé. Cette technique permet de calculer le *potentiel de corrosion* ( $E_{corr}$ ), le *courant de corrosion* ( $I_{corr}$ ) et la *résistance à la polarisation* ( $R_p$ ). Ces trois grandeurs sont déterminées en utilisant la méthode de polarisation linéaire à partir des courbes de voltamétrie cyclique (courbes densité de courant – potentiel) à l'aide d'un montage potentiodynamique à trois électrodes.

$E_{corr}$  correspond au potentiel à partir duquel le film de passivation s'altère et de ce fait, la corrosion du biomatériau permet de déterminer l'intensité de courant critique ( $I_c$ ) ou la densité de courant critique ( $I_c$ ) qui sont les valeurs à atteindre pour passiver le matériau.



**Figure 12** : Schéma du circuit électronique du potentiostat utilisé en voltamétrie cyclique.

**Appareillage** - Les courbes densités de courant en fonction du potentiel ont été enregistrées avec un voltamètre **EG&G 273**. Le montage du potentiostat est représenté sur la Figure 12. Les courbes densités de courant en fonction du potentiel étaient enregistrées après 10 minutes d'immersion de l'électrode à étudier dans la solution. La vitesse de balayage du potentiel était de 2 mV/s. Une fois arrivé à 3000 mV, la direction de balayage a été inversée vers la valeur de départ : - 800mV.

Trois électrodes ont été utilisées pour les mesures de voltamétrie cyclique : Les trois électrodes sont les suivantes :

- Une *électrode de travail* : le substrat de Ti recouvert des dépôts de TiO<sub>2</sub> et HA.
- Une *électrode auxiliaire en graphite*.
- Une *électrode de référence Ag/AgCl* avec comme électrolyte une solution saturée en KCl.

#### **IV.8. La microsonde électronique (EPMA)**

**Principe**- La microsonde électronique ou microsonde de Casting permet la caractérisation chimique des matériaux. Son principe d'analyse repose sur la détection de signaux émis par une zone de quelques  $\mu\text{m}^3$  soumise au bombardement d'une sonde électronique. Généralement, le diamètre du faisceau sonde est de l'ordre du micron (1  $\mu\text{m}$  pour nos essais). Les analyses ont porté sur des mesures qualitatives pour évaluer l'adhérence de la couche d'HA avec le substrat de Ti par le contrôle de la diffusion des différentes espèces.

**Appareillage** – les micrographies de la microsonde sont obtenues on utilisant une microsonde de type **CAMECA (SX 100 model)**.

## **Chapitre III –Discussion des résultats et évaluation des nanostructures préparées de type HA/MWCNTs/TiO<sub>2</sub>/Ti**

Ce chapitre est consacré aux propriétés structurales et morphologiques des surfaces nanostructurées des dépôts préparés par différentes méthodes : TiO<sub>2</sub> nanotubes, TiO<sub>2</sub> nanofibres, MWCNTs-TiO<sub>2</sub> nanostructures et les nanoparticules de l'hydroxyapatite déposée sur les différents films de Ti traités.

Après avoir présenté les caractérisations structurales et morphologiques des dépôts, nous allons procéder à la caractérisation de deux propriétés importantes pour un matériau implantable, qui concernent l'interface matériau / dépôt. Il s'agit de l'adhérence des couches déposées de l'hydroxyapatite sur les substrats de titane traités d'une part et de la capacité de ces couches contre la corrosion, d'autre part. En effet, une fois en place dans le corps, un implant est soumis à des sollicitations mécaniques diverses susceptibles d'arracher le dépôt. Il est également soumis à la réactivité chimique de fluides biologiques. Il est donc important d'évaluer l'adhérence des films et le caractère protecteur contre la corrosion des films déposés.

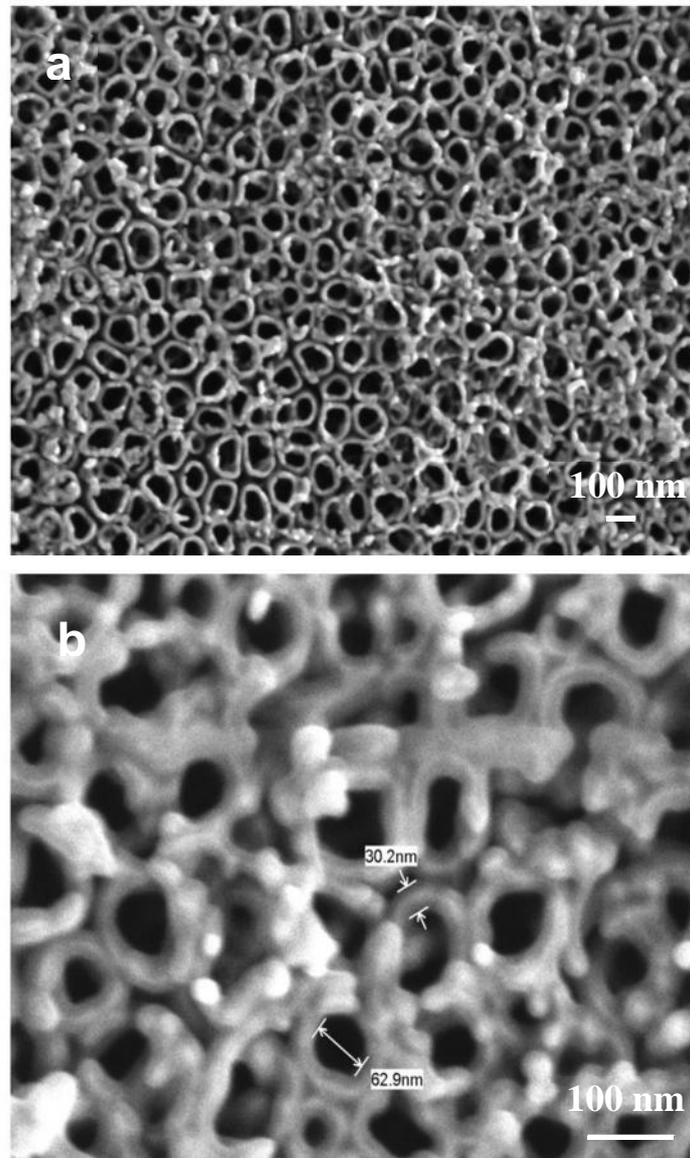
### **I. Films de TiO<sub>2</sub>nanotubes préparés par électrodéposition**

#### **I.1. Etude de la morphologie des films par microscopie électronique à balayage (MEB)**

Les observations au MEB présentées dans la figure 13 montrent la morphologie de la surface du substrat de titane après anodisation dans une solution contenant de l'acide fluorhydrique (HF), sous tension 20 V pendant 5h et calcinés 2h à 500 °C. Ces observations montrent bien la présence des nanotubes de l'oxyde de Ti qui paraissent bien ordonnés. Les nanotubes ont un diamètre approximativement égale 60 nm et l'épaisseur de la paroi des nanotubes est de l'ordre de 30 nm (Figure 13b).

Cette structure nanoporeuse peut faciliter l'ancrage et la nucléation des ions de calcium et de phosphate sur le substrat de Ti, à cause de la surface spécifique très élevée des nanostructures et par conséquent augmenter l'adhérence entre le substrat de Ti et la couche de l'hydroxyapatite déposée. La morphologie de la couche de l'hydroxyapatite

déposée sur le substrat de Ti revêtu avec les nanotubes de TiO<sub>2</sub> sera présentée et discutée dans les paragraphes suivant.

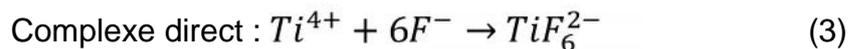
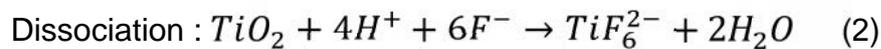
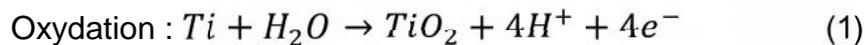


**Figure 13** : Images MEB des nanotubes de TiO<sub>2</sub>obtenus par anodisation.

## I. 2. Mécanisme de formation des tubes

Le mécanisme de formation des tubes de TiO<sub>2</sub> pendant l'anodisation passe par deux réactions principales : l'oxydation du titane pour former la couche compacte de TiO<sub>2</sub> (équation 1) simultanément et en compétition, une réaction de dissolution chimique de l'oxyde (équation 2).

La dissolution acide de l'oxyde s'accompagne de la formation d'un complexe qui donne les ions de fluorure du titane en solution selon l'équation 3.



Le mécanisme complet de la formation des nanotubes sous tension est représenté sur le schéma de la figure 14. Il a été décrit de la manière suivante [59] :

- Au cours de l'étape I, il se forme une couche barrière continue de TiO<sub>2</sub>.
- Au cours de l'étape II, la surface est attaquée et des pores se forment et progressent de manière aléatoire. Les pores interfèrent les uns avec les autres et le courant est d'abord distribué de manière aléatoire à la surface des pores.
- Au bout d'un certain temps (étape III) le courant finit par se répartir équitablement entre les pores et on atteint des conditions de croissance ordonnée sous formes de tubes parallèles.
- par la suite (étape IV), l'oxyde continue à croître à l'interface métal/oxyde au fond des tubes, alors que la dissolution se produit à l'interface oxyde électrolyte.

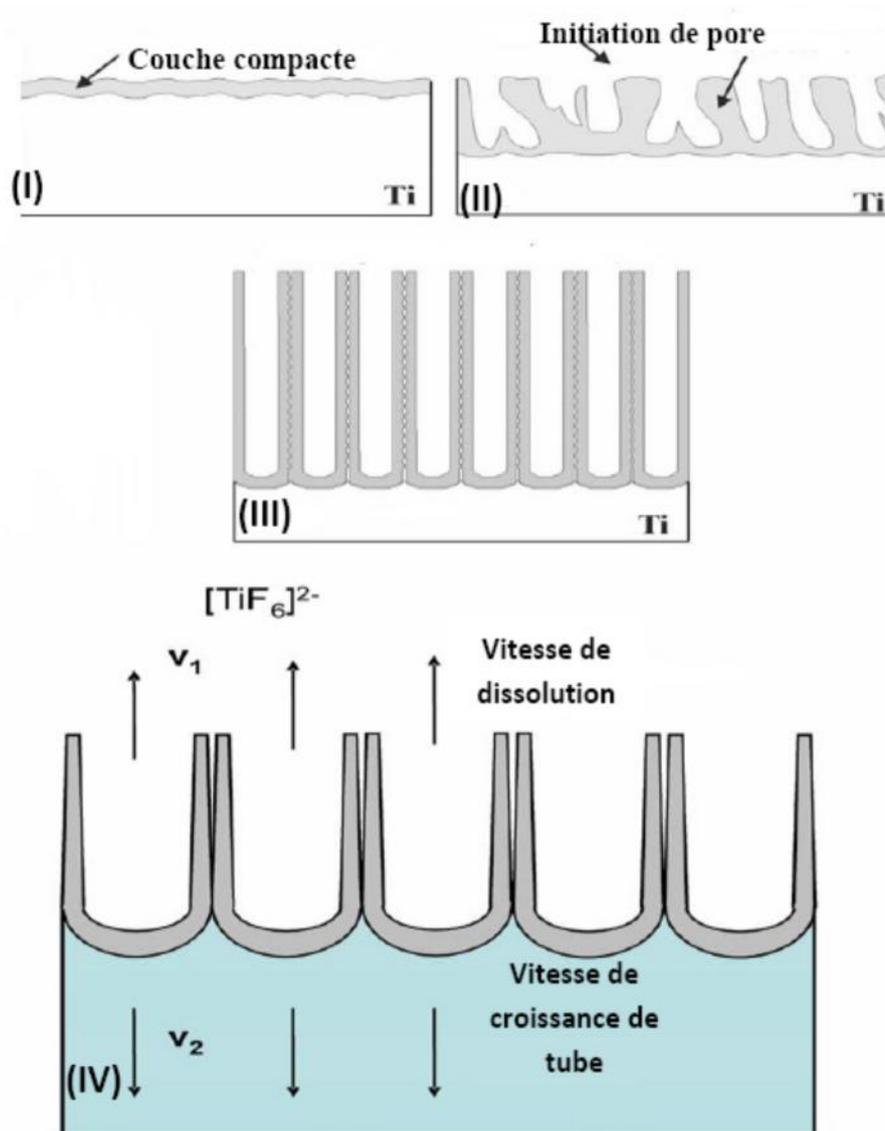


Figure 14 : Mécanisme de formation des nanotubes de TiO<sub>2</sub> par anodisation [59].

### I.3. Etude de la composition allotropique par diffraction des rayons X

Le spectre de diffraction du substrat de Ti revêtu avec les nanotubes de l'oxyde de titane est présenté dans la figure 15. Ce spectre montre la présence du pic caractéristique de la phase anatase de l'oxyde de titane situé vers 25.3 °.

On peut observer aussi des pics de diffraction plus intense que celui de TiO<sub>2</sub> qui sont attribués au substrat du titane pure.

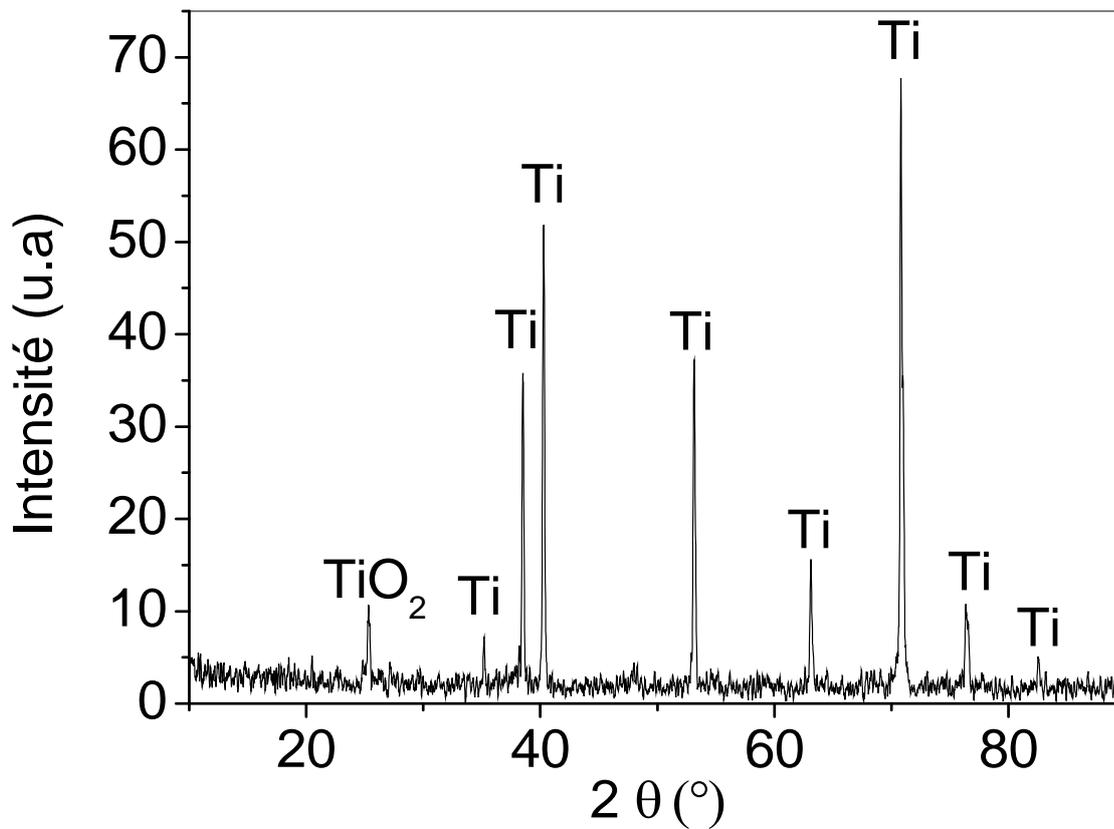
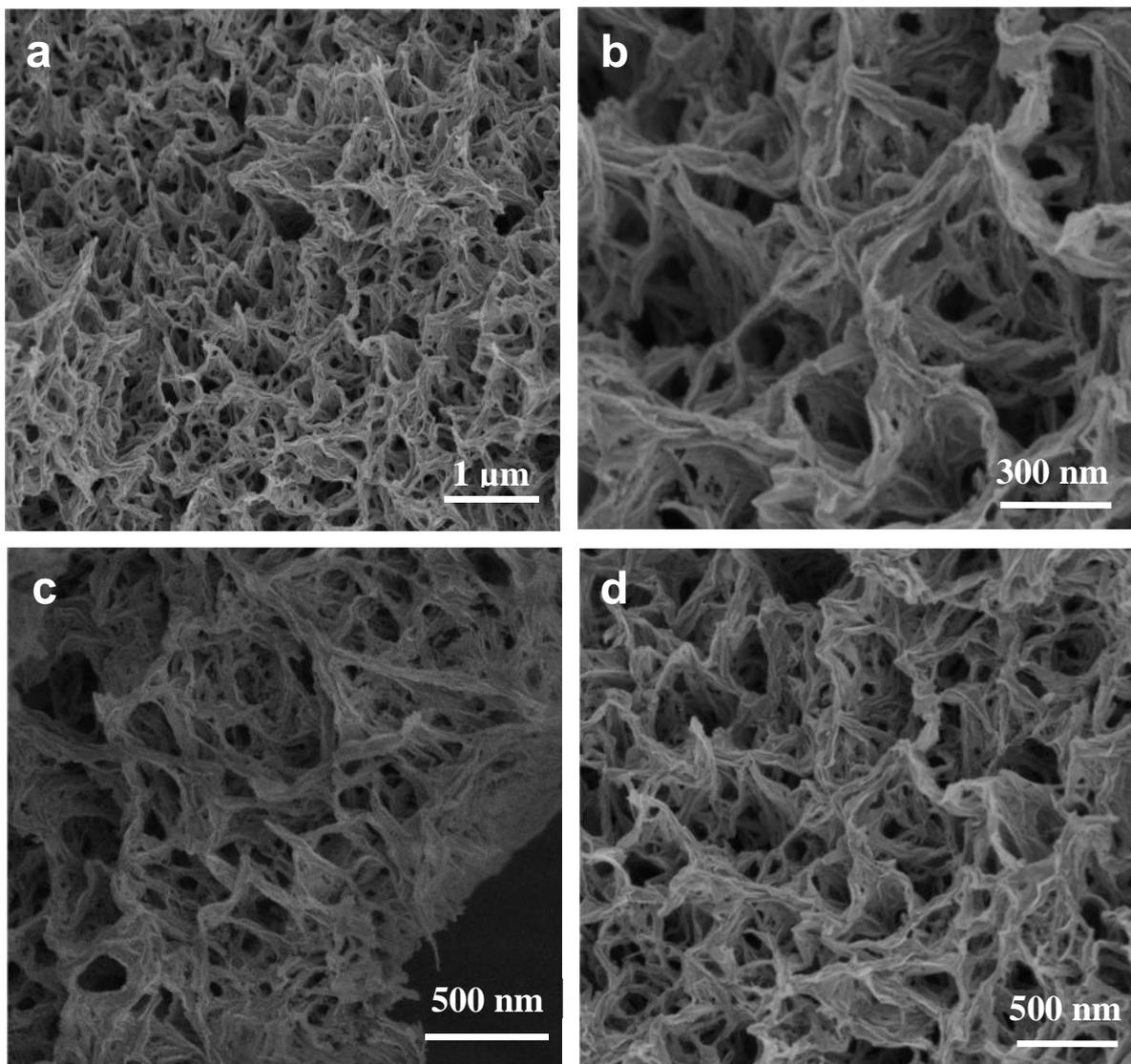


Figure 15 : Diagramme de diffraction des rayons X des nanotubes de TiO<sub>2</sub>.

## II. Films de TiO<sub>2</sub> nanofibres préparés par traitement hydrothermique

### II.1. Etude de la morphologie des films par microscopie électronique à balayage (MEB) et à transmission (MET)

La figure 16 (la même zone avec différents grossissements) présente les morphologies des dépôts de TiO<sub>2</sub> sur les substrats de Ti élaborés dans une solution mixte de 16 ml H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (30 % en poids) et 16 ml NaOH (10 M) dans un autoclave à 80 °C pendant 24 h, et calcinés 1 h à 400 °C.



**Figure 16** : Images MEB des nanofibres de TiO<sub>2</sub> obtenus par traitement hydrothermique.

Ces observations au MEB révèlent que la surface traitée de Ti est complètement recouverte avec un réseau de nanofibres de TiO<sub>2</sub>. Ces micrographies montrent bien que les nanofibres sont rassemblés sous forme de paquets ou de bandes avec un diamètre moyen de 50 nm.

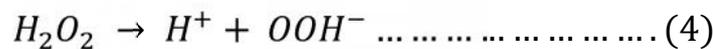
En fait, ces paquets sont constitués de nanofibres avec un très faible diamètre (environ 10 nm) qu'on retrouve sur les images au MET ci-dessous.

Ces bandes coincées et entrelacées ensemble pour former une structure hiérarchique nanoporeuse sur la surface de Ti.

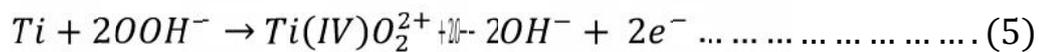
## II.2. Mécanisme de formation des fibres

Les équations suivantes rendent compte, de manière simplifiée, cette possibilité de posséder anatase TiO<sub>2</sub> nanofibres sur le substrat de Ti pure par traitement hydrothermique dans une solution contenant de l'H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et NaOH.

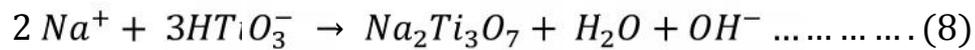
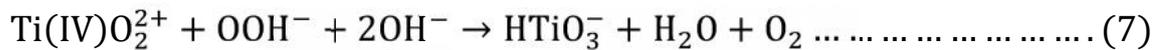
Dans une solution concentrée de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et NaOH, la formation de l'oxydant OOH<sup>-</sup> selon la réaction (4) est favorable [60] et le processus peut être accéléré dans une solution alcaline :



Initialement, le gel peroxy de Ti : Ti(IV)O<sub>2</sub><sup>2+</sup> apparaît par oxydation de Ti métallique par l'OOH<sup>-</sup> (réaction (5)) [60]. Et il peut être décomposé et produit l'oxyde de Ti hydraté amorphe par la réaction (6), cette réaction ne peut être effectuée que dans une solution de l'eau oxygéné (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)[61].



Cependant, dans une solution alcaline, la réaction (7) est accélérée et l'espèce de titanate (HTiO<sub>3</sub><sup>-</sup>) est créée [62]. L'association de ces espèces amorphes formées avec les ions de sodium présentent dans la solution produit le titanate de sodium amorphe (Na<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>7</sub>), comme c'est décrit dans la réaction (8).



Les réactions précédentes incitent la dissolution et la corrosion de la plaquette de titane. Simultanément, le précurseur trititanate amorphe formé dans la solution se déposera sur la surface de Ti. A cause du taux de réaction très rapide, la couche déposée ne peut pas rouler et former une structure de nanotube. Cependant, la couche de titanate amorphe accumulent et cristallisent le long d'une direction pour diminuer l'énergie superficielle.

