

**République Algérienne Démocratique et Populaire**  
**Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique**

**Université Frères Mentouri Constantine1**

**Faculté des Sciences Exactes**

**Département de Physique**

**N° d'ordre : 109/Ds/2018**

**Série : 07/Phy/2018**

**Thèse**

**Présentée pour obtenir le Diplôme de**

**Doctorat en Sciences en Physique**

**Spécialité : Sciences des Matériaux**

**THEME**

**Etude des propriétés de surface modifiée par différentes méthodes de l'alliage Ti6Al4V utilisé en odontologie**

Par :

**Mr. BOUCHEHAM Abdelghani**

Soutenue le: **20/06/2018**

***Devant le Jury :***

Président :	N. Boukheit	Professeur	Université Frères Mentouri Constantine1
Rapporteur :	A. Karaali	Professeur	Université Frères Mentouri Constantine1
Examineur :	B. Boudine	Professeur	Université Frères Mentouri Constantine1
Examineur :	M. Zaabat	Professeur	Université Larbi Ben M'hidi Oum El Bouaghi
Examineur :	K. Latrous	Professeur	Université Salah Bounider Constantine 3
Examineur :	A. Nouiri	Professeur	Université Larbi Ben M'hidi Oum El Bouaghi

## ***Remerciements***

Une partie de ce travail de thèse a été réalisé au sein du ***Laboratoire de Thermodynamique et Traitement de Surfaces des Matériaux (LTSM)*** de l'***Université des Frères Mentouri Constantine 1***, et une autre partie dans le ***Centre de Recherche en Technologie des Semi-conducteurs pour l'Energétique (CRTSE- Alger)***. Les essais de corrosion et de biocompatibilité sont effectués dans le laboratoire ***Regenerative Medicine and Disability Research, Department of Biomedical Sciences, University of Illinois, College of Medicine at Rockford***.

Mes remerciements vont en premier lieu à Allah le tout Puissant pour la volonté, la santé et la patience qu'il m'a données durant toutes ces longues années.

Je tiens particulièrement à exprimer toute ma gratitude à mon directeur de thèse, Monsieur le Professeur ***A. Karaali***, Directeur du Laboratoire ***LTSM*** de l'Université Frères Mentouri Constantine 1, pour m'avoir accepté au sein de son équipe de recherche. Je lui suis profondément reconnaissant pour sa patience, son dévouement exemplaire, le temps qu'il m'a consacré, ses compétences qu'il a su m'inculquer et pour ses précieux conseils.

Je remercie Monsieur ***N. Boukheit***, Professeur à l'Université Frères Mentouri Constantine1, pour avoir accepté de présider ce jury. J'adresse mes plus vifs remerciements à Messieurs ***B. Boudine***, Professeur à l'Université Frères Mentouri Constantine1, ***M. Zaatat***, Professeur à l'Université Larbi Ben M'hidi Oum El Bouaghi, ***K. Latrous***, Professeur à l'université Salah Boubnider Constantine3 et ***A. Nouiri***, Professeur à l'Université Larbi Ben M'hidi Oum El Bouaghi, pour avoir accepté d'examiner ce travail.

Mes remerciements vont également à Messieurs ***A. Manseri*** et ***Y. Belkacem*** du ***Centre de Recherche en Technologie des Semi-conducteurs pour l'Energétique (CRTSE- Alger)*** pour la caractérisation par MEB et SIMS.

Je remercie Monsieur ***Mathew T. Mathew***, PhD Associate Professor, directeur du laboratoire ***RMDR*** et Dr. ***Divya Bijukumar*** Postdoctoral Research Associate.

Je remercie en particulier mes collègues ***Hmida, Badis, Hocine, Youcef, Salim et Lyes*** qui ont partagé avec moi tant de moments, heureux ou ardu, et qui m'ont aidé et soutenu tout au long de ce travail.

Je ne saurais oublier de remercier tous les membres ***Centre de Recherche en Technologie des Semi-conducteurs pour l'Energétique (CRTSE- Alger)*** pour leur soutien moral.

Enfin, je dédie cette modeste réalisation à tous les membres de ma famille, mes chers parents, mes chers frères (*Saadoun, Halim, Abdeldjalil, Mourad et Mohamed*), et surtout à ma petite famille ma femme et mes deux enfants *Wissal* et *Nazim*, pour leur support, leur présence ainsi que leur soutien.

## Sommaire

---

## *Sommaire*

# Sommaire

Liste des figures.....	i
Liste des tableaux.....	vi
Liste des publications et communications.....	vii
Introduction générale.....	01
 <b><u>Chapitre I. Alliages de titane et les différentes modifications de surface</u></b>  	
I.1. Introduction.....	03
I.2. Nouveaux alliages de titane.....	06
I.2.1. Alliages de titane poreux.....	06
I.2.2. Alliages de titane en phase Beta .....	11
I.2.3. Verres massifs en titane.....	17
I.3. Modification de surfaces des alliages de titane.....	20
I.3.1. Modification de surface pour améliorer les propriétés mécaniques.....	20
I.3.1.1. Oxydation anodique.....	20
I.3.1.2. Dépôt chimique en phase vapeur.....	21
I.3.2. Modifications de surface pour induire la bioactivité, la croissance cellulaire et l'ostéointégration.....	23
I.3.2.1. Sablage / grenailage, gravure acide : Formation de surface poreuse.....	23
I.3.2.2. Traitement alcalin : Revêtement Ca-P.....	23
I.3.2.3. Traitement acide : Revêtement Ca-P.....	25
I.3.3. Modifications de surface avec effets antibactériens.....	26
I.3.3.1. Revêtements organiques antibiotiques et non antibiotiques.....	26
I.3.3.2. Revêtements antimicrobiens inorganiques.....	27
 <b><u>Chapitre II. Techniques d'élaboration et de caractérisation</u></b>  	
II.1. Techniques d'élaboration.....	30

II.1.1. Oxydation thermique.....	30
II.1.2. Oxydation anodique.....	31
II.1.3. Traitement alcalin-hydrothermal.....	32
II.2. Techniques de caractérisation.....	33
II.2.1. Diffraction des rayons X.....	33
II.2.2. Spectrométrie de masse à ionisation secondaire (SIMS).....	35
II.2.3. Microscopie optique à fluorescence.....	36
II.2.4. Microscopie électronique à balayage.....	37
II.2.5. Microscopie à force atomique.....	38
II.2.6 Angle de contact .....	40
II.2.7. Tribologie .....	41
II.2.8. Corrosion électrochimique.....	43
II.2.9. Biocompatibilité .....	43
II.2.9.1. Culture des cellules .....	43
II.2.9.2. Numération des cellules vivantes par le test MTT.....	44
 <b><u>Chapitre III. Résultats et discussion</u></b>  	
III.1.Oxydation thermique.....	45
III.1.1. Diffraction des rayons X .....	45
III.1.2. Profils SIMS de l'oxygène .....	50
III.1.3. Observations par microscopie électronique à balayage .....	51
III.1.4. Microscopie à force atomique .....	56
III.1.5. Essais de mouillabilité.....	63
III.1.6. Essais de tribologie .....	65
III.1.7. Essais de corrosion .....	69
III.1.8. Essais de biocompatibilité.....	80
III.2. Oxydation anodique .....	83
III.2.1. Mécanisme de formation des nanotubes .....	83
III.2.2. Diffraction des rayons X.....	85
III.2.3. Observations par microscopie électronique à balayage.....	86
III.2.4. Mesure de la rugosité de surface .....	89

III.2.5. Essais de mouillabilité .....	90
III.2.6. Essais de tribologie .....	91
III.2.7. Essais de corrosion.....	92
III.2.8. Essais de biocompatibilité.....	99
III.3. Traitement alcalin-hydrothermal .....	101
III.3.1. Diffraction des rayons X .....	101
III.3.2. Observations par microscopie électronique à balayage .....	103
III.3.3. Microscope à force atomique.....	103
III.3.4. Essais de mouillabilité .....	106
III.3.5. Essais de tribologie.....	107
III.3.6. Essais de corrosion.....	109
III.3.8. Essais de biocompatibilité .....	115
Conclusion générale.....	119
Références.....	122

*Liste des figures et tableaux*



## Liste des figures

Figure I.1 : Implant orthopédique (prothèse totale de la hanche) .....	04
Figure I.2 : Implant dentaire (vis droite) .....	04
Figure I.3 : Résumé schématique des différents types de corrosion .....	06
Figure I.4 : Micrographie en microscopie électronique à balayage (MEB) de titane poreux avec une densité relative de 0,30 fabriquée en utilisant la méthode de supports d'espace .....	07
Figure I.5 : Essais MTT sur des échantillons de Ti poreux (27%) et non poreux.....	07
Figure I.6 : Des échantillons de cp-Ti avec des porosités (P) différentes.....	10
Figure I.7 : Illustrations schématiques du processus de remplissage de PMMA dans pTi	11
Figure I.8 : Transformation allotropique de type martensitique au voisinage d'une température de transition appelée transus $\beta$ .....	12
Figure I.9 : Effet de la teneur en Ta sur les propriétés mécaniques de l'alliage Ti-30Nb-xTa-5Zr.....	14
Figure I.10 : Le module d'élasticité dynamique des alliages produits de Ti – Zr par rapport à cp-Ti.....	14
Figure I.11: Représentation schématique de la procédure ARB.....	16
Figure I.12 : Morphologie des cellules sur : a) des échantillons denses et b) des échantillons poreux.....	17
Figure I.13 : Des miniatures du crâne et de la main fabriquées à base de Ti47-Cu38-Zr7.5-Fe2.5-Sn2-Si1-Ag2.....	18
Figure I.14 : Evaluation des paramètres GFA des alliages en verre massif Ti-Zr-Cu-Pd-Sn.....	19
Figure I.15 : Mécanisme de formation des nanotubes de TiO <sub>2</sub> obtenus par oxydation anodique.....	21
Figure I.16 : Schéma de la chambre de plasma-CVD équipée de la source moléculaire	22
Figure I.17 : Une formation de couche riche en phosphate de calcium sur un film d'oxyde de titane.....	24
Figure II.1 : Four à moufle utilisé pour les traitements d'oxydation.....	31
Figure II.2 : Schéma illustre le système d'anodisation.....	32
Figure II.3 : Autoclave utilisé pour le traitement hydrothermal.....	33

Figure II.4 : Le diffractomètre utilisé de type Siemens D8 Advance.....	34
Figure II.5 : Principe d'un spectromètre de masse à ionisation Secondaire (SIMS)...	36
Figure II.6 : Un spectromètre Cameca de type 4FE7.....	36
Figure II.7 : Microscope à fluorescence Olympus IX71.....	37
Figure II.8 : Un Microscope de type JEOL JSN 6360 LV.....	38
Figure II.9: Schéma de principe du microscope à force atomique.....	39
Figure II.10: Microscope à force atomique utilisé.....	40
Figure II.11 : Profil d'un angle de contact d'une goutte d'eau sur une surface.....	40
Figure II.12 : Instrument de mesure de l'angle de contact de type GBX DIGIDROP MCAT 1-1-1-0101 et son principe de fonctionnement.....	41
Figure II.13 : Tribomètre bille sur disque de type CSM.....	42
Figure II.14 : Dispositif pour essais électrochimiques.....	43
Figure II.15 : Hotte pour culture des cellules.....	44
Figure III.1 : Spectres de DRX des échantillons traités à 500°C pendant différentes durées.....	45
Figure III.2: Spectres de DRX des échantillons traités à 600°C pendant différentes durées.....	46
Figure III.3: Spectres de DRX des échantillons traités à 700°C pendant différentes durée.....	47
Figure III.4: Spectres de DRX de l'échantillon traité à 800°C pendant 4h.....	48
Figure III.5 : Profils SIMS de l'oxygène présent dans les couches d'oxyde formées sur les échantillons traités à 500°C, 600°C, 700°C et 800°C pendant 4h.....	50
Figure III.6: images par MEB des oxydes formés sur les surfaces des échantillons: a)T500h4, b) T500h8, c)T500h16 et d) T500h24.....	51
Figure III.7: Images par MEB des oxydes formés sur les surfaces des échantillons: a)T600h4, b) T600h8, c)T600h16 et d) T600h24.....	52
Figure III.8: Images par MEB des oxydes formés sur les surfaces des échantillons: a)T700h4, b) T700h8, c)T700h16 et d) T700h24.....	53
Figure III.9: Images par MEB des oxydes formés sur la surface de l'échantillon T800h4.....	53
Figure III.10: Vues transversales par MEB des oxydes formés sur les surfaces des échantillons: a) T700h4, b) T700h8, c) T700h16, d) T700h24 et e) T600h24.....	55

Figure III.11:Variation de l'épaisseur des couches d'oxyde formées sur : T700h4, T700h8, T700h16 et T700h24.....	56
Figure III.12 : Images 2D et 3D par AFM des oxydes formées sur les surfaces des échantillons traités à 500°C pendant : a)4h, b) 8h, c)146h et d) 24h.....	58
Figure III.13 : Images 2D e 3D par AFM des oxydes formées sur les surfaces des échantillons traités à 600°C pendant : a)4h, b) 8h, c)16h et d) 24h.....	59
Figure III.14 : Images 2D et 3D par AFM des oxydes formées sur les surfaces des échantillons traités à 700°C pendant : a)4h, b) 8h, c)146h et d) 24h.....	61
Figure III.15 : Images 2D et 3D par AFM de l'oxyde formés sur la surface de l'échantillon T800h4.....	61
Figure III.16: Variation de la rugosité de surface des couches d'oxyde des différents échantillons.....	62
Figure III.17:Images des gouttes d'eau sur quelques surfaces des échantillons étudiés.....	63
Figure III.18:Variation de l'angle de contact en fonction des conditions d'oxydation.....	65
Figure III.19 : Evolution du coefficient de frottement des différents échantillons au cours des essais tribologiques.....	66
Figure III.20 : Variation du coefficient de frottement en fonction des conditions d'oxydation.....	68
Figure III.21 : Images par MEB montrent les Traces de la bille après un essai de frottement sur la surface de l'échantillon a : a)T500h4, b) T700h4 et c)T800h4.....	69
Figure III.22 : Evolution du potentiel libre en fonction du temps des différents échantillons étudiés.....	70
Figure III.23 : Les courbes de polarisation potentiodynamique des différents échantillons étudiés.....	71
Figure III.24 : Courbes de Bode des différents échantillons étudiés.....	74
Figure III.25 : Circuits électriques équivalents utilisés pour la simulation des résultats expérimentaux obtenus par la spectroscopie d'impédance électrochimique.....	78
Figure III.26 : Viabilité des cellules sur les différentes surfaces des échantillons étudiés après le 1er et le 5eme jour de culture.....	80
Figure III.27 : Images par microscope optique à fluorescence montrent la distribution des cellules sur la surface des échantillons : a) Substrat, b) T500h4, c)T500h8, d)	

T500h16 et e) T500h24.....	81
Figure III.28 : Images par microscope optique à fluorescence montrent la distribution des cellules sur la surface des échantillons :a) T600h4 et b) T600h16.....	82
Figure III.29: Images par MEB montrent l'attachement des cellules sur la surface des échantillons :a) Substrat, b) T500h4, c) T500h16 et d) T600h16.....	83
Figure III.30 : Evolution de la densité de courant durant l'oxydation anodique.....	84
Figure III.31 : Spectres de diffraction des rayons X sur les échantillons anodisés à différents potentiels et recuits à 450°C pendant 2h.....	86
Figure III.32 : Images par MEB de la surface des échantillons anodisés à différents potentiel : a) 20V, b) 30V, c) 40, d) 60V.....	87
Figure III.33 : Images par MEB de la surface de l'échantillon anodisé à 60V pendant : a) 0.5h, b) 1h, c) 1.5h et d) 2h.....	88
Figure III.34 : Images par MEB de la surface de l'échantillon anodisé à 60V pendant 2h après un recuit à 450°C.....	89
Figure III.35:Images des gouttes d'eau sur les surfaces des échantillons étudiés.....	90
Figure III.36 : Evolution du coefficient de frottement des différents échantillons au cours des essais tribologiques.....	91
Figure III. 37: Evolution du potentiel libre des différents échantillons anodisés.....	93
Figure III.38 : Courbes de polarisation cyclique des différents échantillons anodisés...	93
Figure III.39 : Courbes de Bode des différents échantillons anodisés : a) diagrammes d'impédance et b) courbes d'angle de phase.....	97
Figure III.40 : Circuits électriques équivalents utilisés pour la simulation des résultats expérimentaux obtenus par la spectroscopie d'impédance électrochimique.....	98
Figure III.41 : Viabilité des cellules sur les différentes surfaces des échantillons étudiés après le 1er et le 5eme jour de culture sur la surface des échantillons :a) 20V2h, b) 30V2h, c) 40V2h et d) 60V2h.....	99
Figure III.42 : Images par microscope optique à fluorescence montrent la distribution des cellules.....	100
Figure III.43 : Spectres de diffraction des rayons X des échantillons traités par un traitement hydrothermal-alkalin pendant différentes durées puis recuits à 450°C pendant 2h.....	102
Figure III.44 : Images par MEB des échantillons subis un traitement hydrothermal dans une solution de NaOH pendant : a) 1h, b) 4h et c,d) 12h.....	103

Figure III.45 : Images 2D et 3D par AFM des échantillons subis un traitement hydrothermal dans une solution de NaOH pendant : a) 1h, b) 2h, c) 4h, d) 6h, e) 12h et f) 24h.....	105
Figure III.46 : Images des gouttes d'eau sur les surfaces des échantillons étudiés.....	107
Figure III.47 : Evolution du coefficient de frottement des différents échantillons au cours des essais tribologiques.....	108
Figure III.48 : Evolution du potentiel libre des échantillons subis un traitement hydrothermal dans une solution de NaOH.....	110
Figure III.49 : Courbes de polarisation cyclique des échantillons subis un traitement hydrothermal dans une solution de NaOH.....	110
Figure III.50 : Courbes de Bode des différents échantillons traités : a) diagrammes d'impédance et b) courbes d'angle de phase.....	113
Figure III.51 : Circuits électriques équivalents utilisés pour la simulation des résultats expérimentaux obtenus par la spectroscopie d'impédance électrochimique.....	114
Figure III.52 : Viabilité des cellules sur les différentes surfaces des échantillons étudiés après le 1er et le 5eme jour de culture.....	116
Figure III.53 : Images par microscope optique à fluorescence montrent la distribution des cellules sur la surface des échantillons :a) NaOH-Hyd-1h, b) NaOH-Hyd-2h, c) NaOH-Hyd-4h, d) NaOH-Hyd-6h, e) NaOH-Hyd-12h et f) NaOH-Hyd-24h.....	117

## Liste des tableaux

Tableau I.1 : Les valeurs de la résistance à la compression et du module d'Young pour deux porosités différentes.....	09
Tableau I.2 : Les modules d'élasticité des différents alliages de titane en phase bêta.....	15
Tableau II.1 : Composition chimique de l'alliage Ti6Al4V.....	30
Tableau III.1 : Valeurs de la rugosité de surface Ra des différents échantillons étudiés...	61
Tableau III.2 : Valeurs de l'angle de contact des différents échantillons.....	64
Tableau III.3 : Valeurs de coefficients de frottement des différents échantillons.....	68
Tableau III.4 : Paramètres électrochimiques des différents échantillons oxydés.....	73
Tableau III.5 : Valeurs des paramètres utilisées dans les CEE utilisés pour la simulation des résultats obtenus par la spectroscopie d'impédance électrochimique.....	79
Tableau III.6 : Différentes dimensions des nanotubes obtenus pour chaque potentiel utilisé.....	88
Tableau III.7 : Valeurs de la rugosité de surface Ra des différents échantillons anodisés.	89
Tableau III.8 : Valeurs de l'angle de contact des différents échantillons anodisés.....	90
Tableau III.9 : Valeurs de coefficient de frottement des différents échantillons étudiés...	92
Tableau III.10 : Paramètres électrochimiques des différents échantillons étudiés.....	94
Tableau III.11 : Valeurs des paramètres utilisées dans les CEE pour la simulation des résultats obtenus par la spectroscopie d'impédance électrochimique.....	99
Tableau III.12 : Valeurs de la rugosité de surface Ra des différents échantillons étudiés..	106
Tableau III.13 : Valeurs de l'angle de contact des différents échantillons.....	107
Tableau III.14 : Valeurs du coefficient de frottement des différents échantillons étudiés	108
Tableau III.15 : Paramètres électrochimiques des différents échantillons étudiés.....	111
Tableau III.16 : Valeurs des paramètres utilisées dans les CEE utilisés pour la simulation résultats obtenus par la spectroscopie d'impédance électrochimique.....	115

*Liste des publications et communications*

Liste des publications et communications

**I. Publications**

1. **Abdelghani Boucheham**, Ahcene Karaali, Malika Berouaken, Youcef Larbah, “*Anodized Nanoporous Titania Thin Films for Dental Application: Structure’ Effect on Corrosion Behavior*”, J. Nano- Electron. Phys. 8, 02028 (2016)
2. **Abdelghani Boucheham**, Ahcene Karaali, Badis Rahal, Youcef Belkacem, “*Characterization of Thermally Oxidized Ti6Al4V Alloys for Dental Application*”, J. Nano- Electron. Phys. 9, 02033 (2017)

**II. Communications**

1. **Abdelghani Boucheham**, Ahcene Karaali, “*Characterization of nanoporous titania layers formed on Ti6Al4V substrate by anodization for odontological application*” European Congress and Exhibition on Advanced Materials and Processes EUROMAT 2015 September, 20-24 2015- Warsaw, Poland
2. **Abdelghani Boucheham**, Ahcene Karaali, Amar Manseri, Salim Kermadi, “*Titania nanostructures for osseointegration*”, the 16<sup>th</sup> Conference on Organized Molecular Films ICOMF 16 25-29 July 2016, Helsinki, Finland
3. **Abdelghani Boucheham**, Ahcene Karaali, Amar Manseri, “*Preparation and Characterization of Sodium Titanate on Ti6Al4V Alloys by Alkali-Hydrothermal Treatment for Dental Application*”, International Conference on Advances in Science ICAS 2016 31 August - 2 September 2016, Istanbul, Turkey
4. **Abdelghani Boucheham**, Ahcene Karaali, Badis Rahal, “*X-Ray Analysis of Thermally Oxidized Ti6Al4V Alloys for Dental Application*”, International Conference on Advances in Science ICAS 2016 31 August - 2 September 2016, Istanbul, Turkey
5. **Abdelghani Boucheham**, Ahcene Karaali, Amar Manseri, “*Elaboration of Titania Nanotubes on Ti6Al4V Substrate by Electrochemical Anodization for Dental Application*”,



## Liste des publications et communications

---

the 18<sup>th</sup> International Conference on Advanced Ceramics and Nanomaterials ICACN 2016, September 26-27, 2016 Paris, France

6. **Abdelghani Boucheham**, Ahcene Karaali, Yasmina Keriti, “*Thermally oxidized Ti6Al4V alloys enhance the corrosion behaviour*”, Annual Meeting of the Academy of Dental Materials (ADM) October 12-15, 2016 Chicago, Illinois, USA  
Conference abstract  
Dental Materials, Volume 32, Supplement 1, 2016, Page e53  
<https://doi.org/10.1016/j.dental.2016.08.109>

7. **Abdelghani Boucheham**, Ahcene Karaali, Amar Manseri, Samira Sali, “*Effect of anodizing potentials on corrosion behavior of anodic TiO<sub>2</sub> nanotubes grown on Ti6Al4V substrates for dental application*”, the 12<sup>th</sup> International Conference on Surfaces, Coatings and Nanostructured Materials NANOSMAT 2017, 11-13 September 2017, Paris, France

*Introduction générale*

### Introduction générale

Le titane et ses alliages sont largement utilisés dans les domaines orthopédique et prothodontique comme implants pour remplacer les os endommagés et les tissus durs [1-6] en raison de leur bonne résistance à la corrosion, de leur biocompatibilité et de leur excellente ostéointégration par rapport aux autres biomatériaux métalliques à savoir : l'acier inoxydable et les alliages de cobalt [7, 8]. Malheureusement, ces alliages présentent souvent un échec après une utilisation à long terme dans le corps humain en raison d'une ostéointégration incomplète [9] et d'une libération d'ions. Par conséquent, pour surmonter ces problèmes, la modification de la surface lisse des alliages de Ti a fait l'objet d'une attention considérable afin d'améliorer la biocompatibilité du titane et d'améliorer la croissance osseuse, cette modification a été effectuée par divers procédés de revêtement tels que: oxydation thermique [10, 11], anodisation électrochimique [12-15], revêtement d'hydroxyapatite [16-18] et traitement alcalin avec NaOH [19, 20], etc.

Dans ce travail de thèse, l'alliage de titane choisi pour notre étude est bien le Ti6Al4V, il est connu sous le nom de l'alliage de titane grade 5. Les trois méthodes utilisées ici pour modifier la structure, la morphologie et la topographie de la surface de cet alliage en vue de rendre le matériau plus résistant à la corrosion et à l'usure et mieux biocompatible sont :

- 1- L'oxydation thermique ;
- 2- L'oxydation anodique ;
- 3- Le traitement hydrothermal-alcalin.

L'objectif de l'utilisation de la première méthode est la formation de couches d'oxydes plus compactes et moins poreuses avec différentes épaisseurs, morphologies et structures en fonction de la température et la durée du traitement. La deuxième méthode est utilisée pour créer des nanotubes avec diverses dimensions qui dépendent de la tension appliquée et de la durée aussi du traitement. Enfin, la troisième méthode est utilisée pour la création d'un réseau poreux nano-structuré.

Le manuscrit de cette thèse est structuré sous forme de trois chapitres :

## Introduction générale

---

Le premier chapitre est consacré à la présentation des nouveaux alliages de titane utilisés dans le domaine biomédical, et aussi à expliquer les différentes techniques utilisés pour la modification de surface des alliages de titane.

Dans le deuxième chapitre, une description détaillée des trois méthodes utilisées pour la modification de la surface de l'alliage Ti6Al4V est présentée. Les méthodes de caractérisation sont aussi présentées dans ce deuxième chapitre à savoir : la diffraction des rayons X, la spectrométrie de masse à ionisation secondaire, la microscopie optique à fluorescence et la microscopie électronique à balayage, la microscopie à force atomique, l'angle de contact, les essais de tribologie et de corrosion électrochimique et enfin, les essais de biocompatibilité.

Les résultats obtenus lors de cette étude sont regroupés dans le troisième chapitre avec des interprétations et des discussions en détails. Quelques résultats relatifs à la modification de surface par la méthode de l'oxydation thermique et anodique sont publiés dans deux volumes différents dans une revue internationale : *Journal of Nano and Electronic Physics*, **Vol. 8 No 2, 02028 (2016)** et **Vol. 9 No 2, 02033 (2017)**. Les autres résultats seront soumis ultérieurement pour publication.

Enfin, l'essentiel des résultats obtenus dans le cadre de ce travail de thèse de doctorat, ainsi que les perspectives de développement de ce thème à l'avenir, sont regroupés dans la conclusion générale.

Chapitre I.

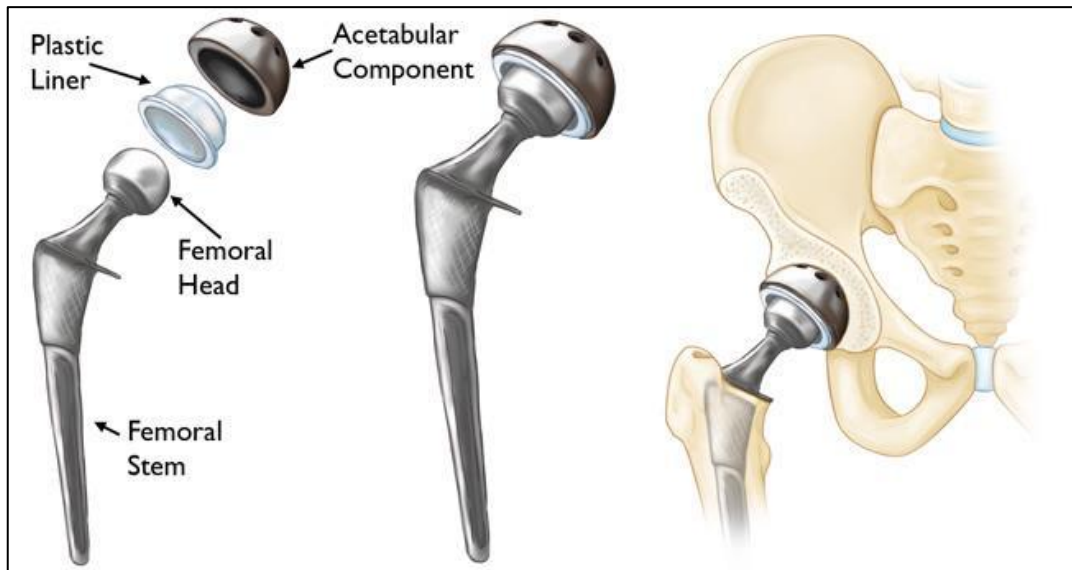
*Alliages de titane et les différentes modifications de  
surface*

### I.1. Introduction :

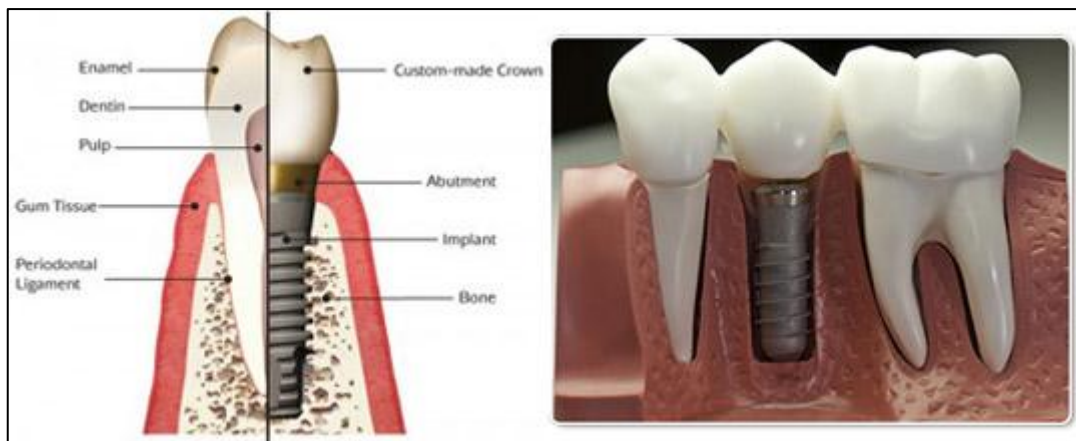
Le titane a été découvert en 1791 par un minéralogiste amateur nommé **Guillaume Gregor**, en sable de fer magnétique (**ilménite**). Cet élément a également été identifié en 1795 par le chimiste **Martin Heinrich Klaproth**, qui l'a nommé "titane". Le titane pur est l'un des métaux les plus abondants dans la croûte terrestre et la lithosphère, mais il n'a pas pu être isolé en grande quantité jusqu'à l'invention du procédé de **Kroll**, en 1932. Les avancées post-guerre du monde II permettent les applications du titane dans les chirurgies médicales et dentaires [21].

Selon *Y. Kirmanidou et al.* [21], le titane commercial pur (cp-Ti) et ses alliages sont largement utilisés pour la fabrication d'implants orthopédiques (*figure I.1*) et dentaires (*figure I.2*) en raison de leurs propriétés mécaniques et physiques supérieures, telles que la résistance à la corrosion, le haut module d'élasticité en traction et leur excellente biocompatibilité [22]. Il existe quatre grades de cp-Ti qui varient en fonction de leur teneur en oxygène et en fer. Après le cp-Ti, le Ti-6Al-4V, qui est également connu sous le nom de Ti6-4 et Ti-grade 5, est devenu couramment utilisé pour des applications biomédicales (c'est-à-dire, implants orthopédiques et dentaires), en raison de sa résistance mécanique améliorée. Il est bien connu qu'une des principales propriétés physiques et biologiques du titane et de ses alliages est le film d'oxyde natif (TiO<sub>2</sub>) créé spontanément sur sa surface lors de l'exposition à l'air. Ce film, n'ayant seulement que quelques nanomètres en épaisseur, semble être responsable de la stabilité chimique, de l'inertie chimique, de la résistance à la corrosion et même de la biocompatibilité du titane [21,23].

Incontestablement, beaucoup de progrès ont été réalisés au fil des années, et les taux de survie des implants dentaires et orthopédiques sont tout à fait satisfaisants. Plus précisément, pour les implants dentaires, les taux de survie varient de 90% à 96,5% [24], tandis que pour les implants orthopédiques les mêmes taux sont rapportés comme suit: 80-94% à 15 ans pour l'arthroplastie totale de la hanche [25], 98.4-98.7 % à 10 ans pour la prothèse totale du genou [26], 91% à 10 ans pour l'arthroplastie de l'épaule et 53% et 90% à 5 ans pour l'arthroplastie totale du coude chez les patients atteints d'arthrite post-traumatique ou de fractures, respectivement [21,27]. Les causes des échecs dans toutes les études ci-dessus sont l'infection, les fractures de l'implant et l'usure des surfaces articulaires qui peuvent être attribuées à l'inflammation septique ou aseptique, à la fatigue du matériau et à l'activité excessive du patient et au décollement à l'interface tissu-implant [28]. Malgré ces résultats satisfaisants, il y'a toujours un besoin d'amélioration.



*Figure 1.1 : Implant orthopédique (prothèse totale de la hanche) [29].*



*Figure 1.2 : Implant dentaire (vis droite) [30].*

La corrosion est un phénomène étroitement lié aux échecs implantaires. La procédure de la corrosion commence après l'implantation in vivo d'un matériau dans le corps humain et son contact avec les fluides corporels extracellulaires [21,31]. Le corps humain est un environnement hostile contenant de l'eau, des composés organiques complexes, des protéines, des acides aminés, la lymphe, la salive, le plasma et une variété d'ions tels que le sodium, le bicarbonate, l'oxygène, le potassium, le calcium, le magnésium et le chlorure. Lors de l'implantation, la corrosion est induite par des interactions électrochimiques entre l'implant et les composés chimiques susmentionnés. En conséquence, la corrosion par piqûres, le fretting corrosion, la corrosion galvanique et la corrosion sous contrainte se produisent (*figure 1.3*), alors que les complications suivantes sont à la fois mécaniques et biologiques [21,32].

Les complications mécaniques incluent principalement la fatigue et sont accélérées par la corrosion [31,32].

Les complications biologiques liées à la corrosion sont causées par la libération des ions métalliques et incluent la toxicité, la cancérogénicité et l'hypersensibilité. La bio-corrosion, la tribo-corrosion et leur combinaison entraînent la libération de particules métalliques du matériau de l'implant aux tissus péri-implantaires et aux autres organes du corps [33]. Ce phénomène est plus intense lorsque des biofilms ou des concentrations élevées de fluorure sont présents, ce qui est une situation courante dans l'environnement buccal. Plus précisément, la présence d'ions métalliques active les macrophages, les neutrophiles et les lymphocytes T et provoque une augmentation de la production des cytokines [34]. De plus, dans le cas du Ti-6Al-4V, les particules d'aluminium et de vanadium ont été caractérisées respectivement comme toxiques et mutagènes et ont été accusées d'ostéomalacie, de maladie d'Alzheimer, et les troubles neurologiques [35]. Dans le cas des implants orthopédiques, l'os n'est pas correctement chargé, en raison de la rigidité de l'implant et, par conséquent, l'implant est progressivement desserré, en raison de l'atrophie osseuse. Il semble que cette situation soit inhibée ou du moins décélérée avec l'utilisation d'alliages d'implant plus élastiques [36]. On peut supposer qu'il y'a un besoin d'un alliage de Ti plus élastique à utiliser comme matériau d'implant orthopédique. En tant que matériau bio-inerte, le titane permet une apposition proche de l'os dans des conditions appropriées. Cette procédure est appelée ostéointégration et commence par l'absorption des ions, des protéines, des polysaccharides et des protéoglycanes par la couche d'oxyde du Ti [37]. Ensuite, les macrophages, les neutrophiles et les cellules ostéoprogénitrices migrent sur l'interface os-implant et conduisent à une apposition osseuse en contact étroit avec la surface de l'implant. Bien qu'il puisse être observé un contact direct entre l'os et l'implant, cette situation n'est pas fréquente. Il existe souvent une zone amorphe mince, qui semble avoir une épaisseur de 20-50 nm, ou selon d'autres études, elle est plus grande et ne dépasse pas les 400 nm. La procédure d'ostéointégration prend une période de temps d'au moins 3 à 5 mois pour être adéquate, un fait qui complique souvent le chargement immédiat des implants orthopédiques et dentaires [38]. Par conséquent, un besoin de nouveaux alliages de Ti et de traitements de surface s'impose avec les caractéristiques suivantes:

- Haute résistance à la corrosion, module d'élasticité inférieur, Haute résistance mécanique et résistance à l'usure pour éviter les défaillances mécaniques.
- Meilleure biocompatibilité, sans réactions allergiques, sans cytotoxicité et sans cancérogénicité, afin d'éviter les défaillances biologiques.
- Plus de surfaces bioactives qui conduiront à une ostéointégration accrue.



- Augmentation des propriétés anti-microbiennes qui réduiront les échecs dus à une infection.

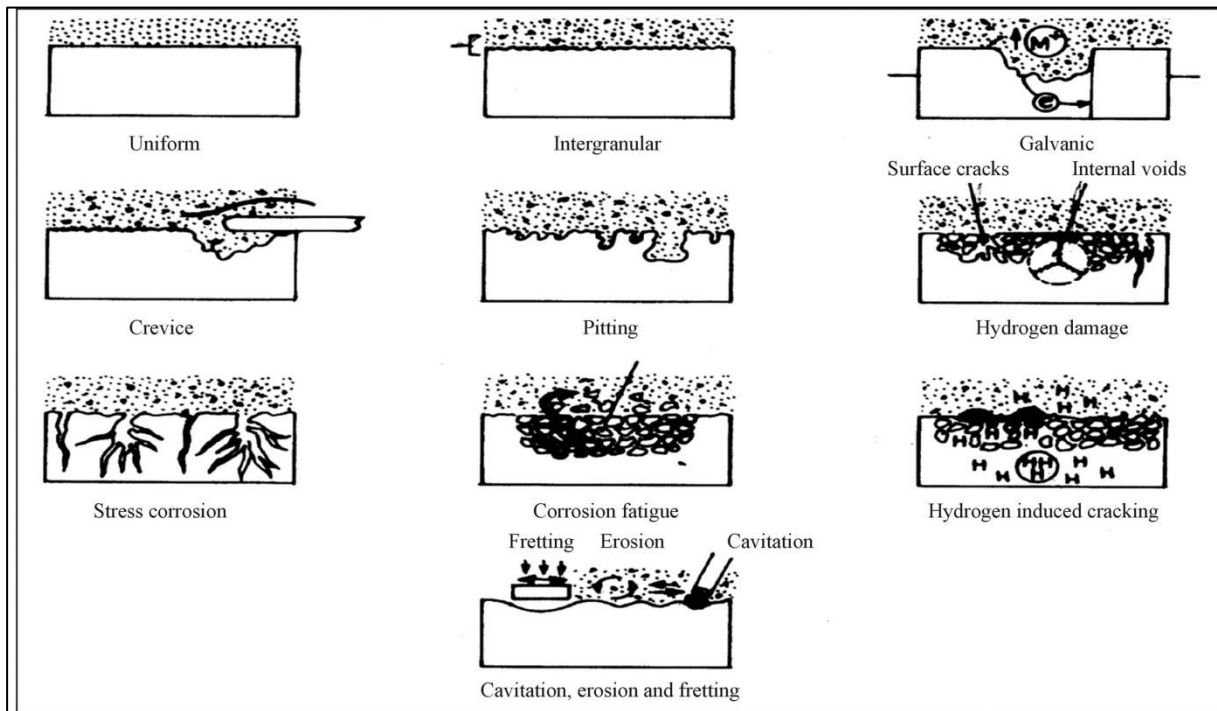
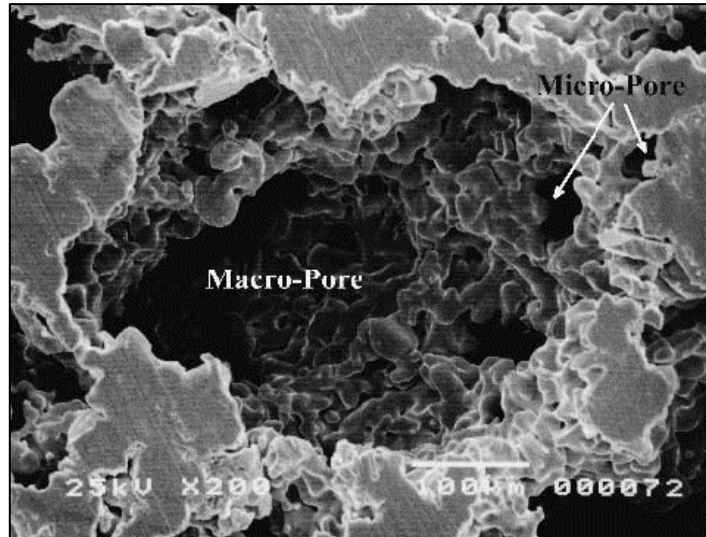


Figure I.3 : Résumé schématique des différents types de corrosion [39].