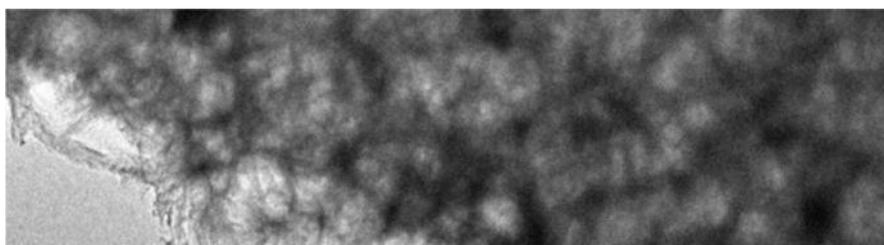
Il est rapporté que le traitement de la couche obtenue (les nanofibres de trititanate amorphe) après un échange protonique, TiO<sub>2</sub> (B) ou TiO<sub>2</sub> anatase peut être obtenu [63,64]. La couche de titanate nanostructurée avec les ions alcalins sont formés d'un octaèdre [TiO<sub>6</sub>] avec des bords et des coins partagés.

Après l'échange de protons avec l'HCl et le rinçage ultérieur avec l'eau distillée, les ions de métal alcalin sont remplacés par des protons et gardent le même octaèdre géométrique [TiO<sub>6</sub>]. Pendant le traitement thermique, les titanates protoniques sont in situ déshydratés et cristallisés en anatase gardant la même forme initiale (nanofibres).

### II.3. Etude morphologique des nanofibres de TiO<sub>2</sub> par microscopie électronique à transmission et à haute résolution (METHR)

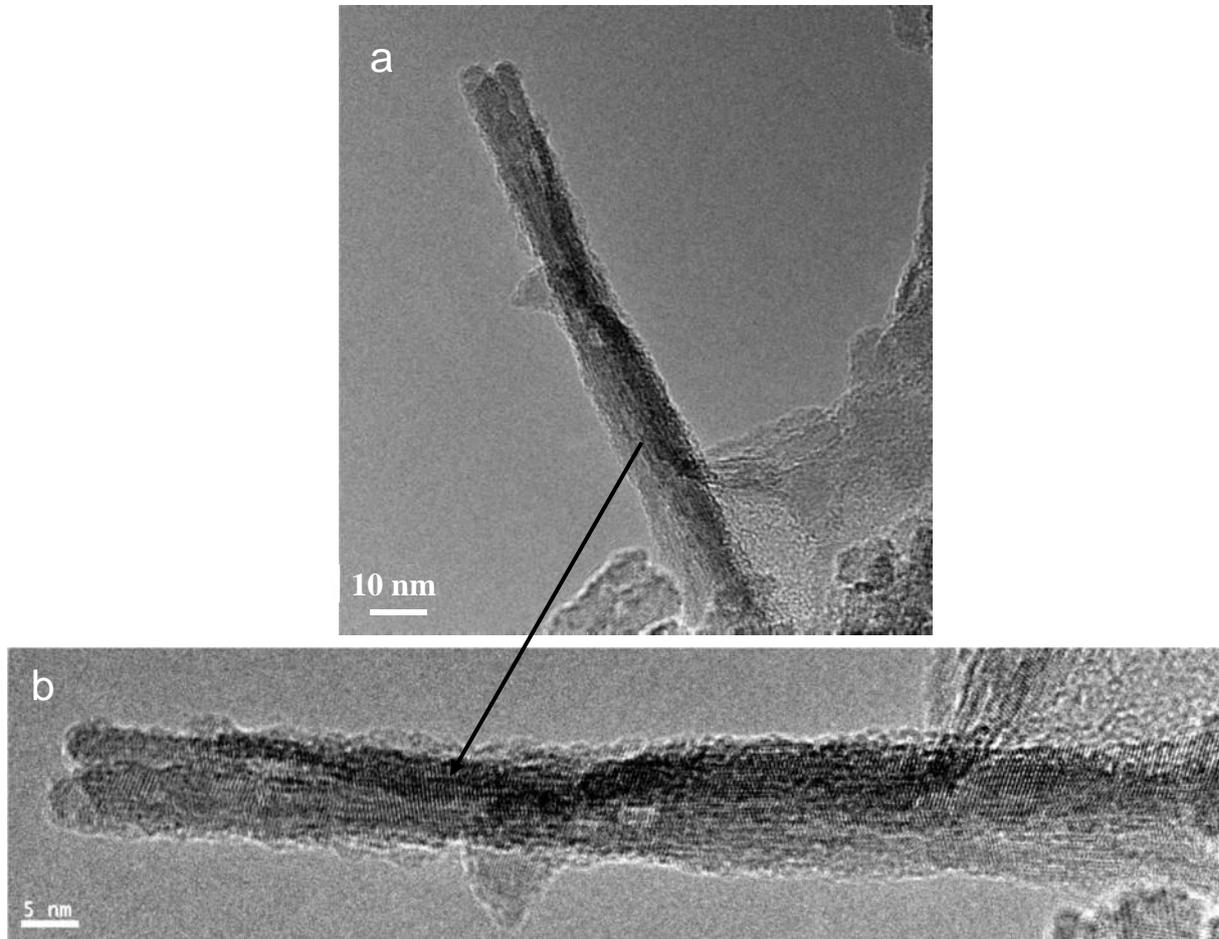
La figure17 montre les images de la microscopie électronique à transmission (MET) obtenus par l'analyse des poudres de TiO<sub>2</sub> grattées de la surface de Ti traité.

Ces micrographies (Figure 17 a et b) montrent bien la structure nanométrique des fibres de l'oxyde de titane (TiO<sub>2</sub>) déposés sur la surface du substrat de Ti pure. Ces nanostructures peuvent être clairement observées avec une grande surface libre, ce qui est nécessaire et favorable de promouvoir plus rapidement la nucléation et la croissance de l'hydroxyapatite sur la surface de Ti.





Des analyses par la microscopie électronique à transmission à haute résolution d'un seul nanofibre sont nécessaires.



**Figure 18** : Images MET à haute résolution des nanofibres de TiO<sub>2</sub> obtenus par traitement hydrothermique.

Les figures 18a et 18 b du METHR montrent que le diamètre des nanofibres est de l'ordre de 5 nm. Elles font apparaître aussi les nanofibres de TiO<sub>2</sub> de structure anatase qui sont bien cristallisés à l'intérieur, ceci est parfaitement claire par l'observation nette des plans réticulaires dans le corps du nanofibre.

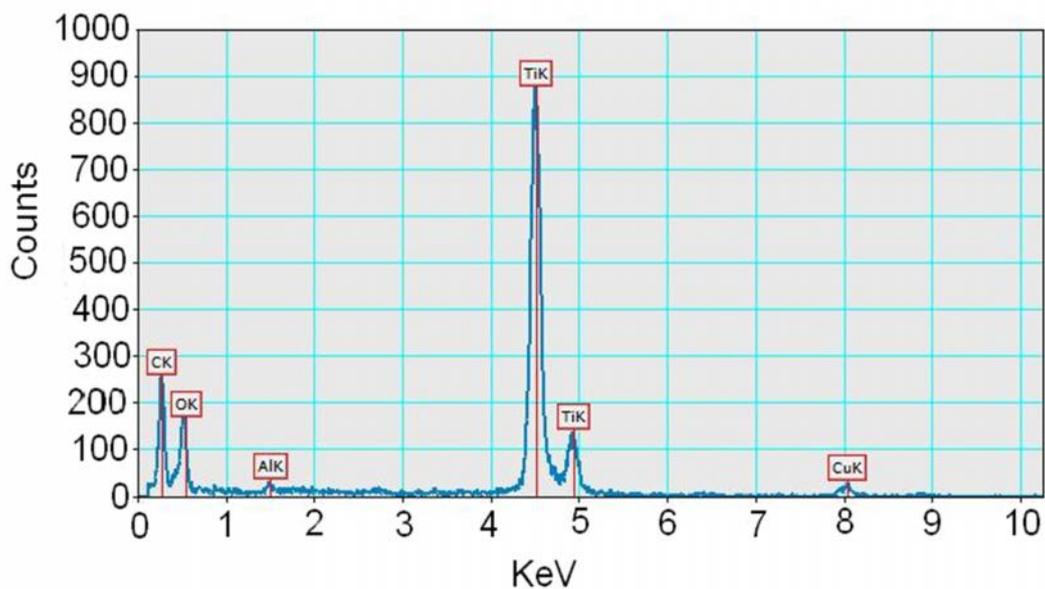
Par contre, on peut observer que la surface des nanofibres est moins cristallisée qu'à l'intérieur en raison des défauts induits par les traitements chimiques utilisés lors de sa préparation.

Cette surface irrégulière peut augmenter la réaction entre TiO<sub>2</sub> nanofibres et les nanotubes de carbone à multi-parois (MWCNTs), cette interaction sera bien expliquée dans les prochains paragraphes.

#### II.4. Etude de la composition chimique des nanofibres de TiO<sub>2</sub> par l'EDS, la diffraction électronique et la diffraction des rayons X

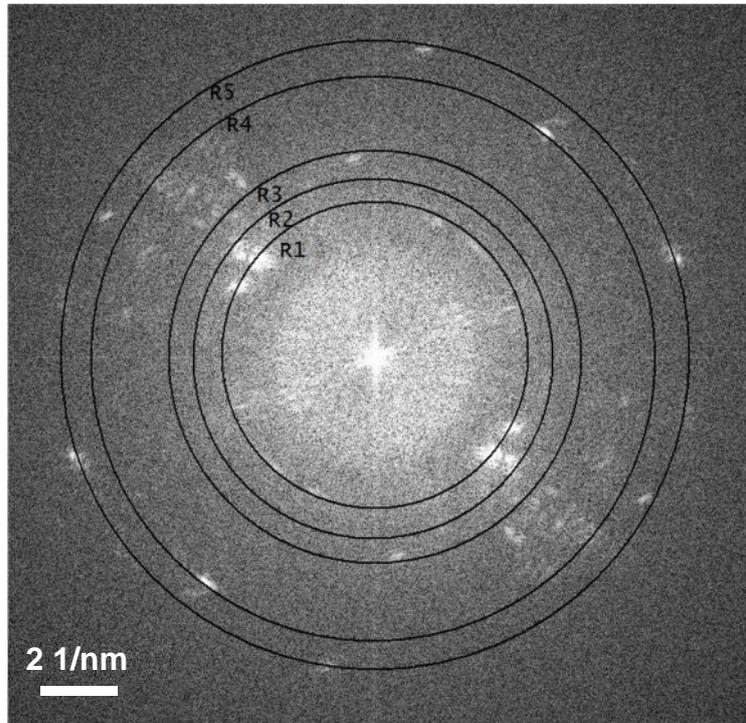
L'analyse d'EDS (Energy Dispersive X-ray Spectrometer) (Figure 19) des poudres de TiO<sub>2</sub> grattées de la surface de Ti traitée par microscopie électronique à transmission (MET) montre que la poudre grattée se compose de Ti, C, et de Cu.

Les éléments de C et de Cu proviennent respectivement du revêtement des échantillons avec une couche de carbone avant l'analyse au MET et du support de cuivre.



**Figure 19** : Spectre EDS réalisé par microscopie électronique à transmission de la poudre grattée des nanofibres de TiO<sub>2</sub>.

Le diagramme de diffraction électronique des nanofibres de TiO<sub>2</sub>, représenté dans la figure 20. Il présente des diamètres égaux à ceux correspondant à la phase cristalline de TiO<sub>2</sub> anatase, les valeurs des diamètres sont présentées dans le tableau 3.



**Figure 20** : Anneaux de la diffraction électronique de la poudre grattée de la surface de Ti traitée revêtue avec les nanofibres de TiO<sub>2</sub>.

**Tableau. 3**: Les diamètres des anneaux de la diffraction électronique avec leur  $d_{hkl}$  correspondant au film du TiO<sub>2</sub> nanofibres préparé sur le substrat de Ti.

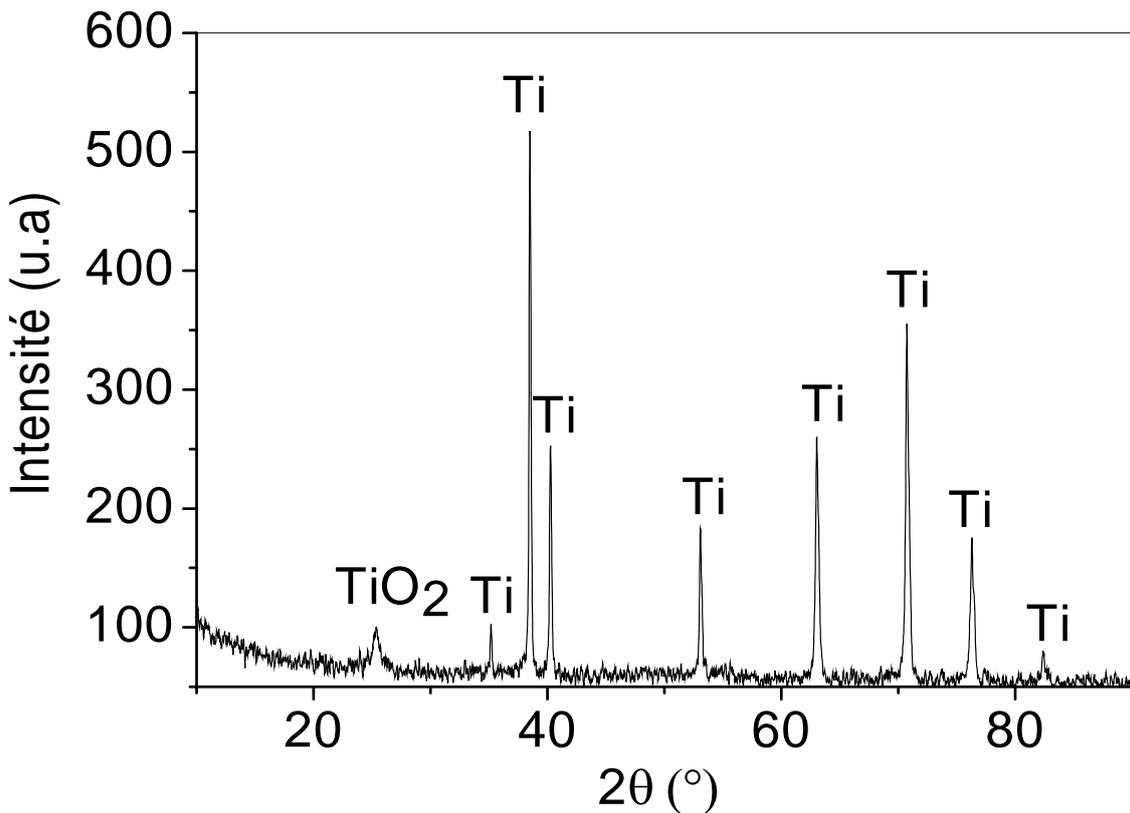
	Ring diameters (nm)	d <sub>hkl</sub>
R <sub>1</sub>	0.347	d <sub>101</sub>
R <sub>2</sub>	0.296	d <sub>102</sub>
R <sub>3</sub>	0.250	d <sub>111</sub>
R <sub>4</sub>	0.188	d <sub>200</sub>
R <sub>5</sub>	0.196	d <sub>210</sub>

D'après Uchida et al [65] la phase cristalline de TiO<sub>2</sub> anatase a un rôle primordial pour faciliter la nucléation de l'hydroxyapatite, suite à la bonne relation epitaxial possible entre l'hydroxyapatite et la phase cristalline de TiO<sub>2</sub> anatase.

Dans notre étude, les images de la microscopie électronique à transmission à haute résolution montrent que les nanofibres qui constituent les bandes de TiO<sub>2</sub> observés au MEB sont bien cristallisés. Les mêmes observations montrent aussi que les nanofibres sont très fins (environ 5 nm de diamètre) ce qui accélère la nucléation et la croissance de l'hydroxyapatite. D'après ces résultats on peut conclure que les dépôts sont homogènes et conformes aussi à notre but ; la déposition de l'hydroxyapatite sur les substrats de Ti nanostructurés à la surface pour améliorer les propriétés mécaniques et l'adhérence de l'hydroxyapatite sur les substrats de titane. Une estimation de l'adhérence des couches préparées est présentée dans ce qui suit.

Les mesures de la diffraction des rayons-X ont été effectuées pour confirmer et comprendre l'état chimique et les phases existantes dans les échantillons préparés.

Le diffractogramme de l'échantillon de Ti traité dans la solution de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et NaOH à 80 ° C pendant 24 h, ensuite recuit 1 h à 400 ° C est présenté dans la figure 21. Le pic de diffraction situé à  $2\theta = 25,3^\circ$  sur le diffractogramme est dû à la présence de la phase cristalline de TiO<sub>2</sub> anatase, les autres pics situés aux angles  $2\theta$  : 38,4 °, 40,2 °, 53 ° et 70,6 ° sont attribués au substrat de Ti pure. Ce qui prouve que le film de TiO<sub>2</sub> préparé contient exclusivement de l'anatase.



**Figure.21** : Diagramme de diffraction des rayons X du substrat de Ti revêtu avec les nanofibres de TiO<sub>2</sub>.

### III. Elaboration des nanostructures de MWCNTs/TiO<sub>2</sub>

Les propriétés uniques biologiques et médicales des nanotubes de carbone ont attiré une attention considérable, comme il a été mentionné dans le premier chapitre.

Il a été démontré que l'addition des nanotubes de carbone entre le substrat de Ti et la couche de l'hydroxyapatite déposée augmente l'adhérence, le module d'élasticité et la résistance au cisaillement interlaminaire des couches HA / CNT composites [66].

Expérimentalement, l'introduction des nanotubes de carbone à multi-parois (MWCNTs) entre la couche de l'HA et les nanofibres de TiO<sub>2</sub> peut agir comme un agent de liaison offrant une meilleure adhérence entre la couche de TiO<sub>2</sub> et l'HA.

En fait, on a pu élaborer un seul biomatériau qui combine les différentes propriétés mécaniques et biologiques des différents matériaux individuels (Ti, TiO<sub>2</sub>, MWCNTs et l'HA) par la technique de déposition couche par couche.

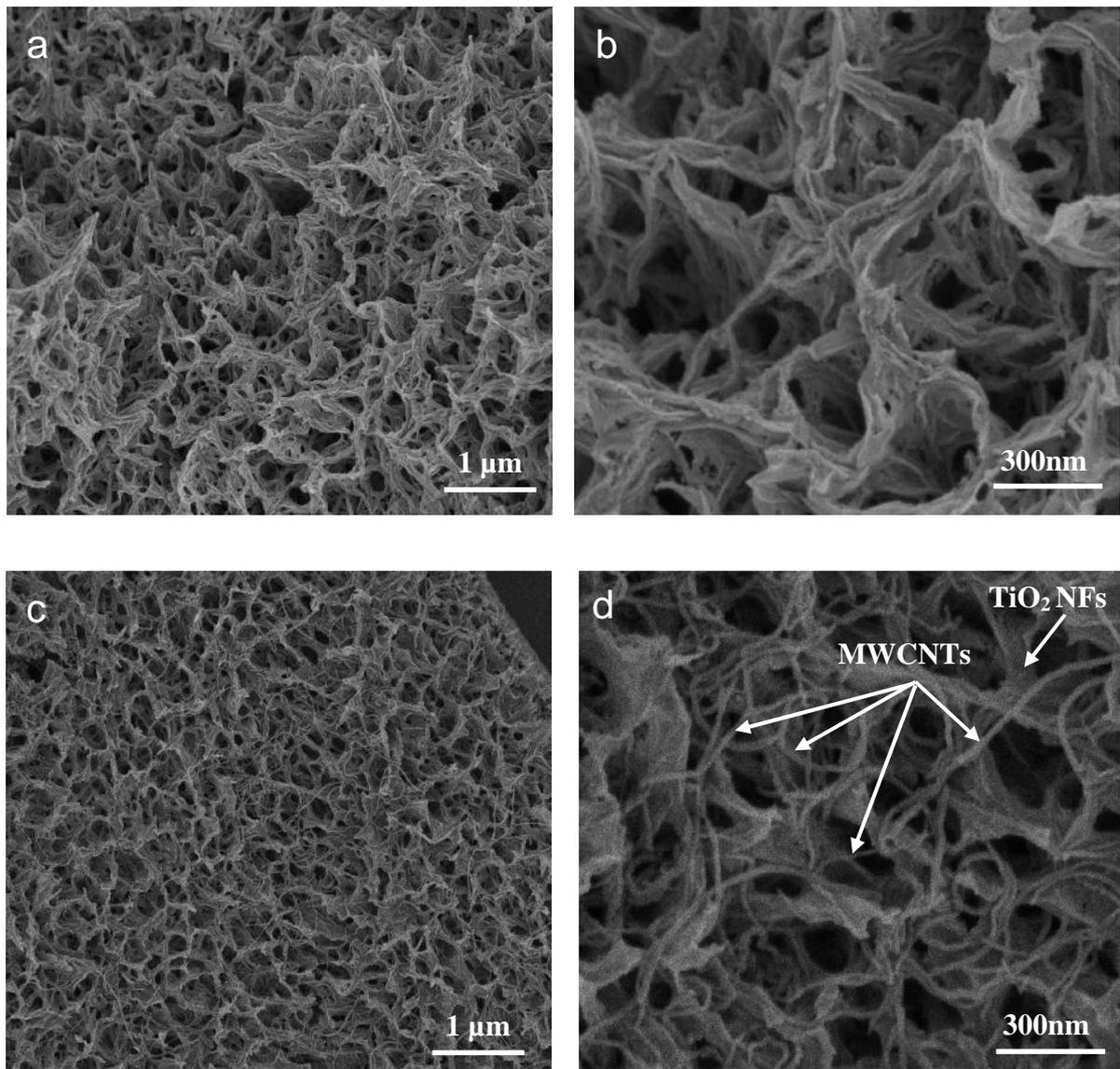
En résumé, la surface de Ti pure a été modifiée par deux étapes: (i) la formation d'un film de TiO<sub>2</sub> anatase nanofibres par traitement hydrothermique des échantillons de Ti métallique dans une solution concentrée de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et NaOH, à basse température suivie d'échange de protons et de calcination, et (ii) formation de TiO<sub>2</sub>-MWCNTs nanostructures par imprégnation.

L'inclusion des nanotubes de carbone (MWCNTs) dans les nanofibres de TiO<sub>2</sub> a été observée par microscopie électronique à balayage (MEB) et confirmée par spectroscopie Raman, Infra rouge à transformée de fourrier (FT-IR) et XPS.

#### III. 1. Etude de la morphologie du film de TiO<sub>2</sub> nanofibres après incorporation des nanotubes de carbone

Les micrographies obtenues par microscopie électronique à balayage avant et après incorporation des nanotubes de carbone fonctionnalisés sont montrées dans la figure 22 (a, b, c et d).

Les figures 22 a et 22 b montrent que la surface traitée de Ti est bien recouverte avec un réseau de nanofibres de TiO<sub>2</sub> comme des paquets ayant un diamètre moyen d'environ 50 nm. En fait, ces paquets sont constitués des nanofibres avec un très faible diamètre (environ 10 nm) montrés par les images METHR de la figure 18.



**Figure 22** : Images MEB de la surface du substrat de Ti traitée revêtue avec les nanofibres de TiO<sub>2</sub>: avant (a,b) et après incorporation des nanotubes de carbone (MWCNTs) (c,d).

Les figures 22 c et 22 d présentent les images au MEB des nanostructures de TiO<sub>2</sub>/MWCNTs. Elles montrent que les nanotubes de carbone sont bien dispersés et distribués sur le réseau des nanofibres de TiO<sub>2</sub> avec un diamètre moyen d'environ 20 nm et une longueur de plusieurs micromètres. On peut observer également que les nanotubes de carbone sont homogènement attachés sur la surface des nanofibres de TiO<sub>2</sub>.