### I.2. Nouveaux alliages de titane :

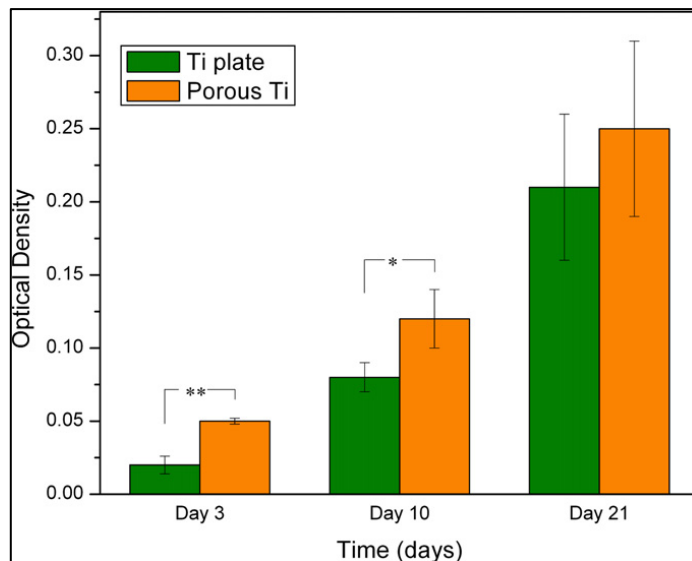
#### I.2.1. Alliages de titane poreux :

Les surfaces poreuses semblent induire une croissance osseuse [21,40]. Sur la base de ce concept, les implants du Ti avec différentes porosités ont été introduits. Deux types de pores peuvent être détectés par observation du MEB sur la surface poreuse d'un implant de Ti [41]: (a) macro-pores ( $> 100 \mu\text{m}$ ) créés par l'utilisation de supports d'espace et (b) de petits micro-pores ( $\sim 10 \mu\text{m}$ ) que l'on peut observer sur les parois des macro-pores qui se créent pendant le processus de frittage (*figure I.4*).



*Figure I.4 : Micrographie en microscopie électronique à balayage (MEB) de titane poreux avec une densité relative de 0,30 fabriquée en utilisant la méthode de supports d'espace [41].*

Cependant, la taille optimale des pores facilitant la colonisation cellulaire reste toujours sans réponse et les résultats de différentes études sont ambigus et contradictoires. Des chercheurs ont conduit des essais MTT sur des échantillons de cp-Ti poreux (porosité à 27%, porosité comprise entre 100 et 800  $\mu\text{m}$ ) contre des échantillons non poreux avec des cellules ostéoblastes clonées [42]. Le nombre de cellules (les résultats sont illustrés sur la *figure I.5*) était significativement plus élevé sur les surfaces poreuses de Ti après 3 jours ( $p < 0,01$ ) et 10 jours ( $p < 0,05$ ), alors qu'après 21 jours les surfaces poreuses avaient encore plus de cellules mais il n'y a pas différence statistiquement significative par rapport au Ti.



*Figure I.5 : Essais MTT sur des échantillons de Ti poreux (27%) et non poreux [42].*

Les mêmes auteurs ont démontré que les cellules ne se développent pas en pores de taille inférieure à 100  $\mu\text{m}$ , alors que des ponts cellulaires ont été formés entre des allongements de cellules adjacentes dans des pores de taille de 150  $\mu\text{m}$ . Dans les pores de plus de 200  $\mu\text{m}$  les cellules ont grandi dans le centre des pores sans former des ponts cellulaires. En outre, d'autres chercheurs ont testé in vitro la performance des échantillons de Ti-6Al-4V poreux fabriqués par formation directe au laser (DLF) sur les ostéoblastes primaires humains [43]. Après 14 jours, la coloration vivante / morte a montré une surcroissance complète des cellules dans les pores qui ont une taille de 500  $\mu\text{m}$ . Cependant, des pores de tailles de 700  $\mu\text{m}$  et de 1000  $\mu\text{m}$  n'étaient pas totalement envahis. L'interconnexion entre les pores a également été testée comme un facteur affectant la croissance osseuse dans les implants poreux. D'autres chercheurs ont évalué la croissance osseuse 3D sur quatre échantillons de Ti poreux frittés à l'aide de l'imagerie par tomographie [44]. On utilise de l'hydrogène d'ammonium comme support d'espace. Les échantillons (porosité à 50%, taille des pores de 250 à 500  $\mu\text{m}$ ) ont été implantés dans des condyles fémoraux de lapins mâles pendant 6 semaines. Les auteurs ont conclu que des gorges de pores plus étroites que 52  $\mu\text{m}$  ne permettaient pas la croissance osseuse. Cependant, ils ont souligné que différents alliages de Ti avec des traitements de surface différents peuvent montrer des valeurs de seuil différentes. Des tentatives ont été faites pour décrire la relation entre la densité et la structure des matériaux poreux et leurs propriétés mécaniques. Un modèle simplifié pour exprimer la relation entre la porosité et les propriétés mécaniques a été développé par *Ashby et al.* [21,45]:

$$\frac{E^*}{E_s} = C_1 \left( \frac{\rho^*}{\rho_s} \right)^{m_1}, \quad (I.1)$$

$$\frac{\sigma^*}{\sigma_s} = C_2 \left( \frac{\rho^*}{\rho_s} \right)^{m_2},$$

Où  $E$ ,  $\sigma$  et  $\rho$  correspondent respectivement au module d'élasticité, à la force et à la densité, tandis que l'indice «\*» se rapporte à des matériaux poreux et l'indice «s» désigne des matériaux denses.  $C_1$  et  $C_2$  sont des constantes sans dimension qui dépendent du type du matériau, tandis que  $m_1$  et  $m_2$  sont des exponentielles qui dépendent du type de porosité (mousses à cellules ouvertes ou à cellules fermées). Selon la relation (I.1), la résistance à la compression et le module d'élasticité (module d'Young) des matériaux poreux augmentent à mesure que la porosité diminue.

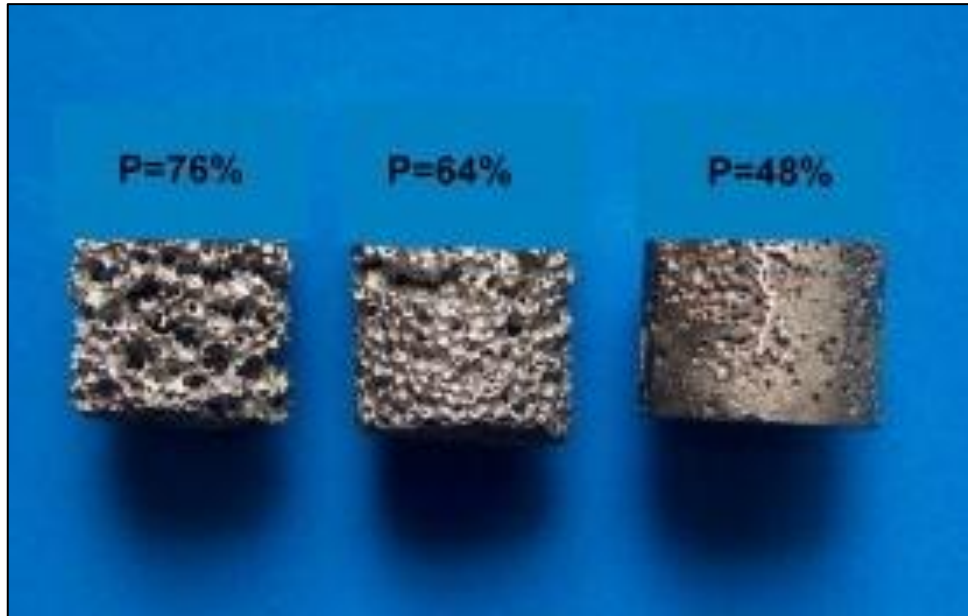
## Chapitre I. Alliages de titane et les différentes modifications de surface

Porosité	64%	76%
Module d'Young	<b>3.3 ± 0.8 GPa</b>	<b>2.1 ± 0.5 GPa</b>
Résistance à la compression	<b>102 ± 10 MPa</b>	<b>23 ± 10 MPa</b>

*Tableau I.1 : Les valeurs de la résistance à la compression et du module d'Young pour deux porosités différentes [21].*

Cependant, dans de tels modèles théoriques, des facteurs critiques tels que le type de phases, la taille des grains et la microstructure ne sont pas pris en considération. Ainsi, les caractéristiques de déformation sont négligées. Au contraire, les modèles d'éléments finis sont utilisés de manière plus fiable pour la simulation du comportement mécanique des implants poreux [46]. Plus précisément, il a été développé un modèle à deux échelles qui décrivent le comportement mécanique des matériaux poreux et prend en considération à la fois la macro- et la structure microporeuse [47].

Comme mentionné ci-dessus, la porosité affecte les propriétés mécaniques des implants poreux. Selon la littérature le module d'Young diminue linéairement lorsque la densité est diminuée [48]. Par conséquent, il est possible de fabriquer des implants de Ti avec un module élastique comparable à celui de l'os cortical humain (6,9-25,0 GPa). Des chercheurs ont fabriqué des implants poreux avec une porosité de 27% et une taille de pores comprise entre 100 et 800  $\mu\text{m}$ , au moyen d'une méthode de mise au point du réseau par laser (*Laser engineered net shaping*). Ils ont trouvé des valeurs de module d'élasticité et de résistance mécanique qui variaient respectivement entre 2,6-44 GPa et 24-463 MPa [21]. En outre, d'autres chercheurs ont fabriqué des échantillons de cp-Ti avec deux porosités différentes (64% et 76%) (*figure I.6*) en utilisant la poudre de cp-Ti et  $\text{H}_2\text{O}_2$  comme réactif moussant [49]. Les valeurs de la résistance à la compression et du module d'élasticité pour les deux porosités différentes sont indiquées dans le *tableau I.1*.



*Figure I.6 : Des échantillons de cp-Ti avec des porosités (P) différentes [49].*

La taille des pores a également été étudiée comme un facteur influençant les propriétés mécaniques. Certains auteurs ont effectué des essais de compression sur cp-Ti avec des porosités variante allant de 35% jusqu'à 75% et des pores de taille comprise entre 150  $\mu\text{m}$  et 1700  $\mu\text{m}$  [50]. Ils ont constaté que le module d'élasticité et la résistance à la compression ont été augmentés respectivement de 3,8 à 6,1 GPa et de 43 à 87MPa, lorsque la taille des macropores a été augmentée de 150  $\mu\text{m}$  à 1700  $\mu\text{m}$ . De plus, la randomisation des pores (uniforme ou de différentes tailles, orientation et forme des pores) peut augmenter les concentrations de contraintes au niveau microstructural et provoquer une déformation plastique localisée.

Les concentrations des contraintes à l'intérieur des pores des implants de Ti peuvent être réduites par silanisation (2,0% de 3-méthacryloxy-propyl-triméthoxysilane) des parois des pores et remplissage des pores avec du polyméthacrylate de méthyle (PMMA) (*figure I.7*). Cette procédure conduit à des résistances à la traction plus élevées (50-250 MPa, en fonction de la porosité et la taille des pores) du fait de l'adhérence du PMMA aux parois poreuses de titane conduisant à des concentrations de contraintes réduites [21,51]. La résistance à la traction, tout en maintenant le module d'élasticité dans les mêmes bas niveaux (15-60 GPa, selon la porosité et la taille des pores). Le PMMA présente un module élastique significativement inférieur (2-4 GPa) à celui du titane. Finalement, le module d'Young du complexe PMMA-Ti reste faible, malgré l'augmentation de la résistance à la traction. Cependant, la toxicité du monomère méthacrylate de méthyle résiduel (MMA) qui reste après la polymérisation demeure préoccupante. On peut conclure que les matériaux poreux présentent de grands avantages, tels qu'un faible module d'élasticité et des propriétés

ostéoconductrices, mais aussi certains inconvénients. Beaucoup de progrès devraient être faits pour améliorer leurs propriétés mécaniques, de sorte qu'ils deviendront des biomatériaux appropriés pour les implants orthopédiques et dentaires porteurs de charge.

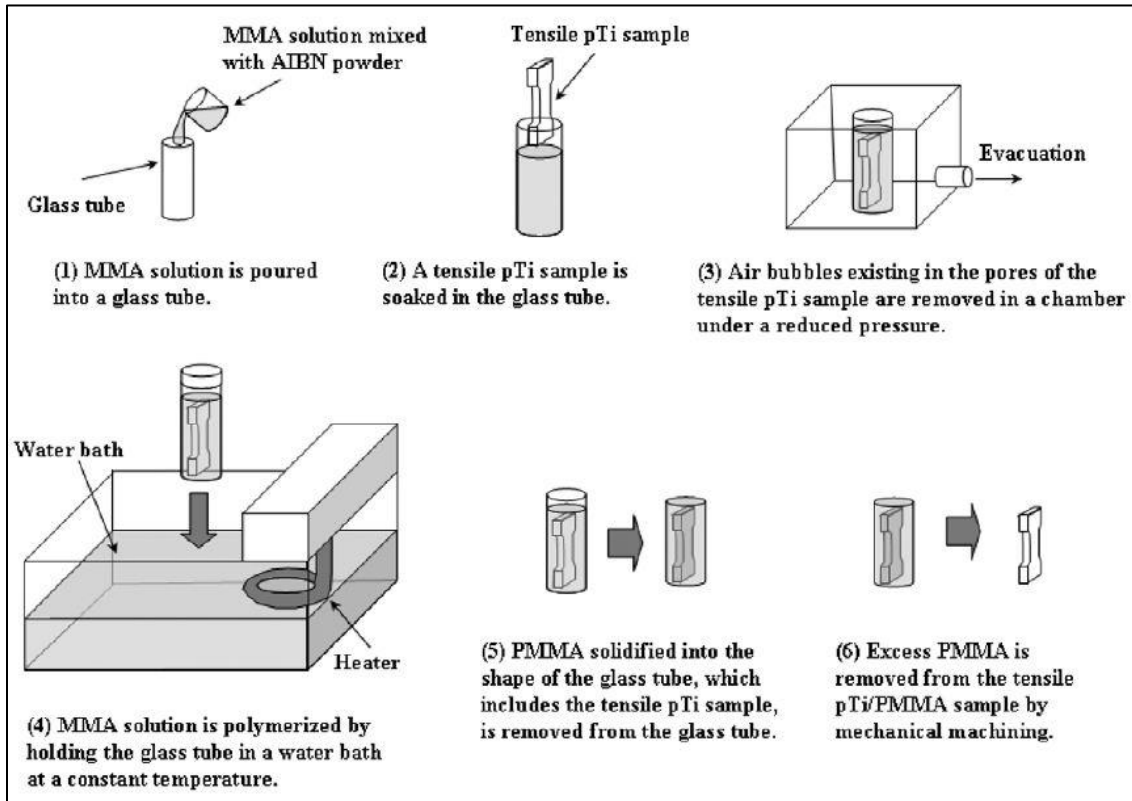


Figure 1.7 : Illustrations schématiques du processus de remplissage de PMMA dans pTi [51].

### I.2.2. Alliages de titane en phase bêta:

Le titane est un élément allotropique, ce qui signifie qu'il existe sous plus d'une forme cristallographique. A température ambiante, la structure cristalline du titane est hexagonale compacte (hc, phase  $\alpha$ ), alors qu'à 888°C, cette structure se transforme en cubique centrée (cc, phase  $\beta$ ) [21,52]. La température de transformation (bêta transus) est définie comme la température d'équilibre la plus basse à laquelle le matériau est 100% bêta et dépend sur:

- i. les éléments interstitiels oxygène, azote et carbone (stabilisateurs alpha) qui augmentent la température de transformation;
- ii. de l'hydrogène (stabilisateur bêta), qui abaisse la température de transformation;
- iii. des impuretés métalliques ou des éléments d'alliage qui peuvent augmenter ou abaisser la température de transformation.

Les éléments d'alliage peuvent généralement être classés comme stabilisateurs alpha ou bêta. Les stabilisateurs alpha, par exemple l'aluminium, l'oxygène et l'azote, favorisent la

## Chapitre I. Alliages de titane et les différentes modifications de surface

phase  $\alpha$  de Ti dans l'alliage en augmentant la température de transformation. Les stabilisateurs bêta, comme le vanadium, le tantale, le niobium, le molybdène, le nickel, le chrome, le cuivre et le fer, donnent une stabilité de la phase bêta à des températures plus basses. Le hafnium et le zirconium sont uniques en ce sens qu'ils sont isomorphes à la fois avec les phases alpha et bêta. Il est donc courant de classer les alliages Ti en quatre catégories, en se référant aux phases qui prédominent dans l'alliage [21,53]:

- i. Alpha.
- ii. Près de alpha.
- iii. Alpha-bêta.
- iv. Bêta.

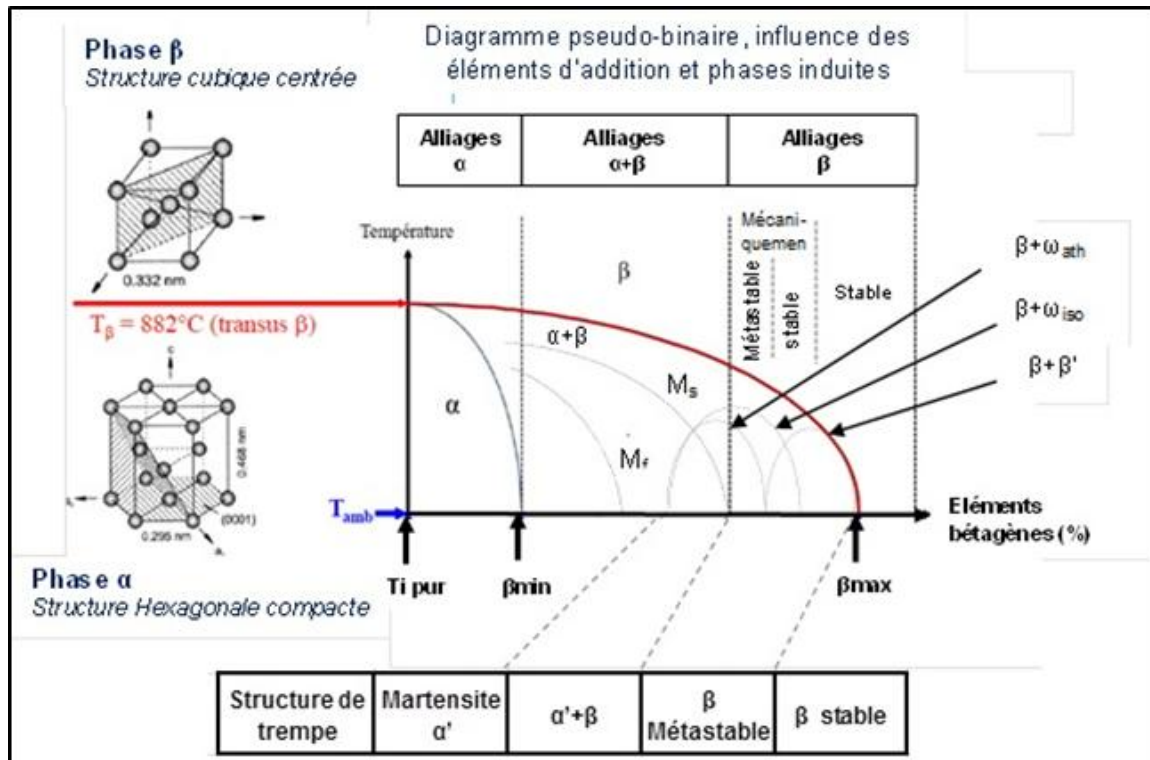


Figure I.8 : Transformation allotropique de type martensitique au voisinage d'une température de transition appelée transus  $\beta$  [54].

Dans les biomatériaux de titane actuellement utilisés, la structure cristallographique du titane est la phase alpha (cp-Ti) ou alpha-beta (Ti-6Al-4V, Ti-6Al-4Nb).

Le pourcentage en poids / volume du stabilisateur bêta dans l'alliage de Ti est crucial pour obtenir la structure cristallographique cubique centrée. Dans une étude [21,53], la relation structure-propriété des alliages Ti-Nb ont été testée. Les auteurs, après avoir utilisé la diffraction des rayons X, ont conclu que les alliages contenant 15% p / v ou moins de niobium

sont dominés par des phases alpha hexagonales, alors que dans les alliages avec 27,5% p / v de niobium la phase métastable bêta commence à être retenue. Lorsque la teneur en niobium est de 30% p / v ou plus, la phase bêta est presque entièrement conservée.

De plus, les alliages de Ti à phase  $\beta$  semblent être un matériau très prometteur pour les applications biomédicales, en raison de leur faible module élastique et de leur résistance accrue à la corrosion [21,55]. Les modules élastiques des différents alliages Ti en phase  $\beta$  sont regroupés dans le **tableau I.2**. Le comportement élastique des alliages de Ti avec stabilisateur  $\beta$ -phase dépend fortement des concentrations des stabilisateurs à l'intérieur de l'alliage. *N. Sakaguchi et al.* ont étudié l'effet de la teneur en Ta sur le module d'élasticité d'un alliage Ti-30Nb-xTa-5Zr ( $x_0 = 0$ ,  $x_1 = 5$ ,  $x_2 = 10$ ,  $x_3 = 15$ ,  $x_4 = 20$ ). Ils ont indiqué que pour des teneurs en Ta inférieures à 10% en poids / volume, l'alliage présente un comportement de martensite induite par contrainte (*stress induced martensite*), tandis que sa microstructure est constituée de phases  $\beta$  et  $\omega$  [56]. Lorsque la teneur en Ta augmente jusqu'à 10%, le module d'Young diminue et l'alliage devient plus élastique. Lorsque la teneur en Ta dépasse 15% en poids / volume, la phase  $\beta$  prédomine dans l'alliage; ainsi le module élastique augmente vers le module élastique de Ta pur (181 GPa) (*figure I.9*). Au contraire, *Y. Zhou et al.* ont indiqué que le module d'Young de l'alliage  $Ti_xTa$  montre sa diminution maximale (65 GPa) à  $x = 30\%$  p / v, puis atteint un pic à  $x = 50\%$  p / v (90 GPa) et diminue finalement à nouveau (65 GPa) à  $x = 70\%$  p / v [57]. De plus, *D. Correa et al.* [58] ont étudié l'effet de la teneur en Zr sur le module d'Young des alliages de  $Ti_xZr$  ( $x = 0$ ,  $x = 5$ ,  $x = 10$ ,  $x = 15$ ). Les résultats indiquent que l'élasticité de l'alliage est augmentée à une teneur en Zr de 5% p / v, tandis que des concentrations plus élevées de Zr conduisent à une augmentation du module élastique de l'alliage.



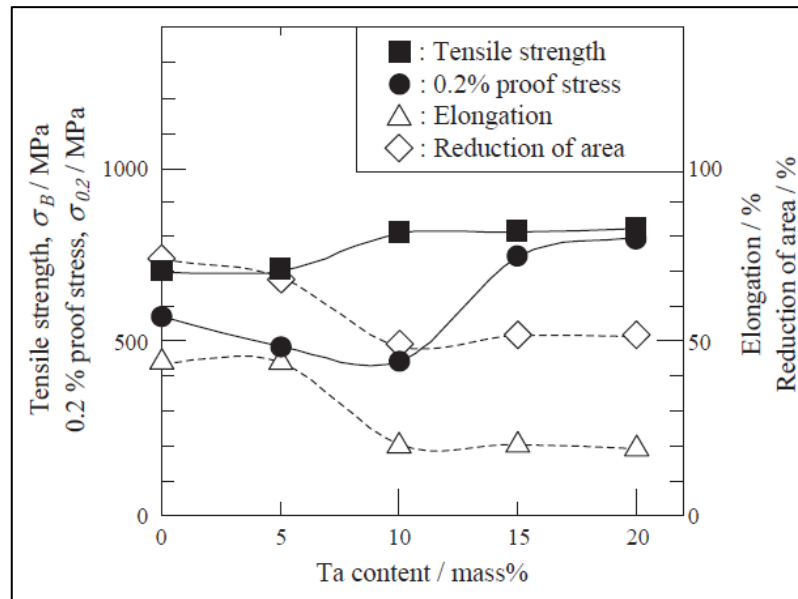


Figure I.9 : Effet de la teneur en Ta sur les propriétés mécaniques de l'alliage Ti-30Nb-xTa-5Zr [56].

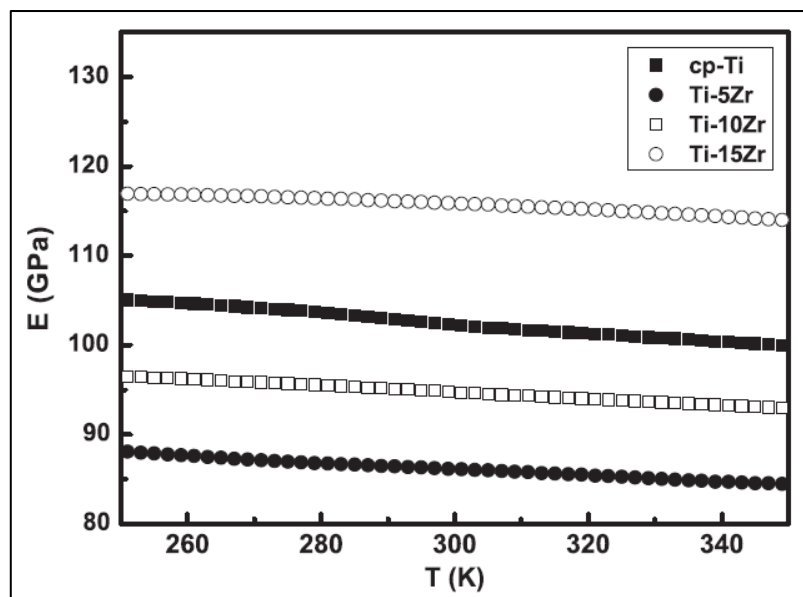


Figure I.10 : Le module d'élasticité dynamique des alliages produits de Ti – Zr par rapport à cp-Ti [58].

## Chapitre I. Alliages de titane et les différentes modifications de surface

Alliage de Ti en phase bêta	Module d'élasticité (GPa)	Module d'élasticité après vieillissement (GPa)
Ti-15Zr	<b>112</b>	--
Ti-15Zr-4Nb-4Ta-0.2Pd-0.2O-0.05N	<b>100</b>	<b>97</b>
Ti-10Zr	<b>95</b>	--
Ti-15Zr-4Nb-4Ta-0.2Pd	<b>94</b>	<b>99</b>
Ti-16Nb-13Ta-4Mo	<b>91</b>	<b>113</b>
Ti-15Sn-4Nb-2Ta-0.2Pd	<b>89</b>	<b>103</b>
Ti-5Zr	<b>87</b>	--
Ti-15Sn-4Nb-2Ta-0.2Pd-0.2O	<b>86</b>	<b>98</b>
Ti-15Zr-10Cr	<b>80</b>	--
Ti-29Nb-13Ta	<b>76</b>	<b>103</b>
Ti-15Mo	<b>75</b>	--
Ti-13Nb-13Zr	<b>75</b>	--
Ti-29Nb-13Ta-4Mo	<b>74</b>	<b>73</b>
Ti-29Nb-13Ta-6Sn	<b>74</b>	<b>73</b>
Ti-29Nb-13Ta-2Sn	<b>62</b>	<b>78</b>
Ti-19Zr-10Nb-1Fe	<b>59</b>	--
Ti-29Nb-13Ta-7Zr	<b>53</b>	--
Ti-10Zr-5Nb-5Ta	<b>43</b>	--

**Tableau I.2 : Les modules d'élasticité des différents alliages de titane en phase bêta [21].**

La résistance à la corrosion des alliages de Ti à phase  $\beta$  a également fait l'objet d'études approfondies. **I. Golvanoet al.** ont conduit des tests de corrosion et de tribo-corrosion sur l'alliage Ti-13Nb-13Zr, en utilisant le titane commercial pur de grade 4 (CpTi4) comme témoin [21,59].

Cependant, les procédés de fabrication semblent être très importants pour la résistance à la corrosion du matériau. **D. Raducanu et al.** ont comparé la résistance à la corrosion entre un alliage Ti-10Zr-5Nb-5Ta coulé en fusion et un alliage de Ti-10Zr-5Nb-5Ta traité par adhérence de rôle accumulé (ARB) (*figure I.11*) dans une solution de Ringer (pH = 6,9, 37°C) [60]. Après la polarisation potentiodynamique cyclique, ils ont conclu que l'alliage traité ARB présente une meilleure résistance à la corrosion ( $i = 0,142 \mu\text{A} / \text{cm}^2$ ,  $E_{\text{corr}} = 0,450 \text{ V}$ ) que l'alliage ( $i = 0,230 \mu\text{A} / \text{cm}^2$ ,  $E_{\text{corr}} = 0,450 \text{ V}$ ).

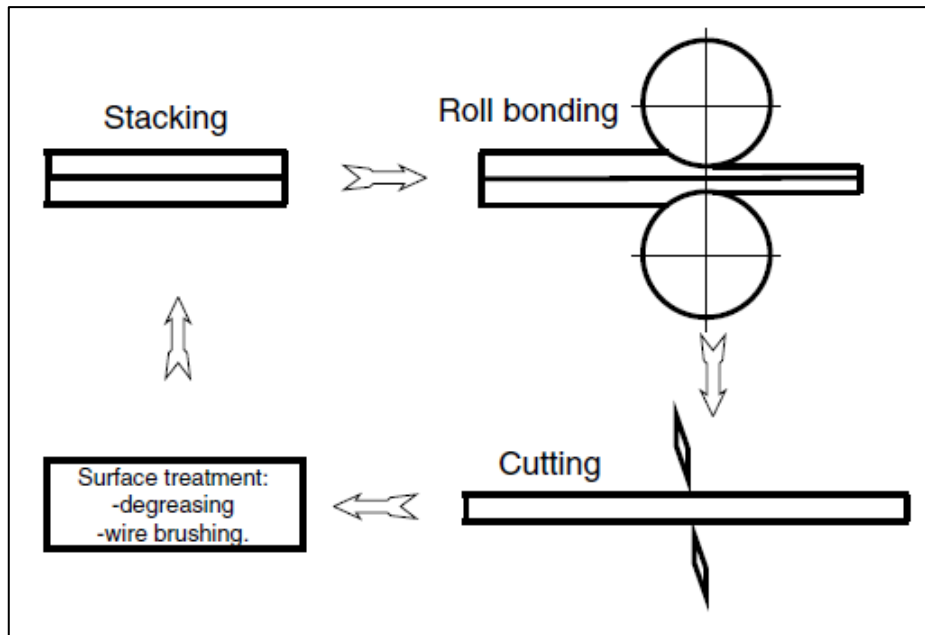
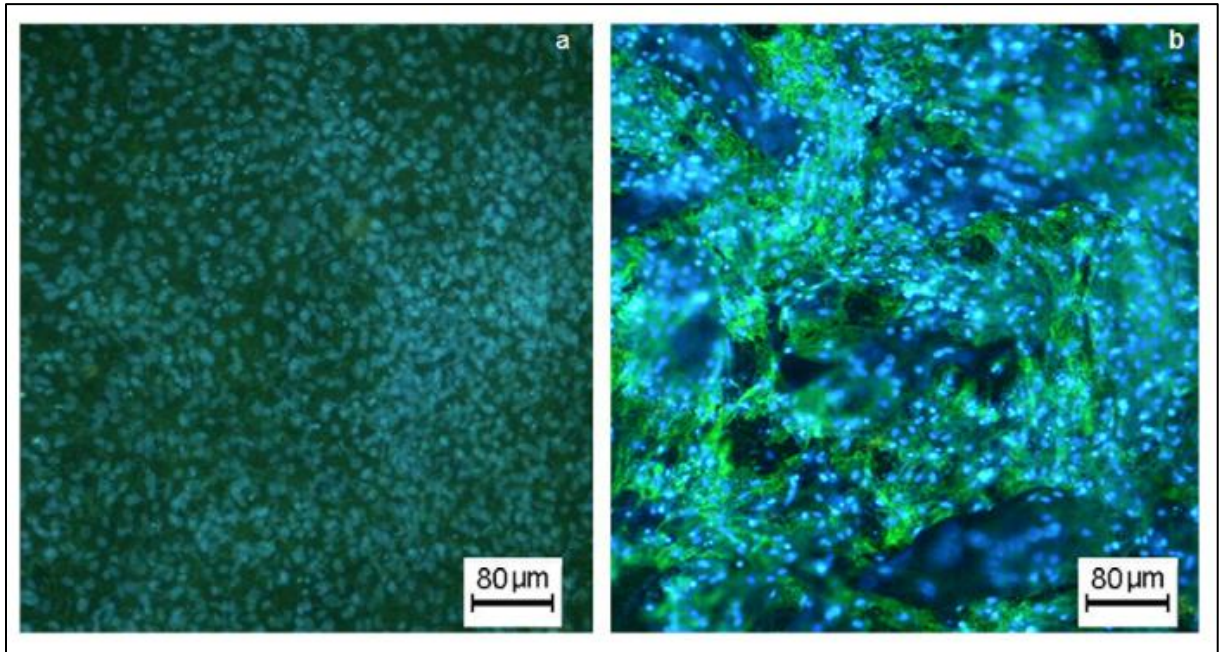


Figure I.11: Représentation schématique de la procédure ARB [60].

Parmi les stabilisateurs bêta rapportés, le niobium, le zirconium, et le tantale présentent des résultats favorables de biocompatibilité. Dans une étude [54], le niobium et le zirconium ont présenté une excellente biocompatibilité, tandis que le tantale présente une biocompatibilité moyenne lorsqu'on les teste dans des cultures cellulaires de calvaria murine de type ostéoblaste (MC3T3-E1). Dans une autre étude [61], des échantillons de l'alliage Ti-35Nb avec différents pourcentages de porosité ont été insérés pendant 3 h, 24 h et 72 h, dans un incubateur qui contient des cellules souches mésenchymateuses extraites de la moelle osseuse d'un lapin (BMMSC), à 37 °C, 5%CO<sub>2</sub> et 100% d'humidité relative. Après observation par microscopie optique à fluorescence et par MEB, il a été conclu que l'alliage Ti-25Nb présente une bonne biocompatibilité quelle que soit le pourcentage de porosité. De même, dans une autre étude in vitro, *D. De Andrade et al.* [61] ont estimés différents paramètres de l'ostéogénèse des échantillons de cp-Ti et de Ti-35Nb denses et poreux dans des cellules dérivées de rat. Les résultats indiquent que le nombre de cellules était plus élevé dans l'échantillon de cp-Ti à 3 jours de culture ( $p < 0,05$ ). Cependant, à 7 jours, le nombre de cellules n'était pas statistiquement significatif entre les deux matériaux.

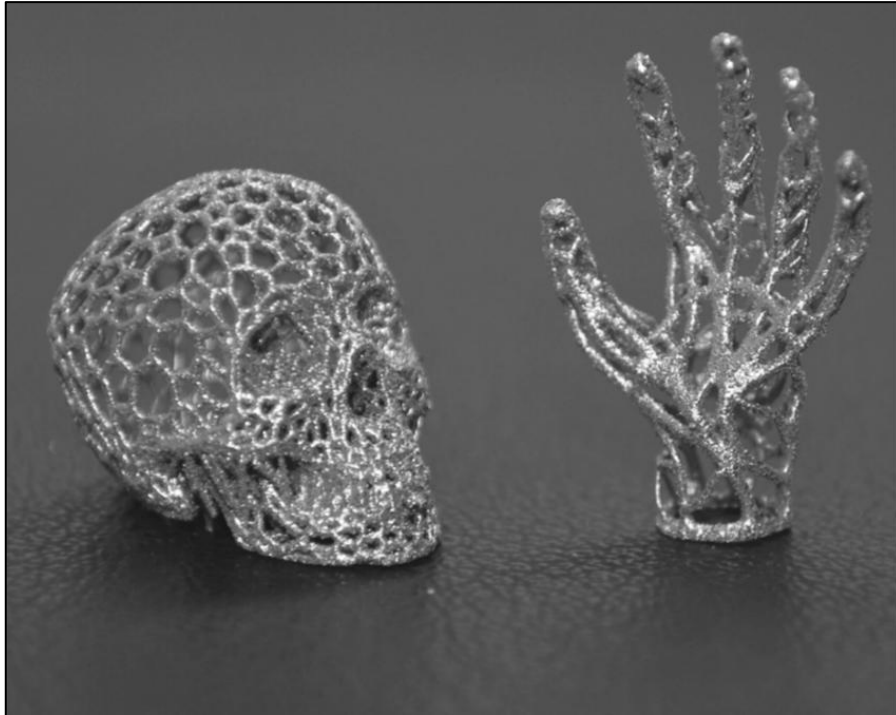


*Figure I.12 : Morphologie des cellules sur : a) des échantillons denses et b) des échantillons poreux [61].*

### I.2.3. Verres massifs en titane :

Les métaux et les alliages métalliques sont caractérisés par une structure microcristalline. Au contraire, les verres métalliques massifs (*Bulk Metallic Glass BMG*) sont des matériaux métalliques à structure non cristalline [21, 62]. Le premier BMG a été produit par *W. Klement et al.* en 1960 à partir d'un alliage Au75-Si25 [63]. Depuis lors, les BMG ont fait l'objet d'une vaste investigation à cause de leurs excellentes propriétés mécaniques telles que : une résistance supérieure, une fatigue à la corrosion élevée, une résistance à l'usure et un faible module d'élasticité.

*A. Inoue* a exprimé trois règles empiriques pour décrire la capacité de formation du verre (*Glass Forming Ability GFA*) des *BMG* [64]. Tout d'abord, la structure en verre de ces matériaux est le résultat d'une solidification avec une vitesse de refroidissement très élevée qui ne permet pas la formation de la nucléation cristalline typique de l'alliage. En outre, pour obtenir une capacité élevée de formation du verre, le système d'alliage doit être constitué de trois ou plusieurs éléments d'alliage et, troisièmement, leurs rapports de taille atomique doivent dépasser 10% [21].



*Figure I.13 : Des miniatures du crâne et de la main fabriquées à base de  $Ti_{47}-Cu_{38}-Zr_{7.5}-Fe_{2.5}-Sn_2-Si_1-Ag_2$  [65].*

Au cours des 25 dernières années, de nombreux **BMG** à base de Ti ont été fabriqués tels que : le Ti-Ni-Cu, le Ti-Zr-Be et le Ti-Zr-Cu-Ni. Cependant, les **BMG** ne peuvent pas être utilisés pour des applications biomédicales en raison de la cytotoxicité des éléments Ni et Be. Ce fait a conduit au développement de Ti-Zr-Cu-Pd ternaire avec Pd au lieu de Ni et Be. Parmi eux,  $Ti_{40}-Zr_{10}-Cu_{36}-Pd_{14}$ , qui a une résistance à la compression de 1950 MPa et un module d'Young de 82 GPa, et présente la plus grande capacité de formation de verre [66].

*S. Zhu et al.* ont indiqué que la substitution de Cu par Sn à 2% dans le Ti-Zr-Cu-Pd (*figure I.14*) améliore la GFA de l'alliage [67]. En outre, le Ti-Zr-Cu-Pd avec des additions mineures de 2% de Sn présente une résistance à la compression de 2000 MPa. *J. Oak et al.* ont étudié le comportement mécanique de  $Ti_{45}-Zr_{10}-Pd_{10}-Cu_{31}-Sn_4$  et ils ont rapporté une résistance à la compression d'environ 1970 MPa, la dureté de Vickers de 650 Hv, et le module d'Young de 95 GPa. De plus, cet alliage présente une température de cristallisation de 400°C et une température de formation du verre de 460°C [68]. De plus, *C. Qin et al.* ont testé la vitesse de corrosion de  $Ti_{45}-Zr_{10}-Pd_{10}-Cu_{31}-Sn_4$  BMG, en termes de perte en poids après immersion dans une solution 1N de HCl (température ambiante) [69]. Il a été rapporté que la vitesse de corrosion de ce BMG à base de Ti était de 0,046 mm/an, beaucoup plus faible que celle de l'acier inoxydable qui est de 0,28 mm/an [21].

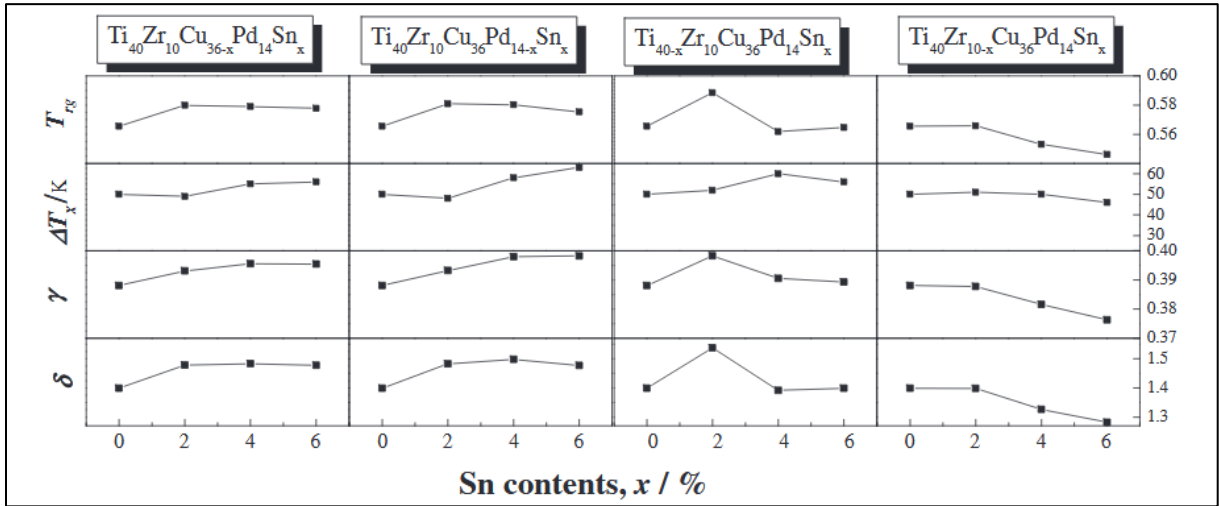


Figure I.14 : Evaluation des paramètres GFA des alliages en verre massif Ti-Zr-Cu-Pd-Sn [67].

En outre, *S. Pang et al.* ont effectué des additions mineures de 2% d'Ag, un élément à effet anti-microbien et une GFA améliorée [70]. Ils ont développé un BMG Ti<sub>47</sub>-Cu<sub>38</sub>-Zr<sub>7.5</sub>-Fe<sub>2.5</sub>-Sn<sub>2</sub>-Si<sub>1</sub>-Ag<sub>2</sub> avec respectivement, une résistance à la compression, une force spécifique, un module d'Young et une microdureté Vickers de 2080 MPa, 3,2x10<sup>5</sup>Nm / kg, 100 GPa et 588Hv.

D'autres éléments ont été étudiés pour une addition mineure dans des BMG à base de Ti sont Si, Nb et des éléments nobles, tels que Au et Pt. Selon *C. Qin et al.* [69], l'ajout de 1% d'alliages nobles a conduit au développement d'un BMG Ti<sub>40</sub>-Zr<sub>10</sub>-Cu<sub>36</sub>-Pd<sub>14</sub>-M<sub>x</sub> à haute limite d'élasticité (2000 MPa), à faible module d'Young et une contrainte plastique amélioré (1,5-10%). De plus, l'addition de 1% de Si augmente la GFA de Ti<sub>40</sub>-Zr<sub>10</sub>-Cu<sub>36</sub>-Pd<sub>14</sub>. Un élément très prometteur pour l'addition aux BMG de Ti-Zr-Cu-Pd semble être le Nb. Dans une étude menée par Qin et al. , différents contenus de Nb dans les BMG Ti-Zr-Cu-Pd ont été étudiés. Il a été conclu que l'addition de 3% de Nb conduit au développement d'un BMG avec des propriétés mécaniques supérieures.

Concernant la biocompatibilité des BMG à base de Ti, *J. Oak et al.* ont testé la cytotoxicité de Ti<sub>45</sub>-Zr<sub>10</sub>-Cu<sub>10</sub>-Pd<sub>31</sub>-Sn<sub>4</sub> en in vitro, en utilisant des cultures de cellules d'ostéoblastes (SaOS2) à 36,85°C pendant 8 jours [71]. Ils ont indiqué que le contenu de Cu dans le BMG n'était pas suffisant pour provoquer une cytotoxicité due à la corrosion biochimique après immersion dans une solution tampon au phosphate (PBS) et 1% de solution d'acide lactique. De même, *S. Pang et al.* ont étudié la cytotoxicité du Ti<sub>47</sub>-Cu<sub>38</sub>-Zr<sub>7.5</sub>-Fe<sub>2.5</sub>-Sn<sub>2</sub>-Si<sub>1</sub>-Ag<sub>2</sub> en utilisant des cultures de la ligne cellulaire MC3T3-E1 pendant 3 jours [70]. L'alliage Ti-6Al-4V a été utilisé comme témoin. Ils ont rapporté que la biocompatibilité du BMG est comparable à celle de l'alliage Ti-6Al-4V. Les observations par MEB de la surface du BMG

Ti<sub>47</sub>Cu<sub>38</sub>Zr<sub>7.5</sub>Fe<sub>2.5</sub>Sn<sub>2</sub>Si<sub>1</sub>Ag<sub>2</sub> ont révélées des couches superposées de cellules, reliées à des allongements cytoplasmiques, tandis qu'à la surface des échantillons de Ti-6Al-4V montraient une couche de cellules polygonales.

De plus, tous les traitements de surface ne sont pas réalisables sur les BMG, car seuls des procédés à basse température peuvent être réalisés sans compromettre les propriétés mécaniques des matériaux. *F. Qin et al.* [21] ont étudié la capacité du Ti<sub>40</sub>-Zr<sub>10</sub>-Cu<sub>36</sub>-Pd<sub>14</sub> à former une couche d'apatite après des traitements ; l'un acide (5% HCl + 30% HNO<sub>3</sub> pendant 10 s à température ambiante), et l'autre alcalin et thermique (NaCl 5 M à 60°C pendant 24 h), et ensuite une immersion dans des fluides corporels simulés (SBF). Ils ont souligné que, malgré le fait que le BMG soit poreux, il n'y avait pas de formation de couche d'apatite. Pour cette raison, ils ont créé une couche de titane pur, en utilisant la technique de pulvérisation de Ti avant les traitements alcalins et thermiques. L'analyse par spectroscopie à dispersion d'énergie aux rayons X (EDS), a permis de détecter à la surface du BMG une couche de titanate de sodium. Après 15 jours d'immersion dans le SBF, une couche d'apatite CaP de 300 nm d'épaisseur a été développée à la surface du Ti<sub>40</sub>-Zr<sub>10</sub>-Cu<sub>36</sub>-Pd<sub>14</sub> traité au Ti. Le mécanisme de formation de l'apatite est expliqué plus en détail dans la section suivante.

### I.3. Modification de surfaces des alliages de titane :

#### I.3.1. Modification de surface pour améliorer les propriétés mécaniques :

##### I.3.1.1. Oxydation anodique :

L'oxydation anodique est un processus d'oxydation électrochimique accéléré, basé sur des réactions d'électrodes et conduisant à la formation d'un film d'oxyde sur la surface du métal (anode) plus épais que celui formé spontanément. Il faut mentionner que le film d'oxyde joue un rôle très important dans la biocompatibilité de l'implant car c'est cette surface plutôt que le corps principal de l'implant de titane qui vient en contact direct avec le tissu osseux [72]. Sur la base de ce fait, de nombreuses modifications de surface ont été étudiées afin d'améliorer les propriétés de cette mince couche d'oxyde. Parmi les diverses techniques, l'oxydation anodique est une méthode bien établie et prometteuse, puisqu'elle peut produire différents types de films d'oxyde sur des surfaces de titane. L'épaississement du film d'oxyde obtenu par oxydation anodique peut contribuer à l'augmentation de la résistance à la corrosion et à l'usure, ainsi qu'à l'amélioration de l'adhérence et de la liaison [73].

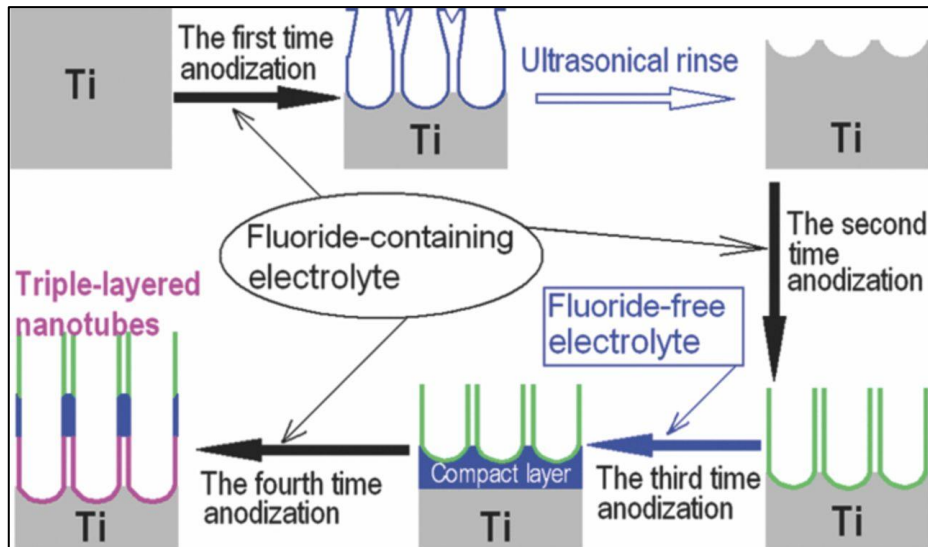


Figure I.15 : Mécanisme de formation des nanotubes de  $TiO_2$  obtenus par oxydation anodique [74].

Les propriétés de la couche d'oxyde formée dépendent des paramètres du procédé, tels que la tension de l'anode et la composition d'électrolyte. En ce qui concerne la tension appliquée, Les hautes tensions produisent des films d'oxyde épais et poreux, alors que les faibles tensions produisent des films minces et compacts. Quant à l'électrolyte, différents acides tels que le  $H_2SO_4$ ,  $H_3PO_4$  et l'acide acétique, des sels neutres et des solutions alcalines peuvent être utilisés pour l'anodisation du titane [75]. Il a été rapporté que les électrolytes alcalins tels que l'hydroxyde de calcium et l'hydroxyde de sodium révélait une capacité relativement plus faible de formation d'oxyde anodique que les acides.

La couche d'oxyde de titane présente trois formes cristallines différentes: anatase (tétraгонаle), rutile (tétraгонаle) et brookite (orthorhombique). Il a été rapporté que l'anatase et les structures rutiles de la couche d'oxyde de titane ont la capacité de former de l'hydroxyapatite, un matériau bioactif qui peut induire une liaison bioactive avec l'os environnant et favorise l'ostéointégration [76]. *B. Yang et al.* ont montré que l'oxydation anodique dans une solution de  $H_2SO_4$  combinée à un traitement thermique à  $600\text{ }^\circ\text{C}$  pendant 1 h conduit à la formation d'apatite due à l'augmentation du taux des phases anatase et rutile dans la couche d'oxyde de titane. Il a été révélé que le traitement d'oxydation anodique a conduit à l'augmentation de la résistance à la corrosion des implants en titane [77].

### I.3.1.2. Dépôt chimique en phase vapeur :

Le dépôt chimique en phase vapeur (*Chemical Vapor Deposition CVD*) est un procédé conduisant au dépôt d'un solide sur la surface d'un substrat à partir de la réaction chimique



## Chapitre I. Alliages de titane et les différentes modifications de surface

entre les précurseurs gazeux et la surface chauffée du substrat métallique. Un système de distribution de gaz fournit à la chambre de réacteur du dispositif CVD des gaz chimiques qui entrent en contact avec un substrat chauffé pour réagir et se décomposer en formant une phase solide qui recouvre le substrat. Le chauffage du substrat peut être réalisé par des fours tubulaires, des lampes halogènes, des lasers de chauffage par induction ou par lumière UV. En outre, les précurseurs gazeux peuvent être des halogénures, des hydrures et divers composés métalliques tels que des carbonyles et des alkoxydes. Durant ce processus, des sous-produits chimiques se produisent et qui sont retirés de la chambre du réacteur le long avec les gaz précurseurs n'ayant pas réagi via un système d'échappement et de vide. Différents types de procédés CVD ont été utilisés tels que le CVD à pression atmosphérique, le CVD à basse pression, le CVD organométallique, le plasma assisté CVD, le CVD laser, le CVD photochimique, l'infiltration chimique en phase vapeur et l'épitaxie par faisceau chimique [21,78].

Parmi les diverses applications de le CVD, la formation d'un revêtement solide sur la surface d'un métal résistant à la corrosion et à l'usure qui est un procédé intéressant pour la préparation de surface d'implants destinée à un environnement fortement corrosif comme celui du corps humain. On cite par exemple le *Diamond-like-Carbon (DLC*, une forme amorphe de carbone), de nombreux auteurs ont trouvé que le DLC produit par diverses méthodes de CVD sur les surfaces en titane a des propriétés mécaniques améliorées, telles que la résistance à l'usure et à la corrosion ainsi qu'une bonne biocompatibilité [79].

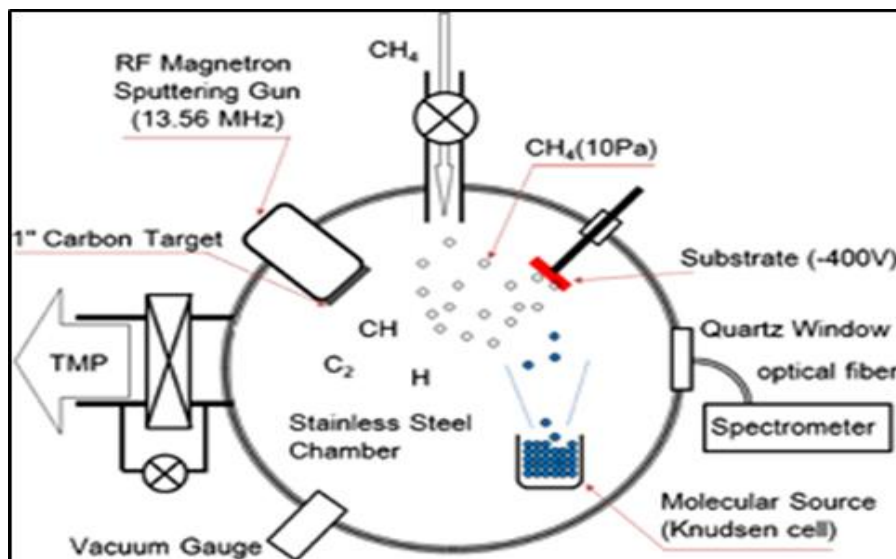


Figure I.16 : Schéma de la chambre de plasma-CVD équipée de la source moléculaire [80].

### I.3.2. Modifications de surface pour induire la bioactivité, la croissance cellulaire et l'ostéointégration :

#### I.3.2.1. Sablage / grenailage, gravure acide : Formation de surface poreuse :

Les caractéristiques de surface des implants affectent le comportement de l'os environnant et par conséquent le processus d'ostéointégration de l'implant. Diverses études ont rapporté que les implants avec des surfaces rugueuses ont démontré un meilleur comportement et des taux de survie plus élevés par rapport aux implants usinés [21,81]. Plus précisément, *E. Pinholt* a constaté que le taux de survie des implants rugueux était de 98%, tandis que celui des implants usinés était de 81%, dans une période de suivi de 20 à 27 mois [82]. De plus, *K. Gotfredsen et al.* ont révélé que les implants soufflés avec des particules de dioxyde de titane présentaient un meilleur ancrage et un meilleur contact os-implant que les implants usinés [83]. La supériorité des implants rugueux par rapport aux usinés en ce qui concerne la formation osseuse repose sur la modification de la microtopographie de surface et l'altération de l'énergie de surface qui conduit à l'absorption des protéines et des composants sanguins améliorant la fixation et l'ostéointégration des implants.

Sur la base de ce résultat, diverses modifications de surface ont été utilisées pour produire des surfaces de titane micro-rugueuses, y compris le sablage/ le grenailage et la gravure acide, afin d'améliorer le processus d'ostéointégration des implants. Le procédé de grenailage est basé sur le bombardement de la surface de l'implant par des particules abrasives (c'est-à-dire l'alumine, le corindon, le rutile et l'hydroxyapatite). En ce qui concerne le procédé de gravure acide des surfaces de titane, le HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> et HF sont utilisés comme acides car ils sont capables de réagir avec la couche d'oxyde formée sur la surface de titane.

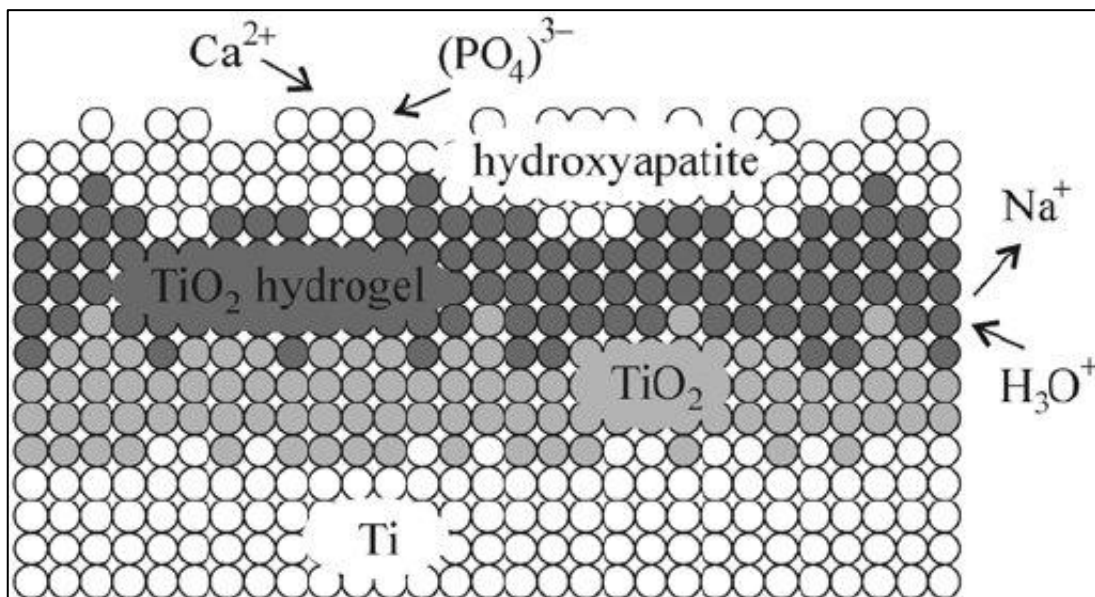
Diverses études ont montré que la nature hydrophile des implants modifiés par sablage et gravure à l'acide est à l'origine de l'amélioration de leur ostéointégration par rapport aux implants rugueux non modifiés [84].

#### I.3.2.2. Traitement alcalin : Revêtement Ca-P :

Une surface de Ti traitée avec un alcalin est chargée négativement. Par conséquent, dans les fluides corporels simulés (SBF), elle tend à absorber les ions de calcium chargés positivement [21,85]. A mesure que l'accumulation de calcium progresse, la surface devient plus chargée positivement, conduisant à l'absorption des ions de phosphate et par la suite à la formation d'apatite. Cette procédure a été confirmée expérimentalement par spectroscopie de photoélectrons aux rayons X pour différents intervalles de temps [86]. En outre, pour la

formation de la couche d'apatite, un traitement thermique après une exposition aux solutions alcalines est essentiel. Plus spécifiquement, lorsqu'une surface de Ti est exposée à une solution alcaline (c'est-à-dire, NaOH) le titanate d'hydrogène sodique est formé. Par traitement thermique, le titanate d'hydrogène sodique se transforme en titanate de sodium ( $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ ), qui échange des ions  $\text{Na}^+$  pour  $\text{H}_3\text{O}^+$  dans le SBF [87]. Dans une étude in vivo, *W. Yan et al.* ont exposé des échantillons de Ti de forme rectangulaire à une solution alcaline de NaOH 5 M à 60°C durant 24 h, puis traités à 600°C pendant 1 heure [88]. Ensuite, les échantillons ont été insérés dans 8 tibias de 4 lapins. Huit semaines après l'implantation, les os tissulaire et lamellaire nouvellement formés ont été observés en contact directe avec une couche d'apatite sur la surface des échantillons. De même, dans une autre étude, une tige de métal de Ti a été exposée à une solution de NaOH 5M à 60°C pendant 24 h, ensuite traitée à 600°C pendant 1 h. Quatre semaines après l'implantation dans un condyle fémoral de lapin, les îlots osseux étaient présents même dans la partie la plus profonde des pores à la surface de l'échantillon [89].

En ce qui concerne les alliages de Ti, des traitements alcalins et thermiques sur les alliages Ti-6Al-4V, Ti-6Al-2Nb-Ta et Ti-15Mo-5Zr-3Al ont été réalisés. La formation d'apatite dans le SBF et la liaison osseuse ont été obtenues sur les surfaces dans tous les alliages mentionnés ci-dessus et sont attribuées à des éléments d'alliage spécifiques (Al, V et Mo), tandis que dans d'autres alliages de Ti qui contiennent Ta, Zr et Nb, comme les alliages TNZT (Ti-Nb-Zr-Ta), la libération de sodium est inhibée et la formation d'apatite est supprimée [90].



*Figure I.17 : Une formation de couche riche en phosphate de calcium sur un film d'oxyde de titane [91].*

### I.3.2.3. Traitement acide : Revêtement Ca-P :

En outre, le traitement acide conduit à une surface de titane chargée positivement qui a une affinité pour absorber les ions phosphate chargés négativement dans le SBF. Ensuite, l'accumulation d'ions phosphate, qui rend la surface du titane progressivement plus chargée négativement, provoque l'absorption des ions de calcium. Cette procédure conduit progressivement à la formation d'apatite sur la surface du titane, comme l'a confirmé la spectroscopie des photoélectrons XPS [86].

Il semble que le traitement thermique après une exposition à des solutions acides améliore la formation osseuse. Dans une étude, deux échantillons de Ti qui avaient été exposés à des solutions acides fortes (66,3 % p/p de solution de  $H_2SO_4$  et de solution de HCl à 10,6 % p/p avec un rapport pondéral de 1:1) pendant 1 h et traités thermiquement à 600°C pendant 1h ont été implantés par la suite dans de tibias de lapin [92]. Quatre semaines après, de l'os nouvellement formé avec des fibres de collagène parallèles en contact direct avec un échantillon ont été observés et, huit semaines après, un remodelage osseux s'était produit à la surface du deuxième échantillon. Au contraire, dans des échantillons qui avaient été exposés à de l'eau pure au lieu d'une solution acide avant le traitement thermique ou n'avaient pas été traités thermiquement du tout, on a observé une encapsulation de tissu fibreux. Ces résultats sont en accord avec une autre étude effectuée *in vivo*, où les échantillons de Ti ont été exposés à la même solution acide ( $H_2SO_4$  / HCl) pendant 30 min et traités à 600°C pendant 1 h [93]. Les échantillons ont été insérés dans un muscle dorsal d'un chien et après 12 mois, de l'os ectopique nouvellement formé a été observé sur sa surface poreuse et chargée. Au contraire, dans la même étude, les échantillons qui n'avaient pas été traités thermiquement après une exposition acide ou qui avaient été exposés à de l'eau pure avant le traitement thermique ne montraient pas de formation osseuse dans les 12 mois, et aucune formation d'apatite de surface après avoir été immergé dans le SBF.

Les choses deviennent plus compliquées quand il s'agit d'alliages de Ti. Les éléments d'alliage forment d'autres oxydes, à l'exception des oxydes de Ti, sur la surface de l'alliage, limitant la capacité de la formation d'apatite dans le SBF. Cependant, dans le cas de Ti-15Zr-4Nb-4Ta, l'exposition à une solution de NaOH, avant une solution de HCl et un traitement thermique, a donné lieu à une couche d'oxyde de titane chargé positivement et à une formation d'apatite dans le SBF. En outre, les résultats des études ci-dessus indiquent que l'exposition du titane à une solution acide et après un traitement thermique a non seulement

des propriétés ostéoconductrices, mais également des propriétés ostéoinductives, en raison de la formation de couche d'apatite dans sa surface [94].

### I.3.3. Modifications de surface avec effets antibactériens :

#### I.3.3.1. Revêtements organiques antibiotiques et non antibiotiques :

Des antibiotiques à spectre antibactérien large, comme la gentamicine, la céphalothine, la carbénicilline, l'amoxicilline, le céfamandole, le métronidazole, la simvastatine, la tobramycine et la vancomycine, ont été incorporés dans les revêtements d'implants osseux [95]. Le phosphate de calcium et l'hydroxyapatite carbonatée ont été utilisés dans des études *in vitro* comme porteurs de vancomycine et de tobramycine pour minimiser l'adhésion initiale des bactéries. Ces études ont montré que le phosphate de calcium et l'hydroxyapatite carbonatée chargés d'antibiotiques et utilisés comme revêtements inhibaient efficacement la croissance de *Staphylococcus aureus* [96]. De plus, dans une étude *in vitro*, *Y. Liu et al.* ont intégré la simvastatine et le métronidazole dans un revêtement de phosphate de calcium pour la surface de titane et ont constaté que ce revêtement empêchait la croissance de la *Porphyromonas gingivalis* [97].

En plus de ces revêtements, des polymères biodégradables et des films de type gel ont été proposés en tant que revêtements chargés d'antibiotiques à libération contrôlée sur des surfaces de titane. Plus précisément, *H. Gollwitzer et al.* ont préparé un polymère biodégradable avec de la gentamicine et de la téicoplanine sur des surfaces de titane et ont trouvé une réduction statistiquement significative de l'adhésion bactérienne de *Staphylococcus epidermidis* par rapport aux alliages de titane non revêtus [98].

Dans d'autres études, des revêtements biodégradables de polymères (acide lactique-co-glycolique) contenant des antibiotiques ont été préparés par une technique dite *electrospinning*. Ce procédé est basé sur la nanotechnologie et produit des nanofibres de polymères qui peuvent être utilisés comme agents de libération de médicaments. Ces études ont démontré que le revêtement chargé d'antibiotiques sur les implants en titane a réduit significativement l'adhérence de *Staphylococcus aureus* par rapport aux implants en titane nu *in vitro* et *in vivo*. Cependant, l'augmentation des organismes microbiens résistants aux antibiotiques reste un problème considérable dans l'application des médicaments sur le plan clinique [99].

En outre, certains revêtements contenant des médicaments continuent à libérer des antibiotiques à de faibles concentrations pendant de plus longues périodes de temps,

augmentant le risque de résistance aux antibiotiques. Enfin, des études *in vitro* ont montré que certains antibiotiques provoquent une toxicité cellulaire [100]. Toutefois, d'autres études *in vitro* et *in vivo* sont nécessaires pour évaluer l'effet exact des antibiotiques sur les cellules humaines.

Avec l'augmentation des organismes microbiens résistants à plusieurs antibiotiques, l'application d'agents antimicrobiens organiques non antibiotiques, tels que la chlorhexidine et le chloroxylénol, ont été étudiée [101]. La surface de titane a la capacité d'absorber la chlorhexidine et de la libérer progressivement sur une longue période. Cependant, plusieurs études ont montré que les agents antimicrobiens organiques non antibiotiques peuvent affecter négativement les ostéoblastes humains. Plus précisément, il a été spéculé que la chlorhexidine a provoqué la lyse de la membrane des fibroblastes conduisant à la mort cellulaire. Toutefois, des recherches plus approfondies devraient être menées afin de tirer des conclusions définitives sur la biocompatibilité des agents antimicrobiens non antibiotiques [102].

Une autre approche pour la prévention de l'adhérence des bactéries est la modification des caractéristiques de surface des implants. Des études *in vitro* ont montré que l'irradiation par la lumière ultraviolette (UV) de l'alliage Ti-6Al-4V empêche la colonisation des bactéries [103]. De plus, certains polymères bioactifs, comme le chitosane et l'acide hyaluronique, lié au titane ont montré une meilleure fixation des ostéoblastes et une inhibition de l'attachement bactérien. Cependant, la performance *in vivo* de ces molécules n'est pas encore connue.

### **I.3.3.2. Revêtements antimicrobiens inorganiques :**

L'une des approches les plus prometteuses et les plus attrayantes pour les revêtements du titane est l'incorporation d'agents antimicrobiens métalliques inorganiques sur la couche d'oxyde de titane. L'argent (Ag) est un métal blanc, brillant et ductile avec le numéro atomique 47 dans le tableau périodique. L'argent pur a la plus haute conductivité électrique et thermique de tous les métaux et possède la plus faible résistance de contact. L'effet antimicrobien de l'argent a été reconnu depuis l'antiquité. D'autres applications médicales d'Ag comme revêtement pour la prévention de la formation de biofilm comprennent l'incorporation dans des bandages pour des plaies cutanées, des cathéters vasculaires, urinaires et péritonéaux, des anneaux de valvule cardiaque prothétique, des greffons vasculaires et des sutures [21,104].

La nanotechnologie englobe les domaines de la science et de la technologie et repose sur le développement de matériaux à dimensions nanométriques. La nanotechnologie a une large gamme d'applications telles que la médecine, l'électronique et la production d'énergie. Parmi

les différents types de nanomatériaux, les nanoparticules d'argent sont considérées comme les plus antimicrobiennes contre les bactéries et les virus, en raison de leur grand rapport surface-volume [104].

En ce qui concerne le mécanisme antibactérien de l'argent, l'interaction exacte entre les nanoparticules d'argent et les bactéries n'est pas connue et il y'a donc de nombreuses références proposant plusieurs mécanismes possibles. On pense que l'Ag se lie à l'acide désoxyribonucléique (ADN) bactérien, dissociant les liaisons hydrogène entre les bases purine et pyrimidine et empêchant ainsi la réplication de l'ADN et la division cellulaire. Un autre mécanisme possible est la liaison de l'argent aux protéines des cellules bactériennes et aux enzymes, telles que la Sulfhydryle menant à la dénaturation, à la rupture du métabolisme cellulaire et finalement à la mort [105]. Il a été rapporté que la liaison extracellulaire des nanoparticules d'Ag chargées positivement à des peptidoglycane chargés négativement sur les parois des bactéries est essentielle pour l'activité antimicrobienne de l'Ag provoquant des changements structurels et une atrophie des cellules. Enfin, *R. Slawson et al.* croient que le mécanisme antimicrobien de l'argent repose dans la libération des ions Ag dans la cellule, obtenue par un système de transport pour des molécules de charge et de taille similaires [106].

Des études antérieures suggèrent que les nanoparticules d'Ag, incorporées comme revêtement aux surfaces de titane, sont des inhibiteurs de croissance efficaces de *Staphylococcus aureus* et d'*Escherichia coli*, empêchant leur adhérence ou prolifération à ces surfaces. De plus, *G. Jin et al.* ont étudié l'effet antibactérien de la co-implantation de zinc (Zn) et d'argent (Ag) dans des plaques de titane la *Staphylococcus aureus* et l'*Escherichia coli* in vitro et in vivo et ont trouvé une réduction de la croissance bactérienne sur le titane co-implanté Zn/Ag [107].

Outre l'argent, d'autres agents antimicrobiens inorganiques tels que le zinc (Zn), le cuivre (Cu) et le fluor (F) ont également été utilisés comme revêtements antibactériens sur des implants en titane. Cependant, l'argent est le plus préférable, en raison de son spectre antibactérien large aux bactéries Gram-positives et Gram négatives, son effet antibactérien de longue durée, sa biocompatibilité et sa stabilité. Des études antérieures ont examiné l'effet antimicrobien du zinc. Cependant, la réduction de la croissance des bactéries obtenue par le zinc n'a pas été durable. *Y. Li et al.* ont préparés des nanotubes de titane (Ti) et du zinc (Zn) sur les feuilles de titane et ont trouvé une prévention sur la colonisation bactérienne pendant 2 semaines [109]. Cependant, on a constaté que cet agent antibactérien a diminué l'action avec le temps. En outre, il est prouvé que l'incorporation de cuivre (Cu) dans les alliages de titane augmente leur effet antimicrobien. Il faut cependant mentionner que l'implantation d'ions

## **Chapitre I. Alliages de titane et les différentes modifications de surface**

---

civre compromet les propriétés mécaniques des métaux, ce qui réduit leur résistance à la corrosion et à l'usure.



**Chapitre II.**

*Techniques d'élaboration et de caractérisation*

### II.1. Techniques d'élaboration :

Dans ce travail de thèse, l'alliage de titane choisi pour notre étude est bien l'alliage de grade 5 appelé aussi de grade médical (Ti6Al4V) avec la composition chimique indiquée dans le tableau suivant :

Elément chimique	N	Fe	O	H	C	V	Al	Ti
Concentration en poids %	0.003	0.068	0.084	0.002	0.008	3.83	5.86	90.285

*Tableau II.1 : Composition chimique de l'alliage Ti6Al4V.*

Trois séries de l'alliage Ti6Al4V sont sélectionnées, chaque série a subi un différent type de traitement de modification de surface à savoir : l'oxydation thermique, l'oxydation anodique ou le traitement alcalin-hydrothermal afin d'améliorer ses propriétés mécaniques, électrochimiques et biologiques.

Avant chaque traitement, les différents échantillons ont subi un polissage mécanique à l'aide du papier abrasif de différents grades (600, 800, 1200 et 2400) ensuite par une pâte de diamant de 0.2 $\mu$ m, après l'étape de polissage les différents échantillons sont lavés avec de l'eau désionisée ensuite immergés dans un bain à ultrasons contenant de l'éthanol pendant 5 minutes puis séchés par un flux d'azote.

#### II.1.1. Oxydation thermique :

L'oxydation thermique consiste à faire cuire les échantillons sous air dans un four à moufle (figure II.1) à des températures de 500, 600, 700 et 800°C pendant 4, 8, 16 et 24h. La vitesse de chauffage est fixée à 5°C/min alors que le refroidissement se fait à l'intérieur du four avec sa vitesse naturelle de refroidissement. Dans ce qui suit la nomination des différents échantillons se fera sur la base de la température et le temps de traitement.

Exemple :

1. échantillons traité à 500°C pendant 4h  $\rightarrow$  T500h4 ;
2. échantillons traité à 700°C pendant 16h  $\rightarrow$  T700h16 et ainsi de suite.

Les couches d'oxyde formées à 500°C, 600°C et 700°C pendant diverses durées se révèlent être adhérentes lorsqu'elles sont évaluées par un essai d'adhérence par enlèvement, tandis que celles formées à 800 ° C pendant 8, 16 et 24 heures présentent un décollement.

## Chapitre II. Techniques d'élaboration et de caractérisation

---

A la fin de ce premier traitement de surface des alliages Ti6Al4V, on aura 13 échantillons différents avec des couches d'oxyde en surface qui varient dans leur structure, leur morphologie et leur épaisseur et surtout dans leurs propriétés mécaniques, électrochimiques et biologiques.



*Figure II.1 : Four à moufle utilisé pour les traitements d'oxydation.*

### II.1.2. Oxydation anodique :

L'objectif de cette méthode est l'élaboration des nanotubes de  $\text{TiO}_2$  sur la surface des alliages de Ti6Al4V.

Un diagramme schématique de l'anodisation de l'alliage est présenté sur la figure II.2. Ce système se compose d'une cellule électrochimique en Téflon, de deux électrodes : une cathode (tige en graphite de 3 cm en longueur et 7 mm en diamètre) et une anode (l'échantillon), d'une source de tension (courant continu), d'un agitateur magnétique, d'un voltmètre et d'un électrolyte approprié pour le traitement. Ces processus électrochimiques ont été réalisés à la température de la salle ( $\sim 25^\circ\text{C}$ ).

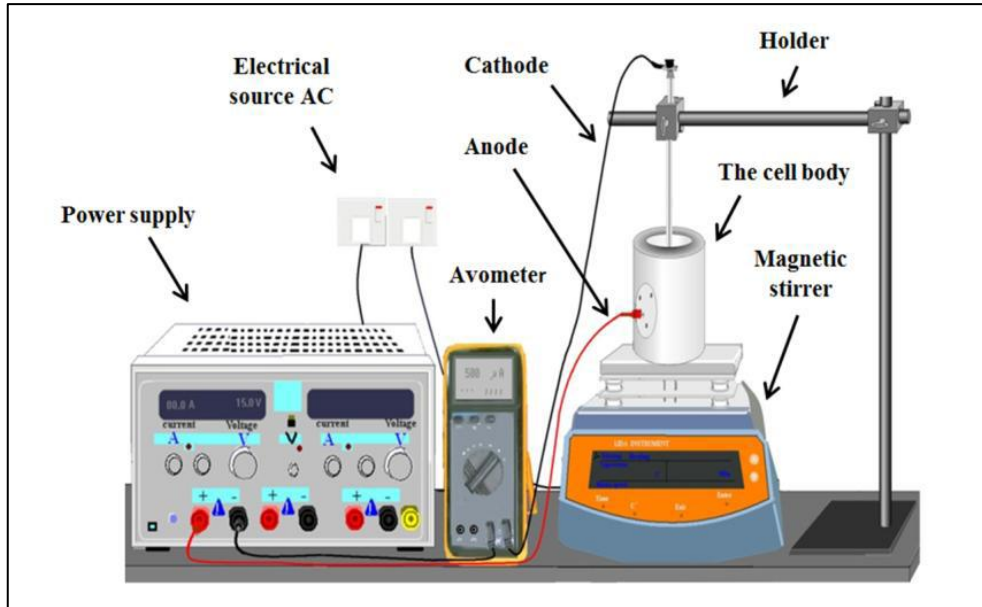


Figure II.2 : Schéma illustre le système d'anodisation [110].

La composition chimique de la solution organique (électrolyte) utilisée pour l'élaboration des nanotubes est de : 96% en poids éthylène glycol, 3% en poids H<sub>2</sub>O et 1% en poids NH<sub>4</sub>F. Les paramètres variables dans cette étude sont le potentiel appliqué et la durée de l'expérience afin d'obtenir différentes dimensions des nanotubes comme le diamètre et la longueur des tubes.

- Les potentiels appliqués sont : 20, 30, 40 et 60V ;
- Les durées de traitement sont : 0.5, 1, 1.5 et 2h.

Les différents échantillons sont désignés suivant le potentiel appliqué et la durée du traitement comme suit : **xVyh** où **x** est le potentiel et **y** est la durée en heure.

### II.1.3. Traitement alcalin-hydrothermal:

Ce traitement consiste à élaborer des réseaux poreux nano-structurés sur des substrats de Ti6Al4V par voie hydrothermale dans une solution contenant 1M de NaOH à 100°C pendant différentes durées qui varient entre 1h et 24h.

Les échantillons séchés ont été introduits dans un récipient en téflon contenant 30 ml d'une solution de NaOH 1M. Le récipient en téflon a été placé dans un autoclave en acier inoxydable étanche à l'air (*figure II.3*). Cet ensemble a été traité thermiquement à 100 C pour différents temps de maintien de 1 heures, 2 heures, 4 heures, 6 heures, 12 heures, 24 heures.

## Chapitre II. Techniques d'élaboration et de caractérisation

Après ce traitement hydrothermal, les échantillons ont été lavés doucement avec de l'eau distillée et séchés à 40°C pendant 24 heures puis trempés dans une solution de 0.1 M de HCl pendant 2h ensuite rincés avec de l'eau distillée et séchés de nouveau à 40C pendant 24h et enfin recuits à 450°C pendant 2 heures sous air.

Les différents échantillons obtenus sont : NaOH-HYDR-1h, NaOH-HYDR-2h, NaOH-HYDR-4h, NaOH-HYDR-6h, NaOH-HYDR-12h et NaOH-HYDR-24h.



*Figure II.3 : Autoclave utilisé pour le traitement hydrothermal.*

### II.2. Techniques de caractérisation :

#### II.2.1. Diffraction des rayons X :

La diffraction des rayons X (DRX) est la technique essentielle utilisée dans l'étude des solutions solides ordonnées (cristaux) ayant la propriété, lorsqu'ils sont irradiés par les rayons X, de provoquer un phénomène discontinu (contrairement aux gaz, aux liquides et aux solides amorphes dont le comportement vis-à-vis des rayons X donne lieu à un phénomène de diffusion continue) en ne renvoyant le faisceau X incident que dans certaines directions privilégiées. Ce phénomène de diffraction est une conséquence de la disposition ordonnée des atomes dans les cristaux.

L'interaction des rayons X avec la matière entraîne une diffusion cohérente qui est caractérisée par le fait que :

- le champ électromagnétique des RX incidents fait vibrer les électrons des atomes du cristal,

## Chapitre II. Techniques d'élaboration et de caractérisation

---

- chaque atome devient alors une source de rayons de même longueur d'onde que les RX incidents.

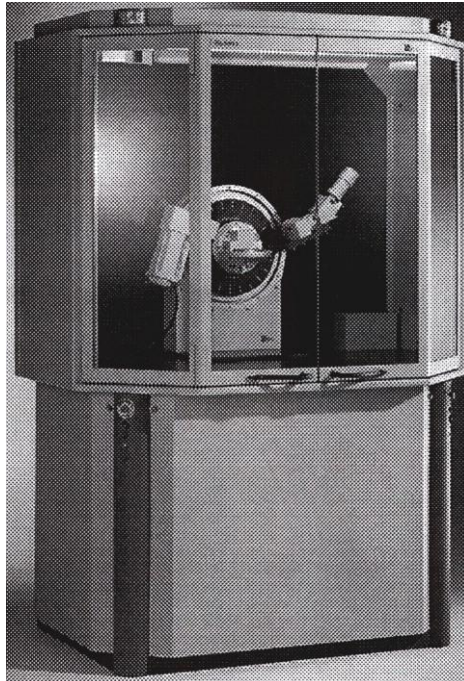
La diffraction du faisceau diffracté est donnée par la loi de Bragg [111] :

$$2d_{h,k,l} \sin \theta = n \lambda$$

Où :  $\lambda$  est la longueur d'onde du rayonnement diffracté,  $n$  l'ordre de diffraction  $d(hkl)$  la distance interréticulaire du plan cristallographique correspondant et  $\theta$  l'angle qui est mesuré à partir du plan.

La relation de Bragg comporte trois paramètres :  $d_{h,k,l}$ ,  $\theta$  et  $l$ . Le terme  $d_{h,k,l}$  est déterminé par la nature du matériau. Pour réaliser les conditions de diffraction sur une famille de plans (hkl), un seul des deux autres est nécessairement fixé, l'autre étant nécessairement variable. Le choix du paramètre variable détermine deux groupes de méthodes de diffraction des RX :

- $\theta$  fixé,  $\lambda$  variable : la méthode de LAUE [112],
- $\lambda$  fixé,  $\theta$  variable : la méthode du cristal tournant et la méthode des poudres.