## III.2. Etude de la possibilité d'intégration entre les nanofibres de TiO<sub>2</sub> et les MWCNTs

### III.2.1. par spectroscopie Raman

La caractérisation par spectroscopie Raman a été effectuée sur les substrats de Ti revêtus avec les TiO<sub>2</sub> nanofibres avant et après incorporation des nanotubes de carbone.

La figure 23 a représenté le spectre Raman caractéristique de la forme cristalline TiO<sub>2</sub> anatase.

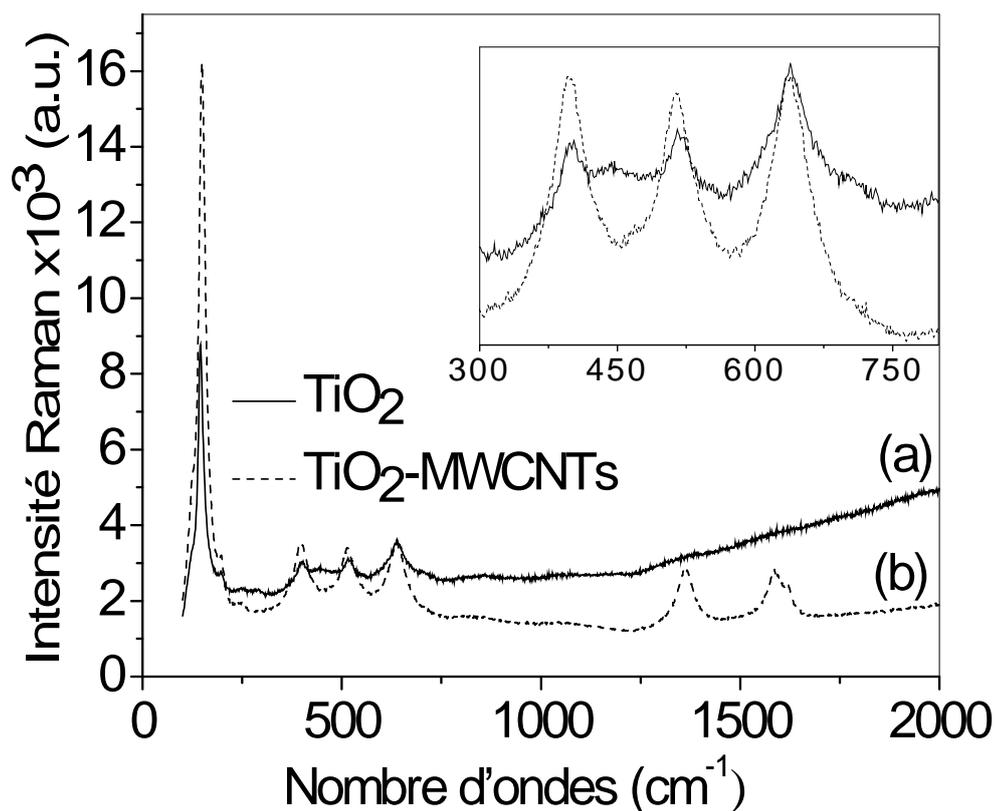
La maille anatase est tétragonale et appartient au groupe d'espace D<sub>4h</sub><sup>19</sup>. La maille primitive de l'anatase possède deux groupements TiO<sub>2</sub> (donc 6 atomes) par maille ce qui conduit à 15 modes optiques possibles (3 x 6 – 3).

La théorie des groupes donne la représentation irréductible suivante pour les vibrations optiques de l'anatase :

$$1A_{1g} + 1 A_{2u} + 2B_{1g} + 1 B_{2u} + 3 E_g + 2E_u$$

Les modes A<sub>1g</sub>, B<sub>1g</sub> et E<sub>g</sub> sont actifs en spectroscopie Raman et les modes A<sub>2u</sub>, et E<sub>u</sub> sont actifs en spectroscopie infrarouge. Le mode B<sub>2u</sub> est inactif en spectroscopie Raman et Infrarouge, il y'a donc six modes de vibrations permis en spectroscopie Raman.

Le tableau 4 résume les positions des bandes caractéristiques de l'anatase qui apparaissent dans le spectre des nanofibres de TiO<sub>2</sub>.



**Figure 23 :** Spectres Raman de TiO<sub>2</sub>nanofibres obtenus par traitement hydrothermique : avant (a) et après incorporation des nanotubes de carbone (MWCNTs/TiO<sub>2</sub>) (b).

**Tableau. 4:** Fréquences des différentes bandes Raman de TiO<sub>2</sub> anatase.

TiO <sub>2</sub> anatase	
Modes	Fréquences (cm <sup>-1</sup> )
E <sub>g</sub>	144 cm <sup>-1</sup>
E <sub>g</sub>	197 cm <sup>-1</sup>
B <sub>1g</sub>	398 cm <sup>-1</sup>
A <sub>1g</sub>	520 cm <sup>-1</sup>
B <sub>1g</sub>	520 cm <sup>-1</sup>
E <sub>g</sub>	637 cm <sup>-1</sup>

Le spectre Raman des nanostructures de MWCNTs /TiO<sub>2</sub> nanofibres (figure 23. b) montre les mêmes pics attribués à la phase TiO<sub>2</sub>anatase observés dans le premier spectre, avec l'apparition des autres pics caractéristiques des nanotubes de carbone fonctionnalisés (COONH<sub>4</sub>-MWCNTs).

Les nanotubes de carbone sont caractérisés par trois régions, comme le montre le zoom de la région des hautes fréquences dans la figure 24.

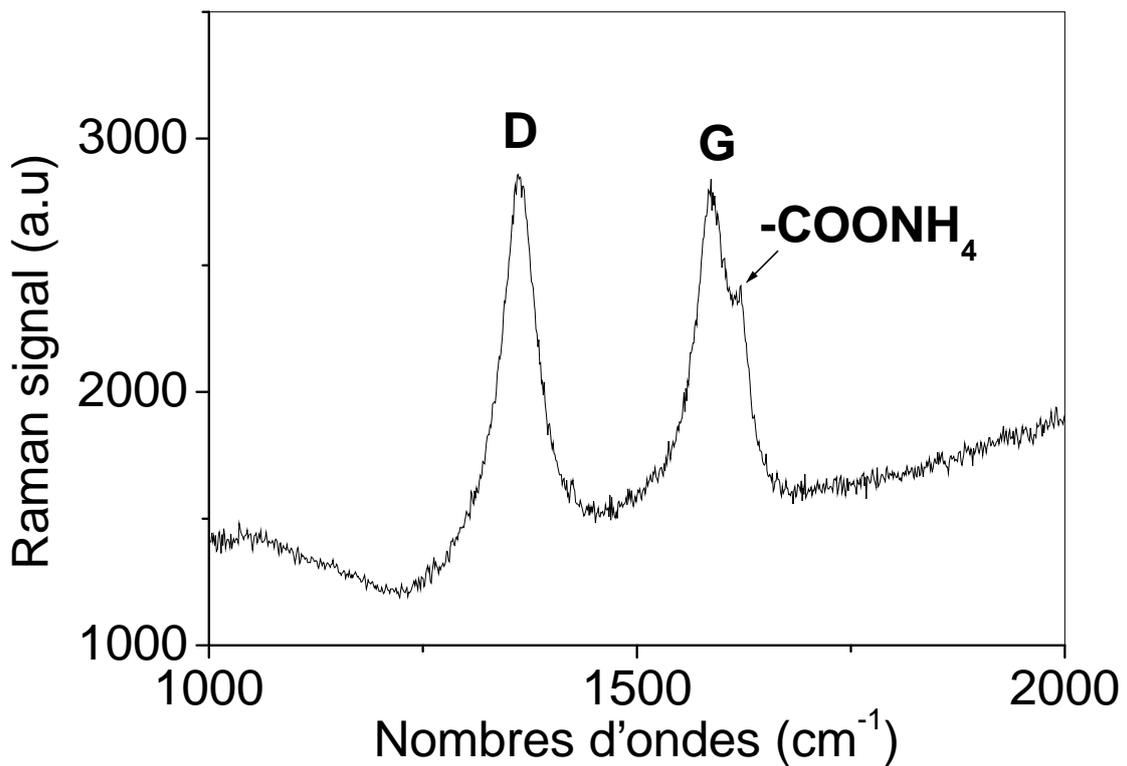


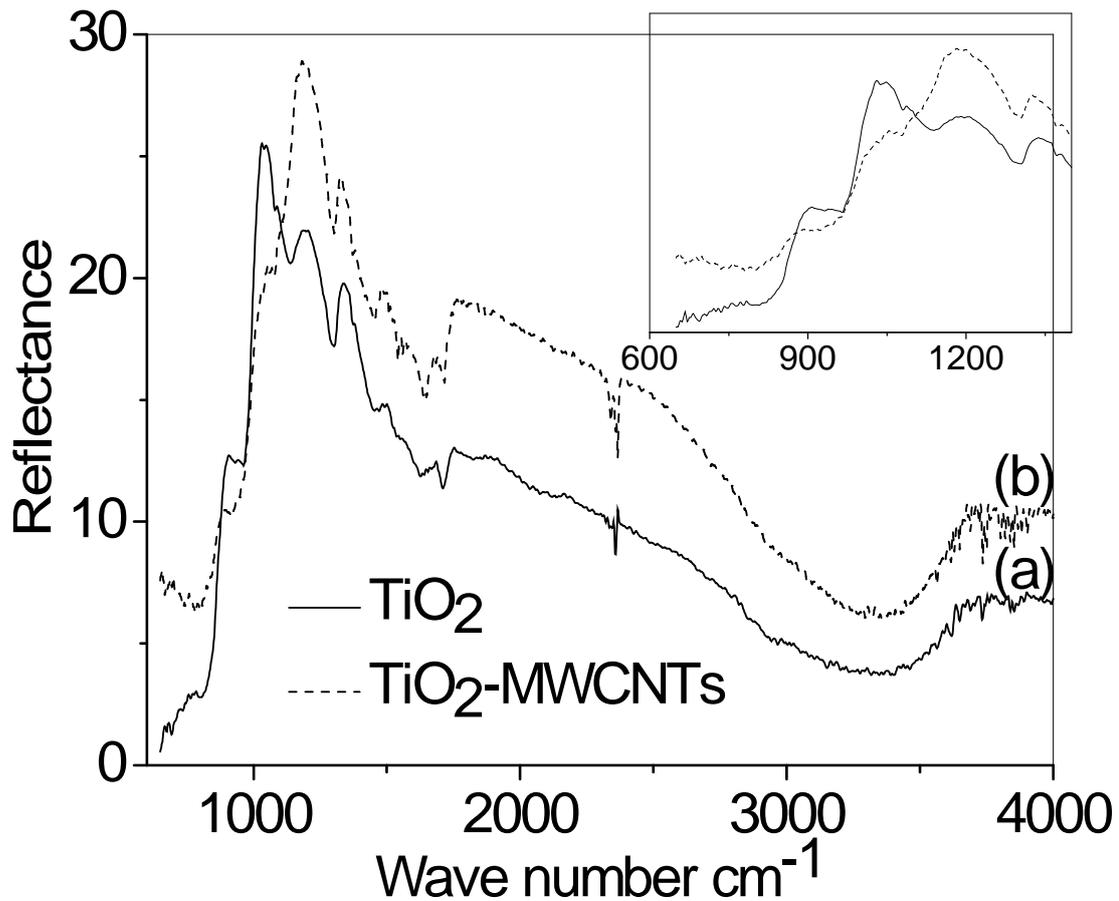
Figure 24 : Les bandes caractéristiques des nanotubes de carbone obtenues après incorporation des nanotubes de carbone dans le réseau des nanofibres de TiO<sub>2</sub>.

- La bande D, située entre 1250 cm<sup>-1</sup> et 1450 cm<sup>-1</sup>, est due aux vibrations induites par le désordre structural au sein des nanotubes de carbone, ou à la présence de carbone amorphe. Cette bande peut donc renseigner sur les défauts dans les nanotubes de carbone. Elle est également observée dans le graphite, et son intensité croît d'autant plus que le désordre du graphite augmente.
- La bande G, situé entre 1450 et 1650 cm<sup>-1</sup>, correspondent aux modes de vibrations liées aux élongations C-C dans les tubes. On peut observer aussi que la bande G possède deux pics à 1585 et 1620 cm<sup>-1</sup>, le premier correspond à la bande G et le second est attribué aux vibrations C-C du groupe -COONH<sub>4</sub> sur la surface des nanotubes ce qui confirme la fonctionnalisation des nanotubes de carbone utilisés lors de l'expérimentation.

En outre, l'intensité des bandes de la phase TiO<sub>2</sub> anatase est considérablement augmentée après incorporation des nanotubes de carbone. Ceci peut être expliqué par l'existence de l'effet SERS.

### III.2.2. Etude par spectroscopie Infra Rouge

Les spectres Infrarouge des deux échantillons TiO<sub>2</sub> nanofibres et MWCNTs/TiO<sub>2</sub> nanofibres nanostructures (Figure 25) montrent la même allure.



**Figure 25 :** Spectres Infra-rouges des : nanofibres de TiO<sub>2</sub> (a) et MWCNTs/TiO<sub>2</sub> (b).

Les deux spectres peuvent être décomposés en trois régions :

- Les bandes entre 400 et 1200 cm<sup>-1</sup> correspondent aux vibrations Ti-O dans la phase anatase TiO<sub>2</sub>.
- Les bandes entre 1200 et 1800 cm<sup>-1</sup> correspondent aux vibrations C-O.
- La déformation angulaire  $\delta_{OH}$  est rangée entre 1600 et 1650 cm<sup>-1</sup>.
- Entre 2700 et 3700 cm<sup>-1</sup> on observe les vibrations d'élongation  $\nu_{OH}$  des hydroxydes et des molécules d'eau.

On notera que les bandes entre 400 et 1200 cm<sup>-1</sup> correspondent aux vibrations Ti-O, décalent vers les hautes fréquences après incorporation des nanotubes de carbone. Ceci peut être dû à l'interaction entre les nanofibres de TiO<sub>2</sub> et les nanotubes de carbone.

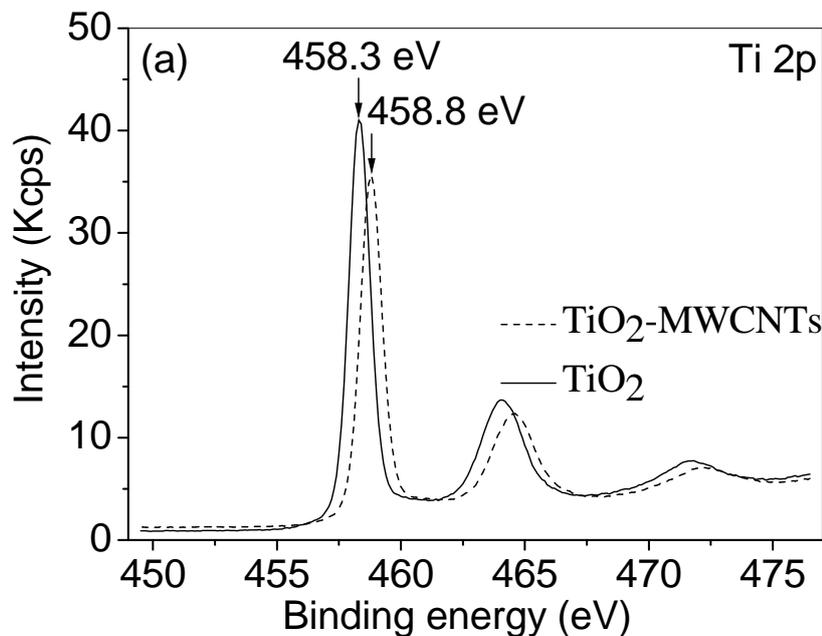
### III.2.3. Etude par spectroscopie de photoélectrons X (XPS)

Des mesures par XPS sur la surface du substrat de Ti revêtu avec les nanofibres de TiO<sub>2</sub> avant et après incorporation des nanotubes de carbone ont été envisagées afin de vérifier leurs stoechiométrie, notamment l'intégration des nanotubes de carbone avec les nanofibres de TiO<sub>2</sub>.

Les spectres XPS des niveaux de cœur Ti (2p), C (1s) et O (1s) pour les deux échantillons ont été enregistrés.

#### Niveau de cœur Ti (2p)

Les spectres XPS aux niveaux de cœur Ti (2p) pour les deux nanostructures (TiO<sub>2</sub> nanofibres et MWCNTs/TiO<sub>2</sub> nanofibres) sont présentés sur la figure 26.



**Figure 26 :** Spectres XPS des pics Ti (2p<sub>1/2</sub>) et Ti (2p<sub>3/2</sub>) de : (a) TiO<sub>2</sub> nanofibres et (b) MWCNTs/TiO<sub>2</sub> nanofibres.

Les spectres XPS du niveau de cœur de Ti des deux nanostructures se décomposent en deux sous niveaux (2p<sub>3/2</sub> et 2p<sub>1/2</sub>). On peut noter que la différence d'énergie entre les deux sous niveaux est égale à 5.7 eV et correspond donc bien à la différence des deux sous niveaux de l'oxyde de titane pure (TiO<sub>2</sub>).

On peut noter aussi que les deux sous niveaux ( $2p_{3/2}$  et  $2p_{1/2}$ ) des MWCNTs/TiO<sub>2</sub> nanostructures déplacent vers les hautes énergies de liaison avec 0.5 eV.

De façon générale, les électrons de valence sont échangés lorsque les atomes établissent des liaisons entre eux. Les niveaux des électrons de cœur sont perturbés. La variation de l'énergie de liaison des niveaux de cœur (chemical shift) en fonction de l'environnement chimique est mise en évidence par un déplacement du pic XPS. Donc, le déplacement observé dans l'énergie de liaison du niveau de cœur de Ti ( $2p$ ) après incorporation des nanotubes de carbone peut être dû à la formation des liaisons entre les nanofibres de TiO<sub>2</sub> et les nanotubes de carbone en formant les molécules de CO-Ti (OH)<sub>3</sub>, les réactions possible pour leurs formations sont expliquées ci-dessous.

Le déplacement chimique dans ce cas est peut être expliqué comme suit :

Le groupe d'hydroxyde (OH) est plus électronégatif que le groupe CO, il interagit avec l'atome de Ti par, soit en capturant ses électrons ou en causant sa polarisation, conduisant ainsi à la l'augmentation de l'énergie de liaison.

Comme la plupart des métaux sont moins électronégatifs que le groupe OH, la formation d'un hydroxyde doit être enregistrée dans les spectres XPS par une augmentation de l'énergie de liaison du pic de Ti.

En outre, la quantification, en pourcentages atomiques, des nanostructures de MWCNTs/TiO<sub>2</sub>nanofibres (tableau 5) montre que le rapport d'O/Ti est de 2.4 qui est plus élevé par rapport à celui correspondant au TiO<sub>2</sub> pure (tableau 6).Cela peut provenir de l'oxygène lié aux MWCNTs oxydés qui est attaché aux ions Ti de TiO<sub>2</sub>.

**Tableau. 5** : Quantification en XPS, en pourcentages atomiques, des éléments de surface de MWCNTs/TiO<sub>2</sub>nanofibres.

<b>Elements</b>	<b>O</b>	<b>C</b>	<b>Ti</b>	<b>N</b>
<b>Atomic concentration (%)</b>	44.2	39.2	18.1	1.1

**Tableau. 6** : Quantification en XPS, en pourcentages atomiques, des éléments de surface de TiO<sub>2</sub>nanofibres.

<b>Elements</b>	<b>O</b>	<b>C</b>	<b>Ti</b>
<b>Atomic concentration (%)</b>	55.7	17.7	26.6

-

#### **Niveau de cœur C (1s)**

Les spectres XPS du niveau de cœur de C (1s) de TiO<sub>2</sub>nanofibres et MWCNTs/TiO<sub>2</sub>nanofibres sont présentés sur la figure 27.

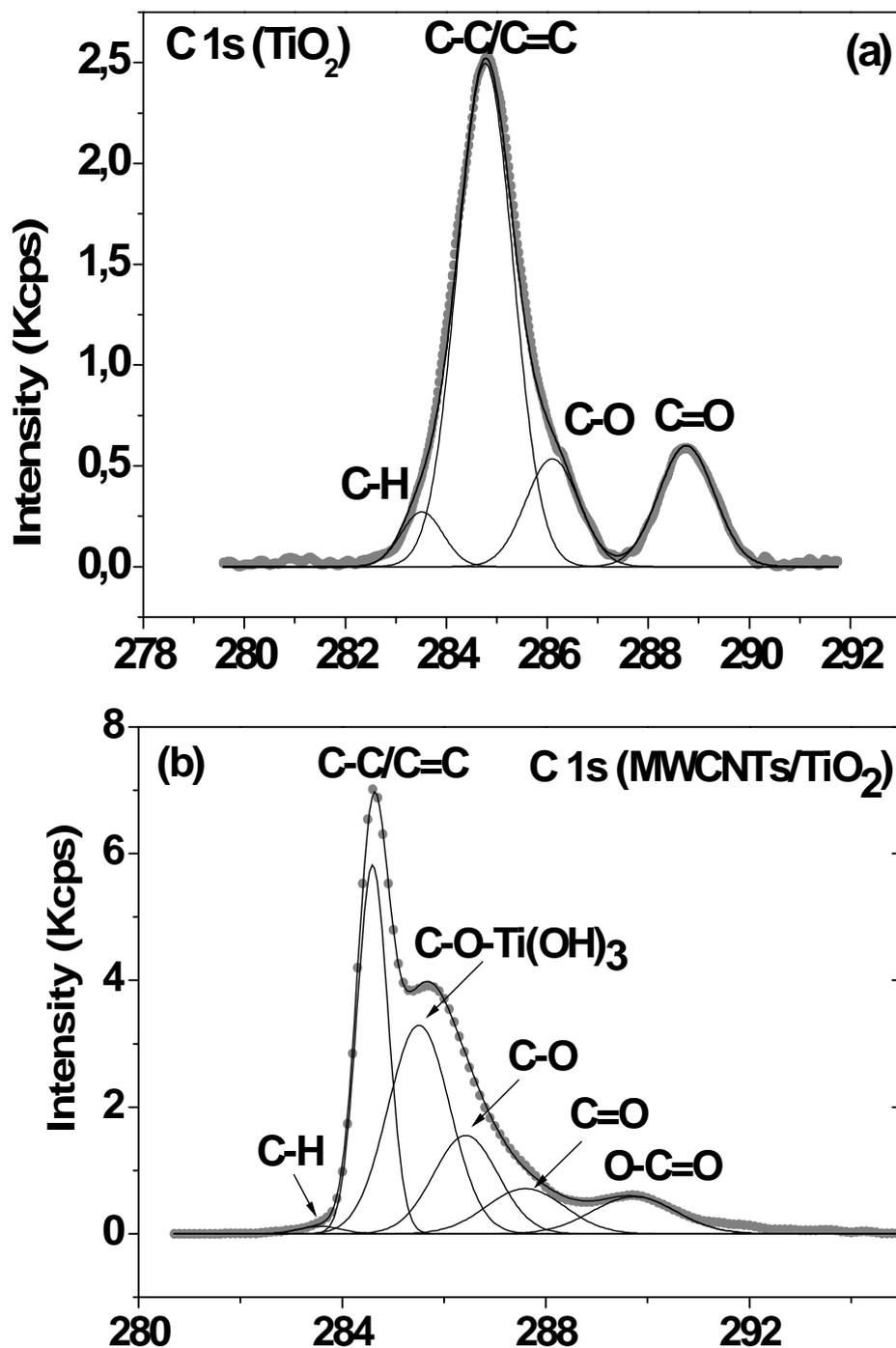


Figure 27 : Spectres XPS du niveau de cœur de C (1s) de : TiO<sub>2</sub> nanofibres(a) et MWCNTs/TiO<sub>2</sub> nanofibres (b).