*Figure II.4 : Le diffractomètre utilisé de type Siemens D8 Advance [111].*

## Chapitre II. Techniques d'élaboration et de caractérisation

---

Dans le cadre de notre travail on a choisi la 2ème méthode, à l'aide d'un diffractomètre à poudre automatisé Siemens D8 Advance (*Figure II.4*), pour déterminer la structure cristalline à partir des spectres de diffraction enregistrés avec une anticathode de cuivre ( $I = 20 \text{ mA}$  et  $V = 40 \text{ KV}$ ). Le balayage a été fait pas par pas, entre  $20$  et  $80^\circ$ .

### II.2.2. Spectrométrie de masse à ionisation secondaire (SIMS) :

La spectrométrie de masse à ionisation secondaire est un procédé d'analyse de surface connu sous le nom de SIMS, d'après l'acronyme anglais signifiant *secondary ion mass spectrometry* qui consiste à bombarder la surface de l'échantillon à analyser avec un faisceau d'ions primaires (*Figure II.5*). L'échantillon est alors pulvérisé, et une partie de la matière pulvérisée est ionisée. Ces ions secondaires sont alors accélérés vers un spectromètre de masse qui permettra de mesurer la composition élémentaire, isotopique ou moléculaire de la surface de l'échantillon [113].

Deux modes de fonctionnement sont alors possibles :

- Le mode statique qui permet de déterminer la composition des espèces ioniques à la surface de l'échantillon,
- Le mode dynamique ou profil ; l'érosion permanente de la surface par le faisceau d'ions primaires permet de suivre la répartition en profondeur des espèces ioniques.

Le SIMS est la technique d'analyse de surface la plus sensible, mais présente plus de difficultés dans l'interprétation quantitative précise que d'autres techniques.

Cette analyse a été réalisée avec un spectromètre Cameca de type 4FE7 (CRTSE) (*Figure II.6*).

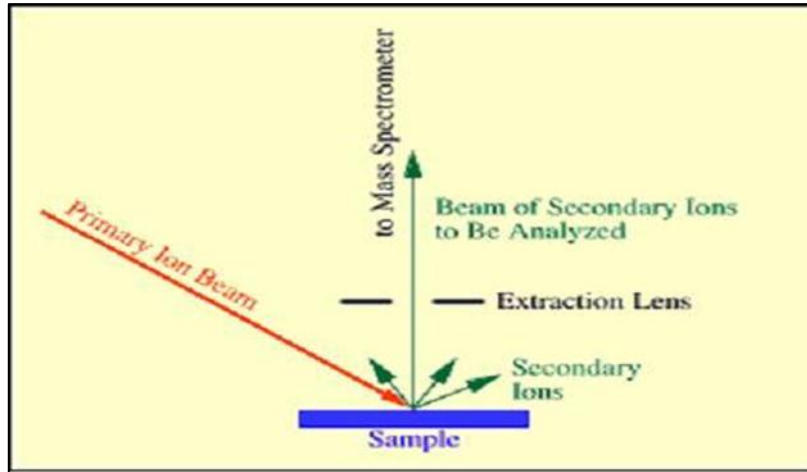


Figure II.5 : Principe d'un spectromètre de masse à ionisation Secondaire (SIMS).



Figure II.6 : Un spectromètre Cameca de type 4FE7.

### II.2.3. Microscope optique à fluorescence:

Ce type de microscope permet d'observer des éléments fluorescents dans une cellule. Ces éléments fluorescents peuvent être naturelles, mais le plus souvent ce sera une molécule spécifique ; un ARNm ou une protéine par exemple, que l'on aura marqué à l'aide d'une sonde spécifique couplé à un fluorochrome. Ce type de microscope permet donc de localiser chaque type de molécule recherchée dans la cellule. L'objet est d'excité par une lumière de longueur d'onde définie par un filtre. La fluorescence émise est observée [114].





*Figure II.7 : Microscope à fluorescence Olympus IX71.*

### II.2.4. Microscopie électronique à balayage :

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique de microscopie électronique capable de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon.

L'étude de ces images permet d'accéder à une description morphologique et structurale de la surface en visualisant la forme et la dimension des particules constituant le matériau [113].

Le principe est basé sur l'interaction électron matière d'un faisceau d'électrons avec un volume microscopique de l'échantillon étudié (*Figure II.8*).

Les principales interactions électron matière sont :

- les électrons rétrodiffusés, d'énergie comparable à celle des électrons incidents - les électrons secondaires, arrachés à la matière par les électrons incidents ou rétrodiffusés, d'énergie beaucoup plus faible
- les électrons Augier, de très faible énergie, ne pouvant être étudiés que dans des conditions d'ultravide - les photons visibles (cathodoluminescence) spécifiques de certains matériaux ou impuretés
- les photons X, donnant accès à l'analyse de la composition chimique

Dans ce travail, les images de nos échantillons sont obtenues à l'aide de microscopes de différents types. PHILIPS type SEM 505, Jeol JSM 6360LV et Jeol JSM 6400F (*Figure II.8*).



*Figure II.8 : Un Microscope de type JEOL JSN 6360 LV [113].*

### II.2.5. Microscopie à force atomique :

La microscopie à force atomique (AFM) a été inventée par *Binnig et al.* Dans une configuration AFM, un faisceau laser est dirigé vers l'arrière d'un cantilever et réfléchi sur un photo-détecteur à quart de cercle (*figure II.9*). Lorsque le cantilever balaye la surface de l'échantillon (contrôlé par un scanner piézo-électrique), son mouvement en 3D est détecté par le faisceau laser réfléchi sur le détecteur à photodiode. Le mouvement du cantilever (déviation ou oscillation) est utilisé comme rétroaction topographique. Le cantilever et l'échantillon ne sont donc pas nécessairement conducteurs. Les cantilevers typiques utilisées dans l'AFM sont en silicium ou en nitrure de silicium, avec un rayon de pointe de quelques dizaines de nanomètres [115].

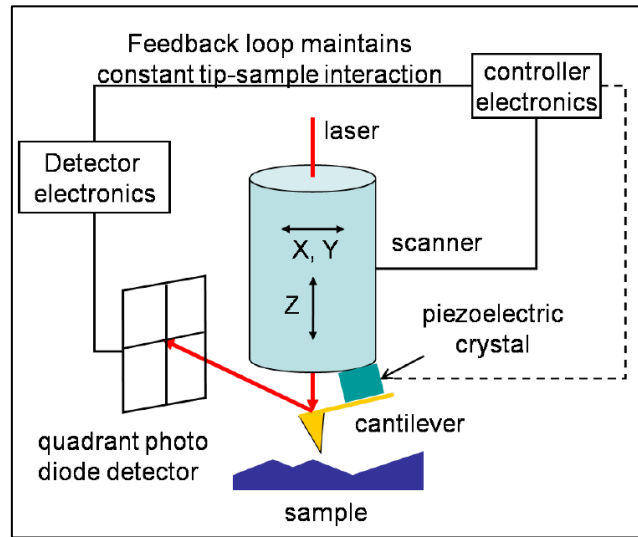


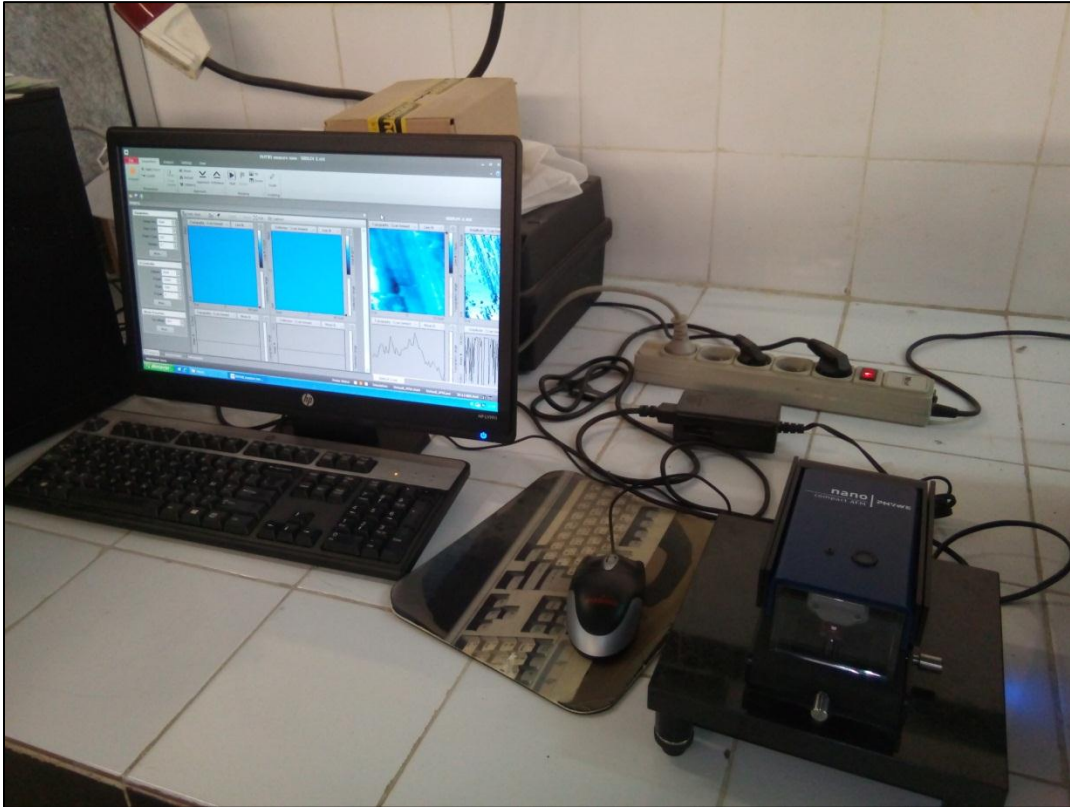
Figure II.9: Schéma de principe du microscope à force atomique [115].

### Modes d'imagerie

Les modes d'imagerie AFM peuvent être divisés en statiques et dynamiques. En mode statique, la pointe est en contact mécanique avec la surface de l'échantillon et les forces répulsives sont dominantes. Au cours de la mesure, l'interaction pointe-échantillon provoque une flexion du cantilever selon la loi de Hooke,

$$F = -k \Delta z$$

Où  $k$  est la constante de rappel du cantilever et  $\Delta z$  la distance de flexion du cantilever. Il existe des modes de force constante et de hauteur constante en mode contact AFM. En mode de force constante, la position verticale de la pointe est ajustée pour maintenir l'interaction pointe-échantillon (c'est-à-dire  $\Delta z$ ) constante. Le mouvement 3D de la pointe est ainsi enregistré en tant qu'image topographique. En mode hauteur constante, la position verticale de la pointe est maintenue constante et  $\Delta z$  du porte-à-faux est enregistré sous forme d'image, ce qui reflète également la topographie des échantillons. Des cantilever souples avec  $k < 1 \text{ N/m}$  sont utilisés en mode contact pour éviter tout endommagement mécanique des surfaces de l'échantillon. Cependant, la force d'imagerie ( $1 - 10 \text{ nN/nm}$ ) dans ce mode est encore trop élevée pour les matériaux mous comme les polymères ou les biomatériaux.

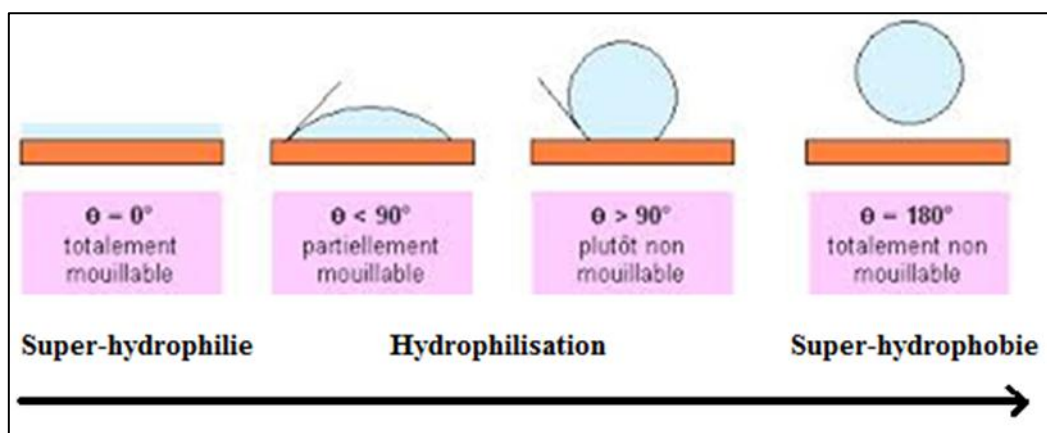


*Figure II.10: Microscope à force atomique utilisé.*

### II.2.6. Angle de contact :

La mesure de mouillabilité est une technique couramment utilisée dans les études de propriétés de surfaces. Elle permet de déterminer les propriétés hydrophiles des revêtements.

Elle met en œuvre la mesure de l'angle de contact entre un liquide et une surface (*Figure II.11*) et caractérise l'affinité entre ces deux phases.



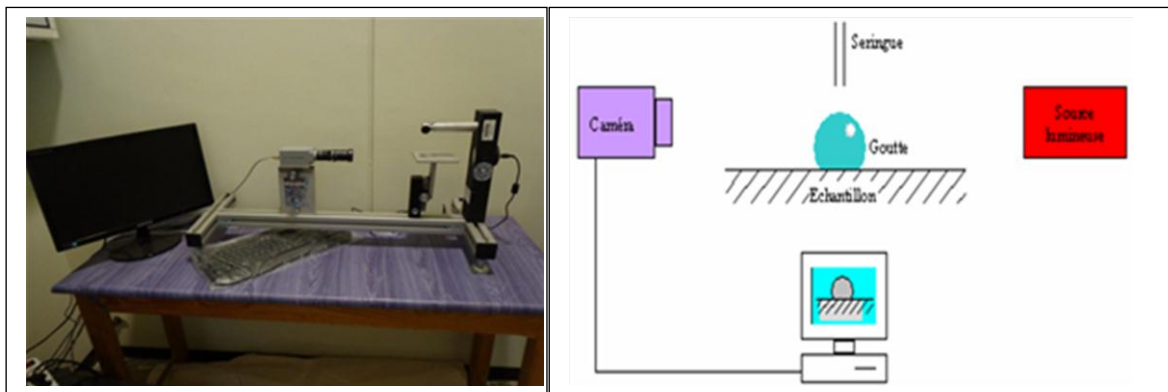
*Figure II.11 : Profil d'un angle de contact d'une goutte d'eau sur une surface [116].*

La mesure de cet angle nous donne trois types d'information :

## Chapitre II. Techniques d'élaboration et de caractérisation

- Si on utilise l'eau comme liquide de mesure d'angle de contact, on peut déduire le caractère hydrophobe (grand angle, faible énergie de surface) ou hydrophile (petit angle, grande énergie de surface) de la surface.
- Si on utilise plusieurs liquides de référence différents, on peut accéder à l'énergie libre de la surface, tout en discriminant les composantes polaires ou apolaires de cette énergie en utilisant le modèle de Good Van Oss ou celui de Owens Wendt.
- Si on mesure de l'hystérésis entre l'angle à l'avancée de la goutte et au retrait de la goutte on obtient des renseignements sur la non homogénéité physique (rugosité) ou chimique de la surface.

Cette étude est effectuée avec un instrument de type GBX DIGIDROP MCAT 1-1-1-0101 équipé d'une caméra de haute résolution qui peut déterminer des angles allant de 0 à 180° avec une reproductibilité de  $\pm 0.1^\circ$  (**Figure II.10**). La mesure de l'angle se fait à partir d'images capturées par un PC via une caméra. Le logiciel WINGOUTTE permet de numériser le contour de la goutte par traitement des images. Il détermine ensuite l'angle de contact grâce à des méthodes d'interpolation.



**Figure II.12 : Instrument de mesure de l'angle de contact de type GBX DIGIDROP MCAT 1-1-1-0101 et son principe de fonctionnement [113].**

### II.2.7. Tribologie :

Le frottement caractérise la résistance du mouvement relatif entre 2 surfaces en contact. Il existe une grande variété d'équipements pour les essais tribologiques, qui peuvent être classés par le mode de contact. Le frottement n'est pas une propriété intrinsèque et dépend des corps en présence (2 ou 3), de l'environnement et du mécanisme de contact [111].

Dans le cas d'un tribomètre bille sur disque, le contact est qualifié d'hertzien.

## Chapitre II. Techniques d'élaboration et de caractérisation

Il permet d'accéder au coefficient de frottement et aux paramètres tribométriques d'un système tribologique en fonction des conditions opérationnelles.

Ces analyses sont destructives et permettent de tester des échantillons circulaires. La vitesse de frottement peut être modifiée ainsi que la charge appliquée (2N et 5N).

Ce tribomètre fonctionne avec une bille de diamètre 6mm. La nature de cette bille peut quant à elle être modifiée mais la plupart des essais menés au laboratoire utilisent une bille en alumine.

### *Théorie*

Le coefficient de frottement est défini comme le rapport  $\mu$  ou est la force tangentielle et la force normale. La force tangentielle est mesurée par des jauges de contraintes et le logiciel associé au tribomètre trace l'évolution de ce rapport en fonction de la distance de frottement.

Les résultats des mesures dépendent énormément des conditions d'essais : vitesse de rotation du disque, charge appliquée, état de surface des échantillons, distance de glissement, durée de l'essai (nombre de cycles), couple de matériaux en contact, humidité ambiante et température.

La charge appliquée va impliquer des déformations du matériau qui peuvent être plastiques ou élastiques et régit donc l'ensemble du réseau de contraintes superficielles.



*Figure II.13 : Tribomètre bille sur disque de type CSM.*

### II.2.8. Corrosion électrochimique :

Toutes les expériences électrochimiques ont été effectuées dans une cellule de configuration à 3 électrodes dans de la salive artificielle (NaCl: 0,7 g / l, KCl: 1,2 g / l, NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O: 0,26 g / l, KSCN: 0,33 g / l, KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>: 0,2 g / L, UREA: 1,35 g / l) avec un pH = 7,4 à 37 ° C. Les échantillons de Ti6Al4V, oxydés thermiquement, anodisés et traités avec des hydrocarbures alcalins ont été utilisés comme électrode de travail pour chaque expérience, des références de calomel standard (SCE) et de graphite ont été utilisées respectivement comme électrodes de référence et de contre-électrode. Pour les mesures de potentiel de circuit ouvert (E<sub>ocp</sub>), le potentiel a été enregistré pendant 1 heure, durée suffisante pour permettre la stabilisation du système. Des mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) ont été effectuées après la stabilisation du système à E<sub>ocp</sub> et des fréquences allant de 100 KHz à 5 mHz pendant 10 décades de fréquence avec une amplitude de ± 10 mV. Les mesures de polarisation cyclique ont été effectuées en balayant le potentiel appliqué de - 1 V / SCE à + 1,5 V / SCE à une vitesse de 2 mV / s.



*Figure II.14 : Dispositif pour essais électrochimiques.*

### II.2.9. Biocompatibilité :

#### II.2.9.1. Culture des cellules :

On a utilisé des cellules ostéoblastiques primaires de hanche humaine (pHOB), achetées auprès de Promocell, en Allemagne, dans cette étude. Les cellules ont été maintenues dans un milieu Promocell spécifique de croissance des ostéoblastes (sans antibiotique) complété par un mélange Promocell d'ostéoblastes recommandé pour leur croissance normale. Les cellules ont été incubées dans un incubateur à CO<sub>2</sub> avec 5% de CO<sub>2</sub>. Après avoir atteint la confluence,

## Chapitre II. Techniques d'élaboration et de caractérisation

les cellules ont été détachées du flacon avec de l'acide trypsine-éthylènediaminetétraacétique (EDTA) (Sigma-Aldrich, USA) puis neutralisées avec une solution neutralisant la trypsine. La suspension cellulaire a été centrifugée à 3000 tr / min pendant 3 min, puis remise en suspension dans du milieu de croissance pour d'autres études.



*Figure II.15 : Hotte pour culture des cellules.*

### **II.2.9.2. Numération des cellules vivantes par le test MTT :**

Le test MTT est une méthode rapide de numération des cellules vivantes.

#### ***Principe***

Le réactif utilisé est le sel de tétrazolium MTT (bromure de 3-(4,5-diméthylthiazol-2-yl)-2,5-diphényl tétrazolium). L'anneau de tétrazolium qu'il contient est réduit, par la succinate déshydrogénase mitochondriale des cellules vivantes actives, en formazan. Ceci forme un précipité dans la mitochondrie de couleur violette. La quantité de précipité formée est proportionnelle à la quantité de cellules vivantes (mais également à l'activité métabolique de chaque cellule). Il suffit donc après l'incubation des cellules avec du MTT pendant un certain temps à 37 °C (environ trois heures) de dissoudre les cellules, leurs mitochondries et donc les précipités de Formazan violets dans du DMSO 100 %. Un simple dosage de la densité optique à 550 nm par spectroscopie permet de connaître la quantité relative de cellules vivantes et actives métaboliquement [117].

Il est donc nécessaire, dans le cas où le test doit être quantitatif de réaliser pour chaque essai une courbe d'étalonnage. La lecture est réalisée à 550 nm grâce à un spectrophotomètre.



Chapitre III.

*Résultats et discussion*

### III.1. Oxydation thermique :

#### III.1.1. Diffraction des rayons X :

Les résultats d'analyse par diffraction des rayons **X** effectuée sur les différents échantillons non traité et traités à **500°C**, **600°C**, **700°C** pendant **4h**, **8h**, **16**, **24h** et traité à **800°C** pendant **4h** sont présentés respectivement dans les *figure III.1*, *III.2*, *III.3* et *III.4*.

L'alliage **Ti6Al4V** non traité comprend les phases  $\alpha$  et  $\alpha/\beta$  (désignée par  $\alpha$ -Ti et  $\alpha/\beta$ -Ti dans les spectres de **DRX**).

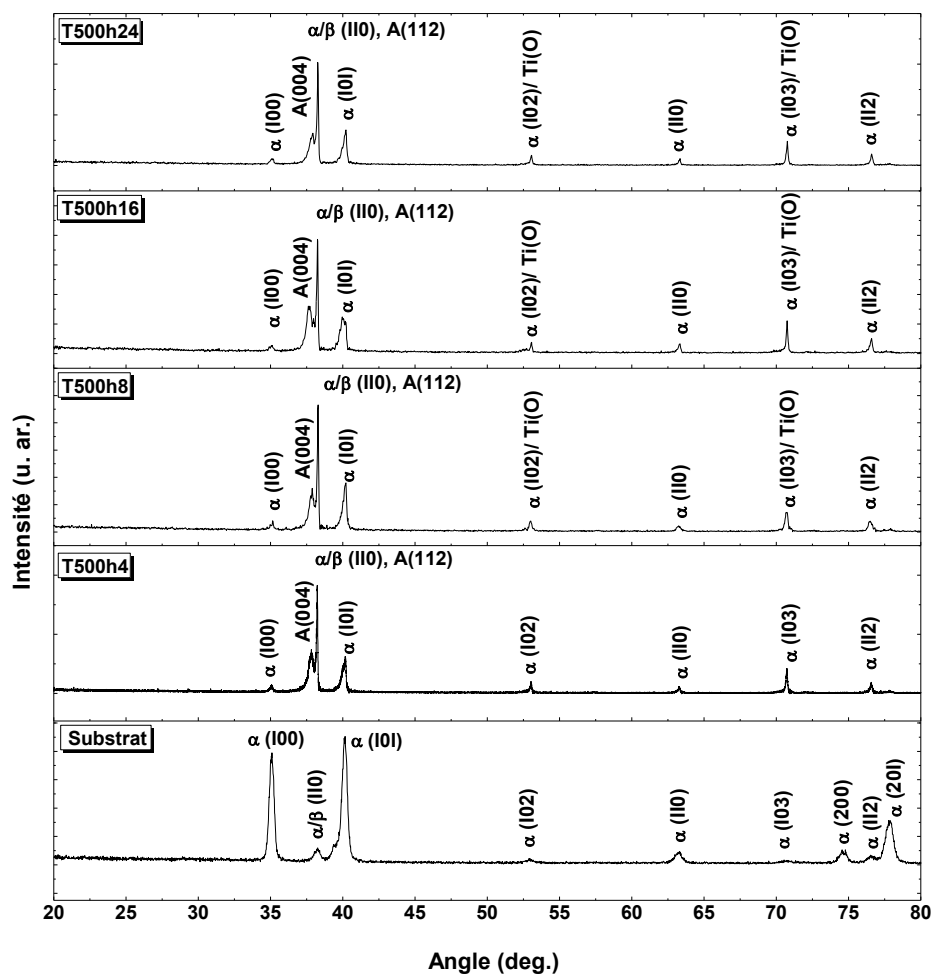


Figure III.1 : Spectres de DRX des échantillons traités à 500°C pendant différentes durées.

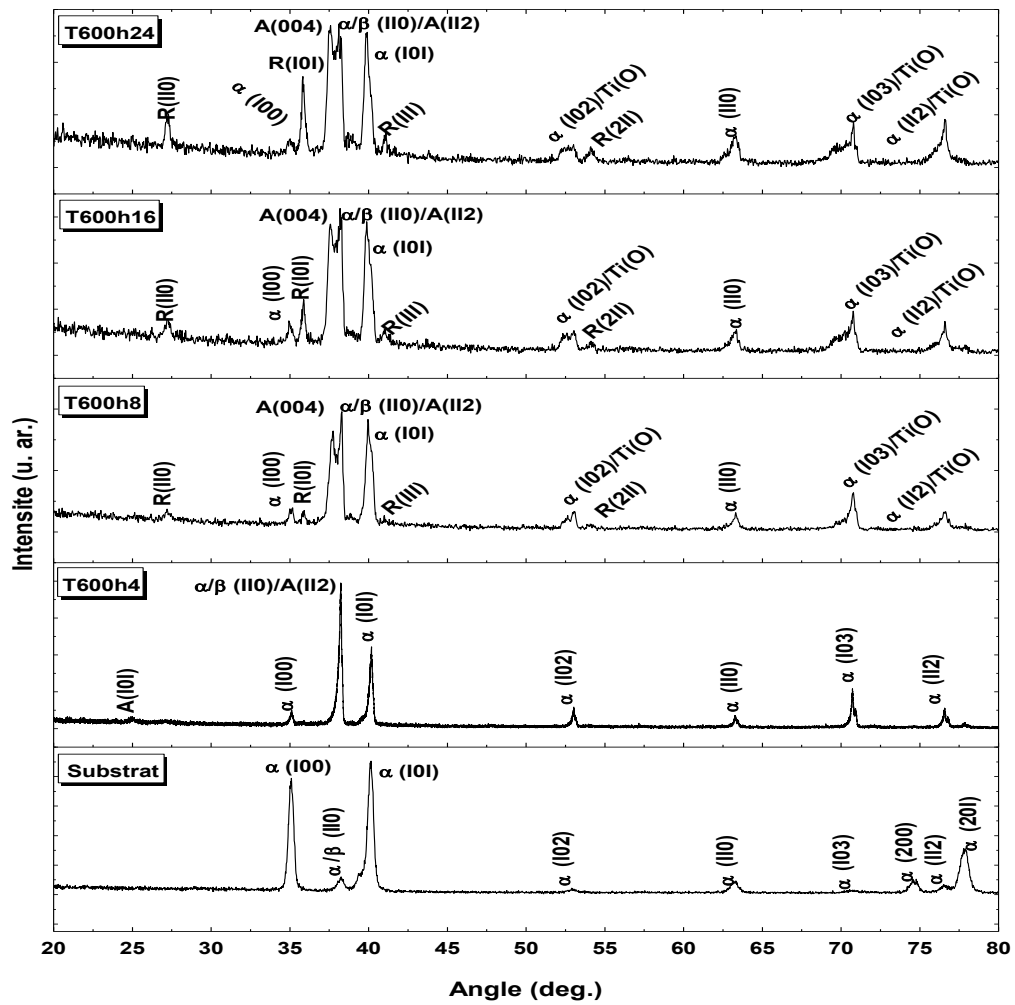


Figure III.2: Spectres de DRX des échantillons traités à 600°C pendant différentes durées.

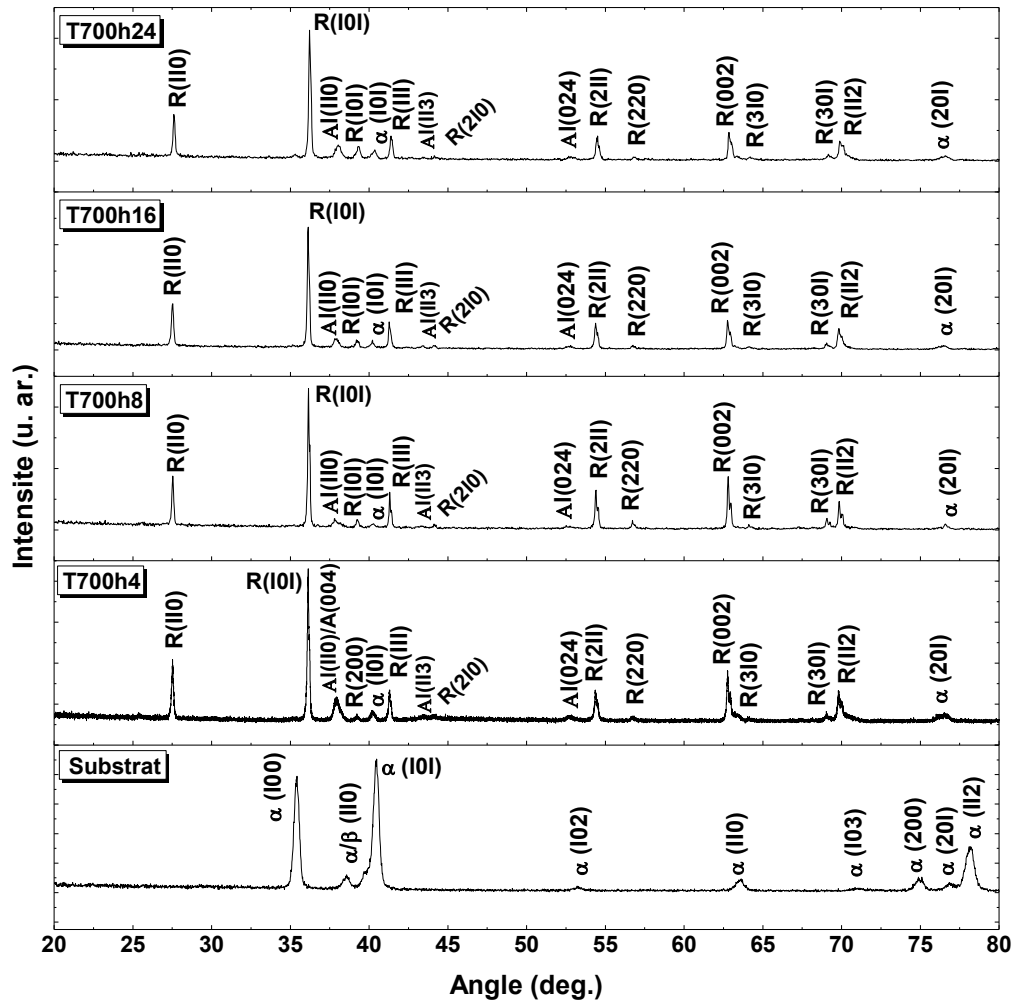


Figure III.3: Spectres de DRX des échantillons traités à 700°C pendant différentes durées.

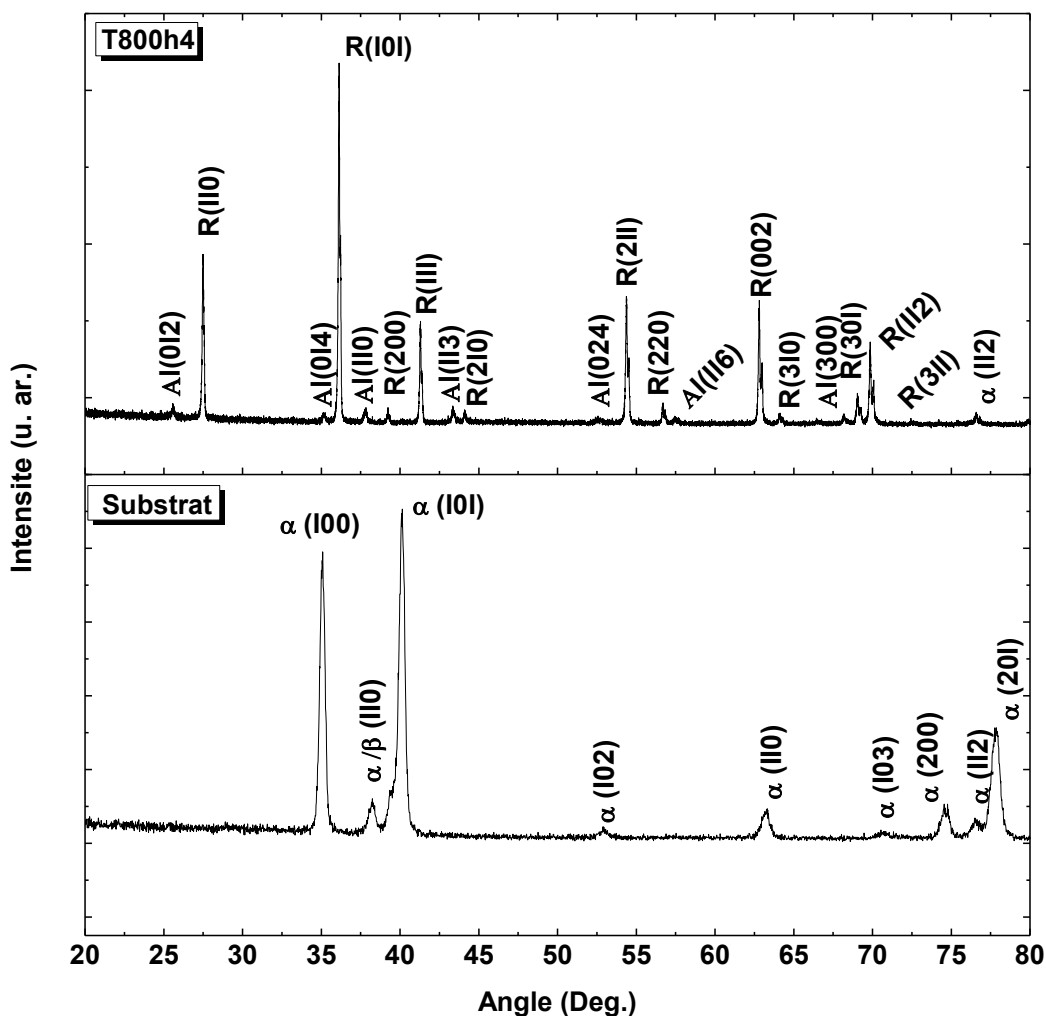


Figure III.4: Spectres de DRX de l'échantillon traité à 800°C pendant 4h.

L'identification des phases des différents échantillons a été faite par l'utilisation du logiciel *HighScore Plus*.

En référant à la fiche *ASTM No : 00-044-1294*, les pics qui correspondent à la phase  $\alpha$ -Ti sont (100) à  $2\theta = 35.09^\circ$ , (101) à  $2\theta = 40.17^\circ$ , (102) à  $2\theta = 53.00^\circ$ , (110) à  $2\theta = 62.95^\circ$ , (103) à  $2\theta = 70.66^\circ$ , (200) à  $2\theta = 74.16^\circ$ , (112) à  $2\theta = 76.22^\circ$  et (201) à  $2\theta = 77.37^\circ$ . Le seul pic qui correspond à la phase  $\alpha/\beta$ -Ti est (110) à  $2\theta = 38.42^\circ$ .

Dans la *figure III.1*, on peut observer clairement l'apparition d'un pic (004) à l'angle de diffraction aux alentours de  $37.8^\circ$  qui correspond à la phase anatase de  $\text{TiO}_2$  (désignée par A dans les différents spectres de DRX, fiche *ASTM No: 21-1272*) pour tous les échantillons traités à  $500^\circ\text{C}$ , on peut constater aussi l'absence du pic principal (101) de l'anatase à  $2\theta =$

$25.28^\circ$  pour l'ensemble des échantillons traités à la même température de  $500^\circ\text{C}$ , ceci est dû probablement à l'orientation préférentielle des grains de l'anatase formés dans la couche d'oxyde à cette températures. La diminution de l'intensité des pics  $\alpha\text{-Ti}$  (100) et  $\alpha\text{-Ti}$  (101) peut s'expliquer par la formation de la couche d'oxyde avec différentes épaisseurs, alors que l'accroissement de l'intensité du pic  $\alpha/\beta\text{-Ti}$  (110) est dû selon [118, 119] à un chevauchement des deux pics de  $\alpha/\beta\text{-Ti}$  (110) à  $2\theta = 38.42^\circ$  et de (112) de l'anatase à  $2\theta = 38.57^\circ$ . L'apparition d'un épaulement au côté gauche des pics  $\alpha\text{-Ti}$  (102) et  $\alpha\text{-Ti}$  (103) sur les spectres DRX des échantillons T500h8, T500h16 et T500h24 confirme selon [120] la formation d'une zone de diffusion d'oxygène (désignée par Ti(O) dans les spectres de DRX).

Le spectre DRX de l'échantillon T600h4 illustré dans la *figure III.2* révèle l'apparition d'un nouveau pic (101) à  $2\theta = 25.28^\circ$  par rapport aux spectres DRX des échantillons traités à  $500^\circ\text{C}$  qui est affecté à la phase anatase selon la fiche ASTM No : 21-1272, alors que les spectres des échantillons T600h8, T600h16 et T600h24 montrent la présence simultanée de la phase rutile (désignée par R dans les spectres de DRX) et anatase de  $\text{TiO}_2$ . Les pics (110), (101), (111) et (211) qui correspondent, respectivement, aux angles de diffraction  $2\theta = 27.44^\circ$ ,  $2\theta = 36.08^\circ$ ,  $2\theta = 41.22^\circ$  et  $2\theta = 54.32^\circ$  sont associés à la phase rutile selon la fiche ASTM No : 21-1276. On peut constater que les pics relatifs à la phase rutile deviennent de plus en plus intenses avec l'augmentation de la durée d'oxydation, que l'on peut expliquer par l'augmentation de la quantité de cette phase produite dans la couche d'oxyde. La phase anatase est toujours présente mais sous un autre angle de diffraction identique à celui identifié pour les échantillons traités à  $500^\circ\text{C}$ , il s'agit de (004) à  $2\theta = 37.8^\circ$  et (112) à  $2\theta = 38.57^\circ$ . L'apparition d'un épaulement au côté gauche des pics  $\alpha\text{-Ti}$  (102) et  $\alpha\text{-Ti}$  (103) sur les spectres DRX des échantillons T600h8, T600h16 et T600h24 confirme aussi l'existence d'une zone de diffusion d'oxygène.

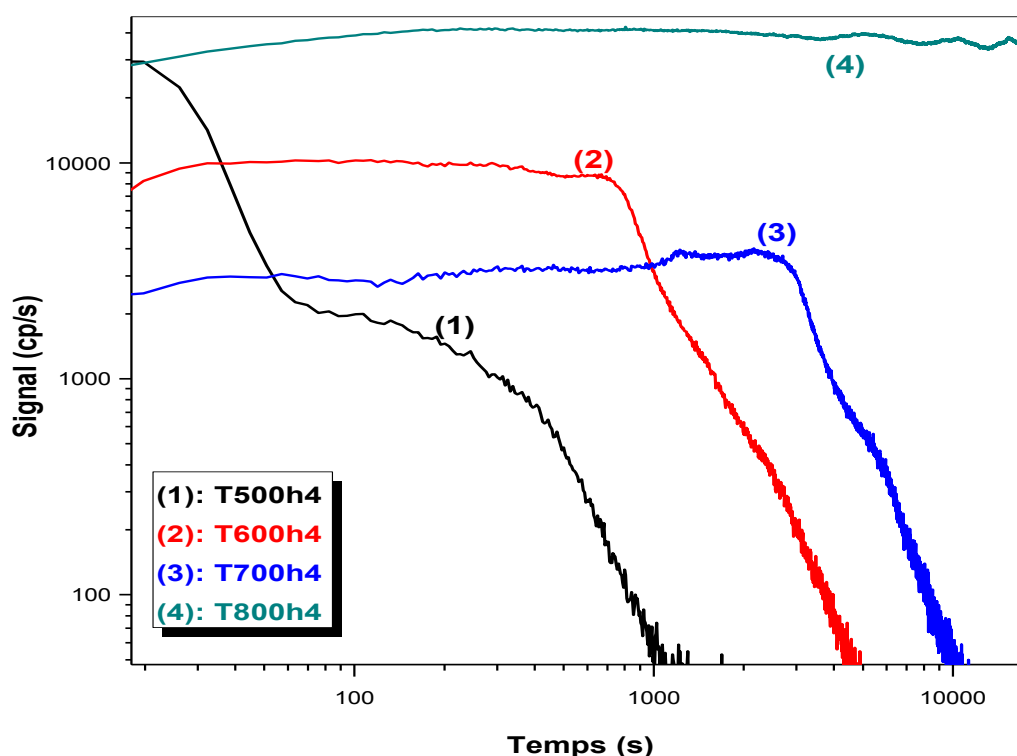
Dans la *figure III.3*, les spectres DRX des échantillons T700h4, T700h8, T700h16 et T700h24 montrent que la phase rutile devient prédominante dans toutes les couches d'oxyde formées à  $700^\circ\text{C}$ , ainsi que l'apparition d'une nouvelle phase qui n'est pas détectée dans les spectres précédents, c'est la phase alumine  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (désignée par Al dans les spectres de DRX). Selon la fiche ASTM No : 01-077-2135, le pic associé à cette phase est : (110) à  $2\theta = 37.76^\circ$ .