Le spectre XPS du niveau C (1s) avant imprégnation (figure 27 a) peut être décomposé en quatre pics. L'énergie de liaison du pic situé à 284.8 eV correspond à celle du graphène (C-C/C=C bandes) contaminant sur la surface. Les énergies des trois autres pics situés à 284 eV, 286.2 eV et 288.7 eV correspondent à des liaisons C-H, C-O et C=O, respectivement [67].

Après imprégnation des nanotubes de carbone (MWCNTs), l'intensité du pic de C (1s) est considérablement augmentée, et peut être décomposé en six pics (figure 27 b). L'énergie de liaison des nanotubes de carbone (MWCNTs) est située vers 284.7 eV (C-C/C=C bandes). Les quatre pics avec des énergies de liaison 283.5, 286.4, 288 et 289.8 eV sont respectivement attribués aux bandes C-H, C-O, C=O et O-C=O. La présence de la bande O-C=O confirme que les nanotubes de carbone sont fonctionnalisés avec un groupe carboxylique [67].

Le sixième pic est situé vers 285.6 eV et peut être attribué à la présence de l'espèce CO/Ti(OH)<sub>3</sub> résultante de l'interaction entre les nanotubes de carbone et les nanofibres de TiO<sub>2</sub>.

Ce pic confirme l'intégration entre les deux nanostructures.

#### - Niveau de cœur O (1s)

Les spectres XPS décomposés du niveau de cœur O (1s) sont présentés en figure 28.

Le spectre des nanofibres de TiO<sub>2</sub> (figure 28 a) se compose de 4 pics dont les énergies sont situées à 529.6, 531, 532 et 532.5 eV. Le premier pic de faible énergie est généralement attribué à la liaison C-H, les autres énergies de liaison respectivement liées à l'oxyde de titane (TiO<sub>2</sub>), OH, C=O et C-O.

Après l'incorporation des nanotubes de carbone, le spectre XPS peut se décomposer en cinq pics. Quatre pics sont situés vers 530.8, 532.3, 532.7 et 533.5 eV et respectivement attribués à TiO<sub>2</sub>, C-O, C=O, et O-C=O. Le cinquième pic avec l'énergie de liaison 531.6 eV est lié à la structure CO/Ti(OH)<sub>3</sub> [67].

Ces résultats aussi confirment que des groupes fonctionnels à base d'oxygène ont été liés au réseau de TiO<sub>2</sub> nanofibres.

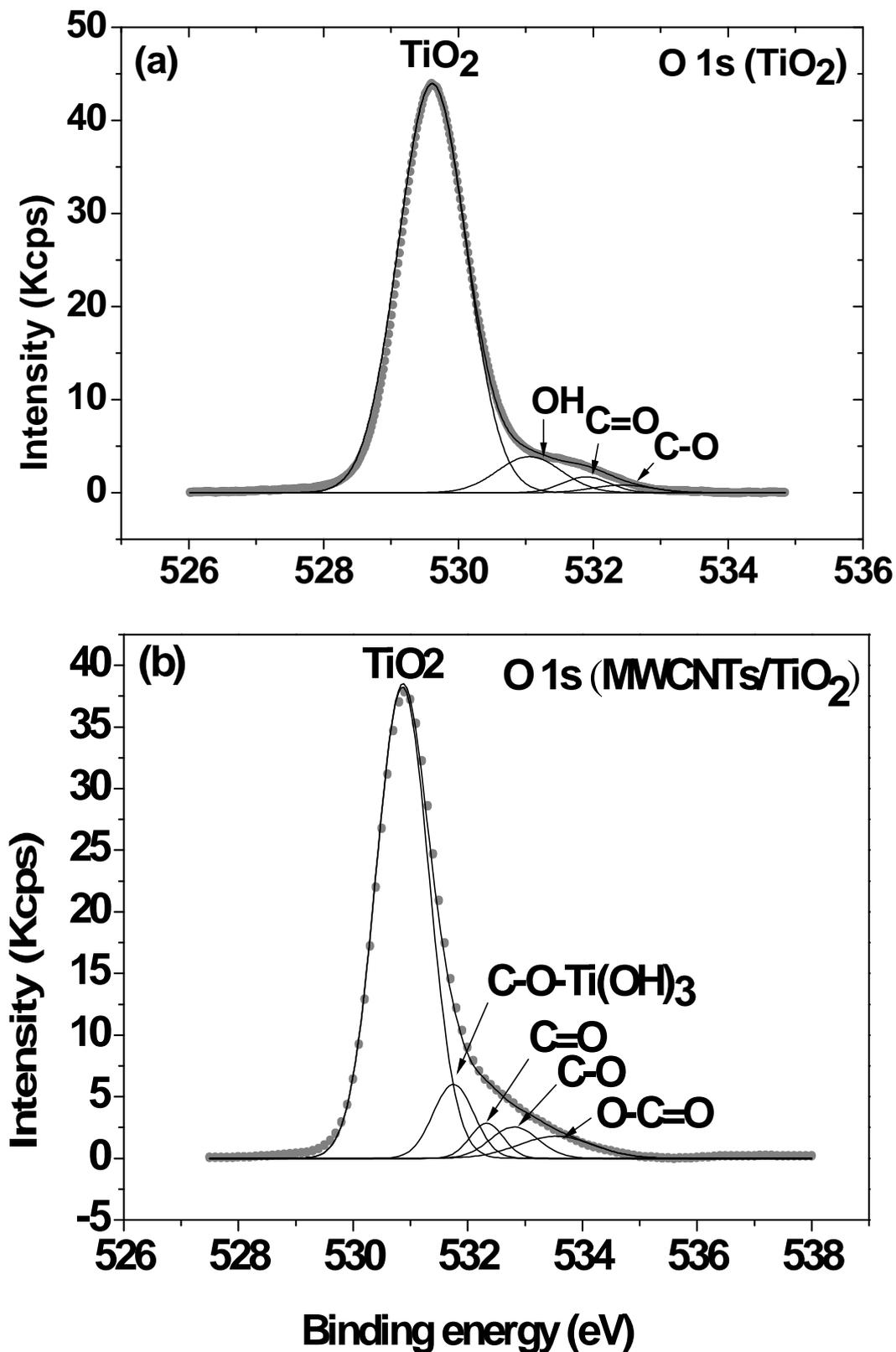


Figure 28 : Spectres XPS du niveau de cœur de O (1s) de : (a) TiO<sub>2</sub>nanofibres et (b) MWCNTs/TiO<sub>2</sub>nanofibres.

On peut noter que le pic d'oxygène est décalé dans la même direction que celui de Ti après imprégnation des nanotubes de carbone avec une énergie positive 1.3 eV. Ce déplacement peut être dû à la contribution des deux effets :

1. Le déplacement chimique dû à la liaison entre les molécules de OH et de TiO<sub>2</sub>, comme nous l'avons déjà mentionnés ci-dessus.
2. Le décalage du niveau de fermi provoque un déplacement important des énergies de liaison vers les hautes énergies indépendamment des espèces atomiques présentes dans la structure. Cela est expliqué par la définition des énergies de liaisons, qui sont données par la différence entre l'énergie de liaison atomique et le niveau de fermi.

- **Niveau de cœur N (1s)**

Le spectre à photoélectrons X à haute résolution de N (1s) est présenté sur la figure 29. Ce spectre montre un seul pic qui correspond à la présence de pyrrolic/pyridine nitrogen résultant de la fonctionnalisation des nanotubes de carbone (MWCNTs-COONH<sub>4</sub>).

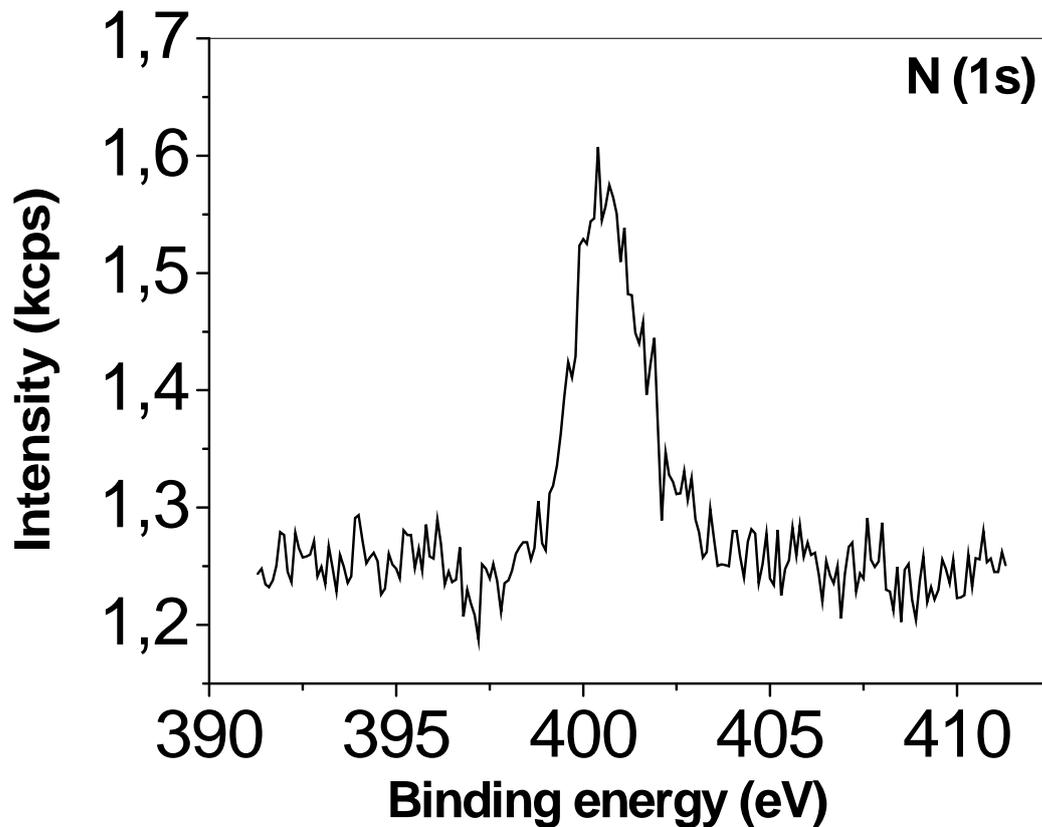


Figure 29 : Spectre XPS du niveau de cœur N (1s) de MWCNTs/TiO<sub>2</sub> nanostructures.

### III. 3. Proposition des réactions chimiques possibles entre les nanotubes de carbone à multi parois (MWCNTs) et les nanofibres de TiO<sub>2</sub>

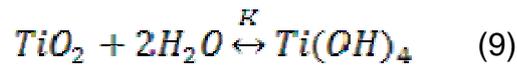
La possibilité d'intégration entre les nanotubes de carbone à multi parois fonctionnalisés et les nanofibres de TiO<sub>2</sub> peut être interprétée à l'aide des réactions chimiques possibles entre les deux composés. Dans cette étude nous avons utilisé des nanotubes de carbone fonctionnalisés avec un groupe de carboxyle d'ammonium (MWCNTs-COONH<sub>4</sub>) pour créer la compatibilité chimique avec la surface des nanofibres de TiO<sub>2</sub>. Tels surface fonctionnalisées avec des groupes carboxyliques (O=C-O ou COO<sup>-</sup>) fournissent des sites actifs pour favoriser la réaction entre les nanocristaux d'anatase et les nanotubes de carbone (MWCNTs) [68]. Par exemple, les groupes -OH sur la surface de Ti peuvent réagir avec les groupes des carboxyles d'ammonium COONH<sub>4</sub> sur la

surface des nanotubes de carbone (MWCNTs) suite à la réaction d'estérification pour former les bandes de C-O-Ti ou O=C-O-Ti [69].

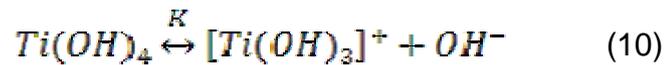
Dans cette étude, les réactions chimiques entre les nanofibres de TiO<sub>2</sub> et MWCNTs-COONH<sub>4</sub> peuvent être exprimées comme suit :

Au début, les métaux de transition sont habituellement, fortement réactif vers la réaction d'hydrolyse qui doit avoir lieu d'abord et former l'hydroxyde de Ti ; Ti(OH)<sub>4</sub> [70].

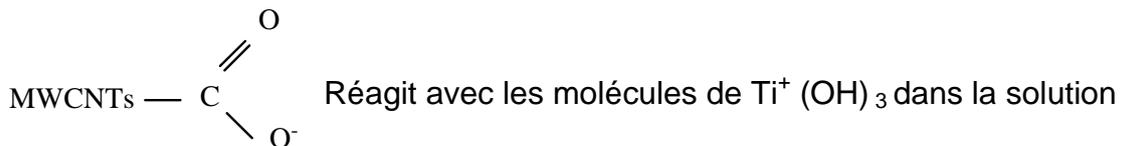
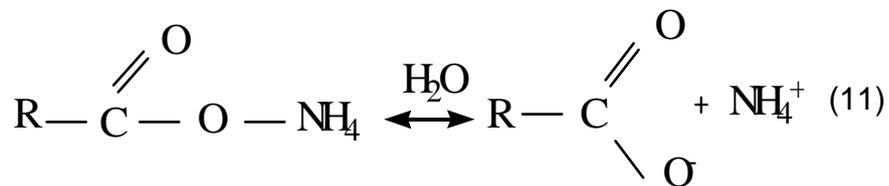
La couche en contact avec l'air subit la réaction d'hydrolyse (9).



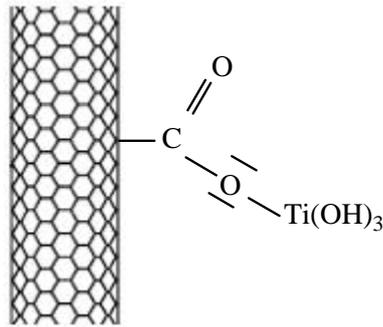
Dans l'eau la molécule résultante se décompose à [Ti(OH)<sub>3</sub>]<sup>+</sup> selon la réaction (10) avec une charge délocalisée et une très petite quantité de Ti<sup>+</sup>(OH)<sub>3</sub> avec une charge localisée sur les atomes de Ti.



La racine R liée à -COONH<sub>4</sub> R-COONH<sub>4</sub> se dissocie fortement dans l'eau beaucoup plus que R-COOH (MWCNTs-COOH) par la réaction 11:

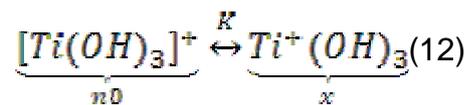


suivant le schéma de la figure 30.

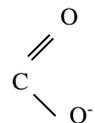


**Figure 30** : Reaction possible entre les nanofibres de TiO<sub>2</sub> et les nanotubes de carbone.

Il y'a une réaction d'équilibre entre les molécules de [Ti(OH)<sub>3</sub>]<sup>+</sup> et les molécules de Ti<sup>+</sup>(OH)<sub>3</sub> suivant la réaction (12).



K est la constante d'instabilité ( $K = \frac{x}{n_0 - x}$ ) et afin de garder l'équilibre, la

molécules  $Ti^+(OH)_3$  reagit avec MWCNTs —  mener à la formation du composé -COOTi(OH)<sub>3</sub>.

#### IV. Electrodeposition de l'hydroxyapatite sur les substrats de Ti nanostructurés en surface

Notre but est de pouvoir déposer un revêtement de phosphate de calcium (hydroxyapatite) à la surface des substrats de titane nanostructurés en surface : HA/TiO<sub>2</sub> nanotubes/Ti, HA/TiO<sub>2</sub> nanofibres/Ti et HA/MWCNTs/TiO<sub>2</sub> nanofibres/Ti.

L'opération est effectuée dans une cellule d'électrodeposition dans laquelle baignent les substrats de titane traités sur lesquels on va effectuer le dépôt. Ce qui a été déjà mentionné dans le chapitre précédent. Les mécanismes de formation de dépôt de l'hydroxyapatite par électrodeposition sont complexes car ils font intervenir plusieurs types de réactions chimiques.

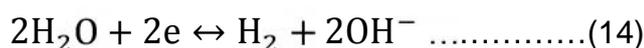
##### IV. 1. Descriptifs des réactions chimiques possibles

Le processus de formation de l'hydroxyapatite peut être une combinaison de plusieurs réactions chimiques qui se déroulent au cours de l'électrodeposition :

En premier lieu, l'électrolyte subit une réaction d'équilibre suivant la réaction 13.



Ensuite, à l'aide du champ électrique, l'eau à la surface de la cathode est décomposée en hydrogène gazeux et en ions d'hydroxyde selon la réaction 14.

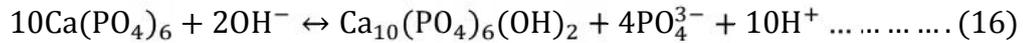


Finalement, les réactions de précipitation amènent à la formation de la brushite (CaHPO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O, DCPD) par la combinaison entre les ions de HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup> et les ions de Ca<sup>2+</sup> à la surface du substrat suivant la réaction 15.



La réaction de précipitation amène à la formation de la brushite qui formera par la suite l'hydroxyapatite (Ca<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>(OH)<sub>2</sub>) à l'aide de traitement supplémentaire.

Afin de réaliser cette transformation les substrats de titane traités ont subi un traitement alcalin dans une solution de NaOH (0.1 mol/l), où la présence des ions de l'hydroxyde (OH<sup>-</sup>) provoque la réaction suivante (réaction 16):



Le problème actuel posé est d'améliorer les propriétés mécaniques (l'adhérence) et la biocompatibilité des substrats de titane revêtus avec l'HAP. L'augmentation de la surface spécifique des substrats de titane (Ti nanostructurés en surface) résoudra ces problèmes, ce qui augmentera la surface de réaction (précipitation).

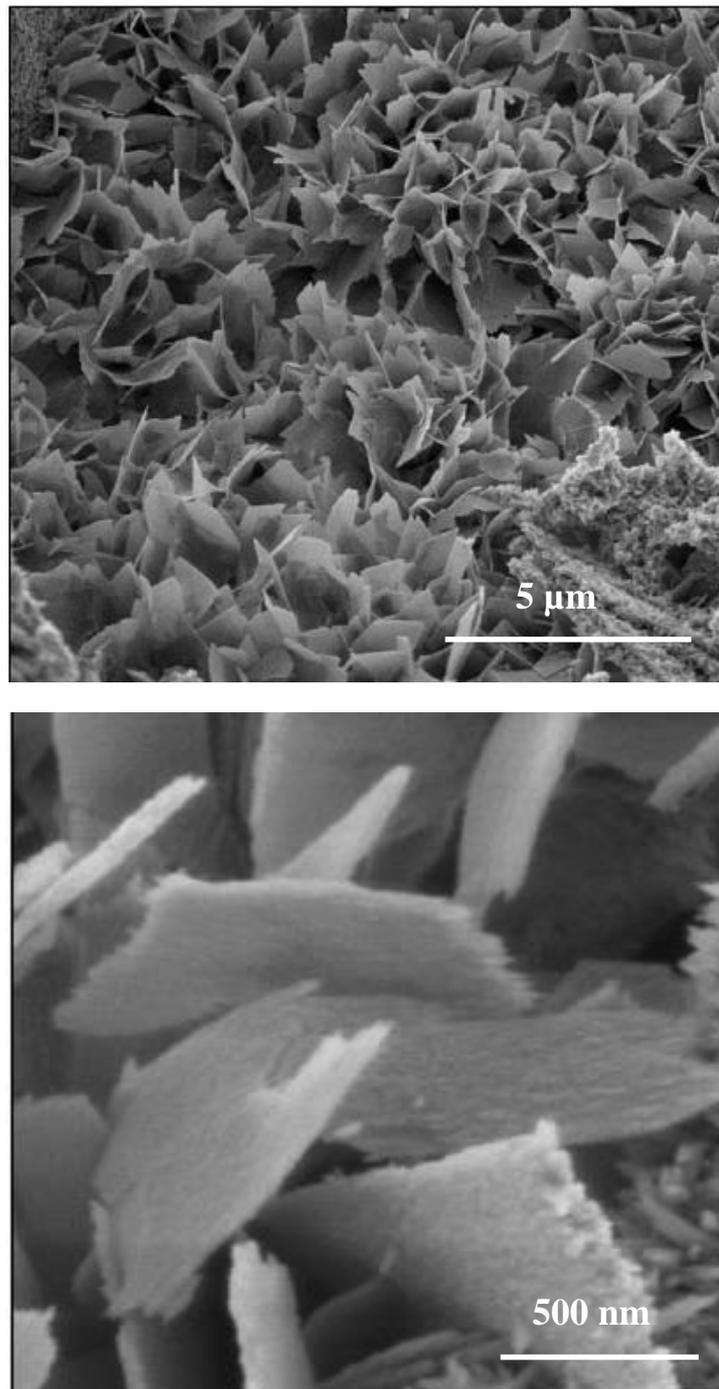
Se pose en effet la question des morphologies de l'hydroxyapatite obtenues. La littérature a montré qu'il existe de nombreuses morphologies possibles pour les particules d'hydroxyapatites. Cette diversité de morphologies est due encore aux nombreuses méthodes et paramètres de préparation, bien que les couches de l'hydroxyapatite déposées présentent majoritairement des films compacts.

## **IV.2. Etude de la morphologie des films d'HA par microscopie électronique à balayage (MEB)**

### **IV.2.1. HA déposée sur TiO<sub>2</sub> nanotubes /Ti**

Dans la figure 31 nous observons la morphologie de la couche d'HA déposée sur le substrat de Ti revêtu de nanotubes de TiO<sub>2</sub> (HA/TiO<sub>2</sub> nanotubes/Ti) par Microscopie Electronique à Balayage (MEB).

Il est évident que les particules de l'HA sont bien dispersées sur la surface des nanotubes de TiO<sub>2</sub> sous la forme de microplaquettes (allant de 0.5 à 1 µm de taille).



**Figure 31** : Images MEB de l'HA obtenues par électrodéposition sur la surface des nanotubes de TiO<sub>2</sub>.

Des études récentes ont indiqué que les revêtements de l'hydroxyapatite HA nano-structurés en surface ont une grande homogénéité chimique, une uniformité microstructurale et réduisent la taille des défauts [71].

De plus, la rugosité nanométrique des grains, ainsi que la fraction volumique élevée des joints de grains dans les revêtements de l'hydroxyapatite nanostructurés en surface peut augmenter l'adhérence des ostéoblastes, la prolifération et la minéralisation [7172].

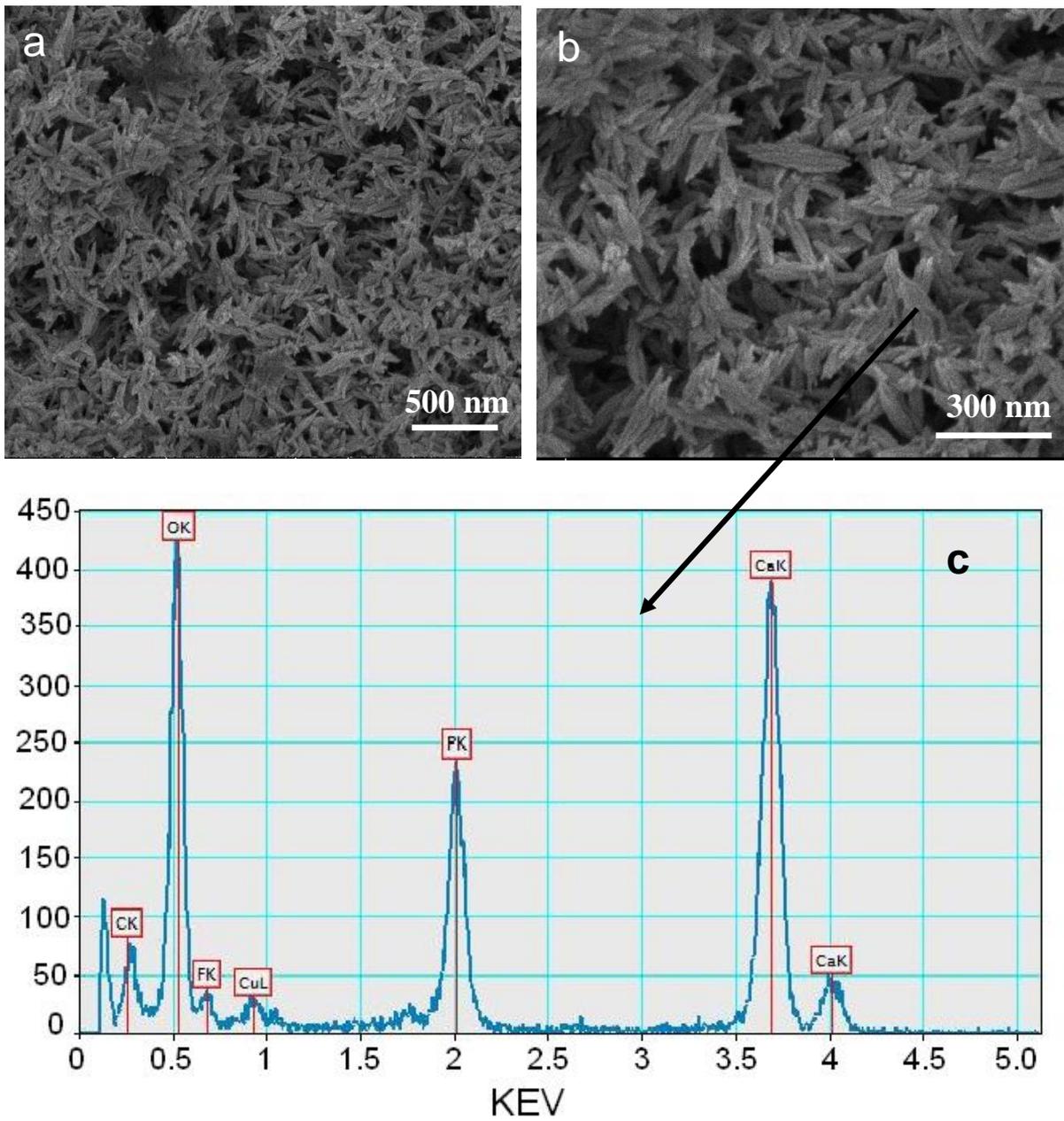
Comme nous l'avons déjà mentionné, il s'agit dans ce travail d'augmenter la surface spécifique par la préparation des couches nanostructurées en surface.

La technique utilisée est une première pour résoudre les problèmes de l'adhérence qui consiste à déposer l'HA sur les substrats de Ti revêtus avec les nanofibres de TiO<sub>2</sub> (HA/TiO<sub>2</sub>nanofibres/Ti) car ils présentent une surface spécifique plus grande que celle présentée par les nanotubes, ce qui fait l'originalité de ce travail.

#### **IV.2.2. Déposition de l'HA sur les nanofibres de TiO<sub>2</sub>**

Les observations au MEB présentées sur la figure 32 (a,b) montrent les particules de l'hydroxyapatite déposées. Elles apparaissent sous la forme de nanoriz dispersées sur le réseau des nanofibres de TiO<sub>2</sub>. Cette microstructure de l'hydroxyapatite du système HA/TiO<sub>2</sub> nanofibres/Ti est observée pour la première fois dans cette étude.

Selon les analyses de l'EDS (Figure 32 (c)) réalisées par le microscope électronique à transmission (MET) de la poudre grattée sur la surface des échantillons, cette nouvelle couche se compose des éléments de calcium (Ca), de phosphore (P), de carbone (C) et de cuivre (Cu). Les éléments de Cu et de C proviennent respectivement, du revêtement des échantillons avec une couche de carbone avant les analyses au MET et du support de cuivre.



**Figure 32** : Micrographies de l'HA déposées sur le réseau des nanofibres de TiO<sub>2</sub> (a), spectre EDS de la poudre d'HA grattée de la surface des échantillons HA/TiO<sub>2</sub>/Ti (b).

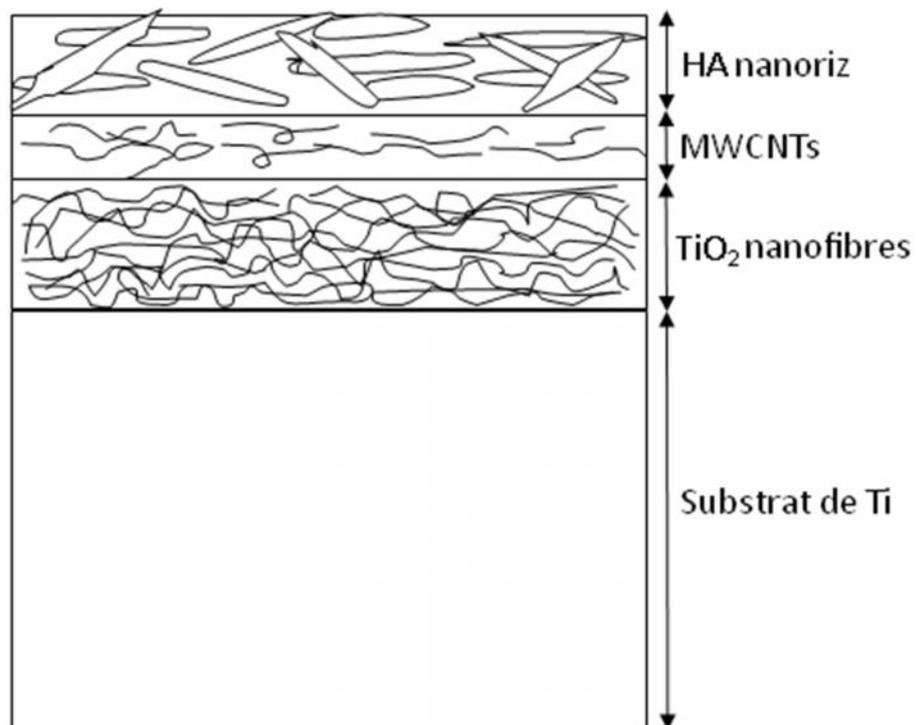
#### IV.2.3. La déposition de l'HA sur les nanostructures de MWCNTs/TiO<sub>2</sub> nanofibres

La couche d'HA est déposée sur les nanofibres de TiO<sub>2</sub> intégrée avec les nanotubes de carbone à multi parois (MWCNTs) préparés par imprégnation, comme nous l'avons déjà mentionné dans le chapitre précédent. Les multi couches préparées sont schématisées dans la figure 33.

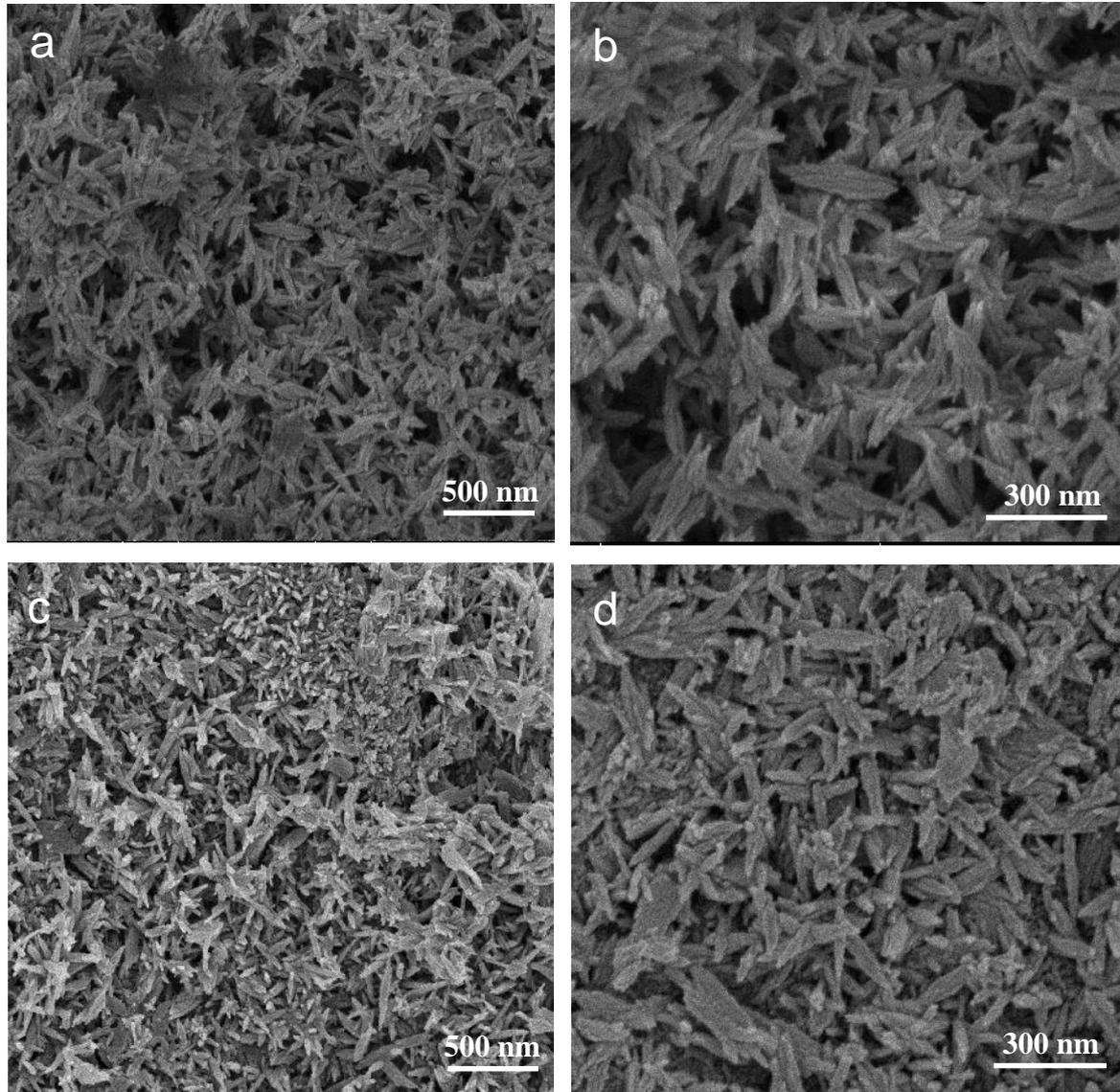
Les micrographies obtenues par la microscopie électronique à balayage (MEB) présentées sur la figure 34 montrent un film continu et uniforme d'HA sur les deux réseaux : TiO<sub>2</sub> nanofibres et MWCNTs/TiO<sub>2</sub> nanofibres. On observe deux couches qui ont la même morphologie, des particules sous forme de nanoriz.

En comparant les deux couches d'HA déposée, celle déposée sur les nanofibres de TiO<sub>2</sub> imprégnés avec les nanotubes de carbone fonctionnalisés montre un film homogène plus dense en nanoparticules d'HA que celui obtenu sur les nanofibres de TiO<sub>2</sub>.

Ce résultat peut mener à une plus haute adhérence. Une étude détaillée de cette caractéristique sera détaillée dans les prochains paragraphes.



**Figure 33** : Vue schématique de la structure multi couche obtenue.

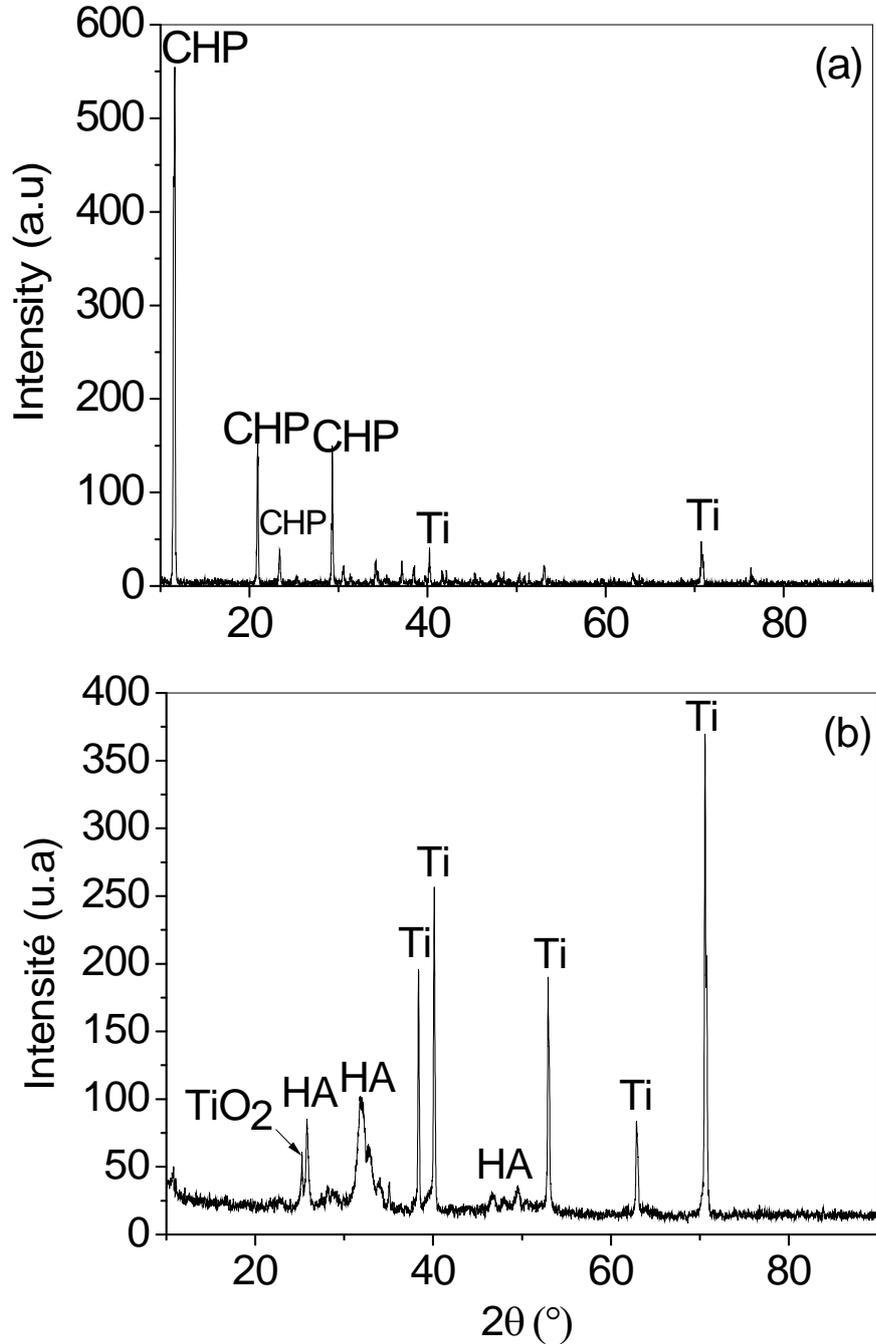


**Figure 34** : Micrographies de la couche d'HA déposée sur la surface des nanofibres de TiO<sub>2</sub> (a, b) et la surface des nanostructures de MWCNTs/TiO<sub>2</sub> nanofibres (c, d).

### IV.3. Etude de la structure et de la composition chimique de l'HA

#### IV.3.1. Diffraction des rayons X

La structure cristalline de la couche déposée est étudiée en utilisant la diffraction des rayons X (DRX).



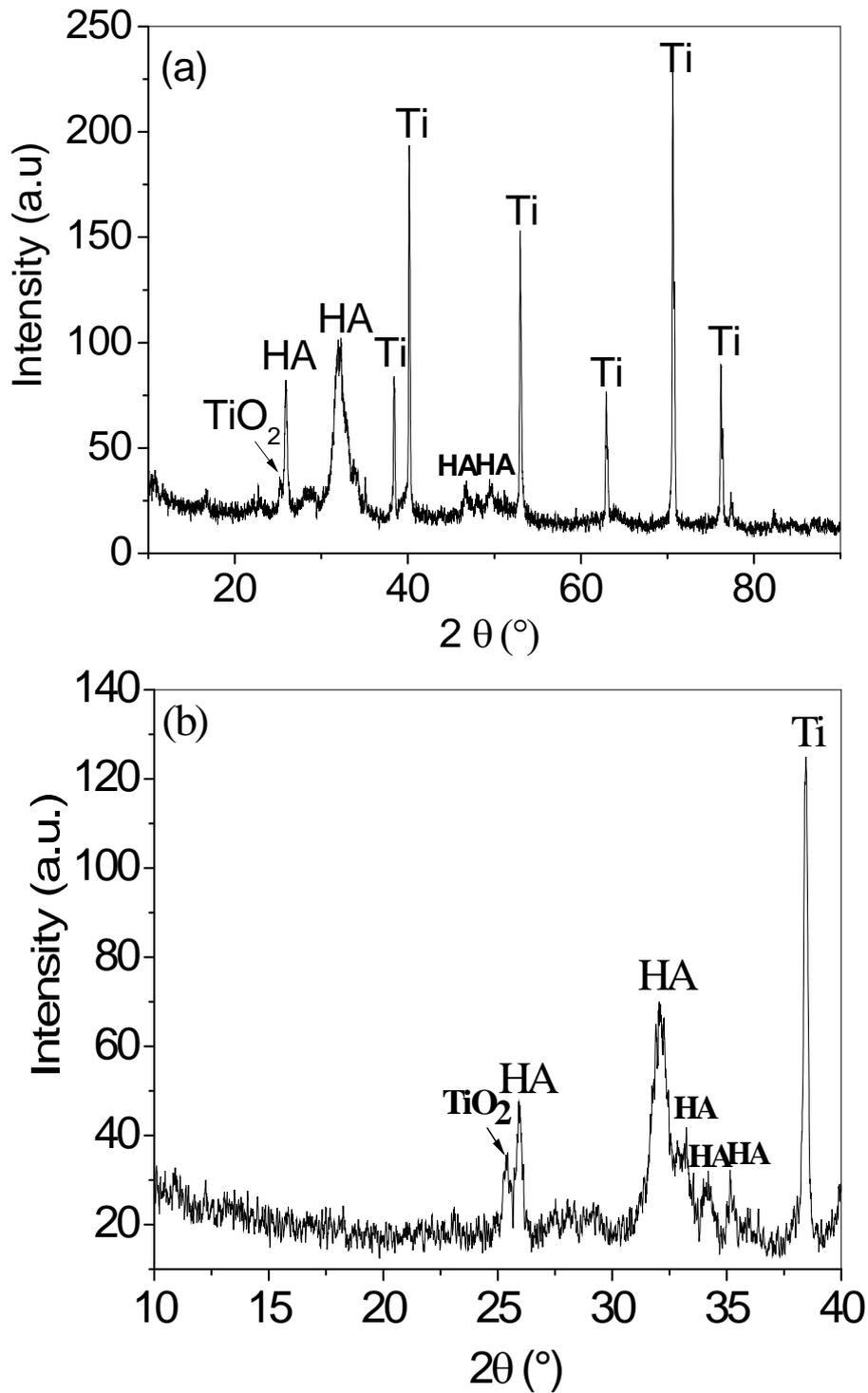
**Figure 35** : Spectres DRX de : (a) la couche de la brushite( $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,PCPD) obtenue après la déposition cathodique, (b) la couche d'HA obtenue après un traitement alcalin de la brushite.

Les résultats obtenus par les spectres de diffraction sont en concordance avec le déroulement des réactions chimiques au cours de l'électrodéposition proposées ci-dessus. Le spectre de diffraction enregistré juste après la déposition cathodique (Figure 35 (a)) montre la formation du composé calcium phosphate hydrogène ou brushite (CaHPO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O) comme un précurseur de l'HA, comme le montre la réaction (11). Après le traitement alcalin dans 0.1 mol/l NaOH, le spectre de diffraction présenté dans la figure 35 (b) confirme la transformation de la brushite en hydroxyapatite suivant la réaction 12. Les pics caractéristiques: 25.84 °, 28.09 °, 32 ° et 48.32 °, confirment la présence de l'hydroxyapatite.

Aucun pic relié à d'autres phases de calcium-phosphate n'est observé dans le spectre de diffraction, ce qui montre que la méthode de déposition utilisée (électrodéposition) est utile pour la formation d'une couche homogène et pure de l'HA.

Les mêmes figures montrent également, la présence du pic de diffraction des nanofibres de TiO<sub>2</sub> (anatase), ce qui nous informe que la couche formée est mince ; elles montrent aussi la présence des pics de diffraction reliés au substrat de Ti pur qui semble toujours très intense par rapport à d'autres composés.

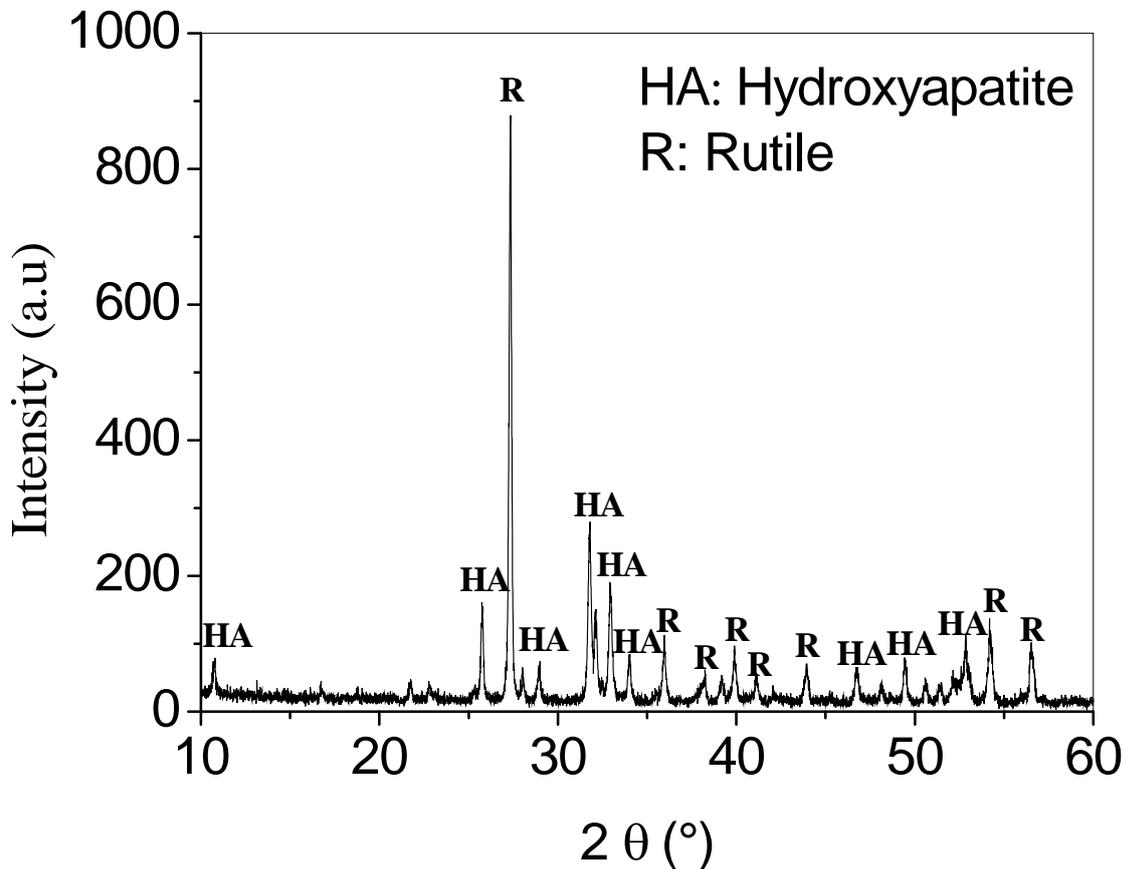
Les spectres DRX présentés dans la figure 36 sont obtenus par la diffraction des rayons X de l'HA déposée sur les nanotubes de TiO<sub>2</sub> (Figure 36 a) et sur les nanostructures de MWCNTs/TiO<sub>2</sub> nanofibres (Figure 36 b). Les mêmes résultats obtenus ci-dessus pour la couche d'HA déposée sur les nanofibres de TiO<sub>2</sub> sont observés dans les spectres DRX de l'HA déposée sur les nanotubes de TiO<sub>2</sub> et les nanostructures de MWCNTs/TiO<sub>2</sub> nanofibres.