En plus de l'existence des pics relatifs à la phase rutile de  $\text{TiO}_2$ , le spectre de diffraction des rayons X de l'échantillon T800h4 illustré dans la *figure III.4* révèle l'apparition de

nouveaux pics relatifs à la phase **alumine** et qui ne sont pas détectés dans les spectres précédents : (012) à  $2\theta = 25.56^\circ$ , (110) à  $2\theta = 37.76^\circ$ , (113) à  $2\theta = 43.34^\circ$ , (116) à  $2\theta = 57.48^\circ$ , (300) à  $2\theta = 68.18^\circ$ .

### III.1.2. Profils SIMS de l'oxygène :

La *figure III.5* représente les profils de diffusion de l'oxygène dans les couches d'oxyde formées sur la surface de l'alliage **Ti6Al4V** après une oxydation thermique effectuée sous air pendant **4h** à des températures de **500°C**, **600°C**, **700°C** et **800°C**.



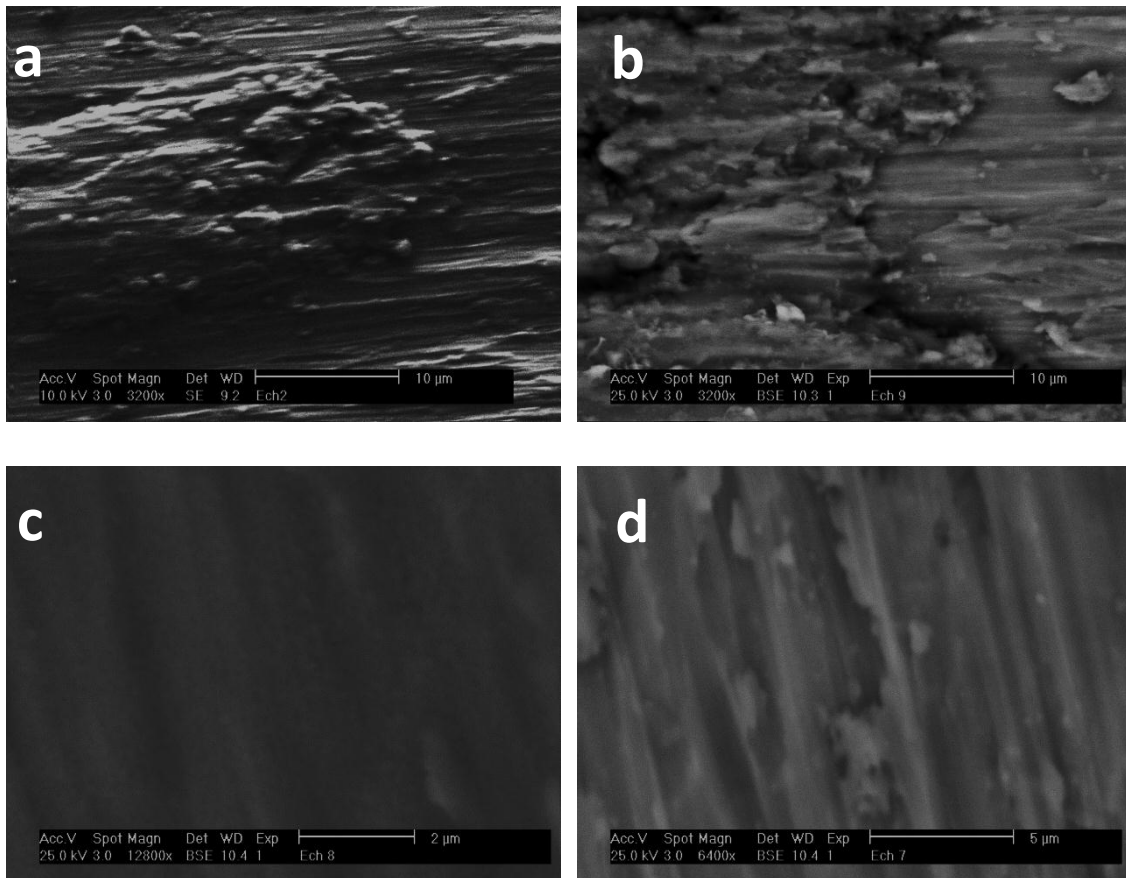
*Figure III.5 : Profils SIMS de l'oxygène présent dans les couches d'oxyde formées sur les échantillons traités à 500°C, 600°C, 700°C et 800°C pendant 4h.*

Les profils **SIMS** de l'oxygène représentés sur la *figure III.5* et avec les spectres de **DRX** présentés précédemment, confirment la formation des couches d'oxyde par diffusion de l'oxygène dans les substrats **Ti6Al4V** pour tous les échantillons traités avec des profondeurs différentes en fonction de la température. Nous pouvons également évaluer et comparer qualitativement les épaisseurs de chaque couche d'oxyde formée sur la surface des échantillons traités l'une avec l'autre en mesurant la durée des différents plateaux [121]. Ces plateaux montrés dans la *figure III.5* correspondent aux profondeurs de la zone de diffusion d'oxygène dans les substrats **Ti6Al4V**. Nous pouvons constater clairement que l'épaisseur de la couche d'oxyde augmente avec l'augmentation de la température.

### III.1.3. Observations par microscopie électronique à balayage :

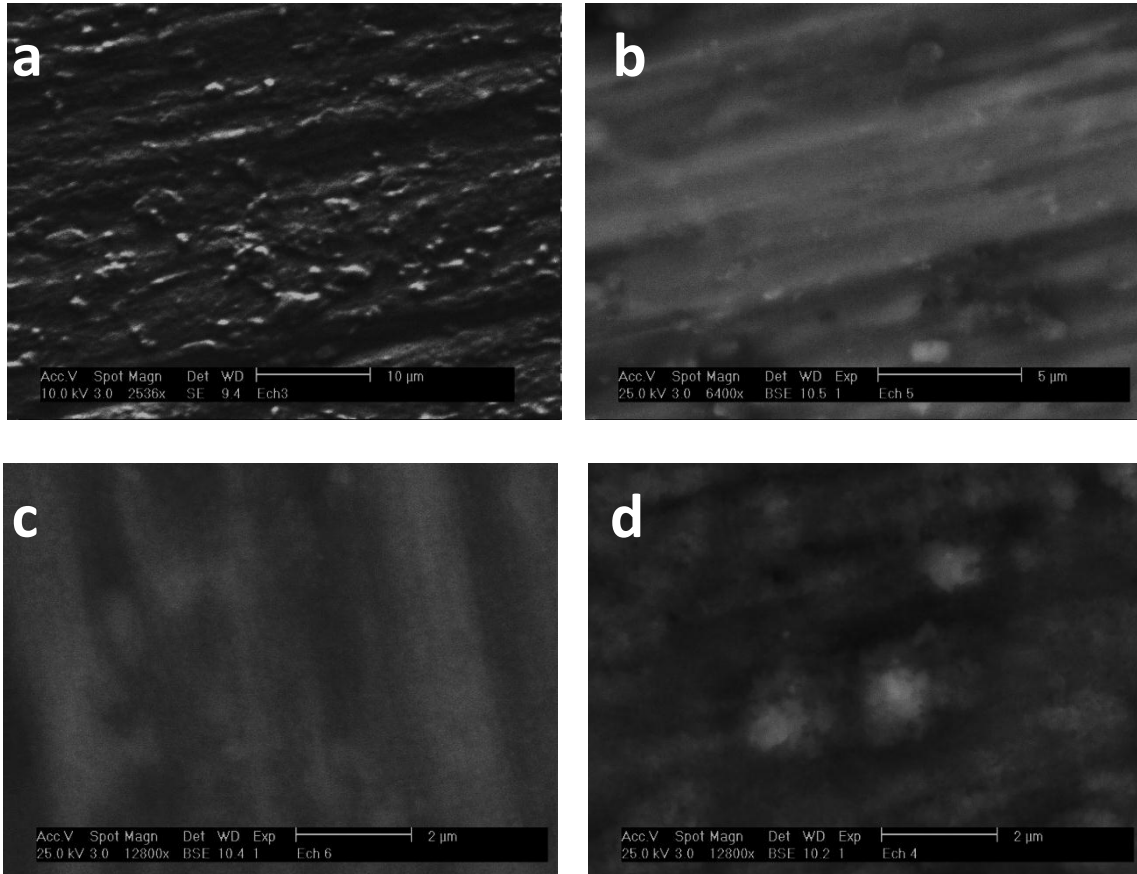
L'état de surface de l'alliage **Ti6Al4V** après oxydation thermique effectuée à **500°C**, **600°C**, **700°C** pendant des durées allant de **4h** jusqu'à **24h** et à **800°C** pendant **4h** est illustré respectivement dans les *figures III.6, III.7, III.8* et *III.9*.

L'observation visuelle de l'alliage **Ti6Al4V** oxydé à différentes températures indique la formation d'une coloration très nette sur la surface. La couleur de l'alliage **Ti6Al4V** après oxydation thermique passe du bleu clair au brun foncé avec l'augmentation de la température respectivement de **500°C** à **800°C**. Le changement de couleur de l'alliage **Ti6Al4V** est dû à l'augmentation de l'épaisseur de la couche d'oxyde sur la surface.

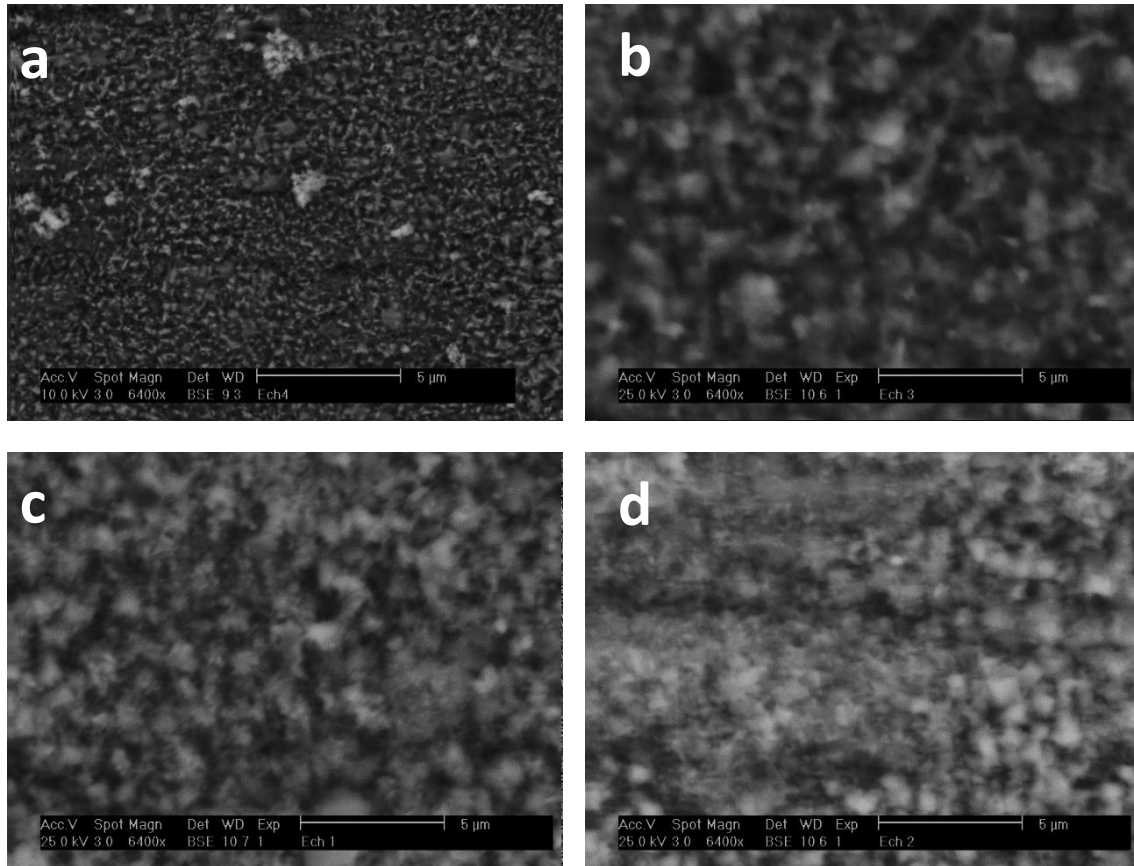


**Figure III.6: Images par MEB des oxydes formés sur les surfaces des échantillons: a) T500h4, b) T500h8, c) T500h16 et d) T500h24.**

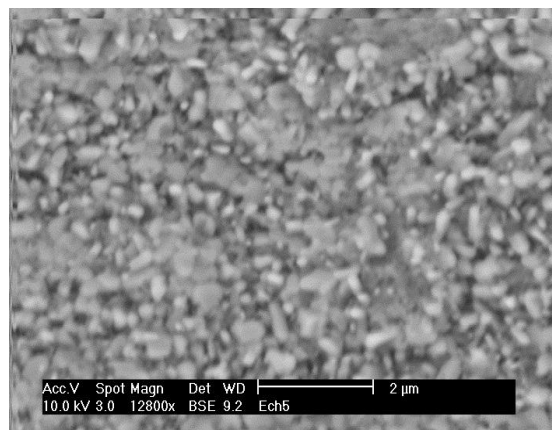




**Figure III.7: Images par MEB des oxydes formés sur les surfaces des échantillons: a)T600h4, b) T600h8, c)T600h16 et d) T600h24.**



**Figure III.8: Images par MEB des oxydes formés sur les surfaces des échantillons: a)T700h4, b) T700h8, c)T700h16 et d) T700h24.**



**Figure III.9: Images par MEB des oxydes formés sur la surface de l'échantillon T800h4**

L'observation par microscopie électronique à balayage effectuée sur les surfaces des échantillons traités à des différentes températures et durées révèle la formation d'une couche d'oxyde adhérente à la surface du substrat, on peut constater aussi que chaque échantillon

possède une morphologie d'oxyde différente par rapport aux autres comme il a été déjà montré précédemment sur les spectres de **DRX**.

On remarque que la croissance des couches d'oxyde des échantillons **T500h4**, **T500h8**, **T500h16** et **T500h24** illustrées respectivement sur les *figures III.6a-d* est relativement faible, comparée à celle des autres couches d'oxyde formées à **600°C**, **700°C** et **800°C**. On ne peut pas vraiment distinguer les grains ou les particules d'oxyde, probablement à cause de leurs très fines tailles.

Quelques grains d'oxyde commencent à apparaître sur la surface de l'échantillon **T600h4** présenté sur la *figure III.7a*, la taille et la densité de ces grains augmentent avec l'augmentation de la durée du traitement jusqu'à leur relative distribution sur toute la surface de l'échantillon **T600h24** (*figure III.7d*).

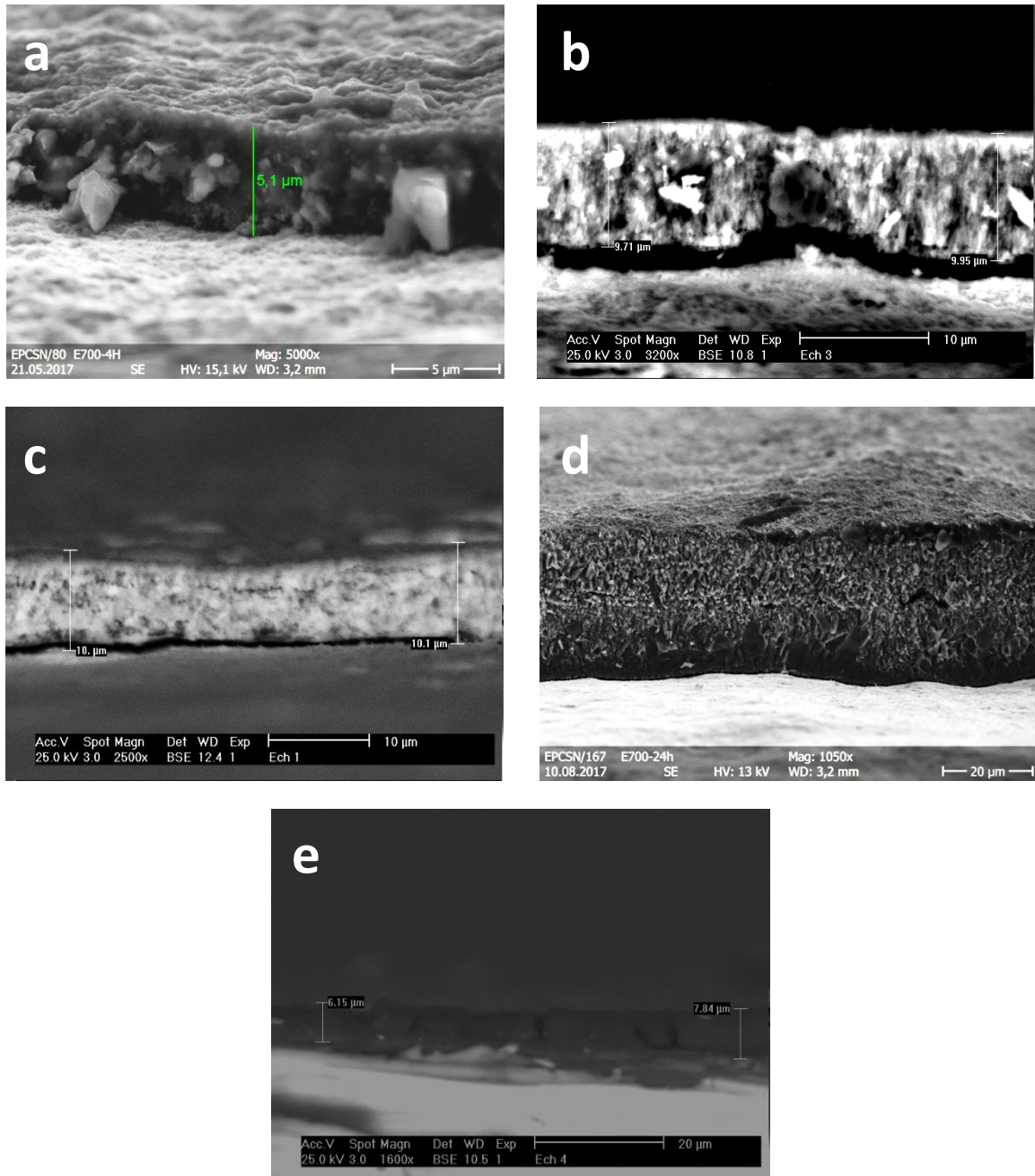
Sur les figures *III.8a-d*, on peut clairement suivre la croissance des couches d'oxyde formées à **700°C** à travers l'évolution des tailles et dimensions des ilots et des grains d'oxyde en fonction de la durée du traitement de **4h** jusqu'à **24h**, l'échantillon **T700h4** (*figure III.8a*) présente une surface recouverte par des grains d'oxyde avec une densité plus grande que celle trouvée sur la surface de l'échantillon **T600h4** (*figure III.7a*), ces grains d'oxyde se développent latéralement et verticalement avec le temps d'oxydation ce qui implique une augmentation de la rugosité de surface jusqu'à l'obtention d'une couche d'oxyde plus compacte à **24h** (*figure III.8d*). Le mécanisme peut être conclu comme suit, premièrement, la surface commence à absorber les molécules d'oxygène pour former de petits grains d'oxyde, comme le montre la *figure III.8 a*, deuxièmement, les petits grains d'oxyde croissent et couvrent toute la surface lorsque la durée d'oxydation augmente progressivement jusqu'à **24h**.

La surface de l'échantillon **T800h4** illustrée dans la *figure III.9* présente une densité et une taille des grains d'oxyde plus importantes que celles observées sur les surfaces des échantillons **T700h4** et **T600h4**, l'augmentation de la température d'oxydation de **500°C** jusqu'à **800°C** pendant une durée précise peut engendrer un grand nombre de particules d'oxyde.

Des observations similaires concernant la formation et l'évolution de la taille des grains d'oxyde ont été rapportées dans les travaux de [118, 122], *S. Kumar et al.* [118] ont trouvés aussi par l'utilisation de l'analyse de l'énergie dispersive des rayons **X** que les couches d'oxyde formées sur la surface de l'alliage **Ti6Al4V** après oxydation thermique à **650°C**

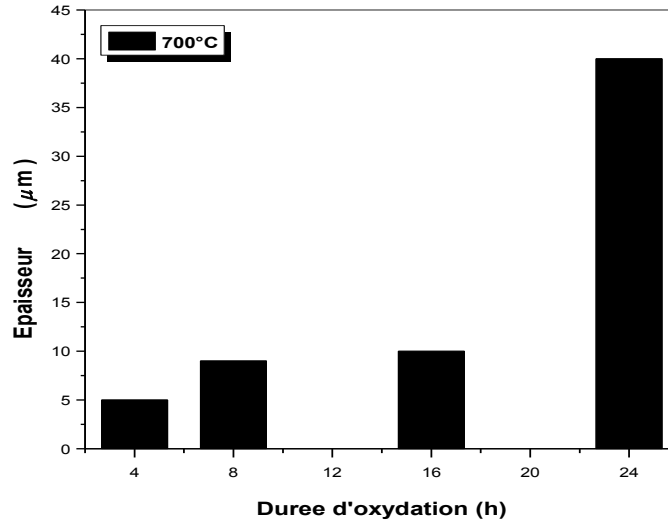
pendant **48h** contient presque **58% at.** d'oxygène, **28% at.** de titane, **13% at.** d'aluminium et **1% at.** de vanadium.

Des vues transversales ont été aussi effectuées par **MEB** sur les couches d'oxyde formées à **700°C** pendant **4h, 8h, 16h, 24h** et à **600°C** pendant **24h**, elles sont illustrées respectivement sur les *figures III.10a-e*.



**Figure III.10: Vues transversales par MEB des oxydes formés sur les surfaces des échantillons: a) T700h4, b) T700h8, c) T700h16, d) T700h24 et e) T600h24.**

On peut clairement observer la présence des couches très épaisses d'oxyde sur toutes les surfaces des échantillons, l'épaisseur de l'oxyde augmente avec l'augmentation de la durée de traitement à **700°C** (*figure III.11*), elle est de l'ordre de **5µm** pour l'échantillon **T700h4**, **9µm** pour **T700h8**, **10µm** pour **T700h16**, **40µm** pour **T700h24** et **7µm** pour **T600h24**.



*Figure III.11: Variation de l'épaisseur des couches d'oxyde formées sur : T700h4, T700h8, T700h16 et T700h24.*

Sur les *figures III.10a* et *d*, les couches d'oxyde formées sur les échantillons traités respectivement à **700°C** pendant **4h** et **24h** peuvent se décomposer en deux couches ; une couche interne d'oxyde compact d'une épaisseur de l'ordre de **2µm** pour **T700h4** et **10µm** pour **T700h24** et une autre couche externe poreuse d'une épaisseur de l'ordre de **3µm** pour **T700h4** et de **30µm** pour **T700h24**. *S. Wang et al.* [122] ont rapporté les mêmes observations sur des substrats de **Ti6Al4V** oxydés à **700°C** pendant **2h, 4h, 6h** et **8h**.

#### **III.1.4. Microscopie à force atomique :**

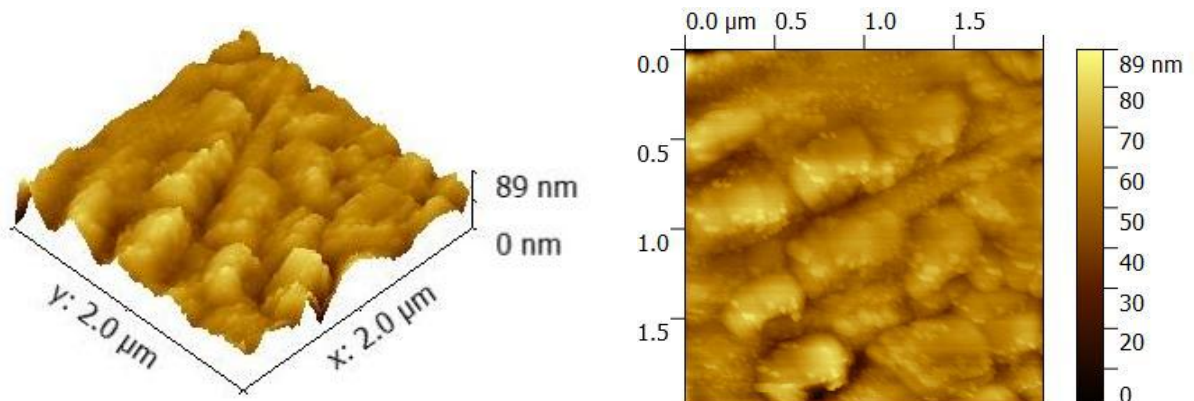
Les topographies en **2D** et **3D** des surfaces issues des analyses **AFM** de l'alliage **Ti6Al4V** après oxydation thermique effectuée à **500°C, 600°C, 700°C** et **800°C** pendant diverses durées sont illustrées respectivement dans *les figures III.12, III.13, III.14* et *III.15*.

La rugosité de surface arithmétique (**Ra**) de l'alliage **Ti6Al4V** non traité et ceux soumis à une oxydation thermique à différentes températures, pendant diverses périodes, a été déterminée en utilisant un testeur de rugosité de surface. Un stylet en diamant se déplace sur

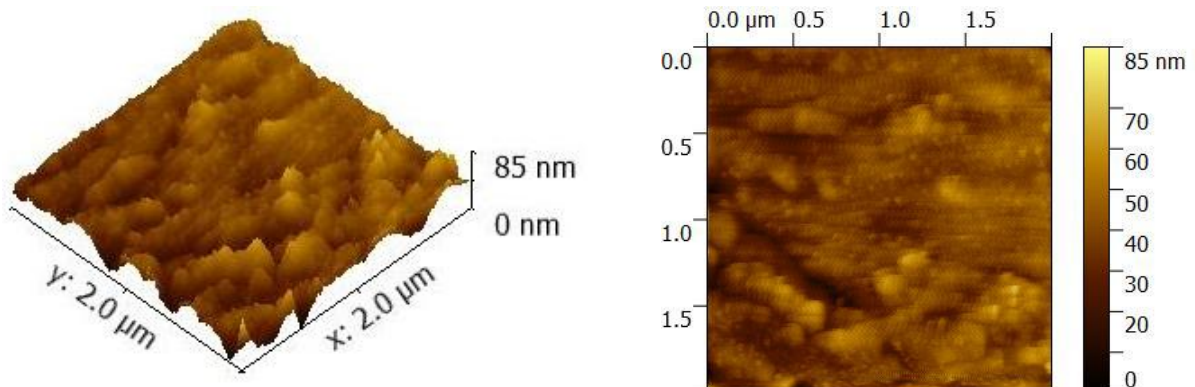
une longueur de **10 mm** à une vitesse de **0.2 mm.s<sup>-1</sup>** pour déterminer les différentes valeurs de rugosité de surface. **Ra** a été utilisé comme paramètre d'évaluation pour comparer l'influence de différentes températures et de différentes périodes sur l'évolution de la rugosité après oxydation de l'alliage **Ti6Al4V**.

Les valeurs de la rugosité **Ra** sont récapitulées dans le *tableau III.1*. La *figure III.16* représente la variation de la rugosité de surface en fonction de la durée d'oxydation pour chaque température étudiée.

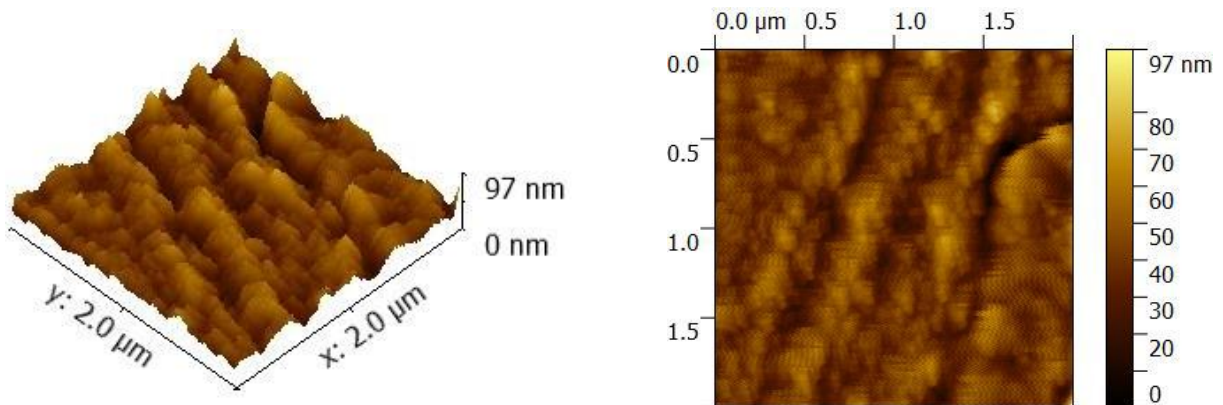
a)



b)



c)



d)

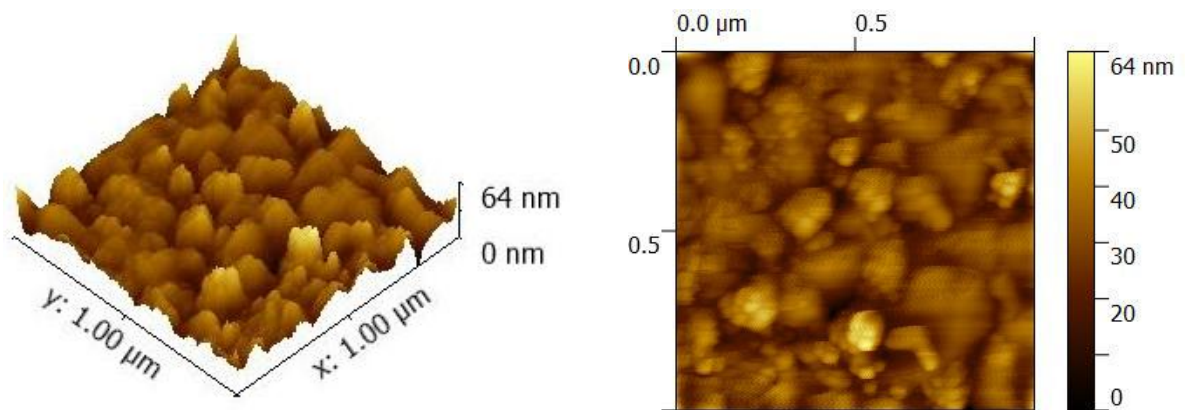
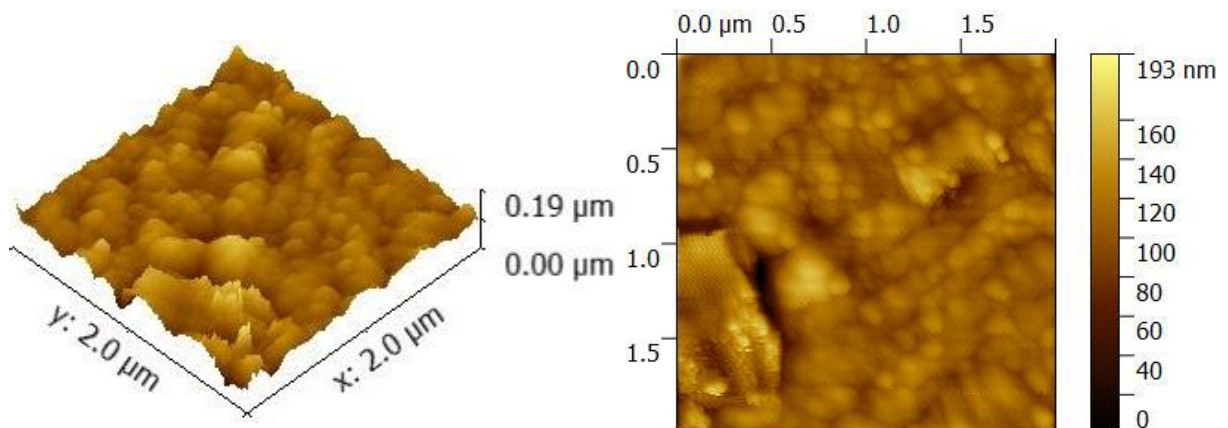
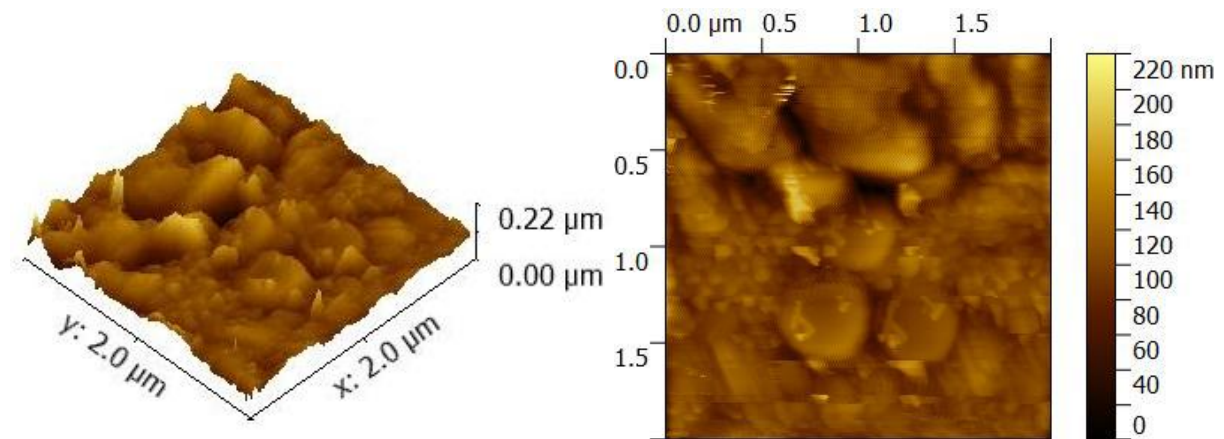


Figure III.12 : Images 2D et 3D par AFM des oxydes formées sur les surfaces des échantillons traités à 500°C pendant : a)4h, b) 8h, c)146h et d) 24h.

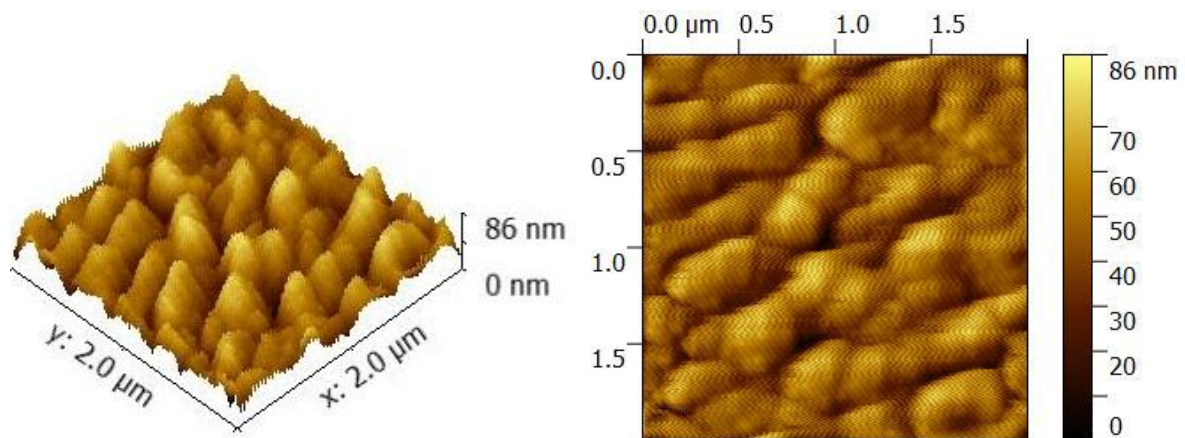
a)



b)



c)



d)

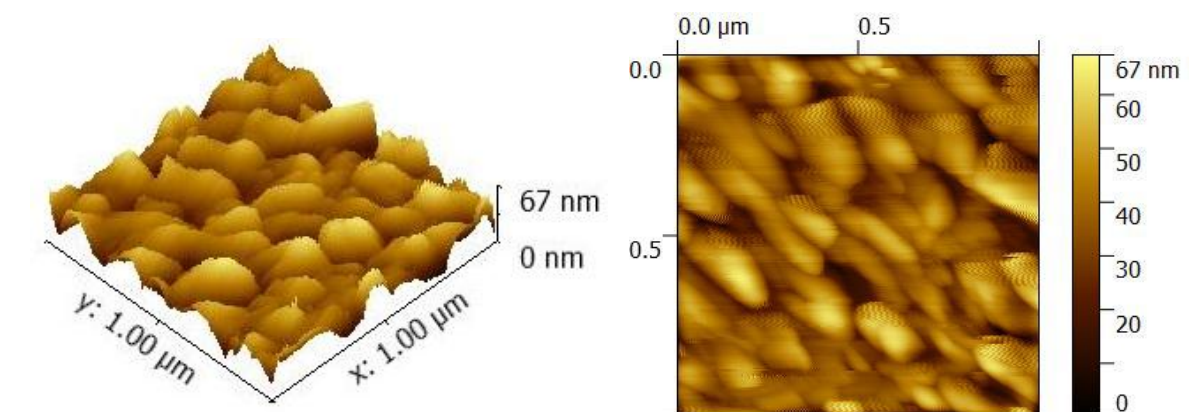
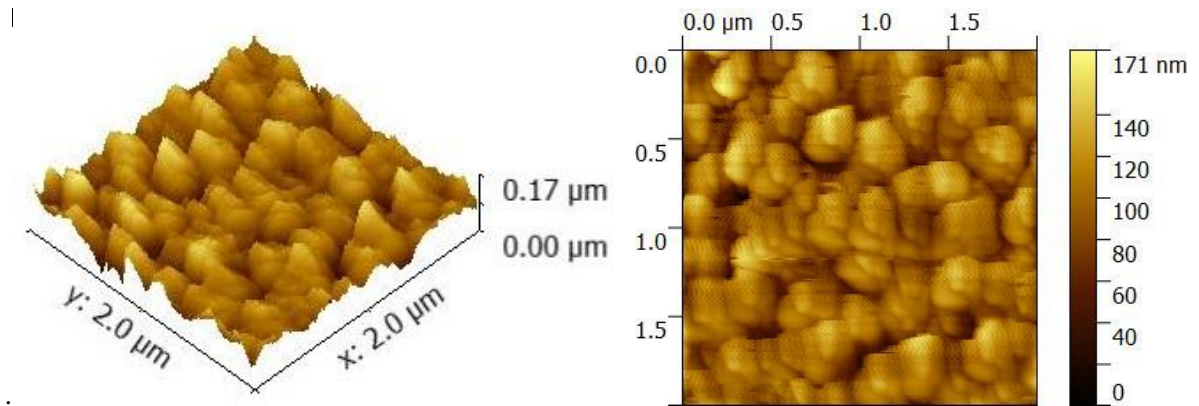


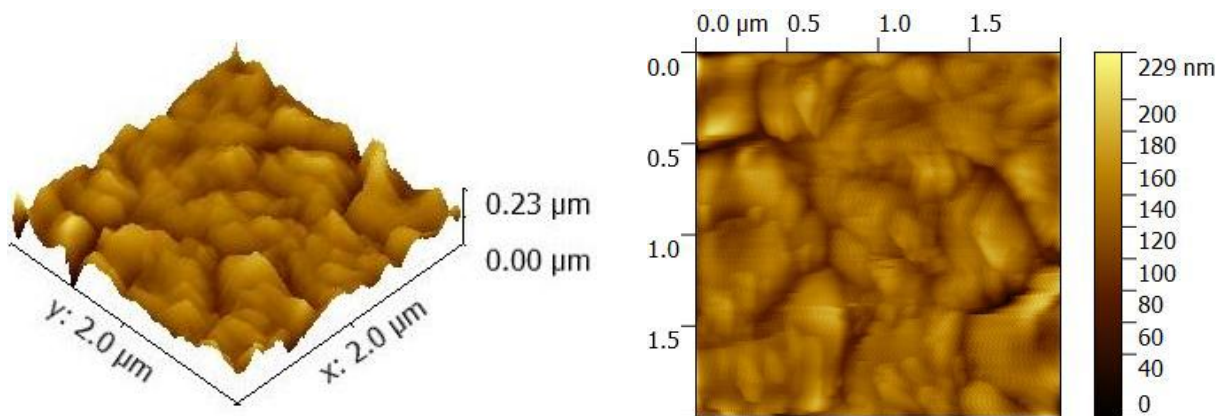
Figure III.13 : Images 2D e 3D par AFM des oxydes formées sur les surfaces des échantillons traités à 600°C pendant : a)4h, b) 8h, c)16h et d) 24h.