**Figure 36** : Spectres DRX de la couche d'HA déposée sur : (a) TiO<sub>2</sub> nanotubes/Ti et (b) MWCNTs/TiO<sub>2</sub> nanofibres/Ti.

Les échantillons ont été recuits à 900 °C afin d'améliorer la cristallisation et l'interdiffusion entre les nanofibres de TiO<sub>2</sub> et les nanoparticules d'HA et de relaxer les contraintes dues au processus d'électrodéposition. Le spectre de diffraction des échantillons recuits (Figure 37) montre évidemment une bonne cristallisation du film d'hydroxyapatite avec des pics de diffractions plus pointues et la transformation d'anatase en rutile avec la disparition des pics caractéristiques de Ti.

Les pics de diffraction attribués au rutile sont très intenses, par conséquent, il est peu probable que toute la phase de rutile provienne de la transformation d'anatase seulement. L'augmentation de l'épaisseur de TiO<sub>2</sub> est certainement due à l'oxydation du substrat de Ti en raison de diffusion de l'oxygène pendant le recuit sous air.



**Figure 37** : Spectre DRX de la couche d'HA après un traitement thermique à 900 °C pendant 1 h.

### IV.3.2. Spectroscopie Infrarouge

Le spectre d'absorption infrarouge (Figure 38) révèle la présence des bandes caractéristiques de l'hydroxyapatite. Conformément à sa formulation (Ca<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>(OH)<sub>2</sub>) le spectre IR de l'HA montre la présence des bandes de vibration situées vers 973 cm<sup>-1</sup> et [1065-1160] cm<sup>-1</sup> correspondent respectivement aux vibrations caractéristiques du groupement PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> ν<sub>1</sub> et ν<sub>3</sub>. Les bandes entre 1377 et 1458 cm<sup>-1</sup> sont dues aux vibrations des carbonates CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>.

De faibles bandes sont aussi observées vers 870 et 1226 cm<sup>-1</sup> qui sont attribués aux espèces HPO<sub>4</sub><sup>3-</sup>.

Enfin, il existe notamment sur le spectre enregistré, une large bande relativement intense entre 2700 et 3050 cm<sup>-1</sup> associée aux groupements hydroxyles constitutifs des molécules d'eau adsorbées en surface.

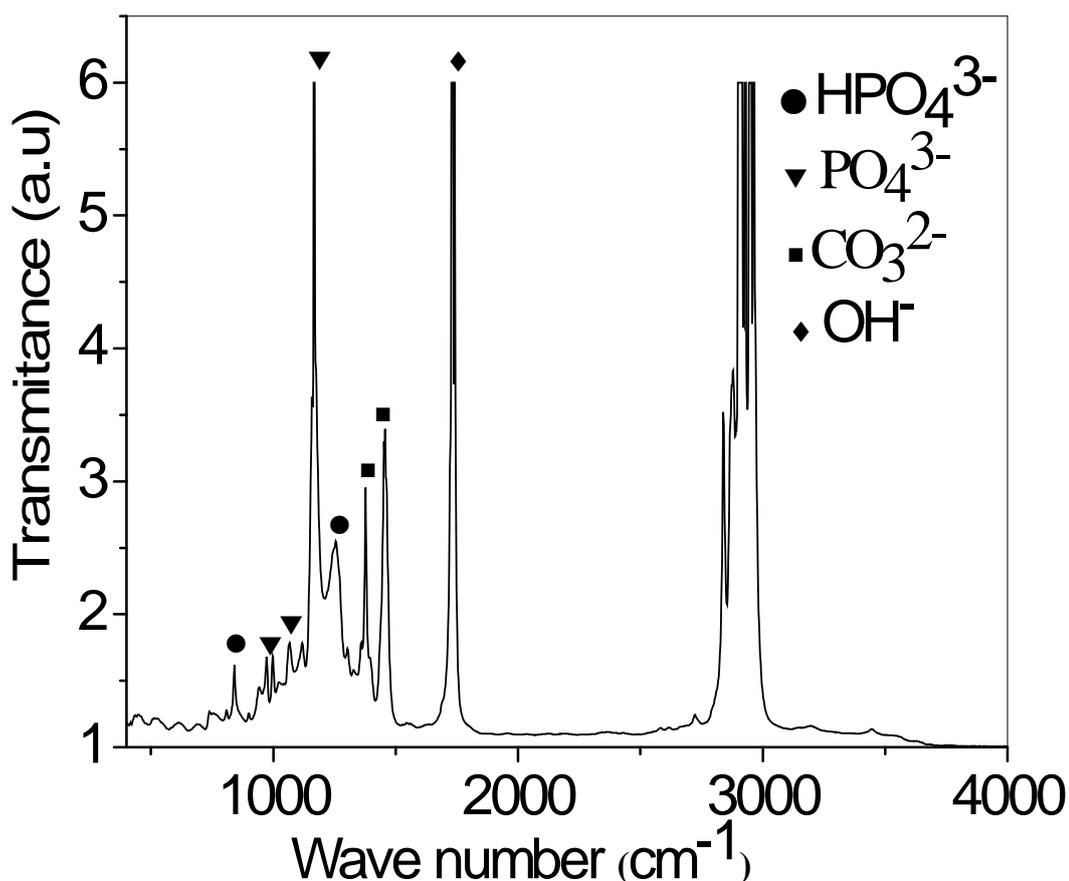


Figure 38 : Spectres FTIR de la couche d'HA recuit à 900 °C pendant 1 h.

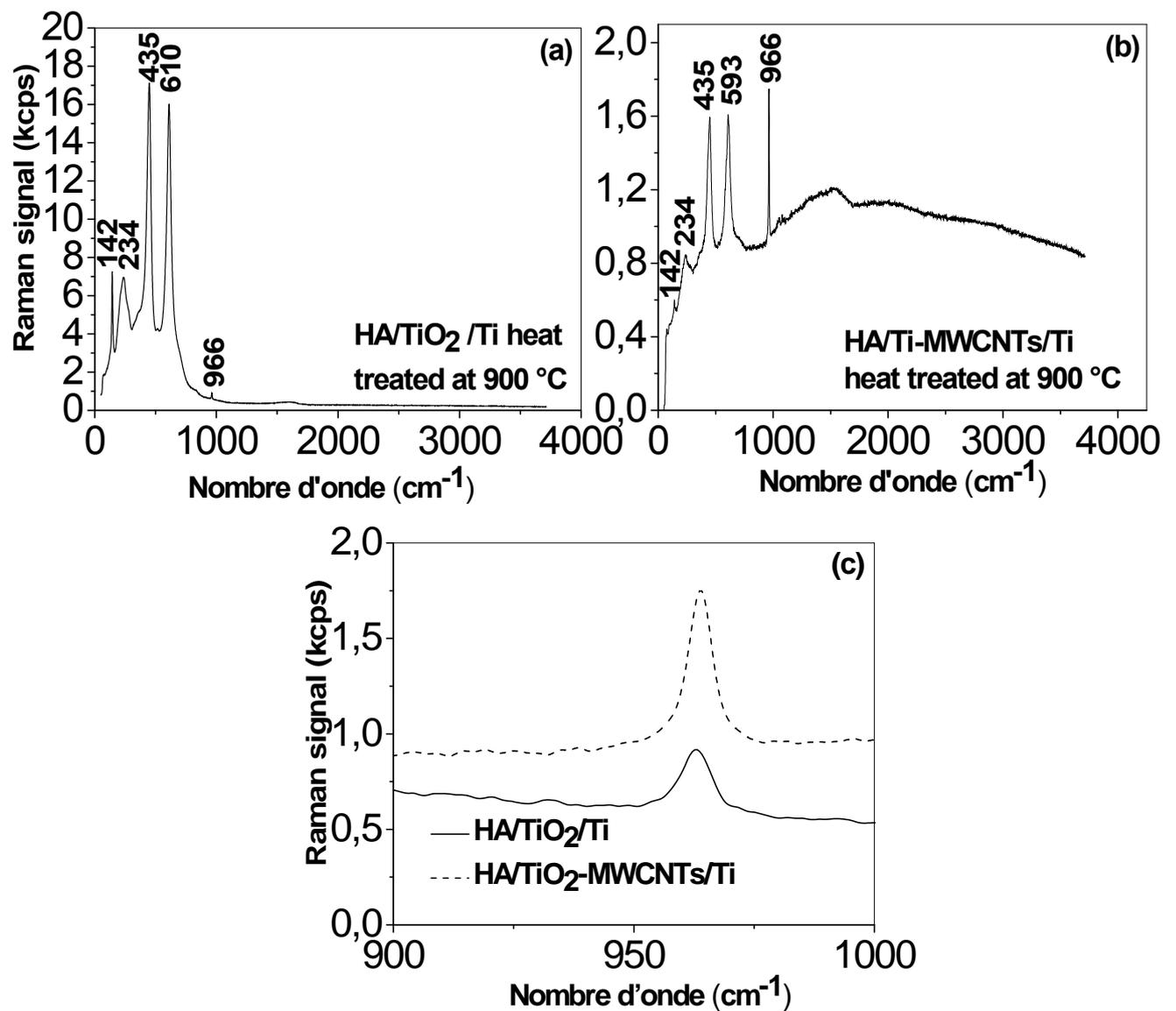
L'allure générale du spectre IR de l'HA préparé ressemble au spectre IR de l'os [73]. Le tableau 7 récapitule toutes les bandes observées et leurs attributions à différentes espèces constituant l'hydroxyapatite.

**Tableau. 7 :** Positions des bandes IR en cm<sup>-1</sup> des principaux groupements rencontrés dans l'HA.

Nombres d'ondes (cm <sup>-1</sup> )	Attributions
870	HPi <sup>4-</sup>
973	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> (ν <sub>1</sub> )
1063	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> (ν <sub>3</sub> )
1163	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> (ν <sub>3</sub> )
1226	O <sub>4</sub> <sup>3-</sup> (ν <sub>3</sub> ) HPi <sup>4-</sup>
1378.7	IP <sup>4-</sup> CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>
1448	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>
2700 - 3050	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> OH

### IV.3.3. Spectroscopie Raman

La figure 39 regroupe les spectres Raman des dépôts de l'hydroxyapatite sur les substrats de Ti revêtus avec TiO<sub>2</sub>nanofibres et MWCNTs/TiO<sub>2</sub>nanofibres/Ti recuit à 900 °C.



**Figure 39 :** Spectres Raman de l'hydroxyapatite déposée sur : (a) TiO<sub>2</sub>nanofibres/Ti, (b) MWCNTs/TiO<sub>2</sub> nanofibres/Ti recuit à 900 °C, (c) zoom du pic caractéristique de l'HA pour les deux revêtements.

Les deux spectres Raman montrent les mêmes pics caractéristiques de la phase rutile et de l'HA. Comme l'anatase, le rutile est tétragonal et appartient au groupe d'espace D<sup>14</sup><sub>4h</sub>. Les 15 modes optiques ont la représentation irréductible suivante :

$$1A_{1g} + 1A_{2g} + 1A_{2u} + 1B_{1g} + 1B_{2g} + 2 B_{1u} + 1E_g + 3 E_u$$

Les modes actifs en spectroscopie Raman sont les quatre modes A<sub>1g</sub>, B<sub>1g</sub>, B<sub>2g</sub> et E<sub>g</sub>. Le tableau 8 résume la position des bandes caractéristiques du rutile.

**Tableau. 8** : Fréquences des différentes bandes Raman du TiO<sub>2</sub> rutile.

Rutile	
mode	Fréquence (cm <sup>-1</sup> )
B <sub>1g</sub>	143
B <sub>2g</sub>	243
E <sub>g</sub>	435
A <sub>1g</sub>	610

La bande située à 966 cm<sup>-1</sup> correspond au mode de vibration  $\nu_1$  des groupements PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> caractéristique de l'hydroxyapatite.

On peut noter que l'intensité du pic caractéristique de l'hydroxyapatite (966 cm<sup>-1</sup>) est plus élevée dans le cas de la couche d'hydroxyapatite déposée sur le système MWCNTs/TiO<sub>2</sub>nanofibres/Ti (Figure 39 C). En outre, l'intensité des pics caractéristiques du rutile dans le cas du système HA/MWCNTs/TiO<sub>2</sub>nanofibres/Ti est beaucoup plus faible en comparaison avec celle des pics du rutile dans le cas du système HA/TiO<sub>2</sub>nanofibres/Ti. Ces observations montrent que la couche de l'HA déposée sur le substrat de titane revêtu avec les nanofibres de TiO<sub>2</sub> intégrés avec les nanotubes de carbone (MWCNTs) est plus dense que celle déposée sur le substrat de titane revêtu avec les nanofibres de TiO<sub>2</sub>.

Ce qui peut être une première estimation de l'adhérence du film de l'hydroxyapatite et même une évaluation de la corrosion de ces films, plus le film d'HA est dense plus la corrosion est meilleur.

#### **IV.3.4. Spectroscopie de photoélectrons X (XPS)**

Sur les spectres globaux ou surveilles(Figure 40) avant et après déposition de la couche d'HA apparaissent les éléments: Ti, C et O dans l'échantillon de Ti revêtu avec les nanofibres de TiO<sub>2</sub> (Figure 40 a) puis Ti, Ca, P, O et C dans le cas des échantillons revêtus avec l'hydroxyapatite et traités à 1h à 900 °C (Figure 40 b).

Les spectres des niveaux de cœur Ti (2p), C (1s) et O (1s) ont été enregistrés avant et après la déposition de l'hydroxyapatite et présentés dans la figure 41 (les échantillons revêtus avec l'HA ont été traités à 900 °C pendant 1 h).

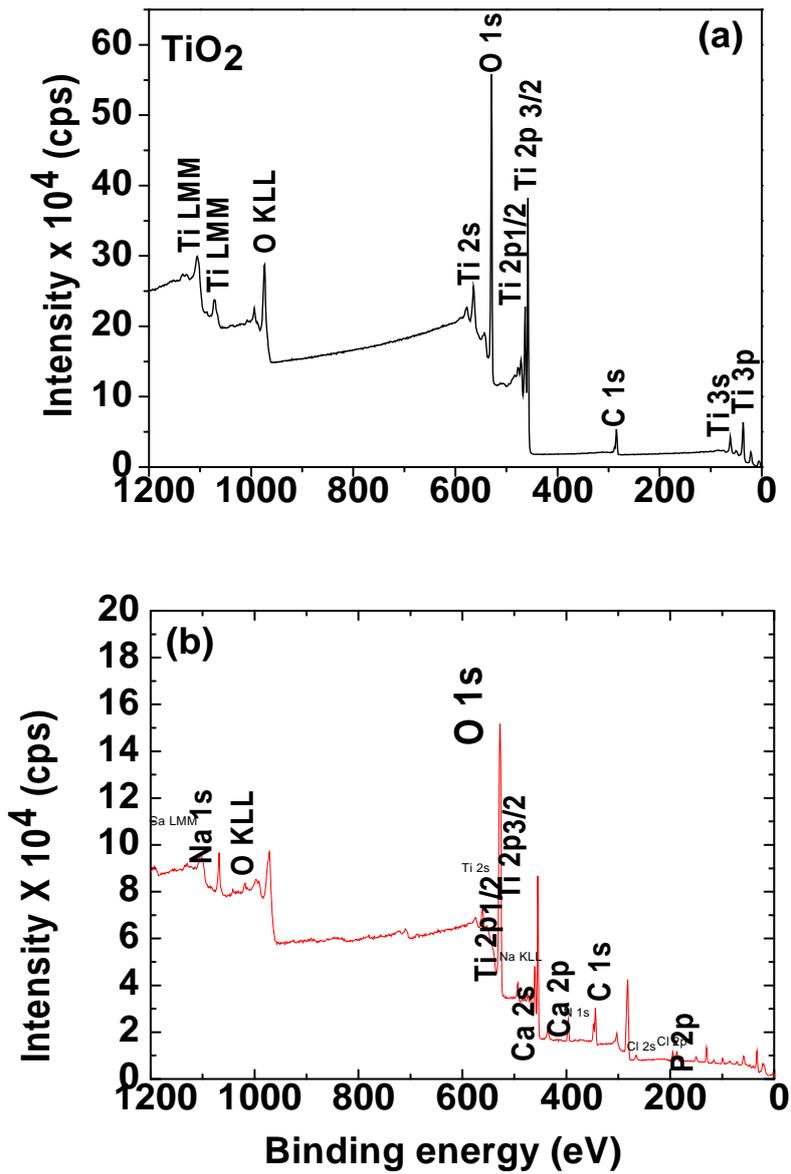


Figure 40 : Spectres XPS globaux de la surface de Ti revêtue avec : TiO<sub>2</sub>nanofibres (a) et HA/TiO<sub>2</sub>nanofibres (b).

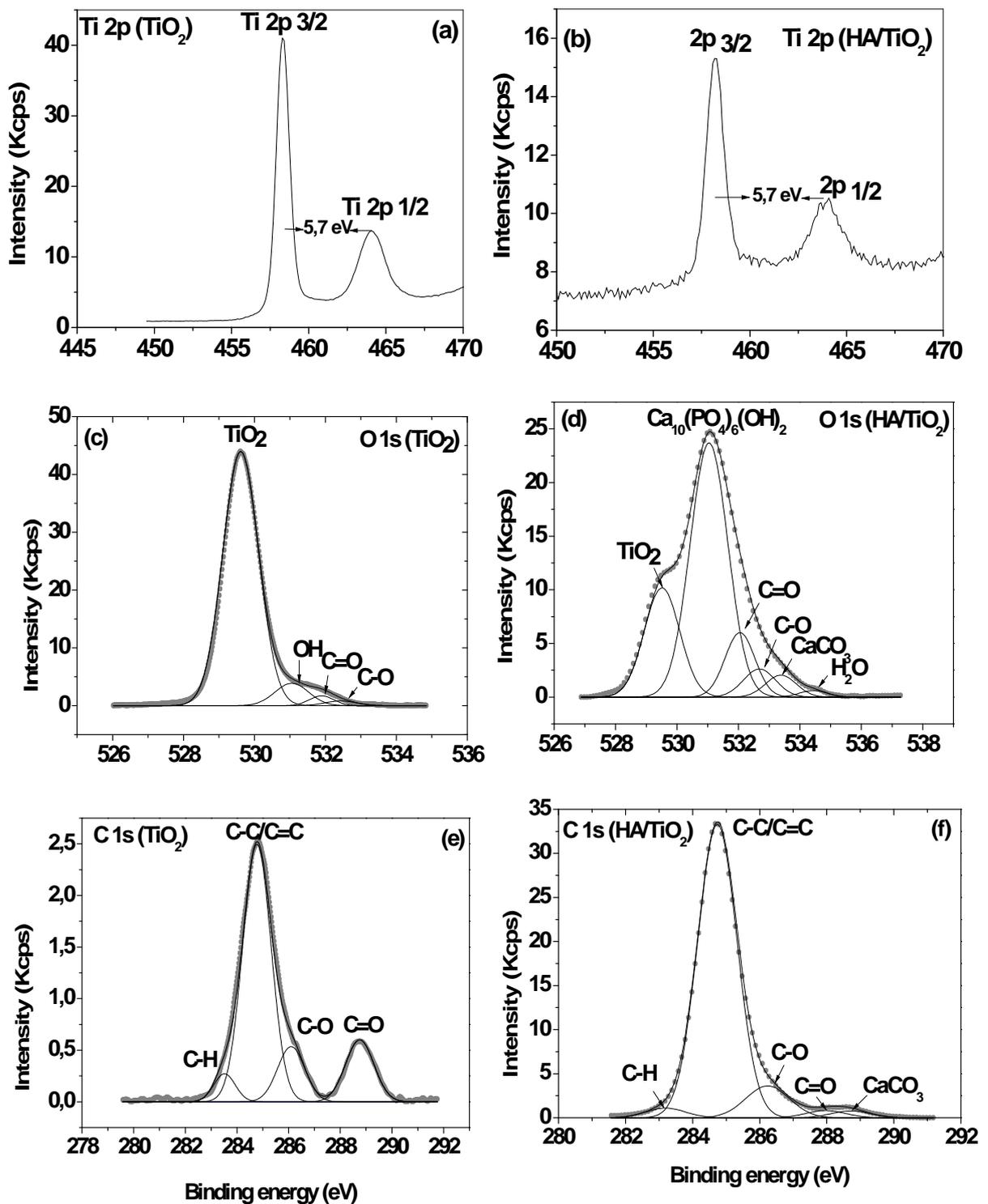


Figure 41 : Spectres XPS décomposés des niveaux de cœur : (a,b) Ti (2p), (c,d) O (1s) et (e,f) C (1s) de la surface de TiO<sub>2</sub>nanofibres non revêtue et revêtue avec l'hydroxyapatite (recuit à 900°C).

Les spectres XPS du niveau de cœur de Ti des deux nanostructures se décomposent en deux sous niveaux ( $2p_{3/2}$  et  $2p_{1/2}$ ). La différence d'énergie entre les deux sous niveaux est égale à 5.7 eV et elle correspond à l'oxyde de titane pur (TiO<sub>2</sub>).

En outre, le spectre XPS du niveau de cœur de Ti obtenu après le dépôt d'HA et le traitement thermique à 900 °C présente une diminution considérable de l'intensité des pics avec un léger déplacement vers les basses énergies de 0.1 eV. Ce déplacement indique que le TiO<sub>2</sub> garde la même stœchiométrie, mais il est transformé en TiO<sub>2</sub>rutile après le traitement thermique à 900 °C.

Les spectres XPS de l'O (1s) et de C (1s) avant la déposition de l'hydroxyapatite sont bien détaillés dans les paragraphes précédents.

La déconvolution du spectre O (1s) après la déposition de l'hydroxyapatite montre la présence de six pics. Quatre pics sont les mêmes observés avant la déposition de l'HA dont les énergies sont situées à 529.6, 531, 532 et 532.5 eV. Le premier pic de faible énergie est généralement attribué à la liaison C-H, les autres énergies de liaison respectivement à l'oxyde de titane (TiO<sub>2</sub>), OH, C=O et C-O. Les deux autres pics situés à 531.1 et 533.5 eV sont attribuées respectivement au groupe des phosphates de l'hydroxyapatite (Ca<sub>10</sub> (PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub> (OH)<sub>2</sub>) [74,75] et le groupe des carbonates CO<sub>3</sub> [76], indiquant que la couche supérieure formée sur la surface du titane se compose en apatite contenant des carbonates (probablement CaCO<sub>3</sub> avec une très faible concentration).

La décomposition du spectre XPS de C (1s) a eu lieu de façon similaire. Ce spectre peut être décomposé en cinq pics : Les quatre premiers sont les mêmes observés précédemment. L'énergie de liaison du pic situé à 284.8 eV correspond à celle du graphène (C-C/C=C bandes) contaminant sur la surface. Les énergies des trois autres pics situés à 284 eV, 286.2 eV et 288.7 eV correspondent respectivement à des liaisons C-H, C-O et C=O. Le pic additionnel après la déposition de la couche d'HA situé vers 289 eV est attribué au groupe des carbonates CO<sub>3</sub>.

## **V. Evaluation des nanostructures préparées**

Après avoir présenté les caractérisations structurales et morphologiques des dépôts, nous allons continuer par la caractérisation de deux propriétés importantes pour un matériau implantable, qui concernent l'interface matériau / dépôt. Il s'agit de l'adhérence des couches déposées de l'hydroxyapatite sur les substrats de titane traités d'une part et de la capacité de ces couches contre la corrosion, d'autre part. En effet, une fois en place dans le corps, un implant est soumis à des sollicitations mécaniques diverses susceptibles d'arracher le dépôt. Il est également soumis à la réactivité chimique de fluides biologiques. Il est donc important d'évaluer l'adhérence des films et le caractère protecteur contre la corrosion des films déposés.

### **V. 1. Etude de la tenue en corrosion du titane recouvert d'oxyde de titane (TiO<sub>2</sub>) et de l'hydroxyapatite (HA)**

Nous cherchons à estimer la résistance en milieu SBF (Simulated Body Fluids) des échantillons de titane revêtus de TiO<sub>2</sub> et de l'hydroxyapatite. Les principaux paramètres électrochimiques de ces échantillons : le potentiel de corrosion ( $E_{\text{corr}}$ ), la densité de courant de corrosion ( $I_{\text{corr}}$ ) et la résistance de polarisation ( $R_p$ ) ont été déterminés par voltamétrie cyclique.

#### **V. 1. 1. Préparation des échantillons**

Le dépôt est présent sur une seule face de l'échantillon. Pour les mesures électrochimiques, seules le dépôt doit être en contact avec la solution. Un fil électrique est donc collé sur la face non revêtu du substrat pour permettre la connexion électrique. Le contact et le substrat sont ensuite bien isolés de la solution à l'aide du téflon.

#### **V. 1. 2. Le choix de la solution**

La difficulté majeure des tests électrochimiques in vitro est d'utiliser un électrolyte qui reconstitue de manière réaliste le milieu biologique, quels que soient les fluides corporels qui les composent (salive, sang, liquide interstitiel). Si l'on considère le sang humain, rappelons qu'il est constitué de cellules en suspension dans un liquide complexe, le plasma, une

solution aqueuse aérée (90% d'eau environ) de substances organiques diverses : glucides, lipides, protéines. Parmi les protéines plasmatiques d'origine hépatique, on trouve l'albumine, la plus importante sur le plan quantitatif, des globulines et du fibrogène (facteur de coagulation). On considère que les acides organiques accélèrent la corrosion [77] et que la présence de protéines peut la ralentir [78].

Les solutions de type SBF (simulated body fluid) sont très fréquemment utilisées pour les tests de corrosion des biomatériaux métalliques [79]. La composition de la solution SBF utilisée est : NaCl : 7,934 g/l ; NaHCO<sub>3</sub> : 0,350 g/l ; KCl : 0,222 g/l ; K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> : 0,174 g/l ; MgCl<sub>2</sub>-6H<sub>2</sub>O:0,303 g/l ; CaCl<sub>2</sub> : 0,545 g/l ; Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-10 H<sub>2</sub>O: 0,161 g/l. La valeur de pH est égale 6,5. Elle simule le plasma sanguin dans l'évaluation in vitro de la biocompatibilité.

### V. 1. 3. Voltamogrammes cycliques des couches préparées

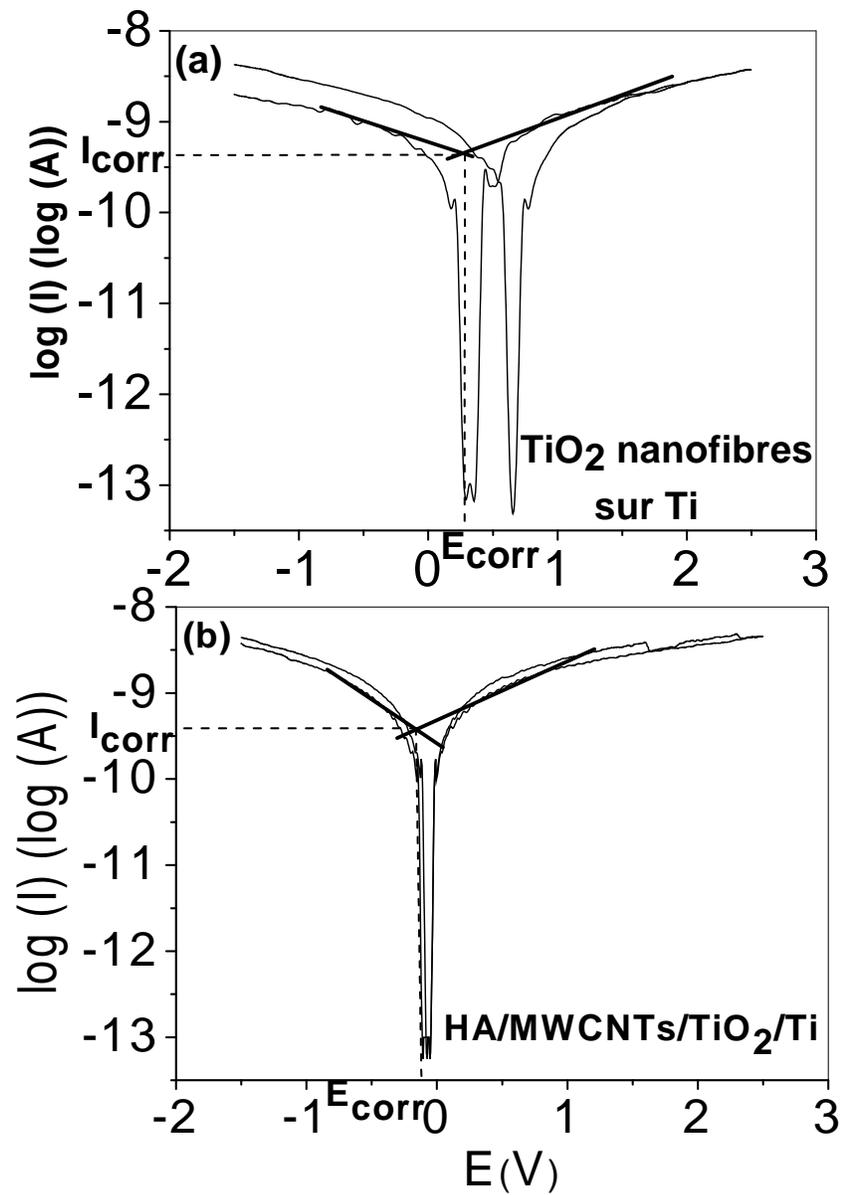
Il est très important de choisir des limites raisonnables pour le balayage en potentiel. Si le potentiel de départ est trop négatif, il se produit un dégagement d'hydrogène, correspondant à la réduction de l'eau. Au contraire, pour un potentiel supérieur à 3,5 V, il se produit un dégagement d'oxygène, correspondant à l'oxydation de l'eau. Donc l'intervalle de balayage du potentiel retenu va de - 2 à 3 V. Les courbes du voltamètre cyclique ont été enregistrées dans une solution SBF.

Les échantillons étudiés présentent un domaine de passivation très large et des densités de courant très faibles : on ne peut donc pas parler d'un processus de corrosion sur ces échantillons.

Pour évaluer le comportement électrochimique en milieu SBF, on a comparé les résultats électrochimiques obtenus avec celles du titane non traité qui ont été déjà mentionnées dans la littérature. Il faudra ensuite vérifier si les paramètres de corrosion obtenus avec ces dépôts se situent dans le domaine des valeurs généralement acceptées pour une utilisation biomédicale.

Les voltamogrammes cycliques obtenus pour les deux échantillons revêtus et non revêtus avec l'hydroxyapatite sur le film de TiO<sub>2</sub> nanofibres sont présentés sur la Figure 42.

Les paramètres de corrosion tirés de ces courbes, en utilisant un logiciel : **352 soft Corr III**, sont présentés dans le tableau 9.



**Figure 42:** Voltamétrie cyclique pour le substrat de Ti revêtu avec : TiO<sub>2</sub> nanofibres (a) et HA / MWCNTs/TiO<sub>2</sub>nanofibres(b).

**Tableau. 9 :** Les paramètres de corrosion pour les échantillons TiO<sub>2</sub>nanofibres et HA/MWCNTs/TiO<sub>2</sub>.

	Feuillet de Ti [80]	TiO <sub>2</sub> nanofibres	HA/MWCNTs/TiO <sub>2</sub> n
<b>I<sub>corr</sub></b>	34.66 μA/cm <sup>2</sup>	0.044 nA/cm <sup>2</sup>	0.025 nA/cm <sup>2</sup>
<b>E<sub>corr</sub> (mV)</b>	-246.7	268	0
<b>Rp (M )</b>		495	873.5

D'après les courbes de voltamétrie cyclique des deux films, on peut noter que la densité de courant reste constante à des valeurs très faibles au cours des cycles cathodiques et anodiques. Le tableau 9 présente les densités de courant ( $I_{corr}$ ) obtenues, les potentiels de corrosion et les résistances de polarisation ( $R_p$ ) pour les deux films, non recouvert et recouvert avec l'HA.

En comparaison avec d'autres études [81], ces courants de corrosion sont presque négligeables et présentent la plus basse vitesse de corrosion. Soulignons que les meilleurs résultats sont observés pour les échantillons revêtus avec les nanofibres de TiO<sub>2</sub> et l'hydroxyapatite où le courant de corrosion ( $I_{corr}$ ) est inférieur à celui de la couche recouverte avec les nanofibres deTiO<sub>2</sub>seulement, tandis que la résistance à la corrosion  $R_p$  est beaucoup plus élevée (voir tableau 9).

La courbe cathodique et la courbe anodique sont superposées, une autre preuve de la stabilité de la couche d'hydroxyapatite (Figure 42 b). Cependant, les courbes anodique et cathodique correspondant aux nanofibres de TiO<sub>2</sub> ne sont pas superposées, mais le potentiel est décalé vers la direction des potentiels métalliques nobles et atteint 260 mV (Figure 42 a). Dès que le potentiel augmente, on peut conclure que les défauts de la surface sont recouverts automatiquement par un film de passivation.

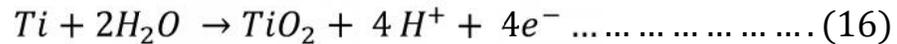
Les courants de corrosion sont très faibles et très proches car les films déposés sont chimiquement inertes et ne réagissent pas avec le milieu corrosif (SBF).

En conséquence, l'origine du courant de corrosion ici peut provenir des chemins directs entre les revêtements et le substrat de titane.

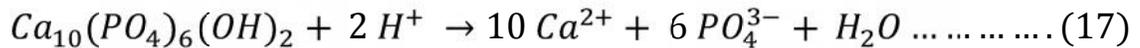
Il est important de mentionner que le potentiel de corrosion de la couche d'HA est faible par rapport à celui de TiO<sub>2</sub>nanofibres. Cette diminution peut être due à la structure poreuse de la couche d'HA.

Le mécanisme de corrosion qui se déroule dans ce cas peut être expliqué sur deux étapes :

- (1) Les ions d'hydrogène sont produits à l'interface où la corrosion de Ti se produit :



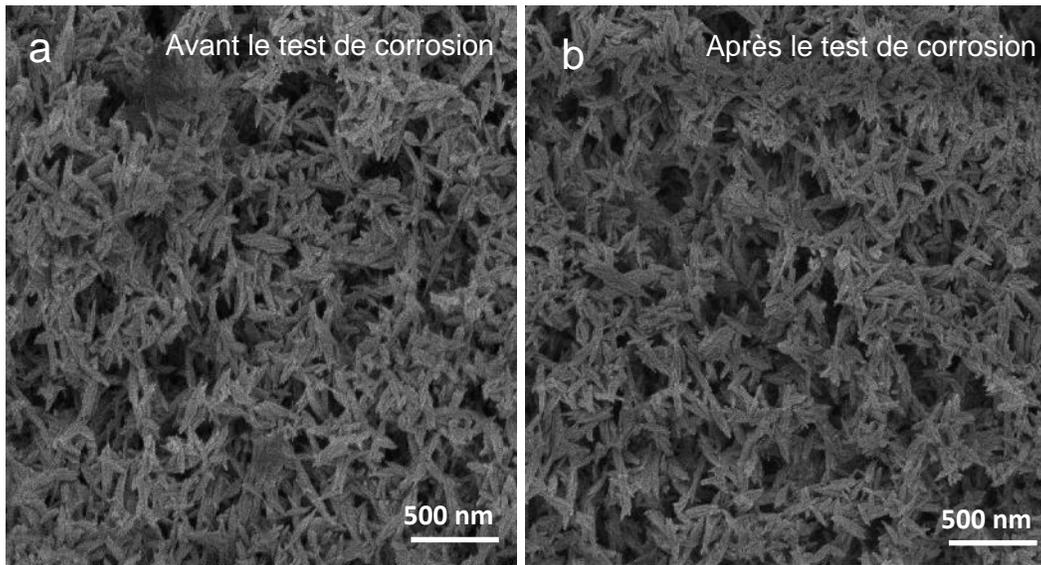
(2) La dissolution de l'HA dans les régions où la concentration des ions H<sup>+</sup> est très élevée. Le PH local de ces régions est très bas car les ions H<sup>+</sup>ne peuvent pas circuler hors interface et par conséquent la dissolution de la d'HA est accélérée selon la réaction suivante :



Dans d'autres travaux, ce processus peut conduire à l'endommagement de la surface des substrats où la formation des pores micro ou macro métriques. Dans notre cas, aucun endommagement n'est apparu sur la surface, comme le montre les micrographies des substrats de titane revêtu avec l'HA avant (Figure 43 a) et après le test de corrosion (Figure 43 b).

La valeur très faible des courants de corrosion obtenus peut être due aussi à la rugosité des films déposés, en fait, à la taille des particules déposées qui sont de l'ordre du nanomètre. Ceci est dû à l'augmentation de la rugosité où la taille des particules provoque une augmentation de la surface réelle en contact avec la solution et donc une augmentation de l'ampérage qui traverse l'échantillon.

En conséquence, les revêtements préparés agissent en tant qu'excellente barrière contre la corrosion entre la solution et le substrat de titane.



**Figure 43:** Micrographies au MEB des échantillons HA / TiO<sub>2</sub>nanofibres/Ti avant (a) et après (b) le test de corrosion.

## V. 2. L'adhérence des films

L'adhésion est la caractéristique essentielle du système constitué de la couche superficielle et du substrat. En effet, une couche peut disposer des meilleures propriétés, si elle n'adhère pas au substrat elle est sans valeur.

L'adhérence de la couche d'HA avec les nanofibres de TiO<sub>2</sub> peut être améliorée par la diffusion des atomes que se trouvent dans les deux couches.

Il est bien connu que la diffusion à l'état solide entre les couples (HA / TiO<sub>2</sub>nanofibres) puisse produire des liens métallurgiques forts avec moins de défauts et de meilleures forces.

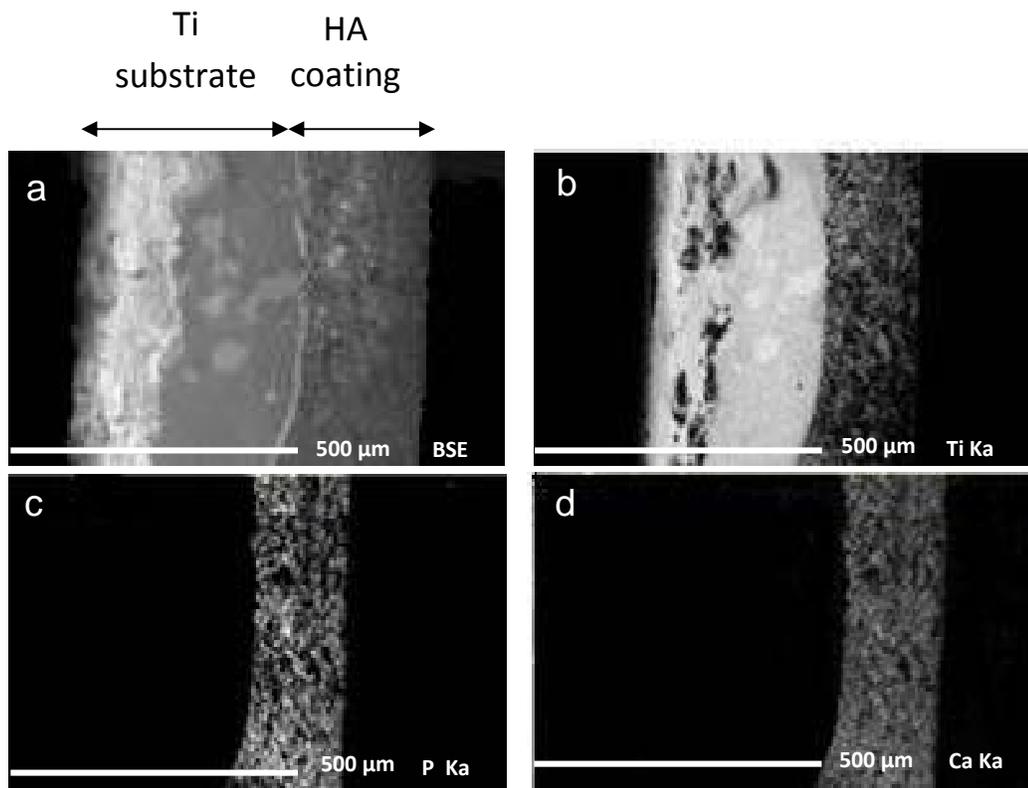
Pour cela, les échantillons préparés couche par couche du système HA/TiO<sub>2</sub>nanofibres/Ti ont été recuit à une température élevée (900 °C) pour produire la diffusion des espèces de Ti, O, Ca et de P à travers l'interface, ce qui peut améliorer l'adhérence entre le revêtement de l'HA et le substrat de titane.

Une première évaluation de l'adhérence entre les couches préparées a été faite par microsonde (EPMA, Electron Probe Microscope Analysis). Cette technique permet d'analyser l'interdiffusion entre les atomes des couches (HA et le substrat de Ti).

La figure 44(a) montre l'image des électrons rétrodiffusés de la coupe transversale des couches HA/TiO<sub>2</sub>/Ti traités à 900 °C pendant 1 h.

D'après les cartographies élémentaires d'EPMA (Figures. 44 b, c et d), on observe une diffusion profonde de Ti dans la couche d'HA. Cette observation est justifiée par la présence des zones brillantes dans la couche d'HA dont la concentration est proportionnelle à la densité des pixels brillants dans la figure (44 b).

Cependant, la diffusion des atomes de Ca et de P vers le substrat de Ti est beaucoup plus lente (l'absence des pixels brillants reliés aux espèces de Ca et de P). Cette asymétrie de diffusion est due à la différence dans les taux de diffusivité et aux coefficients de diffusion intrinsèques de Ti et des espèces de l'HA.



**Figure 44:** Observation en coupe transversale d'EPMA de l'HA/TiO<sub>2</sub> nanofibres/Ti multicouche après recuit à 900°C.

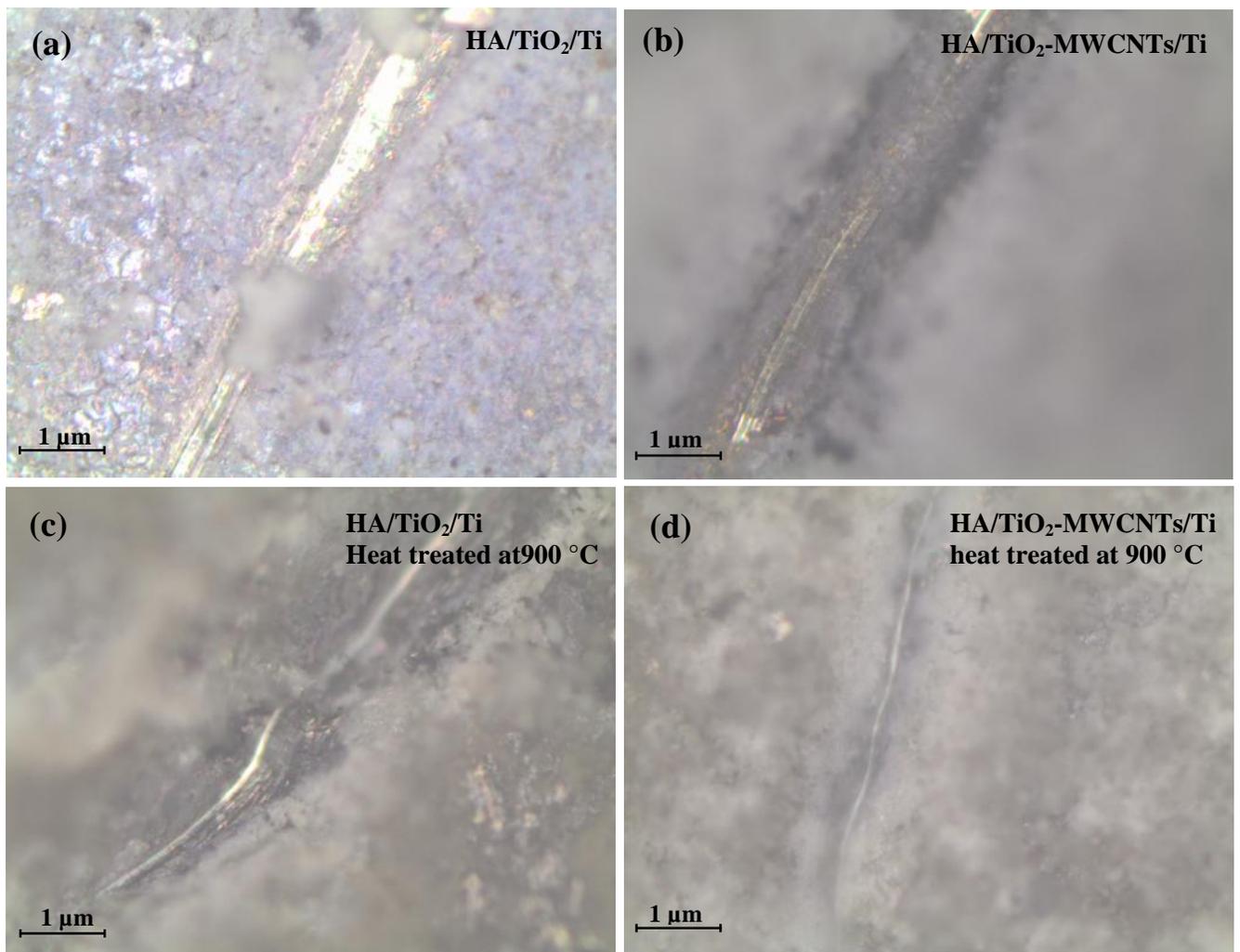
On peut conclure que le taux de diffusivité et le coefficient de diffusion intrinsèque de Ti sont beaucoup plus élevés que ceux du Ca et du P dans l'intervalle de cette température. En outre, cette diffusion asymétrique peut être due à la présence des chemins de diffusivité dans la couche de l'hydroxyapatite qui ne sont pas dans le substrat de Ti.