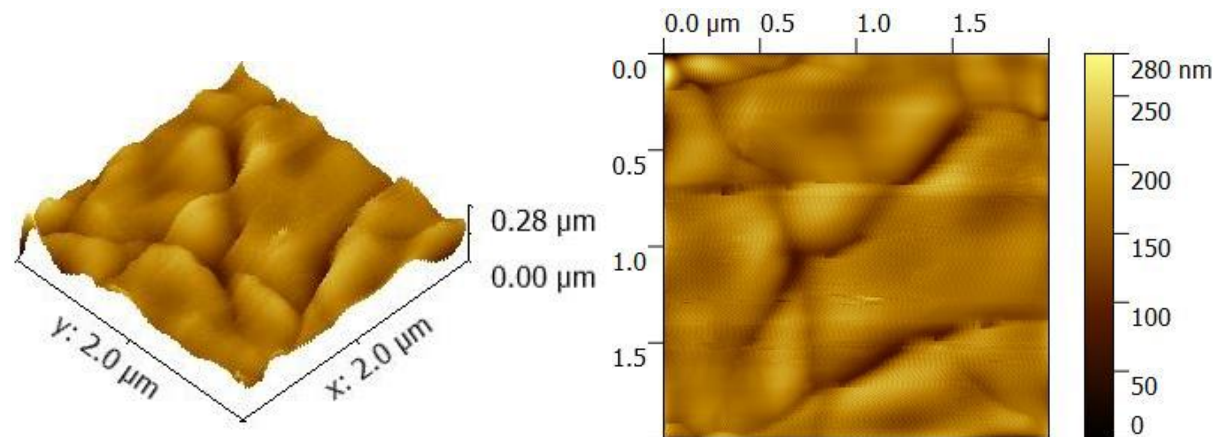
a)



b)



c)



d)

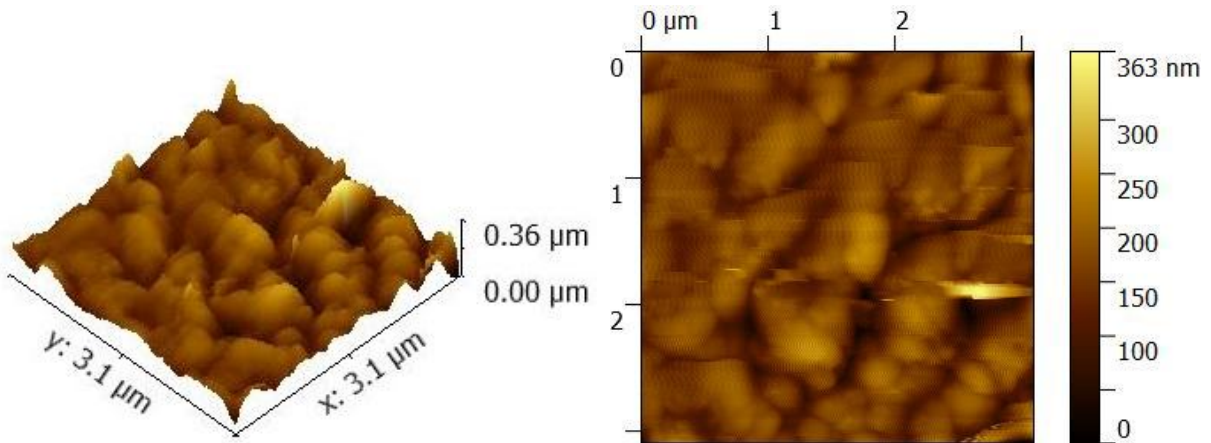


Figure III.14 : Images 2D et 3D par AFM des oxydes formées sur les surfaces des échantillons traités à 700°C pendant : a)4h, b) 8h, c)146h et d) 24h.

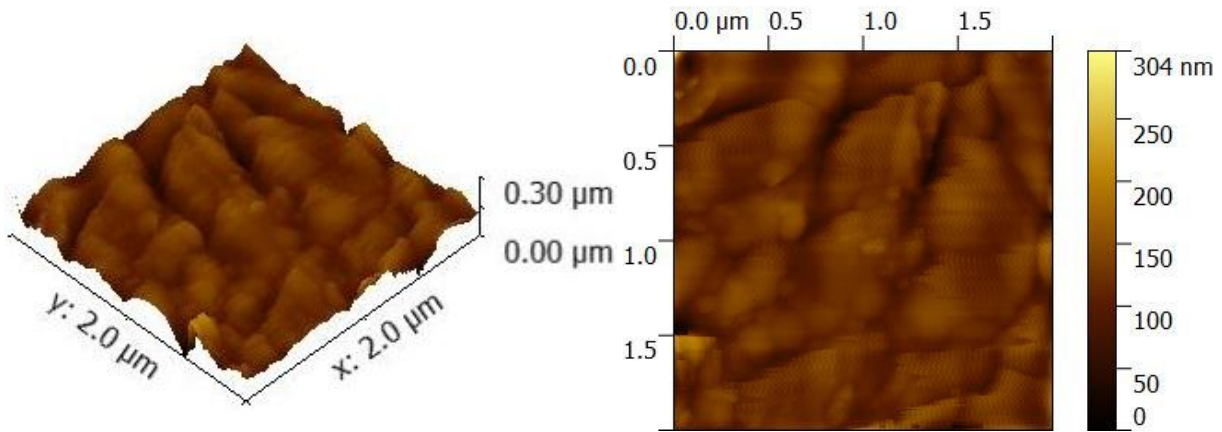
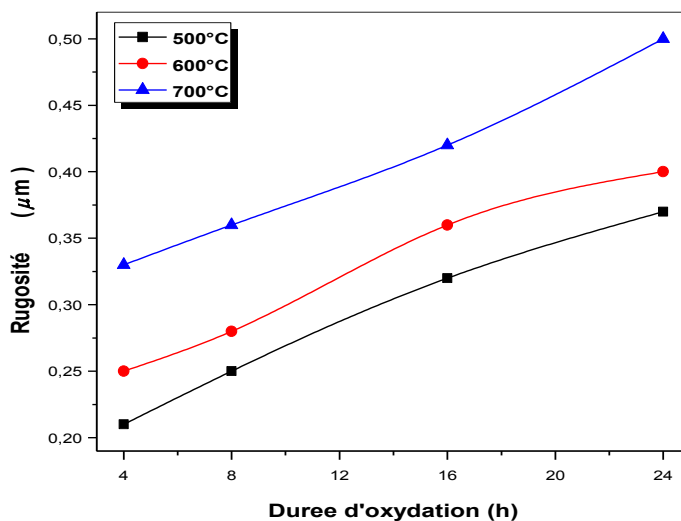


Figure III.15 : Images 2D et 3D par AFM de l'oxyde formés sur la surface de l'échantillon T800h4

Température d'oxydation (°C)	Durée d'oxydation (h)	Ra (μm)
Non traité	0	0.20
500	4	0.21
	8	0.25
	16	0.32
	24	0.37
600	4	0.25
	8	0.28
	16	0.36
	24	0.40
700	4	0.33
	8	0.36
	16	0.42
	24	0.50
800	4	0.40

Tableau III.1 : Valeurs de la rugosité de surface Ra des différents échantillons étudiés.



*Figure III.16: Variation de la rugosité de surface des couches d'oxyde des différents échantillons.*

A partir de ces images d'analyse par **AFM**, il est clair de voir la morphologie des surfaces des oxydes obtenus dans les différentes conditions d'oxydation utilisées dans ce travail. Une morphologie des oxydes nanométriques granulaires pour tous les échantillons étudiés, où les grains d'oxyde sous forme presque sphérique se développent progressivement d'une façon latérale (comme il est montré dans les images **2D**) et en même temps dans une direction perpendiculaire (comme il est montré dans les images **3D**) à la surface du substrat en fonction de la température et de la durée d'oxydation. Ces résultats peuvent expliquer le mécanisme de croissance des couches d'oxyde par traitement thermique révélé déjà par microscopie électronique à balayage dans la section précédente.

On peut remarquer que plus la durée d'oxydation, à une température donnée, augmente plus la taille des grains d'oxyde augmente. Les petits grains s'accroissent avec l'augmentation de la température puis se coalescent pour former de plus gros grains.

La taille des grains d'oxyde (diamètre de la sphère) par exemple pour l'échantillon **T500h4** est à l'ordre d'environ **55 nm** (*figure III.12a*), elle augmente jusqu'à **70 nm** pour l'échantillon **T500h8** (*figure III.12b*), les grains d'oxyde formés sur l'échantillon **T500h24** (*figure III.12d*) possèdent des tailles à l'ordre de **170 nm**.

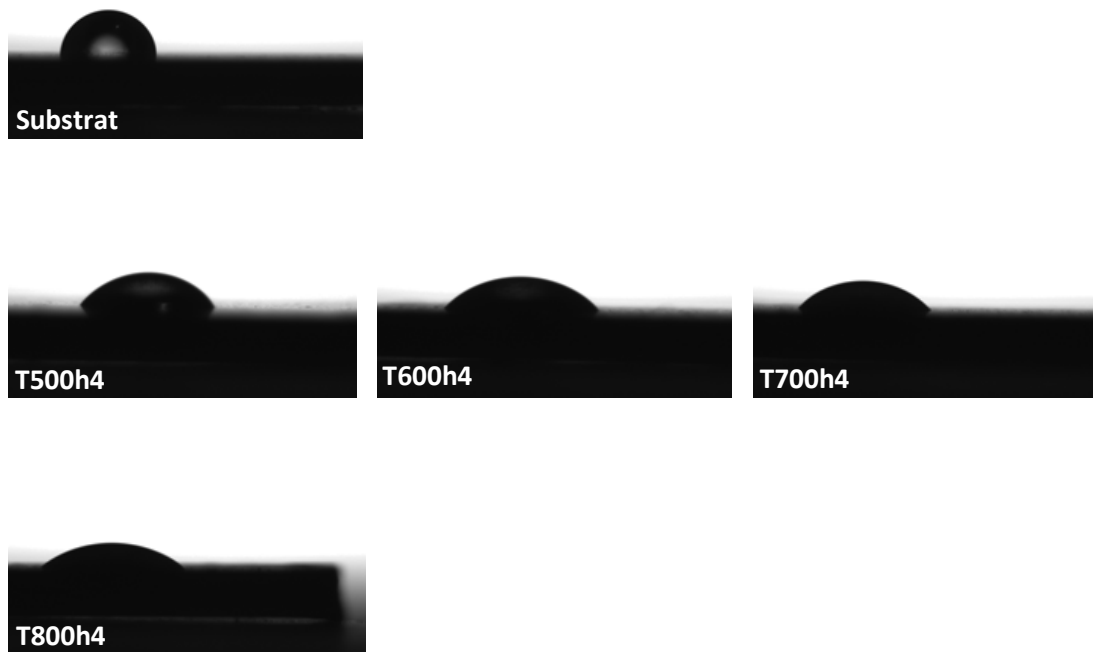
Il ressort du *tableau III.1* et de la *figure III.16* que la valeur de la rugosité **Ra** augmente avec l'augmentation de la température et du temps d'oxydation. Pour une température donnée,

l'augmentation du temps de traitement entraîne une augmentation de la rugosité de surface. Cette dernière, peut être attribuée au mécanisme de croissance de la couche d'oxyde, Cela s'explique par le fait que, avec une augmentation du temps de traitement, la couche d'oxyde devient poreuse et développe une structure stratifiée, ce qui permet une augmentation de la rugosité de surface [123]. *F. Borgioli et al.* [123] ont également rapporté une augmentation de la valeur de **Ra** de **0.5** à **1.0  $\mu\text{m}$**  lorsque l'alliage **Ti6Al4V** est soumis à un traitement thermique à **1000°C** pendant **2 h** sous air.

### III.1.5. Essais de mouillabilité :

Pour estimer les propriétés hydrophobe et hydrophile des couches d'oxydes formées sur la surface de l'alliage **Ti6Al4V**, la mesure de l'angle de contact d'une goutte d'eau a été utilisée.

Les résultats de cette étude sont récapitulés dans le *tableau III.2*. Comme il est montré dans la *figure III.17*, l'angle de contact diminue avec l'augmentation de la température d'oxydation pour la durée de **4h**. La diminution de l'angle de contact des échantillons oxydés à différentes températures par rapport à l'échantillon non traité montre bien l'amélioration significative des propriétés de mouillabilité.



*Figure III.17: Images des gouttes d'eau sur quelques surfaces des échantillons étudiés*

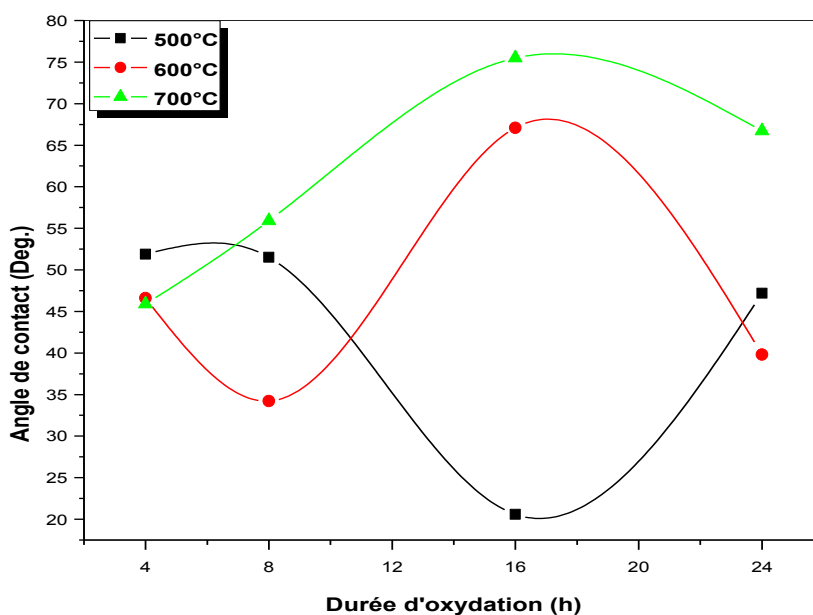
Température d'oxydation (°C)	Durée d'oxydation (h)	Angle de contact (°)
<b>Non traité</b>	<b>0</b>	<b>88.8</b>
<b>500</b>	<b>4</b>	<b>51.9</b>
	<b>8</b>	<b>51.5</b>
	<b>16</b>	<b>20.6</b>
	<b>24</b>	<b>47.2</b>
<b>600</b>	<b>4</b>	<b>46.6</b>
	<b>8</b>	<b>34.2</b>
	<b>16</b>	<b>67.1</b>
	<b>24</b>	<b>39.8</b>
<b>700</b>	<b>4</b>	<b>45.9</b>
	<b>8</b>	<b>55.9</b>
	<b>16</b>	<b>75.5</b>
	<b>24</b>	<b>66.7</b>
<b>800</b>	<b>4</b>	<b>37.3</b>

*Tableau III.2 : Valeurs de l'angle de contact des différents échantillons.*

Les surfaces qui possèdent des angles de contact supérieurs à  $90^\circ$  sont considérées comme hydrophobes, alors que celles qui ont des angles de contacts inférieurs à  $90^\circ$  sont considérées comme hydrophiles [125]. Selon cette définition, la surface du substrat de l'alliage **Ti6Al4V** présente un caractère presque hydrophobe avec un angle de contact de l'ordre d'environ **88.8°**. Cela pourrait être dû à sa plus faible rugosité de surface, qui peut avoir inhibé l'adsorption des molécules d'eau sur sa surface. L'oxygène pré-adsorbé sur sa surface est susceptible de favoriser la formation de fortes liaisons de l'hydrogène avec les molécules d'eau. Un tel procédé aurait pu bloquer la formation de nouvelles liaisons d'hydrogène avec d'autres molécules d'eau, et a conféré à la surface de l'alliage **Ti6Al4V** non traité une nature presque hydrophobe [126]. Contrairement à l'alliage **Ti6Al4V** non traité, les angles de contact des échantillons soumis à l'oxydation thermique sont relativement inférieurs à  $90^\circ$ , suggérant une augmentation de leur nature hydrophile. La diminution de l'angle de contact observée pour les différents échantillons traités est due à l'évolution de la microstructure au cours de la croissance de la couche d'oxyde qui augmente également sa rugosité de surface. Selon [127, 128] les phases anatase et rutile formées au cours d'oxydation ont la capacité de dissocier les molécules d'eau en ions d'hydrogène et d'hydroxyle. L'adsorption de molécules d'eau par les ions  $\text{OH}^-$  aurait pu offrir à la surface un caractère hydrophile.

La mouillabilité est considérée comme une propriété de surface importante des matériaux utilisés pour les implants. On pense qu'une augmentation de la mouillabilité (angle de contact

inférieur à  $90^\circ$ ) pourrait favoriser une meilleure ostéo-intégration à la surface de l'implant. Il a été démontré que les surfaces hydrophiles favorisent la formation osseuse par une maturation accrue des ostéoblastes in vitro [129] et qu'elles offrent un taux de réussite clinique amélioré [130]. De ce fait, l'oxydation thermique semble être utile pour obtenir un caractère hydrophile, une propriété bénéfique pour une liaison osseuse et une croissance cellulaire plus efficaces.



*Figure III.18: Variation de l'angle de contact en fonction des conditions d'oxydation.*

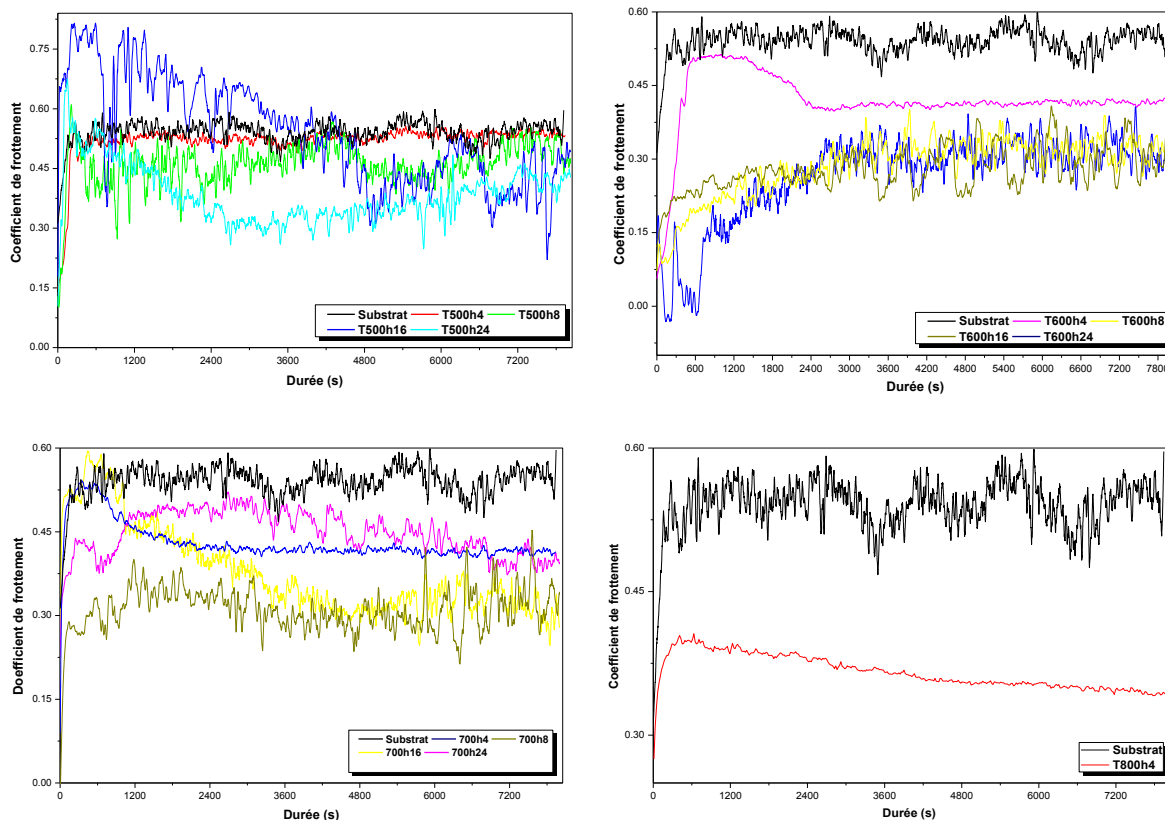
Il est clair à partir de la *figure III.18* qu'il n'existe pas une relation nette entre l'angle de contact et les conditions utilisées pour l'oxydation. Seulement et pour une durée d'oxydation de **4h**, on peut constater que l'angle de contact diminue avec l'augmentation de la température de **500°C** jusqu'à **800°C** alors qu'on a déjà montré sur la *figure III.16* que la rugosité de surface augmente aussi dans ces mêmes conditions.

Les valeurs de l'angle de contact des différents échantillons se trouvent dans un intervalle entre **20-75**, avec une valeur maximale pour l'échantillon **T70016h** et une valeur minimale enregistrée pour l'échantillon **T500h16**.

### III.1.6. Essais de tribologie :

L'étude de l'amélioration des propriétés tribologiques de l'alliage **Ti6Al4V** après l'oxydation thermique à différentes températures pendant diverses durées a été investiguée à

partir de la mesure du coefficient de frottement à sec. *Les figures III.19a, b, c et d* représentent, respectivement l'évolution du coefficient de frottement en fonction du temps au cours des essais de tribologie des échantillons traités à **500°C**, **600°C**, **700°C** et à **800°C** pendant les différentes durées étudiées.



**Figure III.19 : Evolution du coefficient de frottement des différents échantillons au cours des essais tribologiques.**

Il est clair à partir des *figures III.19a-d* que l'échantillon non traité (**substrat**) présente toujours la plus grande valeur de coefficient de frottement à l'ordre d'environ **0.57** pendant l'essai d'usure par rapport aux coefficients de frottement des autres échantillons. Les coefficients de frottement des échantillons oxydés sont tous beaucoup plus bas que l'échantillon de référence, ce qui indique que le traitement par oxydation thermique permet de réduire le coefficient du frottement et par conséquent il améliore la résistance à l'usure de l'alliage **Ti6Al4V** [131-134].

Selon les courbes de l'évolution des coefficients de frottement au cours des essais de tribologie, le temps de traitement optimal est différent à chaque température, il est de **24h** à la température d'oxydation de **500°C** avec un coefficient de frottement plus stables de **0.40** pour **T500h24** et de **24h** aussi à la température de **600°C** avec un coefficient de frottement de

**0.33** pour l'échantillon **T600h24**, mais le temps optimal pour obtenir un plus bas coefficient de frottement à **700°C** est de **8h** avec une valeur de **0.30** et elle représente la valeur optimale pour tous les différents échantillons. Sur les *figures III.19a* et *III.19b*, on peut constater que le coefficient de frottement diminue avec l'augmentation de la durée de traitement à **500°C** et à **600°C**, il est respectivement à l'ordre de **0.53**, **0.50**, **0.47** et **0.40** pour **T500h4**, **T500h8**, **T500h16** et **T500h24**, et respectivement à l'ordre de **0.42**, **0.40**, **0.37** et **0.33** pour **T600h4**, **T600h8**, **T600h16** et **T600h24**. Le *tableau III.3* et la *figure III.20* récapitulent toutes les valeurs de coefficients de frottement obtenues au cours de ces essais tribologiques.

Selon la littérature [135-138], il existe généralement trois étapes pour les courbes de coefficient de frottement: le stade initial avec des coefficients de frottement relativement inférieurs (**étape I**), l'étape de montée avec des coefficients de frottement qui augmentent progressivement (**étape II**) et le stade stable avec des coefficients de frottement plutôt stables (**étape III**). A partir de toutes les courbes obtenues, on constate qu'il existe également ces trois étapes pour les échantillons non traité et oxydés. L'étape **I** observée sur la courbe de l'échantillon non traité avec une valeur de coefficient de frottement de **0.31** est peut être dû à la couche d'oxyde très fine formée naturellement et à sa surface lisse (la rugosité de surface du substrat est inférieure par rapport à la rugosité de surface des échantillons oxydés). Dans la phase **II**, les coefficients de frottement augmentent progressivement, ceci est principalement attribuable à l'accumulation de débris d'usure dans la zone de contact. Selon la littérature [139-141], la génération de débris d'usure est en effet un facteur principal pour le coefficient de frottement croissant lors du glissement alternatif de la bille sur l'échantillon. Au cours de l'essai d'usure dans cette étude, la surface du substrat et les couches d'oxyde peuvent être endommagés par cette bille en alumine, qui générera de nombreux débris d'usure. Les particules d'oxyde dur peuvent conduire à une abrasion glissante sévère. Par conséquent, le processus d'usure abrasive fait augmenter enfin le coefficient de frottement. On peut également constater que la durée de la phase **II** est différente pour chaque échantillon. Ceci peut être dû aux différentes tailles des grains d'oxyde sur la surface. Les grains d'oxyde qui sont plus compacts et plus fins conduiront à un coefficient de frottement inférieur en raison de la diminution des débris d'usure en nombre et en taille.



Température d'oxydation (°C)	Durée d'oxydation (h)	Coefficient de frottement
Non traité	0	0.57
500	4	0.53
	8	0.50
	16	0.47
	24	0.40
600	4	0.42
	8	0.40
	16	0.37
	24	0.33
700	4	0.41
	8	0.30
	16	0.35
	24	0.40
800	4	0.34

Tableau III.3 : Valeurs de coefficients de frottement des différents échantillons.

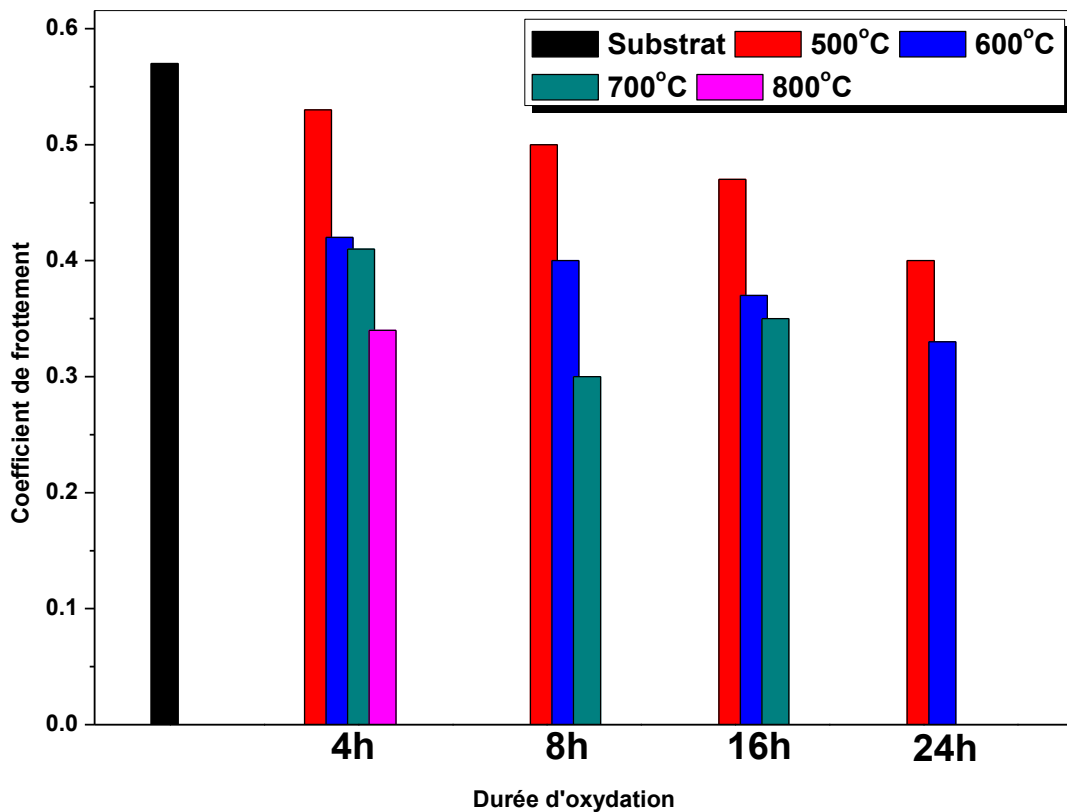
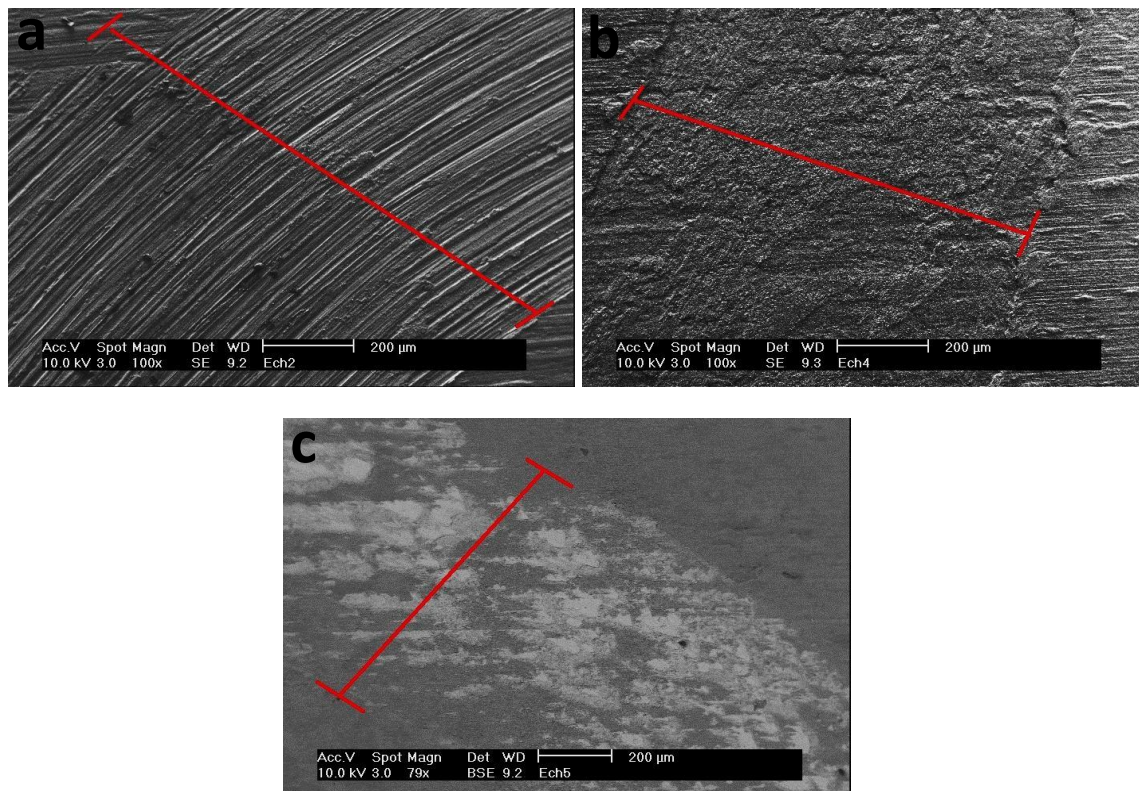


Figure III.20 : Variation du coefficient de frottement en fonction des conditions d'oxydation

La *figure III.21* représente la zone de contact entre la bille et la surface de l'échantillon après un essai de frottement.



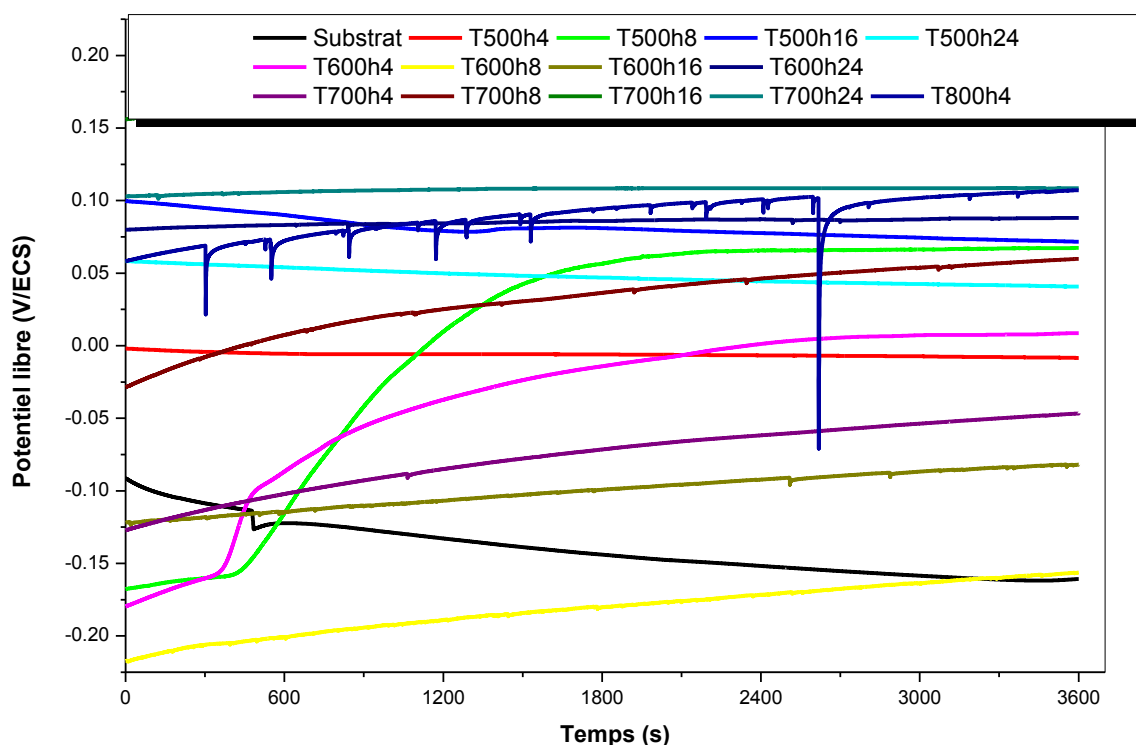
*Figure III.21 : Images par MEB montrent les Traces de la bille après un essai de frottement sur la surface de l'échantillon a : a)T500h4, b) T700h4 et c)T800h4*

Les traces de la bille sur la surface des échantillons après les essais de frottement qui ont une forme de sillons peuvent nous indiquer lesquelles des couches d'oxyde résistent mieux au frottement par la connaissance de la largeur et la profondeur de ces sillons, il est clair à partir de la *figure III.21 a* que la bille en alumine provoque des traces plus larges et plus profondes sur la surface de l'échantillon **T500h4** par rapport à l'échantillon **T700h4** (*figure III.21 b*) et à l'échantillon **T800h4** (*figure III.21 c*), ces résultats peuvent confirmer les résultats obtenus pour les coefficients de frottement des échantillons **T500h4**, **T700h4** et **T800h4** (*tableau III.3* et *figure III.20*).

### III.1.7. Essais de corrosion :

Les courbes de l'évolution du potentiel libre en fonction du temps et les courbes de polarisation potentiodynamique effectuées sur l'alliage **Ti6Al4V** non traité et traité à différentes conditions d'oxydation dans la salive artificielle dans un intervalle de potentiel de **-1V** à **+1.5V** par rapport à l'électrode de référence au calomel saturé (**ECS**) et par rapport à

leurs potentiels libres sont représentées respectivement sur les *figure III.22* et *III.23*. Cette gamme de potentiel a été choisie pour observer l'effet des conditions d'oxydation et par conséquent l'épaisseur de la couche d'oxyde sur la passivité et la dégradation de la couche d'oxyde.



*Figure III.22 : Evolution du potentiel libre en fonction du temps des différents échantillons étudiés*

A partir de la *figure III.22*, on peut constater clairement que les potentiels libres de tous les échantillons traités à différentes conditions d'oxydation présentent des valeurs plus nobles que celle de l'échantillon non traité à la fin de la durée d'immersion dans la salive artificielle. Ceci est dû à la nature isolante des couches d'oxyde (qui contiennent principalement du  $\text{TiO}_2$ ) [142] formées sur les différents échantillons traités. L'échantillon **T700h16** présente la valeur du potentiel la plus grande parmi tous les échantillons étudiés, alors que le potentiel libre le plus bas est enregistré pour l'échantillon **T600h8**. L'allure de décroissement puis une stabilité observée sur la courbe du potentiel libre relative à l'échantillon non traité est due respectivement à la dissolution de la couche d'oxyde natif (formée naturellement sur la surface de l'alliage **Ti6Al4V**) puis à la reformation d'une autre couche d'oxyde (généralement  $\text{TiO}_2$  amorphe). Les valeurs des potentiels libres correspondants aux différents échantillons étudiés sont regroupées dans le *tableau III.4*.

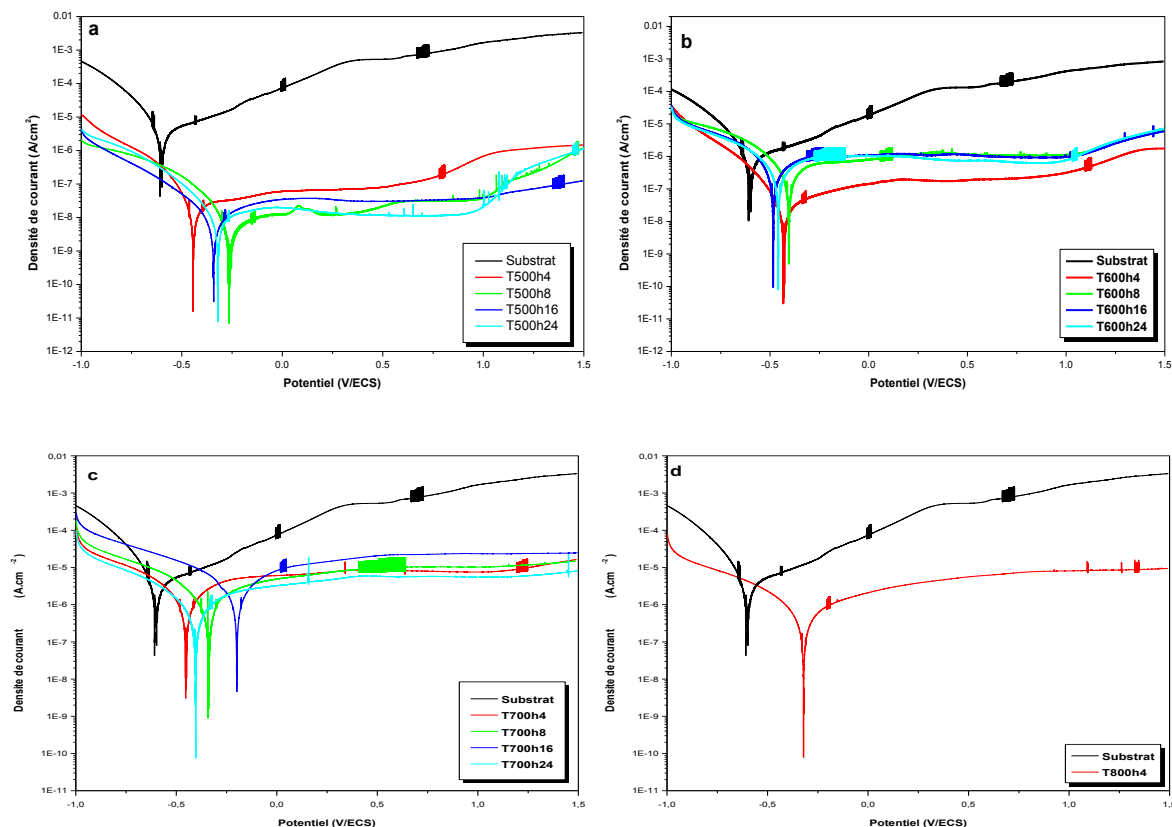


Figure III.23 : Les courbes de polarisation potentiodynamique des différents échantillons étudiés.

Le potentiel de corrosion ( $E_{\text{corr}}$ ) et la densité de courant de corrosion ( $I_{\text{corr}}$ ) calculés à partir de l'extrapolation des droites de *Tafel* pour tous les échantillons étudiés sont donnés dans le *tableau III.4*.

Les échantillons oxydés présentent un décalage dans le potentiel de corrosion vers la direction la plus noble et une diminution de la densité de courant de corrosion par rapport à ceux de l'alliage **Ti6Al4V** non traité. Les valeurs de  $E_{\text{corr}}$  et de  $I_{\text{corr}}$  varient en fonction de la durée et de la température de l'oxydation. L'échantillon **T700h16** présente un  $E_{\text{corr}}$  le plus noble d'environ **-200 mV/ECS** alors que l'échantillon **T500h8** présente une valeur inférieure de  $I_{\text{corr}}$  d'environ  **$4.48 \times 10^{-3} \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$**  parmi tous les échantillons étudiés (*figure III.23* et *tableau III.4*).

Selon *L. Benea et al.* [142], les courbes de polarisation potentiodynamique peuvent se décomposer en deux branches selon l'intervalle de potentiels : une branche cathodique, limitée du côté gauche par le potentiel initial qui est **-1 V/ECS**, elle s'étend jusqu'au potentiel de corrosion  $E_{\text{corr}}$  (qui est différent pour chaque échantillon étudié), dans cette branche la densité de courant diminue progressivement en fonction de l'augmentation du potentiel. Et

une autre branche anodique qui s'étend de son côté à partir de **E<sub>corr</sub>** jusqu'au potentiel final (+1.5 V/ECS), cette branche est caractérisée par une augmentation progressive de la densité de courant en fonction du potentiel jusqu'à un potentiel donné où elle devient constante (cette valeur constante correspond à la densité de courant de passivité (ou passivation) **I<sub>pass</sub>**, l'intervalle de potentiel où la densité de courant reste constante s'appelle domaine de passivité), l'échantillon qui possède un domaine de passivité le plus étendu et une densité de courant de passivité la plus faible, présente une meilleure résistance à la corrosion. Les résultats de la présente étude confirment encore que l'alliage **Ti6Al4V** traité par oxydation thermique pourrait offrir une excellente résistance à la corrosion par rapport à l'échantillon non traité. Bien que les valeurs de **I<sub>corr</sub>** et **I<sub>pass</sub>** soient indicatives de la capacité de protection contre la corrosion, dans la présente étude, **I<sub>pass</sub>** est utilisée pour classer les échantillons étudiés, car il reflète la capacité d'une couche d'oxyde de rester stable dans un environnement agressif même à des potentiels anodiques plus élevés. Sur la base des valeurs de **I<sub>pass</sub>**, la capacité de l'alliage **Ti6Al4V** non traité et thermiquement oxydé de la présente étude à offrir une meilleure résistance à la corrosion peut être classée comme suit: **Ti6Al4V** < **T700h16** < **T700h8** < **T700h4** < **T700h24** < **T800h4** < **T600h8** < **T600h16** < **T600h24** < **T600h4** < **T500h4** < **T500h16** < **T500h8** < **T500h24**. Ce classement indique que la capacité de protection à la corrosion de l'alliage **Ti6Al4V** thermiquement oxydé ne suit pas une relation linéaire avec la température ou le temps de traitement. Cela peut être dû aux défauts présents dans la couche d'oxyde comme des fissures ou bien à la formation des macros pores entre les gros grains d'oxyde [118]. Une étude approfondie des défauts et du volume des pores formés en fonction de la température et du temps d'oxydation permettra de mieux comprendre ce phénomène.

Plusieurs chercheurs ont confirmé que le titane pur **Ti** et l'alliage **Ti6Al4V** oxydés à différentes températures pendant diverses durées offrent une meilleure résistance à la corrosion par rapport aux échantillons non traités dans divers environnements [143-148]. *S. Kumar et al.* [118] ont rapporté que l'oxydation thermique à différentes températures et durées de l'alliage **Ti6Al4V** permet d'obtenir des couches d'oxyde plus résistantes à la corrosion dans la solution de **Ringer** que l'alliage non traité, ils ont fait un classement de résistance à la corrosion des échantillons selon leurs valeurs de densité de courant de passivité. *A. Ashrafizadeh et al.* [124] ont rapporté que l'alliage **Ti6Al4V** oxydé à 600°C pendant une heure présente une meilleure résistance à la corrosion dans la solution saline de 0.9 % **NaCl** que d'autres échantillons traités pendant la même durée à des températures de 500°C, 700°C et 800°C. *S. Kumar et al.* [143] ont trouvé que le titane pur oxydé à 800°C

pendant **24** heures présente une meilleure résistance à la corrosion dans la solution de **Ringer** que ceux oxydés pendant **24h** à **650°C** et à **500°C**. *A. Biswas et al.* [144] ont évalué le comportement électrochimique dans une solution biologique de l'alliage **Ti6Al4V** oxydé dans un intervalle de température entre **400°C** et **600°C** pendant des durées qui varient entre **25h** et **60h** et ils ont conclu que l'oxydation à **600°C** pendant **36h** donne le meilleur résultat.

Echantillon	$E_{ocp}$ (mV)	$E_{corr}$ (mV/ECS)	$I_{corr}$ ( $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ )	$I_{pass}$ ( $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ )
Substrat	-160	-608	3.18	128
T500h4	-8	-444	$2.47 \times 10^{-2}$	$7.08 \times 10^{-2}$
T500h8	+67	-264	$4.48 \times 10^{-3}$	$1.52 \times 10^{-2}$
T500h16	+72	-343	$6.29 \times 10^{-3}$	$3.05 \times 10^{-2}$
T500h24	+40	-320	$6.64 \times 10^{-3}$	$1.21 \times 10^{-2}$
T600h4	+7	-430	$3.88 \times 10^{-2}$	$1.08 \times 10^{-1}$
T600h8	-156	-402	$2.57 \times 10^{-1}$	1.26
T600h16	-83	-486	$2.96 \times 10^{-1}$	1.15
T600h24	+87	-458	$3.04 \times 10^{-1}$	$7.61 \times 10^{-1}$
T700h4	-46	-450	3.12	8.42
T700h8	+59	-335	1.69	8.81
T700h16	+203	-200	3.15	18
T700h24	+108	-405	1.18	5.78
T800h4	+107	-320	$4.91 \times 10^{-1}$	4.83

*Tableau III.4 : Paramètres électrochimiques des différents échantillons oxydés.*

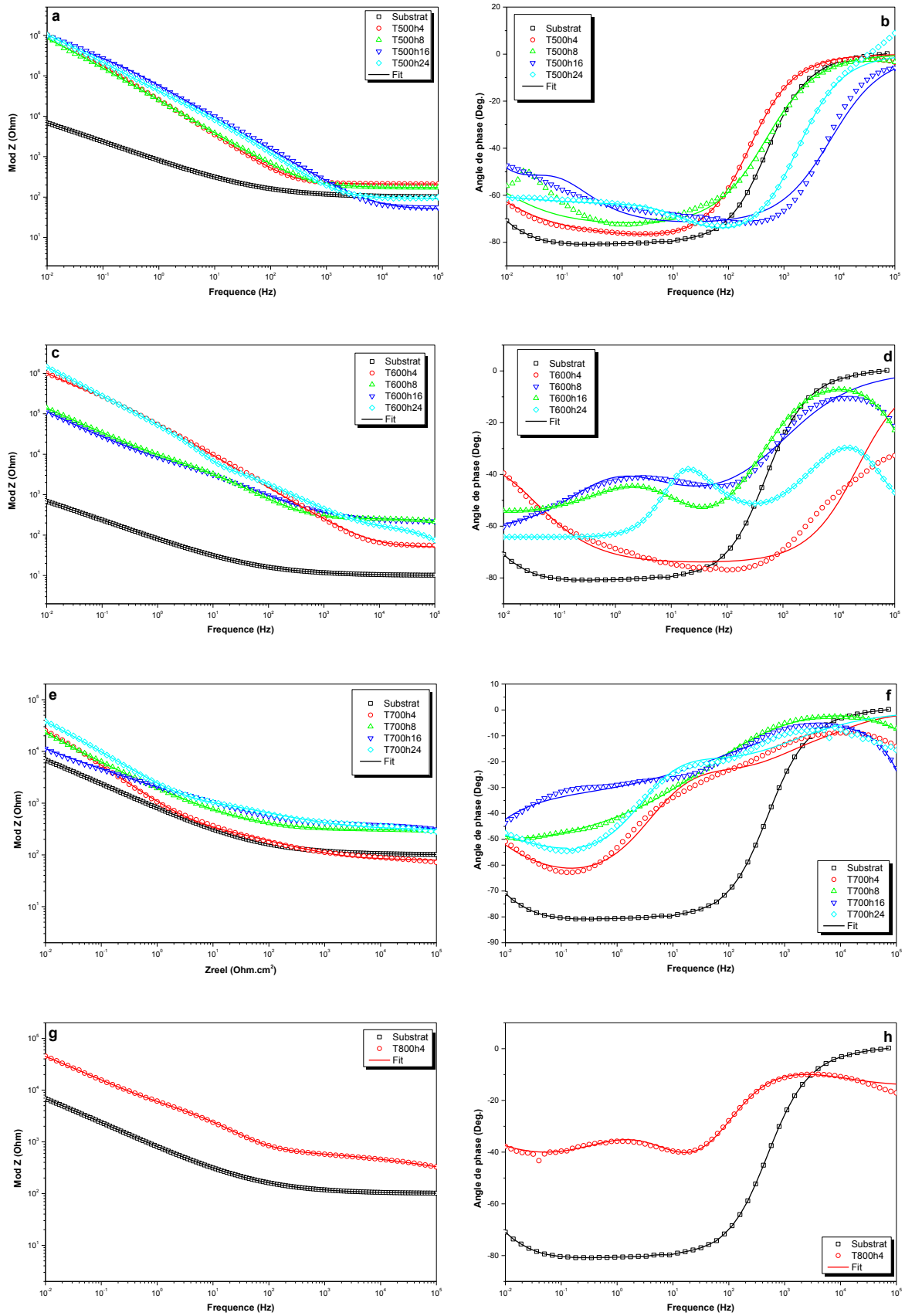


Figure III.24 : Courbes de Bode des différents échantillons étudiés.

Les diagrammes d'impédance et les courbes d'angle de phase de **Bode** des échantillons non traité et oxydés réalisés dans la salive artificielle, à leurs potentiels libres respectifs, sont représentés respectivement sur les *figure III.24a, c, e, g* et *III.24b, d, f, h*.

Sur ces diagrammes sont présentés les résultats expérimentaux ensemble avec les résultats simulés à partir des circuits électriques équivalents illustrés dans la *figure III.25*. Un très bon rapprochement entre les résultats expérimentaux et les résultats simulés est vérifié comme il est confirmé par les valeurs de chi au carré  $\chi^2$  (*tableau III.5*).

Les diagrammes d'impédance de **Bode** révèlent que les valeurs des modules d'impédance des échantillons traités sont généralement supérieures à celles de l'alliage non traité. On peut clairement constater sur les *figures III.24a* et *III.24c* que les valeurs des modules d'impédance relatives aux échantillons traités respectivement aux températures de **500C** et de **600C** sont supérieures dans toute la gamme des fréquences étudiées, alors que celles des échantillons oxydées à **700°C** et à **800°C** sont respectivement supérieures seulement dans les gammes de fréquences de **2Hz** jusqu'à **10<sup>5</sup> Hz** et de **0.06 Hz** jusqu'à **10<sup>5</sup> Hz** (*figure III.24e* et *III.24g*). Une corrélation directe entre l'épaisseur de la couche d'oxyde obtenue en fonction de la température et du temps d'oxydation et des valeurs d'impédance n'a pas pu être établie. Cela peut être dû à la présence d'écarts/discontinuités entre les grains d'oxyde [118]. L'augmentation des valeurs d'impédance de tous les échantillons oxydés suggère une excellente capacité de protection contre la corrosion et confirme les observations faites par les études de polarisation potentiodynamique (*figure III.23* et *tableau III.4*).

Les courbes d'angle de phase de **Bode** présentent de nombreuses variations, ce qui permet de comprendre le mécanisme de corrosion. L'alliage **Ti6Al4V** non traité présente une valeur de l'angle de phase proche de **0°** à très haute fréquence qui augmente avec la diminution des fréquences jusqu'à atteindre un angle de phase maximal de **-81°** à des basses fréquences à partir de **30 Hz**, qui reste constant sur une large gamme de fréquences, de **30 Hz** jusqu'à **0.1 Hz** et par la suite diminue à **-70°** à très basse fréquence. L'échantillon **T500h4** (*figure III.24b*) présente une variation de l'angle de phase identique à celle du substrat dans la gamme intermédiaire et basse des fréquences avec un angle de phase maximal constant et relativement inférieur à environ **-76°**, ce qui reste constant sur une large gamme de fréquences, mais différent à des fréquences plus hautes ou on peut constater qu'il existe une valeur minimale de l'angle de phase d'environ **-2°** à une fréquence de **16 KHz**. L'apparition d'un angle de phase maximal ou minimal et constant sur une large gamme de fréquences est typique des surfaces passives, ce qui indique un comportement presque purement capacitif



[118], et qui peut décrire également les propriétés diélectriques du film d'oxyde formés naturellement (sur le substrat) ou par traitement thermique, ce qui confirme aussi la bonne capacité des oxydes de protéger contre la corrosion. Les points d'inflexion observés sur les diagrammes d'angle de phase de l'échantillon **T500h24** (*figure III.24b*) à une fréquence de **3Hz** et sur les diagrammes d'angle de phase des échantillons traités à **700°C** (*figure III.24f*) à des fréquences d'environ **8Hz** pour **T700h4**, **17Hz** et **0.15 Hz** pour **T700h16** et **106 Hz** et **7Hz** pour l'échantillon **T70024**. Les courbes d'angle de phase de **Bode** des échantillons **T700h16** et **T700h24** présentent deux points d'inflexion dans la gamme de fréquences étudiée, ce qui suggère selon *S. Kumar* [118] l'implication du transfert de masse à travers les pores. L'apparition de deux points d'inflexion dans le diagramme d'angle de phase indique l'implication de deux éléments à phase constante (**CPE**), qui ont également été rapportées plus tôt par d'autres auteurs pour l'alliage **Ti6Al4V** oxydé à **700°C** pendant **1h** [146].

Selon les différents résultats obtenus pour les impédances et les angles de phase, des circuits électriques équivalents sont proposés, les valeurs des paramètres de chaque élément du circuit équivalent sont regroupées dans le *tableau III.5*.

La *figure III.25* illustre les circuits électriques équivalents qui peuvent simuler les résultats des impédances obtenus pour chaque échantillon étudié, le comportement électrochimique de l'échantillon **Ti6Al4V** peut être simulé par une résistance en série avec un simple couple électrique **R-CPE** en parallèle (*figure III.25a*) [147-152], où  $R_{sol}$  est la résistance de la solution (salive artificielle),  $CPE_{ox}$  correspond à la capacité de la double couche à l'interface électrode de travail/solution et  $R_{ox}$  correspond à la résistance de transfert de charge de la couche d'oxyde formée sur la surface du substrat pendant son immersion dans la solution. Les circuits électriques équivalents (**CEE**) qui peuvent mieux simuler le comportement électrochimique des échantillons traités à différentes conditions d'oxydation nécessitent l'implication d'autres éléments, comme il est montré dans les *figures III.25b*. Pour tous les autres échantillons oxydés à différentes conditions, une autre boîte est ajoutée qui comprend un  $CPE_{por}$  et une résistance  $R_{por}$ ,  $CPE_{por}$  correspond à l'élément à phase constante relatif à l'hétérogénéité de la surface des couches d'oxyde (porosité ou rugosité de surface comme il est montré sur les images **3D** effectuées par **AFM** dans les *figures III.9, III.10, III.11* et *III.12*),  $R_{por}$  correspond à sa résistance, la présence de deux boîtes dans le circuit équivalent révèle l'implication de deux structures différentes dans les couches d'oxyde qui contrôlent le comportement électrochimique. Une troisième boîte est introduite aussi dans le **CEE** des échantillons traités, il s'agit d'un  $CPE_{Al}$  qui correspond selon [146] à la contribution d'un autre oxyde qui est l'alumine  $Al_2O_3$  et une  $R_{Al}$  qui correspond à sa

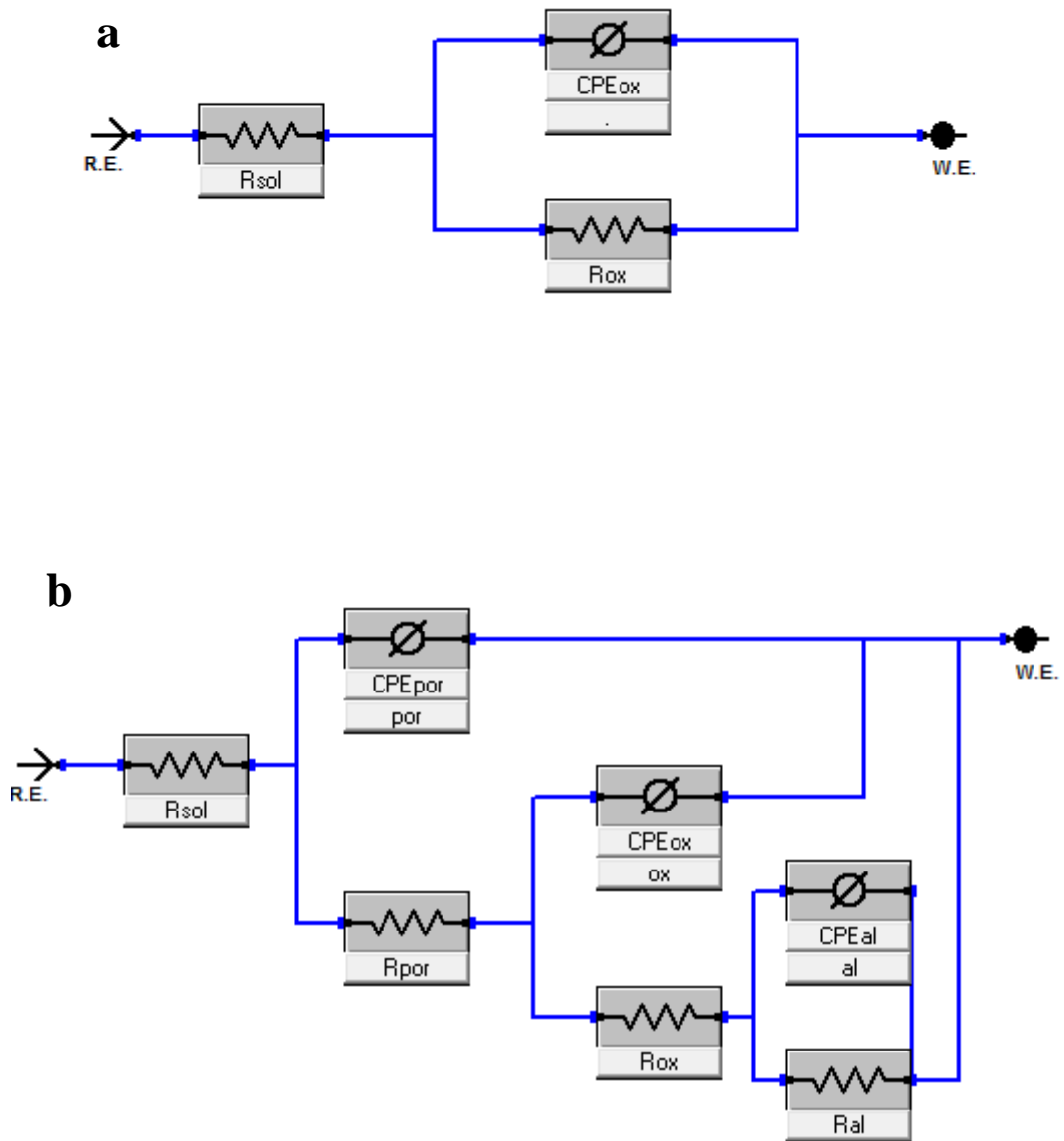
résistance. Il est vrai que la phase alumine est détectée uniquement sur les spectres de **DRX** relatifs à l'échantillon **T800h4** (*figure III.4*) ainsi qu'aux échantillons traités à **700°C**, mais ça n'exclue pas sa présence dans les couches d'oxyde formés aux températures **500°C** et **600°C** et, d'après *M.C. Garcia-Alonso et al. [139]* l'oxyde **Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>** doit coexister avec le **TiO<sub>2</sub>** sur la surface des alliages **Ti6Al4V** oxydés entre **500°C** et **700°C** même pendant une durée d'**1** heure de traitement.

Les valeurs des impédances des différents éléments à phase constante (**CPE**) sont données par la relation suivante [153,154]:

$$Z_{CPE} = 1/Q(j\omega)^a \quad (III.1)$$

Où **Q** est la magnitude du **CPE**,  $\omega$  est la fréquence angulaire, **j** nombre imaginaire complexe  $(-1)^{1/2}$ , et **a** varie entre **0** et **1**, il indique la nature de l'élément (si **a=0** l'élément correspond à une résistance et pour **a=1** il correspond à une capacité idéale). Les valeurs de **Q** et **a** relatives aux différents **CEE** sont regroupées dans le *tableau III.5*.

La variation observée dans les courbes d'angle de phase suggère une forte dépendance de la nature de la couche d'oxyde et de la présence des pores plutôt que de la température et du temps d'oxydation. L'augmentation des valeurs d'impédance de l'alliage **Ti6Al4V** thermiquement oxydé suggère une excellente capacité de protection contre la corrosion et confirme les observations faites par les essais de polarisation potentiodynamique (*figure III.23* et *tableau III.4*). Pour les échantillons oxydés à **500°C** (*figure III.24a*), l'augmentation de la valeur d'impédance est presque **10** fois plus supérieure à celle de l'alliage non traité, ce qui confirme la capacité des oxydes à offrir une excellente résistance à la corrosion. Les résultats des études de polarisation potentiodynamique et la spectroscopie d'impédance électrochimique révèlent que la capacité de protection contre la corrosion de l'alliage **Ti6Al4V** est améliorée lorsqu'il est soumis à une oxydation thermique. L'excellente résistance chimique de la phase rutilé [118] pourrait être l'un des facteurs contributifs dans les échantillons oxydés à **600°C**, **700°C** et **800°C**. Il n'y a pas de corrélation directe entre l'épaisseur de la couche d'oxyde obtenue en fonction de la température et du temps utilisés pour l'oxydation et de la capacité de protection contre la corrosion; Plutôt, il semble qu'elle soit en fonction de la nature de la couche d'oxyde et de la présence des pores sur la surface.



*Figure III.25 : Circuits électriques équivalents utilisés pour la simulation des résultats expérimentaux obtenus par la spectroscopie d'impédance électrochimique.*

Les valeurs des paramètres électriques obtenus par simulation des résultats expérimentaux de chaque élément du circuit équivalent sont regroupées dans le tableau suivant :

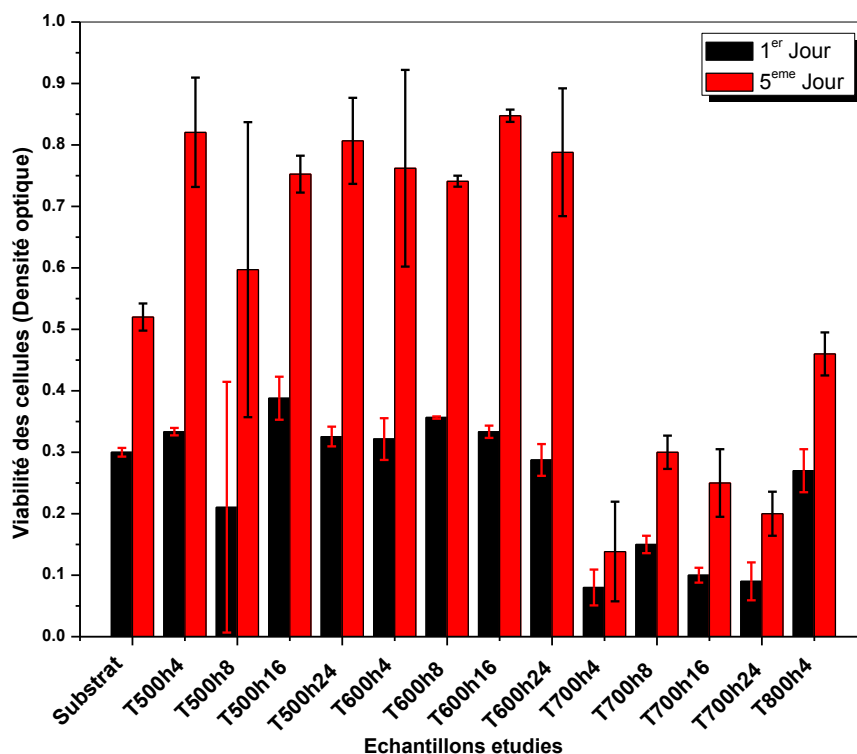
Echantillon	$R_{sol}$ (Ohm)	$Q_{por} \times 10^{-6}$ (S.s <sup>a</sup> )	$a_{por}$	$R_{por}$ (Ohm)	$Q_{ox} \times 10^{-6}$ (S.s <sup>a</sup> )	$a_{ox}$	$R_{ox}$ (K. Ohm)	$Q_{al} \times 10^{-6}$ (S.s <sup>a</sup> )	$a_{al}$	$R_{al}$ (K. Ohm)	$\chi^2 \times 10^{-6}$
Substrat	113	59	0.85	52	-	-	-	-	-	-	-
				$\times 10^3$							
T500h4	154	9	0.76	786	8	0.43	8	76	0.79	170	105
T500h8	170	7	0.82	861	4	0.21	10	40	0.88	172	99
T500h16	54	1.6	0.89	5	2	0.64	586	85	0.64	290	75
				$\times 10^3$							
T500h24	92	2	0.90	5	3	0.25	6	5	0.57	290	106
				$\times 10^3$							
T600h4	189	15	0.79	354	12	0.69	5	54	0.67	15	99
							$\times 10^3$			$\times 10^3$	
T600h8	213	21	0.88	249	9	0.78	6	33	0.60	5	167
							$\times 10^3$			$\times 10^3$	
T600h16	213	25	0.62	440	14	0.12	573	220	0.6	17	5
				$\times 10^3$						$\times 10^3$	
T600h24	213	30	0.7	230	20	0.32	430	132	0.64	23	243
				$\times 10^3$						$\times 10^3$	
T700h4	77	121	0.6	6.5	31	0.23	2.8	230	0.82	1.5	400
				$\times 10^3$						$\times 10^3$	
T700h8	288	22	0.55	30	660	0.88	337	430	0.53	1.2	600
										$\times 10^3$	
T700h16	209	2.6	0.95	493	252	0.4	237	5	0.12	597	200
		$\times 10^3$						$\times 10^3$			
T700h24	352	102	0.6	1.26	90	0.79	6	4	0.12	8	164
				$\times 10^3$			$\times 10^3$	$\times 10^3$		$\times 10^3$	
T800h4	168	33	0.81	2.1	1.1	0.6	0.5	93	0.6	201	263
				$\times 10^3$							

Tableau III.5 : Valeurs des paramètres utilisées dans les CEE utilisés pour la simulation des résultats obtenus par la spectroscopie d'impédance électrochimique.

### III.1.8. Essais de biocompatibilité :

L'évaluation de la biocompatibilité des différents échantillons a été faite dans cette étude par les tests **MTT** qui consistent sur la mesure de la densité optique relative des cellules ostéoblastiques vivantes attachées à leurs surfaces pendant le 1<sup>er</sup> et le 5<sup>eme</sup> jour de culture.

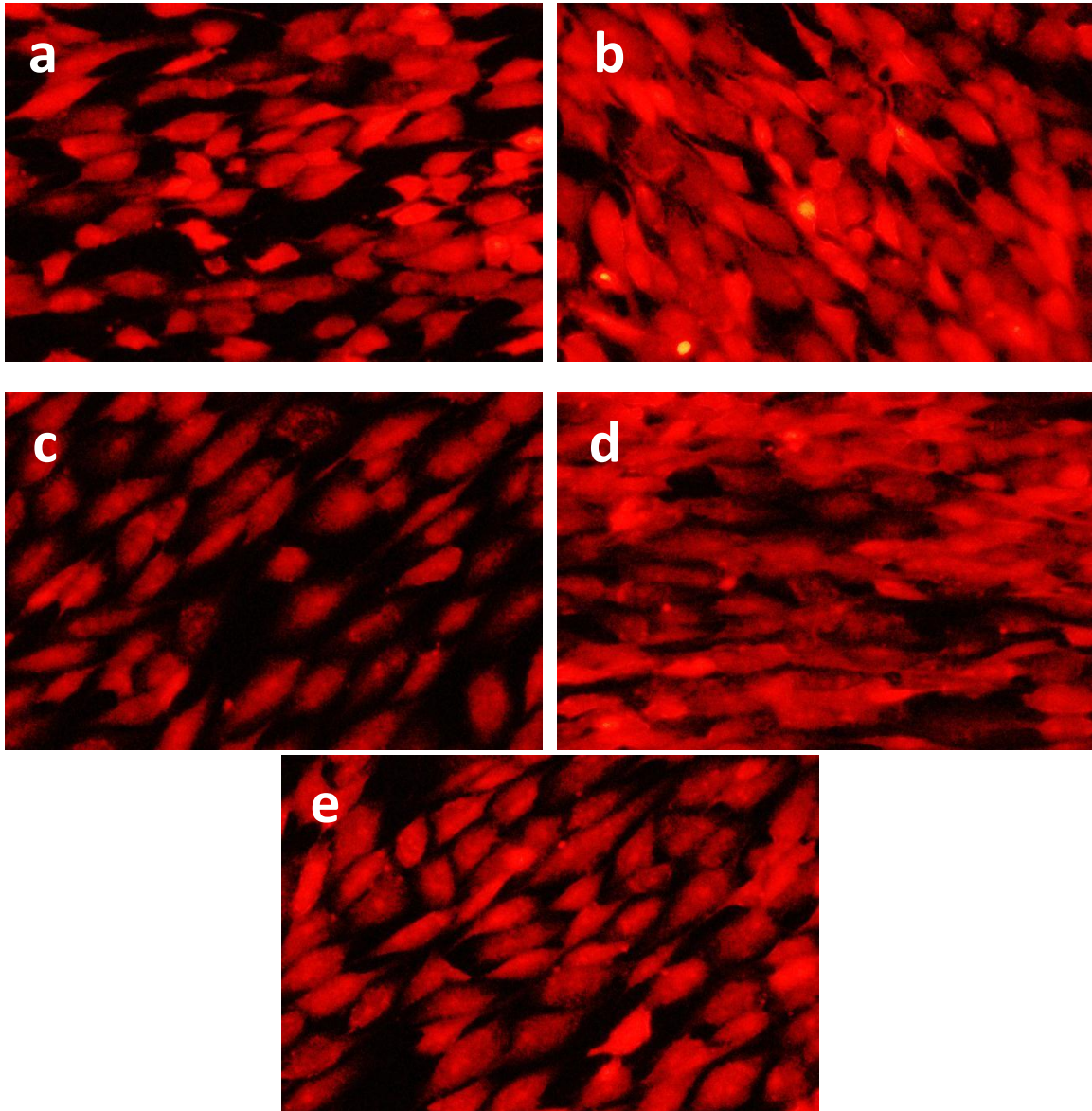
La *figure III.26* présente le nombre des cellules attachées à la surface des différents échantillons étudiés exprimé en densité optique relative.



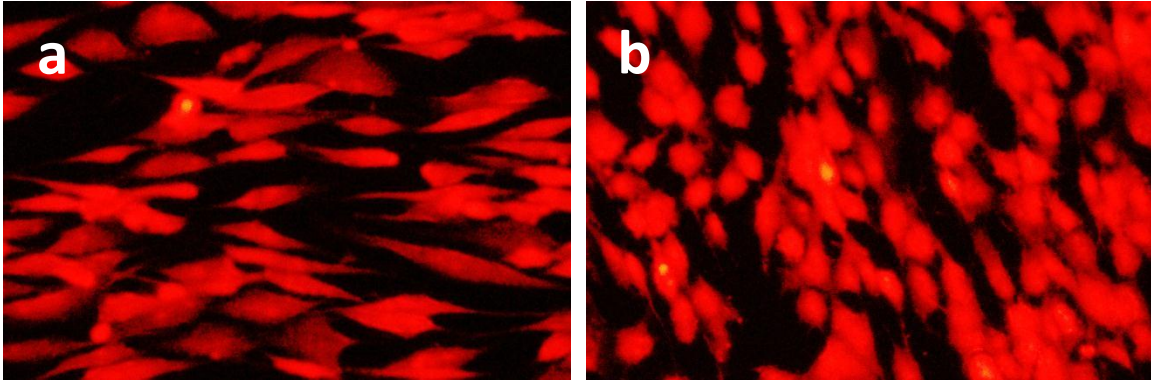
*Figure III.26 : Viabilité des cellules sur les différentes surfaces des échantillons étudiés après le 1<sup>er</sup> et le 5<sup>eme</sup> jour de culture.*

Il est clair à partir de la *figure III.26* que le nombre des cellules en cinquième jour de culture est supérieur à celui enregistré pour le 1<sup>er</sup> jour, ce qui confirme la prolifération c'est-à-dire la multiplication des cellules sur toutes les surfaces des différents échantillons traités. Il faut noter aussi que l'alliage **Ti6Al4V** présente dans cette étude une meilleure biocompatibilité par rapport aux échantillons traités à **700°C** et à **800°C** [155,156]. La meilleure biocompatibilité est enregistrée sur la surface de l'échantillon **T50016h** au 1<sup>er</sup> jour de culture, alors qu'au 5<sup>eme</sup> jour, l'échantillon **T600h16** présente une meilleure biocompatibilité par rapport à tous les échantillons étudiés.

Pour confirmer les résultats obtenus par les tests **MTT**, on a utilisé un microscope optique à fluorescence pour voir la distribution et la morphologie des cellules attachées sur la surface des échantillons après le 5eme jour d'incubation. Les images obtenues sont illustrées sur les *figures III.27 et III.28*.



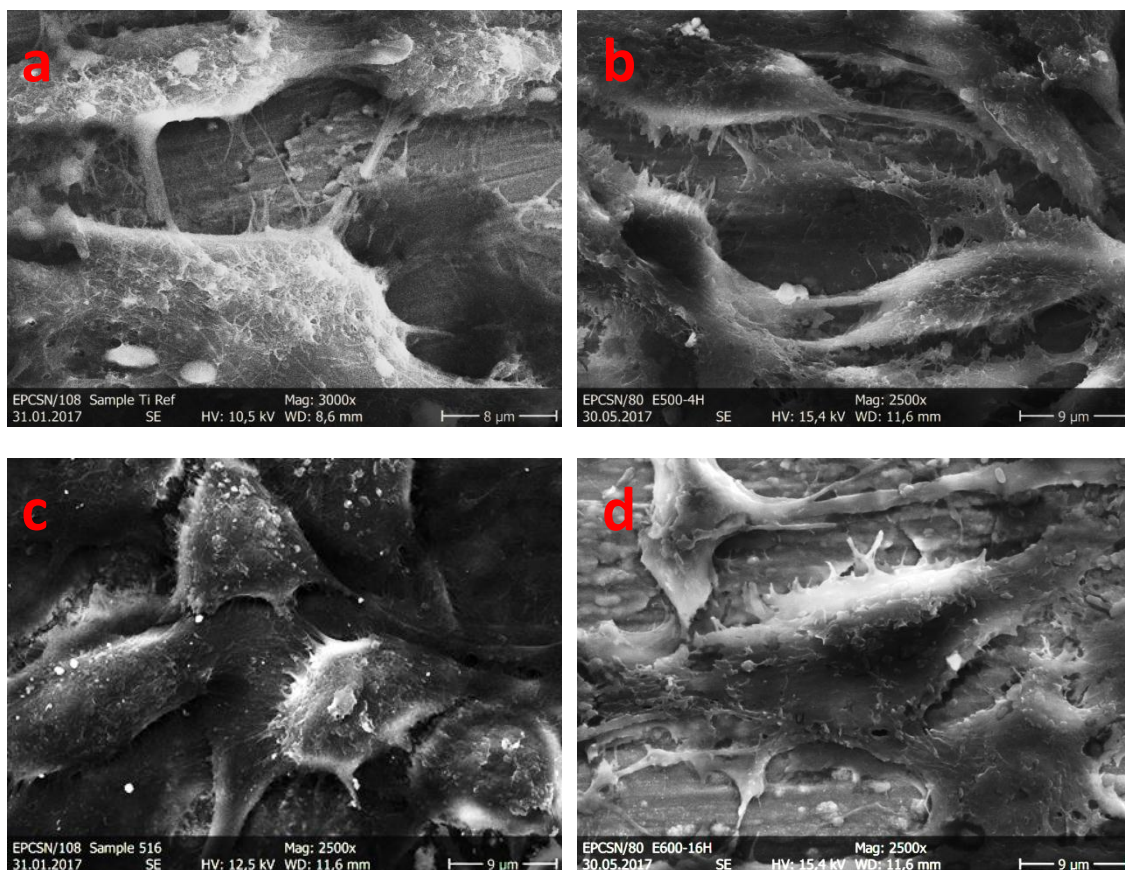
*Figure III.27 : Images par microscope optique à fluorescence montrent la distribution des cellules sur la surface des échantillons : a) Substrat, b) T500h4, c) T500h8, d) T500h16 et e) T500h24.*



*Figure III.28 : Images par microscope optique à fluorescence montrent la distribution des cellules sur la surface des échantillons :a) T600h4 et b) T600h16.*

On peut constater qu'il n'existe pas une grande différence entre les images à fluorescence des différents échantillons, elles sont en accord avec les résultats de viabilité (*figure III.26*), les cellules vivantes sont étalées sur toute la surface des différents échantillons en gardant leurs morphologie polygonale.

Une étude aussi par microscopie électronique à balayage a été menée pour essayer de voir d'une façon localisée la nature de la liaison entre les cellules vivantes et la surface des différents échantillons. Les *figures III.29a-d* illustrent respectivement les surfaces des échantillons **Ti6Al4v**, **T500h4**, **T500h16** et **T600h16** après colonisation par les cellules.



**Figure III.29:** Images par MEB montrent l'attachement des cellules sur la surface des échantillons :a) Substrat, b) T500h4, c) T500h16 et d) T600h16.

Comme il est montré dans les *figures III.27* et *III.28*, les cellules possèdent une morphologie polygonale, on peut constater aussi que les différentes cellules émettaient des prolongements cytoplasmiques pour s'attacher à la surface des échantillons [157]. *L. Saldana et al.* [158] ont montré que l'oxydation thermique de l'alliage **Ti6Al4V** à **700°C** pendant une heure donne une meilleure biocompatibilité in vitro que son oxydation à **500°C** pendant la même durée, et ils ont conclu que la rugosité et la structure de la surface de l'échantillon oxydé à **700°C** peuvent contribuer à une bonne prolifération cellulaire.

## III.2. Oxydation anodique :

### III.2.1. Mécanisme de formation des nanotubes :

Sur la *figure III. 30* on peut constater l'évolution de la densité de courant en fonction du temps de l'anodisation de l'alliage **Ti6Al4V** dans une solution de l'acide fluorhydrique. La formation des nanotubes durant l'anodisation passe par trois étapes :



- I- La première étape consiste à la formation d'une couche d'oxyde compacte, caractérisée par une chute de la densité de courant. La réaction chimique suivante peut décrire le mécanisme de la formation de cette couche [157-162]:

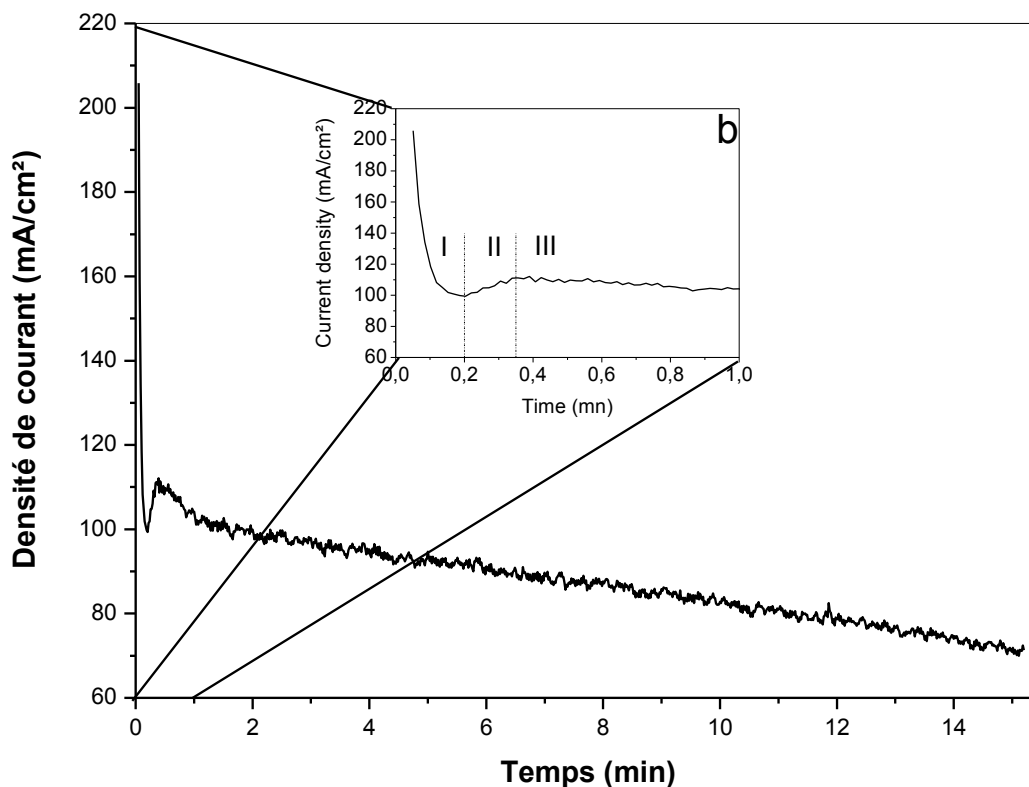
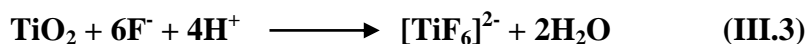


Figure III.30 : Evolution de la densité de courant durant l'oxydation anodique [163].

- II- Dans l'étape II, la densité de courant augmente à cause de la rupture de couche d'oxyde formée précédemment dans l'étape I, les ions de fluor contribuent avec le champ électrique à la création des pores [159-162]:



- III- La densité de courant reste constante dans cette étape, et les tubes commencent à apparaître et à se séparer les uns aux autres.

### III.2.2. Diffraction des rayons X :

Les spectres d'analyse par diffraction des rayons **X** effectuée sur les différents échantillons anodisés à **20V**, **30V**, **40V** et **60V** pendant **2h** et recuits à **450°C** pendant **2h** sous azote sont présentée sur la *figure III.31*.