Il est difficile de suivre la diffusion de l'oxygène par les analyses EPMA. Néanmoins, les résultats de la diffraction des rayons X prouvent que l'oxygène a diffusé profondément dans le substrat de Ti à cause de la couche épaisse du rutile détectée au dessous de la couche d'HA.

Afin de confirmer l'effet des nanotubes de carbone à multi-parois sur l'adhérence de l'HA avec le substrat de Ti, nous avons utilisé la méthode de scratch qui consiste à déplacer un pénétrateur (qui a la forme pyramidale) sur la surface des films sous une force constante (20 N).

La force appliquée produit un endommagement du film par l'apparition des rayures dont la largeur dépend de l'adhérence du film avec le substrat. Les microstructures des films après le test, sont présentées dans la figure 45. D'après les figures 45 (a, b), on peut observer clairement que l'imprégnation des nanotubes de carbone à multi-parois (MWCNTs) améliore l'adhérence du film d'HA avec la substrat de Ti.

D'autre part, on peut noter que le traitement thermique à 900 °C améliore fortement l'adhérence des films de l'HA (Figure 45 c et d). Ce qui confirme l'effet de la diffusion sur l'adhérence des films.



**Figure 45:** Micrographes optiques des essais micro scratch des surfaces : (a) HA/TiO<sub>2</sub>/Ti (b) HA/MWCNTs/TiO<sub>2</sub>/Ti, (c) HA/TiO<sub>2</sub>/Ti recuit à 900 °C et (d) HA/MWCNTs/TiO<sub>2</sub>/Ti recuit à 900 °C.

## Conclusion générale et perspective

L'aire de la nanotechnologie a pris naissance vers les années 90 du siècle présent. Les premières études concernant les nanotubes de carbone ont vu un grand développement ces dernières années et d'autres matériaux ont attiré l'attention des chercheurs pour des applications diverses, biomédicales et autres.

Cette étude a pour objectif de déposer sur les substrats du titane des films nanostructurés en surface de  $\text{TiO}_2$  avec différentes morphologies.

Afin d'améliorer les propriétés biologiques de nos dépôts, on a déposé des couches d'hydroxyapatite sur les substrats du titane traités par des méthodes chimiques simples, l'amélioration des propriétés mécaniques consiste à imprégner les nanotubes de carbone pour favoriser l'adhérence.

L'évaluation de ces dépôts a été réalisée par la caractérisation de deux propriétés importantes pour un matériau implantable, qui concernent l'interface matériau / dépôt. Il s'agit de l'adhérence des couches déposées de l'hydroxyapatite sur les substrats de titane traités d'une part et de la capacité de ces couches contre la corrosion.

Les résultats obtenus dans le cadre de ce travail sont de façon générale d'une grande importance dans le domaine des nano-biomatériaux :

- L'élaboration des nanostructures de  $\text{TiO}_2$  :  $\text{TiO}_2$  nanotubes et  $\text{TiO}_2$  nanofibres préparés respectivement par électrodéposition et traitement hydrothermique.
- L'imprégnation des nanotubes de carbone à multi parois (MWCNTs) sur les nanofibres de  $\text{TiO}_2$  à basse température. L'intégration entre les nanotubes de carbones et les nanofibres de  $\text{TiO}_2$  est confirmée par les observations au MEB, spectroscopie Raman, spectroscopie Infrarouge et spectroscopie XPS.
- La déposition de l'hydroxyapatite sur les substrats de Ti revêtus avec les nanotubes de  $\text{TiO}_2$ , des microplaquettes ont été observées.
- La déposition de l'hydroxyapatite sur les substrats du titane revêtus avec les nanofibres de  $\text{TiO}_2$  et les nanostructures de MWCNTs/ $\text{TiO}_2$  nanofibres. La technique utilisée est une première pour résoudre les problèmes de l'adhérence qui consiste à

déposer l'hydroxyapatite sur les substrats de Ti revêtus avec les nanofibres de  $\text{TiO}_2$  (HA/ $\text{TiO}_2$ nanofibres/Ti) car ils présentent une surface spécifique plus grande que celle présentée par les nanotubes, ce qui fait l'originalité de ce travail.

Les observations au MEB montrent les particules de l'hydroxyapatite déposées. Elles apparaissent sous la forme de nanoriz dispersées sur le réseau des nanofibres de  $\text{TiO}_2$ . Cette microstructure de l'hydroxyapatite du système HA/ $\text{TiO}_2$  nanofibres/Ti est observée pour la première fois dans cette étude.

- Les revêtements préparés agissent en tant qu'excellente barrière contre la corrosion entre la solution SBF et le substrat de titane.
- Le traitement thermique améliore fortement l'adhérence des films de l'HA, par le phénomène de la diffusion.
- L'imprégnation des nanotubes de carbone améliore plus l'adhérence de la couche d'HA.

L'élaboration de ce type d'échantillons n'est pas uniquement applicable dans le domaine des biomatériaux mais aussi comme perspectives d'avenir, il fera l'objet d'une étude en utilisant la photocatalyse, une étude en photoluminescence a donné déjà de bons résultats, ce qui élargi le spectre de la recherche dans le domaine des biomatériaux.

## References

- [01]. D. F. Williams, Proc of a Consensus Conf. of the Eur. Soc. for Biomater. Elsevier, New York 4 (1986).
- [02]. D. F. Williams, J. Black, P. J. Doherty, Biomater.-Tissue Interfaces. Advances in Biomaterials. Elsevier, Amsterdam 10 (1992).
- [03]. K. D. Jandt, Evolutions, Revolutions and Trends in Biomaterials Science – A Perspective. Advanced Engineering Materials, 9-12 (2007).
- [04]. H.J. Breme, V. Biehl, J.A. Hielsen, Metals and Implants. Metals as Biomaterials, éd. Wiley and Sons, 36-71 (1998).
- [05]. E. Chabault, Nanofriction of UHMWPE on Gold and Cobalt- Chromium Alloys. Rapport de PFE INSA Clemson University, (2000).
- [06]. A. Michiardi, C. Aparicio, J.A. Planell, F.J. Gil, Surface coating and technology 6484-6488 (2007).
- [07]. C. Kuphasuk, Y. Oshida, C. J. Andres, S. T. Hovijitra, M. T. Barco, D. T. Brown. J. Prosthet Dent 85, 195-202 (2001).
- [08]. C. Piconi, G. Maccauro, J. Biomater 20, 1-25 (1999).
- [09]. P. Ducheyne, Q. Qui, J. Biomater 20, 2287-2303 (1999).
- [10]. J. Wang, P. Layrolle, M. Stigter, K. de Groot, J. Biomater 25, 583-592 (2004).
- [11]. L.G. Griffith, J. Acta mater 48, 263-277 (2000).
- [12]. W. C. Callister, Fundamentals of Mater. Sci and Eng. second edition. Wiley & Sons, New York, 2005.
- [13]. S. A. Jacota Popescu, Thèse de doctorat, Films minces de dioxyde de Titane déposés sur Titane par MOCV, microstructure et biocompatibilité, Université de toulouse, 2008.
- [14]. PM, Tengvall P, Textor M, Thomsen P, editors. Titanium in medicine: material science, surface science, biological responses and medical applications. Heidelberg, Berlin: Springer, 172-230 (2001).
- [15]. T. Eliades, Int J. Oral Maxillofac Implants 12, 621-627 (1997).
- [16]. Catherine Pighini, Synthèses de nanocristaux de TiO<sub>2</sub> anatase à distribution de taille contrôlée, Thèse de Doctorat de l'Université de Bourgogne, Ecole Doctorale Carnot, France. novembre 2006.

- [17]. E. Conforto, D. Caillard, L. Muller, F.A. Muller, J. Acta biomater 4, 1934-1943 (2008).
- [18]. Bokai Zhang, J. Mater Sci: Mater Med 22, 2249-2259 (2011).
- [19]. Ramona-Nicoleta Bor a, Elaboration de poudres et de dépôts de phosphates de calcium silicatés à usage de biomatériaux, Institut National Polytechnique de Toulouse, Novembre 2008.
- [20]. Kay M. I, Young R. A, Posner A.S, J. Nature 204, 1050-1052 (1964).
- [21]. J. C. Elliot, P. E. Mackie, R. A. Young, Monoclinic hydroxyapatite, Phosphorous: Chemistry, Biochemistry and technology, 6<sup>th</sup> edition, Science 180, 1055 (1973).
- [22]. S. Ciuc ., I. Antoniac, C. Molagic, O. Trante, Biomatériaux – Bucure ti, Editura Printech, 2001.
- [23]. M. F. Maitz, M.T. Pham, E. Wieser, I. Tsyganov, J. Biomater Appl 17, 303-319 (2003).
- [24]. D. F. Williams, The Williams dictionary of biomaterials. Liverpool University Press, 1999.
- [25]. A. Kar, K. S. Raja, M. Misra, J. Surf & Coat Tech 201, 3723-3731 (2006).
- [26]. Y. Wang, J. Tao, L. Wang, P. T. HE, T. Wang, J. Trans. Nonferrous Met. Soc. China 18, (2008) 631-635.
- [27]. X. ZHAO, L. YANG, Y. ZUO and J. XIONG, Chinese J. of Chem Eng, 17 (4) 667-671 (2009).
- [28]. J. B. Park, Biomaterials Science and Engineering, Plenum Press, New York, 1987.
- [29]. K. L. Sodek, J. H. Tupy, J. Sodek and M. D. Grynpas, J. Bone 26, (2000)189-198.
- [30]. Y. Yin and Alivisatos, J. Nature 437, 664–670 (2005).
- [31]. I. Park, Z. Y. Li, Pisano and Williams, J. Nano Lett 7, 3106–3111 (2007).
- [32]. G. Wang, Q. Wang, W. Lu and Li, J. Phys. Chem 110, 22029–22034 (2006).
- [33]. Q. S. Wei., K. Hirota, K. Tajima and K. Hashimoto, J. Chem Mater, 18, 5080–5087 (2006).
- [34]. J. H. Park, S. Kim and A. Bard, J. Nano Lett 6, 24–28 (2006).
- [35]. Q. Zheng, B. X. Zhou, J. Bai, L. H. Li, Z. J Jin, J. L. Zhang, J. H. Li, Y. B. Liu, W. Cai and X. Y. Zhu., J. Adv Mater 20, 1044–1049 (2008).
- [36]. J. M. Wu, J. Sci Technol 41, 1723–1728 (2007).

- [37]. Y. Wu, M. Long, W. Cai, Sidi Dai, C. Chen, D. Wu, J. Bai, *J. Nanotechnology* 20, 185703 (2009).
- [38]. I. JIMA, S. Helical, *J. Nature*, 354, 56-58 (1991).
- [39]. GL HWANG, KC HWANG, *J. Nano Lett*, 1 435-438 (2001).
- [40]. S. Naoto, U. Yuki, A. Kaoru, N. Nobuyo, S. Masayuki, H. Kazuo, O. Nobuhide, N. Koichi, I. Norio, K. Hiroyuki, T. Seiichi, E. Morinobu, *J. Chem Soc Rev* 38, 1897–1903 (2009).
- [41]. K. Balani, R. Anderson, T. Laha, M. Andara, J. Tercero, J. Crumpler, A. Agarwal, *J. Biomater* 28, 618-624 (2007).
- [42]. K. Balani, Y. Chen, S. P. Harimkar, N. B. Dahotre, A. agarwal, *J. Acta Biomater* 3, 944-951 (2007).
- [43]. R. L. Price, M. C. Waid, K. M. Haberstroh, T. J. Webster, *J. Biomater* 24, 1877-1887 (2003).
- [44]. T. Akasaka, F. Watari, Y. Sato, K. Tohji, *J. Mater Sci Eng C* 26, 675-678 (2006).
- [45]. C. H. Hsu, H. Y. Liao, P. L. Kuo, *J. Phys Chem C* 14, 7933–7939 (2010).
- [46]. Y. Bai, I. Park, T. Bae, K. Kim, F. Watari, M. Uo, M. Lee, *Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed*, 5, 867-872 (2011).
- [47]. Liu, B.; Zeng, H.C. *J. Chem Mater*, 20, 2711–2718 (2008).
- [48]. S. Orlanducci, V. Sessa, M. L. Terranova, G. A. Battiston, S. Battiston, R. Gerbasi, *J. Carbon* 44, 2839–2843 (2006).
- [49]. Z. Y. Wang, N. S. Ergang, M. A. Al-Daous, A. Stein, *J. Chem Mater* 17, 6805–6813 (2005).
- [50]. S. Kedem, J. Schmidt, Y. Paz, Y. Cohen, *J. Langmuir* 21, 5600-5604 (2005).
- [51]. Y. Yu, J. C. Yu, J. G. Yu, Y. C. Kwok, Y. K. Che, J. C. Zhao, L. Ding, W. K. Ge, P. K. Wong, *J. Appl Catalys* 289, 186–196 (2005).
- [52]. H. S. Shin, Y. S. Jang, Y. Lee, Y. Jung,; S. B. Kim, H. C. Choi, *J. Adv Mater* 19, 2873–2876 (2007).
- [53]. K. Bonning, M. Walter, Corrosion by differential aeration. A new approach, *Proceedings E.P.A* 16, 48 (1992).
- [54]. R. Najih, A. Chtaini, H. Latrache, A. El Bouadili, *J. Letters on Medicine* 5, 1 (2004).
- [55]. L. Kinani, R. Najih, A. Chtaini, H. Latrache, A. El Bouadili, M. Safrany, *J. Letters on Medicine* 5, 5 (2003).

- [56]. J. Van Houte, *J. Int Dent* 30, 305-326 (1980).
- [57]. H. M. Keltjens, J. M. Schaeken, J. S. Van der Hoeven, *J. Dent Res* 66, 1579-1582 (1987).
- [58]. L. Linder, A. Carlsson, L. Marsal, L.M, Bjursten, P. L. Branemark, *J. Bone Joint Surg Br* 70, 550 (1988).
- [59]. J. M. Macak, H. Tsuchiya, A. Ghicov, K. Yasuda, R. Hahn, S. Bauer, P. Schmuki. *Current Opinion in Solid State and Materials Science* 11, 3–18 (2007).
- [60]. P. Aangvall, H. Elwing and I. Lundstrum, *J. Colloid Interface Sci* 130, 405-413 (1989).
- [61]. J. M. Wu, T. W. Zhang, Y. W. Zeng, S. Hayakawa, K. Tsuru and A. Osaka, *J. Langmuir* 21, 6995–7002 (2005).
- [62]. H. M. Kim, F. Miyaji, T. Kokubo and T. Nakamura, *J. Mater Sci., Mater Med* 8, 341–347 (1997).
- [63]. A. R. Armstrong, G. Armstrong, J. Canales and P. G. Bruce, *Chem. Int. Edn* 43, 2286–2288 (2004).
- [64]. R. Yoshida, Y. Suzuki and S. Yoshikawa, *J. Solid State Chem* 178, 2179–2185 (2005).
- [65]. M. Uchida, H. M. Kim, T. Kokubo, S. Fujibayashi, T. Nakamura, *J. Biomed Mater Res* 64 A, 164-170 (2002).
- [66]. C. J. Kaya, *J. Ceram Int* 34, 1843 (2008).
- [67]. L. Chetibi, A. Achour, J. Peszke, D. H, S. Achour, *J. Mater Sci* (2013) DOI : 10.1007/s10853-013-7742-6.
- [68]. C.H. Min, S. Cho, S. H. Lee, D.Y. Cho, W.G .Park, J. G. Chung, E. Lee, J. C. Lee, B. Anass, J. H. Lee, C. S. Hwang, S. J. Oh, *J. Appl Phys Lett* 96:201907 (2010).
- [69]. Y. Jiaguo, M. Tingting, L. Shengwei, *J. Phys. Chem* 13, 3491 (2011).
- [70]. X. B. Yan, B. K. Tay, Y. Yang, *J. Phys. Chem B* 110, 25844 (2006).
- [71]. L. Mohan, D. Durgalakshmi, M. Geetha, S. Narayanan, R. Asokamani, *J. Ceram Inter* 38, 3435–3443 (2012).
- [72]. H. Tsuchida, *J. Biomed Mat Res A* 77, 534-541 (2006).
- [73]. Z. Cai, H. Nakajima, M. Woldu, A. Berglund, M. Bergman, T. Okabe, *J. Biomater* 20, 183-190 (1999).
- [74]. S. Ban, S. Maruno, *J. Appl Phys* 32 (10B) : 1577-1580 (1993).

- [75]. X. L. Zhu, J. Chen, L. Scheideler, R. Reichl, J. Geis-Gerstoefer, J. Biomater 25, 4087-4103 (2004).
- [76]. Z. Q. Yao, Y. u. Ivanisenko, T. Diemant, A. Caron, A. Chuvilin, J. Z. Jiang, R. Z. Valiev, M. Qi, H. J. Fecht, J. Acta Biomater 6 (7) : 2816-2825.
- [77]. F. Voigts, F. Bebensee, S. Dahle, K. Volgmann, W. M. Friedrichs, J. Surf Sci 603, 40-49 (2009).
- [78]. H. H. Huang, J. Biomater 24, 275-282 (2003).
- [79]. M. C. Advincula, D. Petersen, F. Rahemtulla, R. Advincula, J. E. Lemons, J. Biomed Mater Res Part B: Appl Biomater 80B, 107-120 (2007).
- [80]. C. R. Purna, Laxmidhar Besra, Bimal P. Singh, Sarama Bhattacharjee, J. Ceram Inter 38: 3209-30216 (2012).
- [81]. L. Mohan, D. Durgalakshmi, M. Geetha, Sankara Narayanan TSN, R. Asokamani, J. Ceram Inter 38 : 3435–3443 (2012).

## Résumé

Le titane et ses alliages sont largement utilisés pour fabriquer des implants dentaires et orthopédiques en raison de leur haute résistance mécanique et leur dureté, une excellente résistance à la corrosion en milieu physiologique et une bonne biocompatibilité.

Cependant, les surfaces métalliques prennent du temps pour se greffer sur les tissus osseux. Afin de remédier à ce problème, l'hydroxyapatite (HA,  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ) a été déposée comme revêtement sur des implants métalliques en raison de sa similitude du point de vue composition chimique, avec les tissus osseux, et une biocompatibilité élevée.

Des Nano-particules d'hydroxyapatite (HA) ont été déposées sur des nanofibres de  $\text{TiO}_2$  et des nanotubes de carbone à multi-parois (MWCNTs) imprégnées de nanofibres de  $\text{TiO}_2$ . Ces derniers ont été élaborés par traitement hydrothermique des substrats du titane. L'hydroxyapatite a été préparée par voie électrochimique sur la couche poreuse MWCNTs/ $\text{TiO}_2$ .

Il a été constaté que la couche d'hydroxyapatite déposée sur les nanofibres de  $\text{TiO}_2$  et les MWCNTs/ $\text{TiO}_2$  présente un revêtement dense constitué de nanoriz. L'incorporation des nanotubes de carbone entre l'hydroxyapatite et la couche de  $\text{TiO}_2$  donne une bonne adhérence évaluée par le test de micro-rayures. Cette technique prouve que l'imprégnation des nanotubes de carbone à multi-parois (MWCNTs) améliore l'adhérence du film d'HA avec le substrat de Ti.

Les revêtements préparés agissent en tant qu'excellente barrière contre la corrosion entre la solution et le substrat de titane.

**Mots clés :**  $\text{TiO}_2$  nanofibres, Nanohydroxyapatite, Carbon nanotubes, Corrosion, Bonding strength.

# Elaboration and Study of nanostructured biomaterials of the system hydroxyapatite / MWCNTs/ TiO<sub>2</sub>/Ti

## Abstract

Titanium and its alloys are widely used to fabricate dental and orthopedic implants due to their high mechanical strength and toughness, excellent corrosion resistance in physiological environment, and good biocompatibility. However, the bioinertness of the metallic surfaces inhibits the growth of bone tissue. In order to overcome this shortage, hydroxyapatite (HA, Ca<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>(OH)<sub>2</sub>) has been applied as a coating on the metallic implants due to its similarity in chemical compositions, high biocompatibility, and osteoconductivity to bone tissue of human.

Nano-hydroxyapatite (HA) was grown on TiO<sub>2</sub> nanofibers and on functionalized multiwalled carbon nanotubes (MWCNTs) impregnated with TiO<sub>2</sub> nanofibers (NFs). It was hydrothermally grown on Ti metal sheets. The HA was electrochemically grown on the MWCNTs/TiO<sub>2</sub> porous layer. It was found that the HA grows on the MWCNTs/TiO<sub>2</sub> NFs in the form of dense coating with nanorice grain-shaped.

The incorporation of MWCNTs between HA and TiO<sub>2</sub> nanofibers has led to higher adhesion strength as measured by micro-scratching test indicating the benefit of MWCNTs on the improving the bonding strength of HA layer. The obtained coatings exhibit excellent corrosion resistance in simulated body fluid.

**Keywords:** *TiO<sub>2</sub> nanofibers, Nano-hydroxyapatite, carbon nanotubes, corrosion, bonding strength.*

## تحضير و دراسة المواد البيونانومترية من النوع :

### HA/MWCNTs/TiO<sub>2</sub>/Ti

#### الملخص

يستعمل التيتانيوم و سبائكه بشكل واسع في مجال المواد البيولوجية لتمييزه بمقاومة ميكانيكية عالية ، و مقاومة تآكل ممتازة في المحيط الفيزيولوجي و خصائص بيولوجية جيدة. و لكن لا يتفاعل مع الوسط الفيزيولوجي. لتجنب هذا النقص ، تم تغليف سطح عينات التيتانيوم بمركب الكالسيوم-فوسفات (HA, Ca<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>(OH)<sub>2</sub>) لكونها لها نفس التركيب الكيميائي ، مع توافقية عالية لنسيج العظم في جسم الانسان.

في هذا العمل لقد وضعنا (HA) النانومترية على سطح الالياف النانومترية لأوكسيد التيتانيوم المحضرة بطريقة المعالجة الحرارية.

كما وضعنا طبقة HA على مركب MWCNTs/TiO<sub>2</sub> المسامية وذلك بطريقة الترسيب الكهروكيميائي.

لقد وجد ان نمو HA على سطح MWCNTs/TiO<sub>2</sub> يكون بطريقة مكثفة ذات شكل ارز نانومتري.

أدى ادماج MWCNTs مع HA وألياف النانومترية ل TiO<sub>2</sub> الى شدة التصاق عالية أثناء اجراء اختبار القياس بجهاز micro-scratching الذي اظهر فائدة MWCNTs في شدة الربط لطبقة HA. كما تحصلنا على مقاومة تآكل ممتازة في المحلول المختار.

#### الكلمات المفتاحية:

الالياف النانومترية (TiO<sub>2</sub>) ، HA النانومترية ، الانابيب النانومترية ، التآكل و التلحيم.