A partir des spectres de **DRX**, on peut constater que les nanotubes formés par oxydation anodique et avant un traitement ont une structure amorphe [164-167], ils se transforment en phase anatase après un recuit à **450°C** pendant **2h**. Pour les deux échantillons **20V2h** et **30V2h**, On peut clairement voir que (i) l'intensité des deux pics (**100**) et (**110**) observés respectivement à  $2\theta = 35,094^\circ$  et à  $2\theta = 62,950^\circ$  relatifs au substrat diminue après traitement thermique à **450°C**; (ii) simultanément, les deux pics (**002**) et (**102**) observés respectivement à  $2\theta = 38,422^\circ$  et à  $2\theta = 53,005^\circ$  relatifs aussi au substrat s'élargissent et augmentent en intensité après traitement thermique, ce qui peut indiquer la présence de la phase **anatase** à  $38,575^\circ$  (**112**) et  $53,885^\circ$  (**105**) étant donné que les pics d'anatase sont observés à proximité immédiate de ces deux derniers pics du **Ti6Al4V** dans cette région; et (iii) aucune caractéristique anatase n'apparaît à  $2\theta = 25,425^\circ$  (**101**), probablement en raison de l'orientation granulaire préférée du cristal d'anatase pour les nanotubes, où les facettes (**1 0 1**) de l'anatase peuvent ne pas être orientées dans de telle sorte qu'il pourrait être détecté par **DRX** dans le cas de l'anodisation du **Ti6Al4V** à **20** et **30 V**. mais pour les deux autres échantillons **40V2h** et **60V2h**, en plus des observations citées déjà, on peut constater l'apparition de deux nouveaux pics à  $2\theta = 25,425^\circ$  et à  $2\theta = 37,80^\circ$  qui correspondent respectivement aux orientations (**101**) et (**004**) de la phase **anatase**.

Aucun pic correspondant à la phase **rutile** n'est apparu dans les spectres de **DRX**, ce qui peut être dû à une quantité insuffisante de sa présence dans les couches formées.

*S. Patel et al.* [119] ont rapporté des spectres de **DRX** similaires lorsqu'ils ont élaboré des nanotubes sur des substrats de **Ti6Al4V** par anodisation électrochimique suivi par un recuit à **450°C** pendant **3h**.

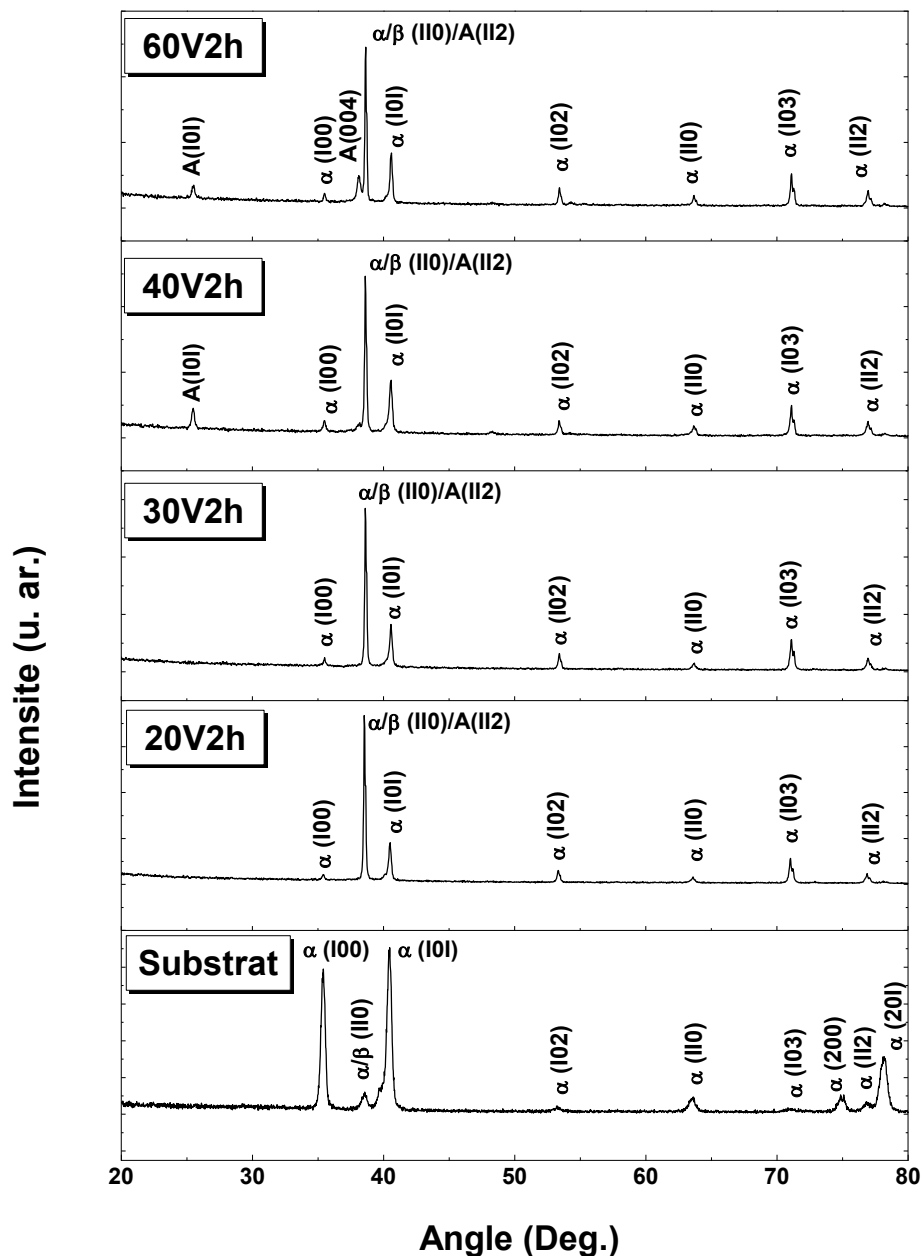
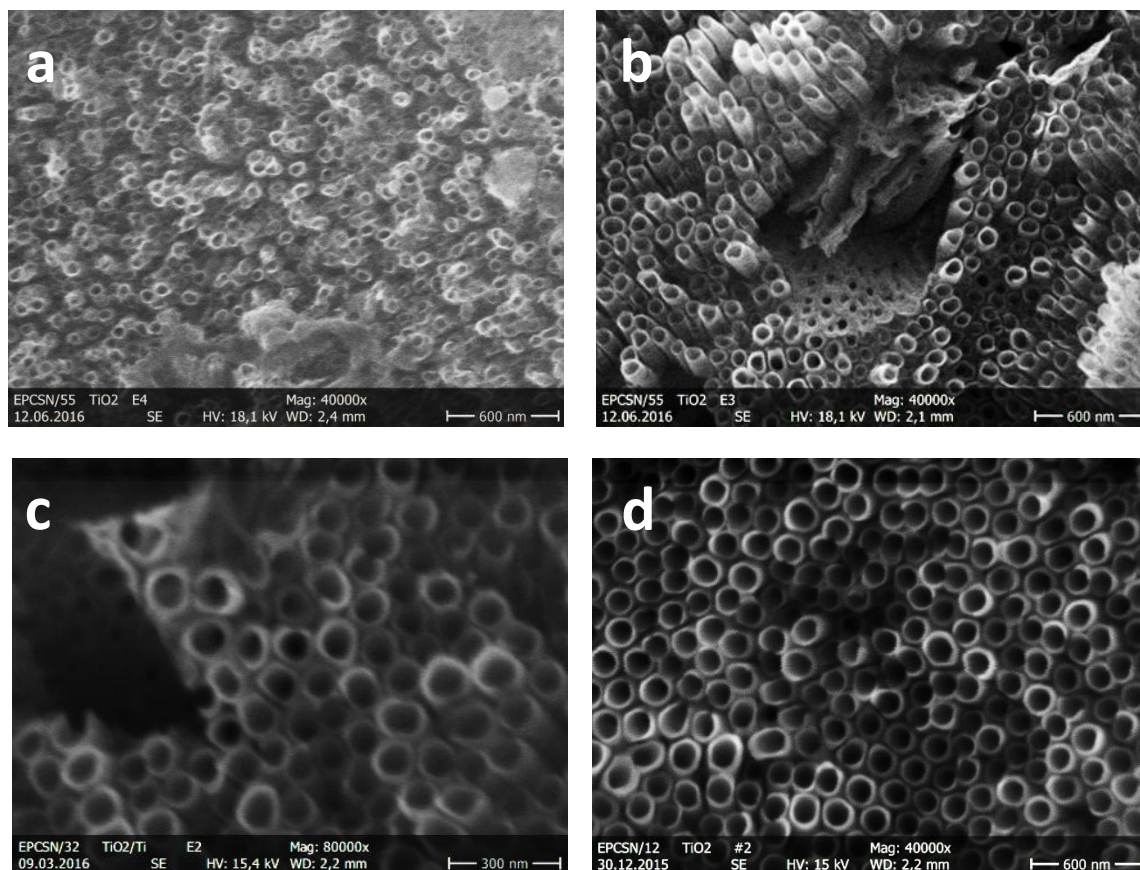


Figure III.31 : Spectres de diffraction des rayons X sur les échantillons anodisés à différents potentiels et recuits à 450°C pendant 2h.

### III.2.3. Observations par microscopie électronique à balayage :

La *figure III.32* montre la morphologie des nanotubes formés sur la surface de l'alliage **Ti6Al4V** après oxydation anodique dans une solution organique à base de l'éthylène glycol et de fluorure d'ammonium sous différentes tensions de **20V** jusqu'à **60V** pendant **2h**.



**Figure III.32 : Images par MEB de la surface des échantillons anodisés à différents potentiel : a) 20V, b) 30V, c) 40, d) 60V.**

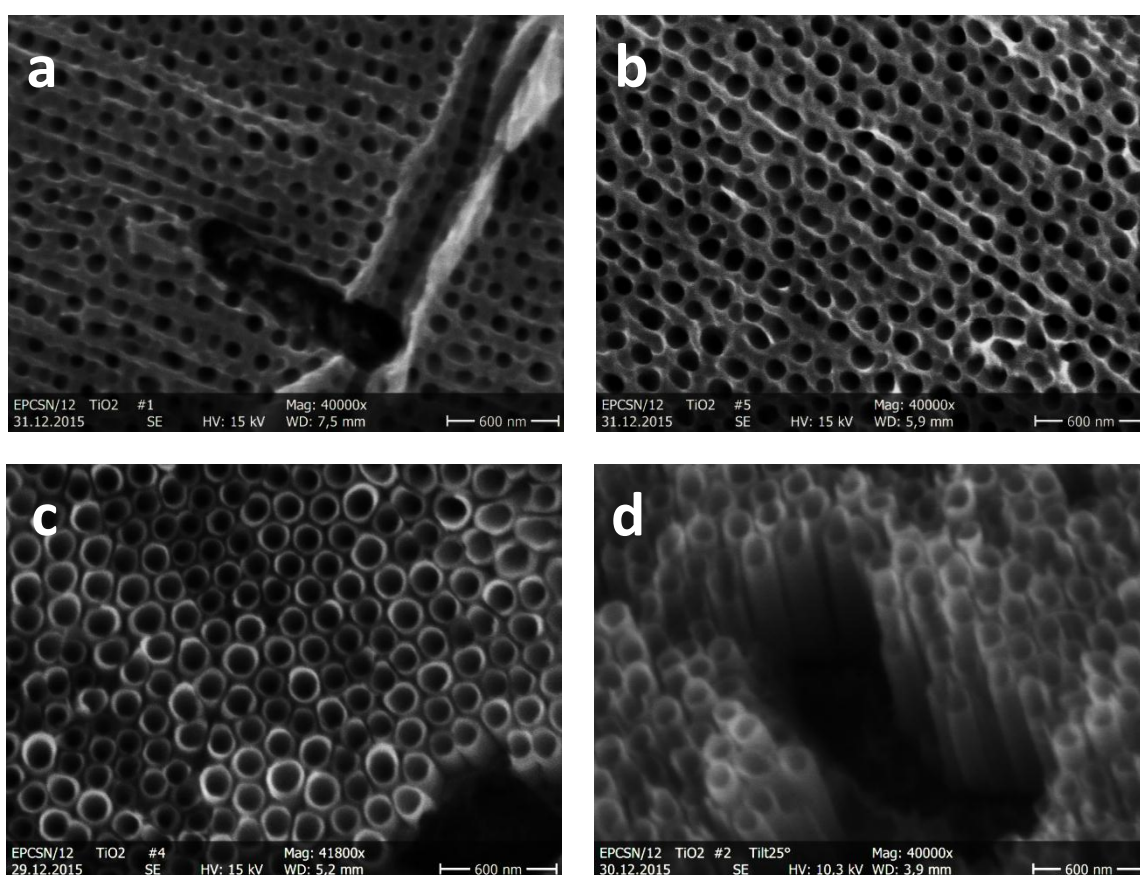
Les images effectuées par **MEB** montrent la formation des nanotubes sur la surface des substrats de **Ti6Al4V** pour chaque potentiel appliqué, ces nanotubes sont bien alignés et ils sont séparés les uns des autres surtout pour les potentiels **30, 40** et **60V**. Selon la littérature [168-176] la nature des nanotubes formés sur l'alliage **Ti6Al4V** par anodisation électrochimique dans différentes électrolytes est de dioxyde de titane (**TiO<sub>2</sub>**).

On peut clairement constater sur les *figures III.32a-c* l'effet du potentiel appliqué pour l'anodisation des substrats de **Ti6Al4V** sur les dimensions des nanotubes obtenus, l'augmentation du potentiel conduit à une augmentation des diamètres extérieurs et intérieurs ainsi que les épaisseurs des parois des nanotubes, le *tableau III.6* récapitule ces dimensions pour chaque échantillon étudié.

Echantillon	Potentiel appliqué (V)	Diamètre intérieur (nm)	Diamètre extérieur (nm)	Epaisseur de la paroi (nm)
20V2h	20	54	76	11
30V2h	30	70	100	15
40V2h	40	80	115	17.5
60V2h	60	120	160	20

*Tableau III.6 : différentes dimensions des nanotubes obtenus pour chaque potentiel utilisé.*

La durée de l'anodisation à un potentiel donné peut influencer aussi sur la morphologie des nanotubes obtenus, les *figures III.33a-d* montrent l'évolution de la formation des nanotubes en fonction de la durée d'anodisation à **60V**.

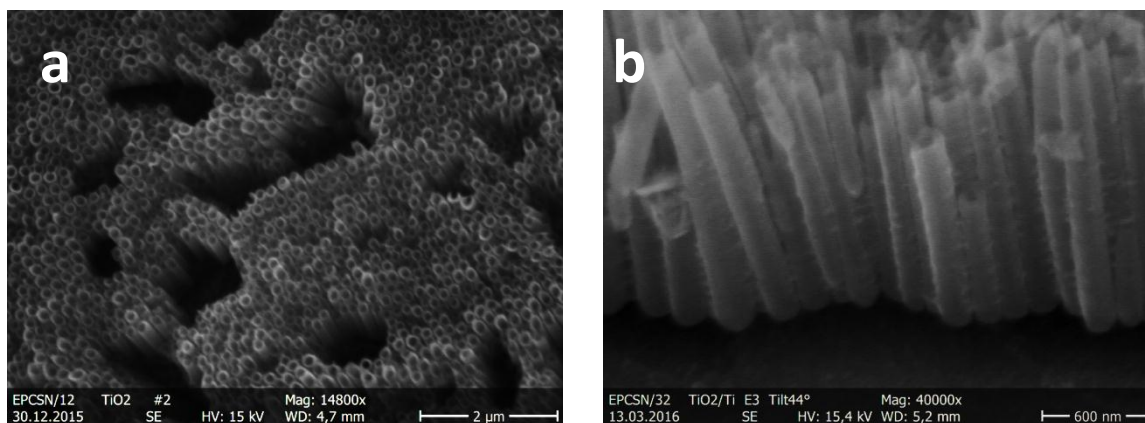


*Figure III.33 : Images par MEB de la surface de l'échantillon anodisé à 60V pendant : a) 0.5h, b) 1h, c) 1.5h et d) 2h.*

Après les premiers **30 min** d'anodisation (*figure III.33a*), on peut constater une formation sélective des pores d'une forme circulaire dans la couche d'oxyde sur la surface du substrat, le diamètre de ces pores est d'environ **60 nm** et la distance entre les pores est d'environ **60 nm** aussi, à **1h** d'anodisation, les diamètres des pores augmentent pour atteindre **80 nm** alors que la distance entre les pores diminue jusqu'à **20 nm** (*figure III.33b*), la formation effective des

nanotubes s'est commencée à partir de **1.5h** d'anodisation (*figure III.33c*) ou on peut voir des nanotubes bien alignés et séparés entre eux, à **2h** d'anodisation on peut constater une légère augmentation du diamètre des nanotubes.

L'observation latérale effectuée par **MEB** sur l'échantillon **60V2h**, illustrée sur la *figure III.34* nous a permis de mesurer la longueur des nanotubes formés à un potentiel de **60V**, elle a été estimée à environ **2µm**.



*Figure III.34 : Images par MEB de la surface de l'échantillon anodisé à 60V pendant 2h après un recuit à 450°C.*

Dans ce travail, on s'est limité uniquement sur l'étude de l'effet du potentiel appliqué et du temps sur les caractéristiques des nanotubes élaborés par anodisation électrochimique, on peut trouver d'autres paramètres qui peuvent être influençant tels que la composition chimique de l'électrolyte et son pH [177].

#### III.2.4. Mesure de la rugosité de surface :

La rugosité de surface arithmétique (**Ra**) des échantillons soumis à une anodisation électrochimique à différentes tensions, pendant **2h**, a été déterminée en utilisant un testeur de rugosité de surface (*cf. III.1.4*). Les valeurs de la rugosité de surface mesurées sont récapitulées dans le *tableau III.7* suivant :

Echantillon	Ra(µm)
Substrat	0.20
20V2h	0.48
30V2h	0.59
40V2h	0.63
60V2h	0.65

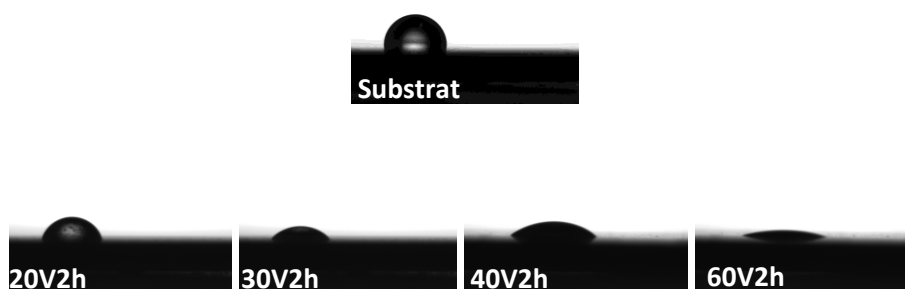
*Tableau III.7 : Valeurs de la rugosité de surface Ra des différents échantillons anodisés.*

On peut constater clairement que la rugosité de surface augmente avec l'augmentation de la tension appliquée et cela peut être dû à l'augmentation des diamètres des nanotubes montrés dans le *tableau III.6*.

### III.2.5. Essais de mouillabilité :

Pour estimer les propriétés hydrophobe et hydrophile des différents nanotubes formés sur la surface de l'alliage **Ti6Al4V**, la mesure de l'angle de contact d'une goutte d'eau a été utilisée.

Les résultats de cette étude sont récapitulés dans le *tableau III.8*. Comme il est montré dans la *figure III.35*, l'angle de contact diminue avec l'augmentation de la tension appliquée c'est-à-dire avec l'augmentation des diamètres des nanotubes. La diminution de l'angle de contact des différents échantillons anodisés par rapport à l'échantillon non traité montre bien l'amélioration significative des propriétés de mouillabilité.



*Figure III.35: Images des gouttes d'eau sur les surfaces des échantillons étudiés.*

Echantillon	Angle de contact (°)
Substrat	88.8
20V2h	71.5
30V2h	46.5
40V2h	36.4
60V2h	16.4

*Tableau III.8 : Valeurs de l'angle de contact des différents échantillons anodisés.*

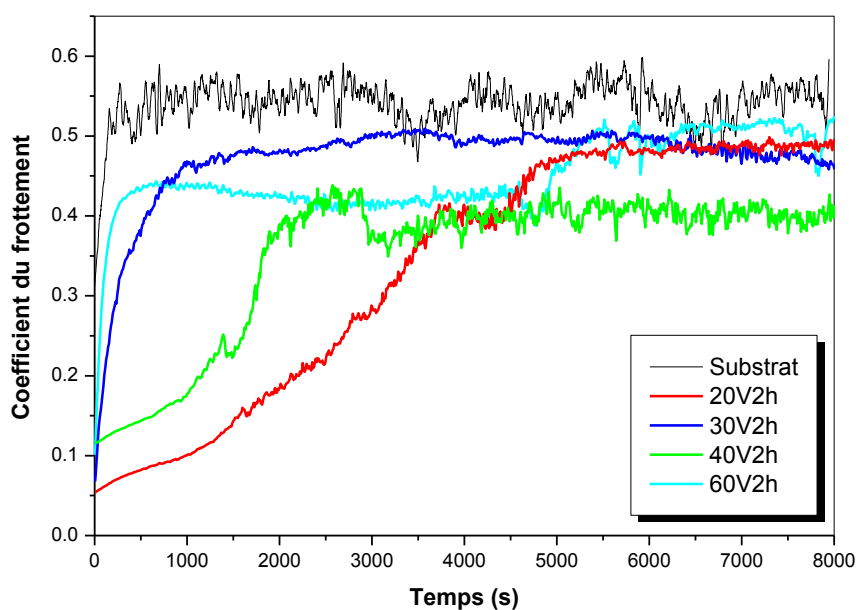
L'augmentation de la nature hydrophile des différents échantillons anodisés et recuits peut être due selon *A. Butt et al. [173]* à la structure cristalline de **TiO<sub>2</sub>** (voir les spectres de **DRX**

dans la *figure III.31*) qui favorise la dissociation des molécules de  $\text{H}_2\text{O}$  en ions  $\text{H}^+$  et  $\text{OH}^-$ , conduisant à l'hydroxylation de la surface. L'hydroxylation attire les molécules de  $\text{H}_2\text{O}$ , formant des complexes  $\text{OH-H}_2\text{O}$  qui sont des sites d'adsorption d'eau. On peut constater aussi que l'angle de contact diminue avec l'augmentation de la rugosité de surface (*tableau III.7*).

Les résultats ci-dessus indiquent que l'amélioration de la mouillabilité des différents échantillons anodisés et recuits était due à la combinaison des effets de la structure cristalline de la couche d'oxyde et de la rugosité de surface accrue obtenue après anodisation.

### III.2.6. Essais de tribologie :

L'étude de l'amélioration des propriétés tribologiques de l'alliage **Ti6Al4V** après anodisation électrochimique à différentes tensions appliquées a été investiguée à partir de la mesure du coefficient de frottement à sec. *La figure III.36* présente l'évolution du coefficient de frottement en fonction du temps au cours des essais de tribologie des échantillons anodisés et recuits.



*Figure III.36 : Evolution du coefficient de frottement des différents échantillons au cours des essais tribologiques.*

On observe à partir de la *figure III.36* que l'échantillon non traité (**substrat**) présente toujours la plus grande valeur de coefficient de frottement à l'ordre d'environ **0.57** pendant l'essai d'usure par rapport aux coefficients de frottement des autres échantillons. Les



coefficients de frottement des échantillons anodisés sont tous beaucoup plus bas que l'échantillon de référence, ce qui indique que le traitement par anodisation électrochimique permet de réduire le coefficient du frottement et par conséquent il améliore la résistance à l'usure de l'alliage **Ti6Al4V** [165]. Les valeurs des différents coefficients de frottement sont regroupées dans le tableau suivant :

Echantillon	Coefficient de frottement
<b>Substrat</b>	<b>0.57</b>
<b>20V2h</b>	<b>0.48</b>
<b>30V2h</b>	<b>0.46</b>
<b>40V2h</b>	<b>0.40</b>
<b>60V2h</b>	<b>0.51</b>

*Tableau III.9 : Valeurs de coefficient de frottement des différents échantillons étudiés*

L'échantillon **40V2h** présente un coefficient de frottement le plus bas par rapport aux autres échantillons suivi par l'échantillon **30V2h** puis l'échantillon **20V2h** et **60V2h** respectivement.

### **III.2.7. Essais de corrosion :**

Le titane et ses alliages sont très résistants à la corrosion dans les environnements biologiques, principalement en raison de la couche d'oxyde protectrice formée spontanément sur leur surface lors de l'exposition à l'air. Cependant, on pense qu'un traitement de surface par oxydation anodique les rend encore plus résistants à la corrosion, réduisant ainsi la libération d'ions dans le corps. De cette manière, des essais électrochimiques ont été utilisés pour évaluer l'influence de la morphologie et de la structure cristalline des nanotubes de **TiO<sub>2</sub>** sur la résistance à la corrosion.

Les courbes de l'évolution du potentiel libre en fonction du temps et les courbes de polarisation cyclique effectuées sur l'alliage **Ti6Al4V** non traité et anodisé à différentes tensions dans la solution de la salive artificielle dans un intervalle de potentiel de **-1V** à **+1.5V** par rapport à l'électrode de référence au calomel saturé et par rapport à leur **OCV** sont représentées respectivement sur la *Figure III.37* et *III.38*. Bien qu'une réalité clinique n'existe pas à un potentiel élevé de **+1.5V** par rapport à **ECS**, cette gamme de potentiel a été choisie pour observer l'effet des conditions d'oxydation anodique et par conséquent l'épaisseur

de la couche d'oxyde et le diamètre des nanotubes obtenus sur la passivité et la dégradation de la couche d'oxyde.

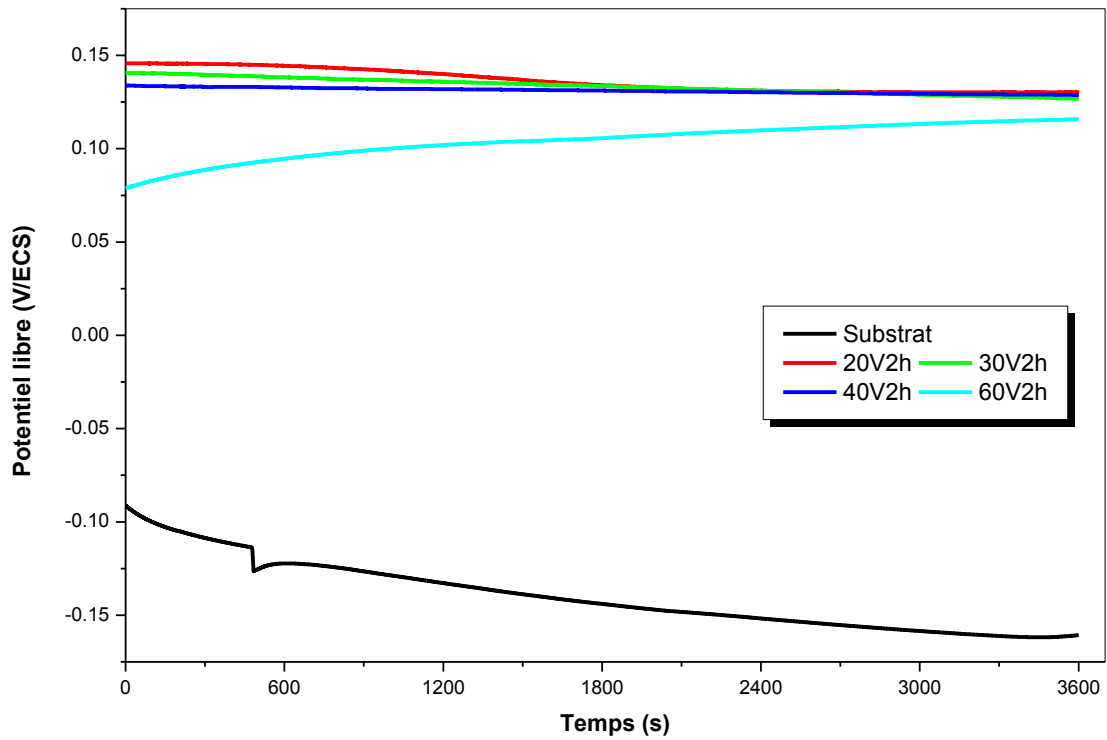


Figure III. 37: Evolution du potentiel libre des différents échantillons anodisés.

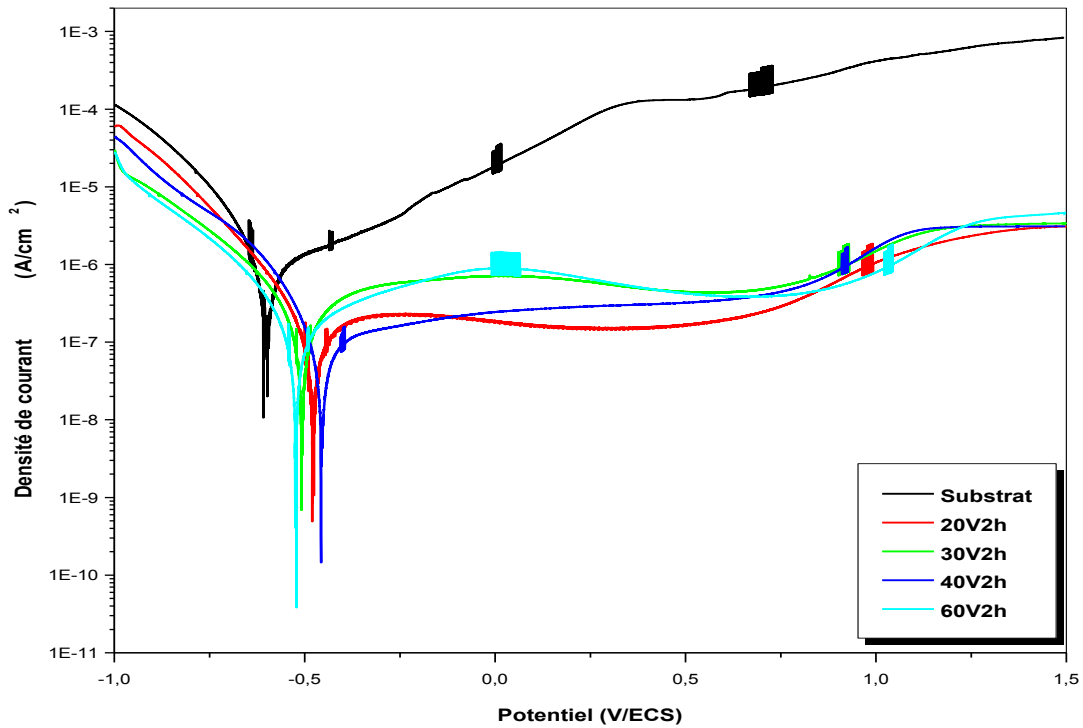


Figure III.38 : Courbes de polarisation cyclique des différents échantillons anodisés.

A partir de la *figure III.37*, on peut clairement constater que les potentiels libres ( $E_{ocp}$ ) correspondant aux différents échantillons anodisés et recuits sont tous positifs et supérieurs par rapport au potentiel libre de l'échantillon **Ti6Al4V** non traité. L'échantillon **20V2h** présente le plus grand potentiel avec une valeur de **+130 mV/ECS** suivi par l'échantillon **40V2h** puis l'échantillon **30V2h** et enfin **60V2h**, les valeurs de  $E_{ocp}$  des différents échantillons étudiés sont regroupées dans le *tableau III.10*. Ces résultats peuvent nous confirmer la formation d'une couche d'oxyde stable et protectrice sur la surface de l'alliage **Ti6Al4V** [179].

Les courbes de polarisation potentiodynamique (*figure III.38*) montrent bien l'amélioration de la résistance à la corrosion de tous les échantillons anodisés à différents potentiels et recuits à **450°C** pendant **2h**, ces derniers possèdent des potentiels de corrosion plus nobles, des densités de courant de corrosion et de passivité inférieures par rapport à ceux du substrat. Le potentiel de corrosion ( $E_{corr}$ ) et la densité de courant de corrosion ( $I_{corr}$ ) calculés à partir de l'extrapolation des droites de *Tafel* pour tous les échantillons étudiés sont donnés dans le *tableau III.10*. Les densités de courant de passivité sont calculées dans un intervalle de potentiels entre **0.4** et **0.5 V/ECS** (cet intervalle correspond au potentiel du corps humain [180]).

Echantillon	$E_{ocp}$ (mV/ECS)	$E_{corr}$ (mV/ECS)	$I_{corr}$ ( $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ )	$I_{pass}$ ( $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ )
Substrat	-160	-608	3.18	128
20V2h	+130	-480	$1.28 \times 10^{-1}$	$1.54 \times 10^{-1}$
30V2h	+126	-508	$2.75 \times 10^{-1}$	$4.89 \times 10^{-1}$
40V2h	+128	-456	$8.74 \times 10^{-2}$	$3.02 \times 10^{-1}$
60V2h	+115	-521	$1.22 \times 10^{-1}$	$4.89 \times 10^{-1}$

*Tableau III.10 : Paramètres électrochimiques des différents échantillons étudiés.*

L'échantillon **40V2h** enregistre des potentiels  $E_{ocp}$  et  $E_{corr}$  les plus nobles avec des valeurs respectivement de **+128** et **-456 mV/ECS** et une densité de courant de corrosion  $I_{corr}$  la plus faible avec une valeur de  $8.74 \times 10^{-2} \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ , mais la plus faible densité de courant de passivité est enregistrée pour l'échantillon **20V2h** avec une valeur de  $1.54 \times 10^{-1} \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ . Il est à noter après ces essais de corrosion qu'aucune corrélation n'a été trouvée entre les dimensions des nanotubes et leurs résistances à la corrosion. Cette même conclusion a été

déjà rapportée par *A. Mazare et al.* [181] Lorsqu'ils ont étudié les propriétés électrochimiques des nanotubes de  $\text{TiO}_2$ , de différentes dimensions élaborés sur des substrats en alliage  $\text{TiAlNb}$  par anodisation, dans le fluide corporel simulé (SBF).

Il faut signaler aussi que la surface utilisée pour le calcul des différentes densités de courant, courant de corrosion et courant de passivité, est de  $1 \text{ cm}^2$  (c'est la surface exposée de l'échantillon à la solution), on n'a pas pris en considération la surface spécifique générée par la présence des nanotubes en surface qu'elle peut aller selon [169] jusqu'à  $300 \text{ cm}^2$ .

La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) est également utilisée pour déterminer les caractéristiques du film d'oxyde produit sur l'alliage  $\text{Ti6Al4V}$  par anodisation. C'est une technique efficace pour surveiller la cinétique des réactions électrochimiques sans modifier les propriétés de surface due à la perturbation de faible amplitude de potentiel ( $10 \text{ mV}$ ).

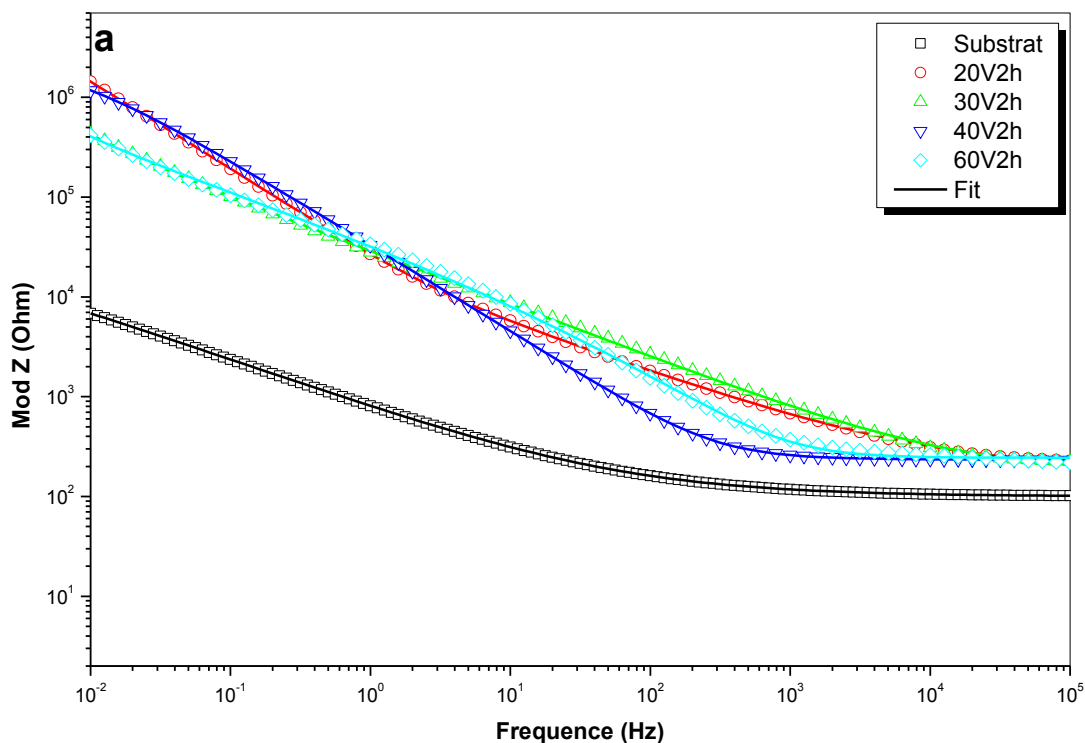
Les diagrammes d'impédance et les courbes d'angle de phase de **Bode**, des échantillons non traité et anodisés, réalisés dans la salive artificielle, à leurs potentiels libres respectifs, sont représentés respectivement sur la *figure III.39a* et *b*.

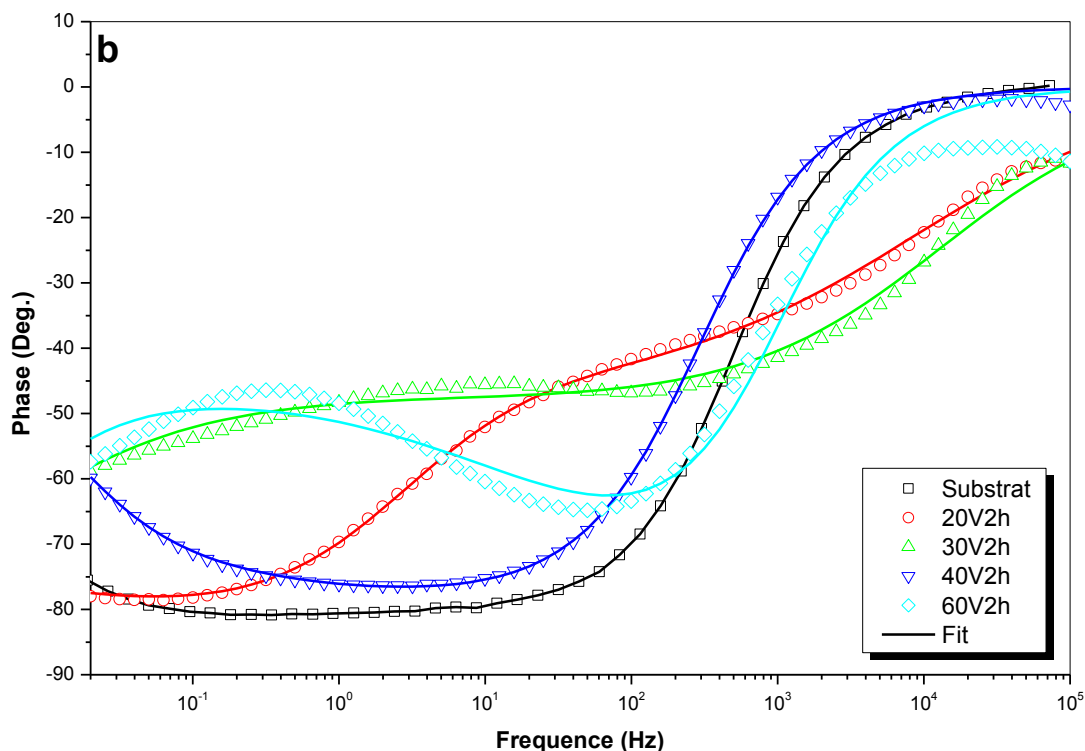
A partir de la *figure III.39a*, on peut déduire les valeurs de la résistance de solution  $R_s$ , des différents échantillons traités, qui correspond à la valeur de l'impédance mesurée à haute fréquence ( $10^5 \text{ Hz}$ ). L'allure des courbes d'impédance est presque identique pour l'ensemble des différents échantillons, elle est constante, avec des valeurs minimales, sur la gamme des hautes fréquences, entre  $10^3$  et  $10^5 \text{ Hz}$ , elle commence à augmenter progressivement d'une façon linéaire à partir d'une fréquence intermédiaire de  $10^3 \text{ Hz}$ , avec des vitesses différentes pour chaque échantillon, pour atteindre les valeurs maximales à basses fréquences ( $10^{-2} \text{ Hz}$ ). Les valeurs plus élevées du module d'impédance observées aux basses fréquences, indiquent l'amélioration de la stabilité électrochimique pour les échantillons traités [182].

Dans la *figure III.39b*, l'allure de la courbe de l'angle de phase relative à l'échantillon **40V2h** est presque identique à celle du substrat, il varie de  $-2$  jusqu'à  $-1^\circ$  dans la gamme des fréquences entre  $10^5$  et  $10^4 \text{ Hz}$ , puis il diminue rapidement de  $-1$  jusqu'à  $-77^\circ$ , dans la gamme de fréquence entre  $10^4$  et  $10 \text{ Hz}$ , il garde cette valeur constante dans une gamme de basses fréquences entre  $10$  et  $10^{-1} \text{ Hz}$ , après il diminue jusqu'à  $-60^\circ$  à  $10^{-2} \text{ Hz}$ . Par contre, les trois autres échantillons ont des allures un peu différentes, on peut constater l'apparition des points d'inflexion dans les courbes relatives aux deux échantillons **20V2h** et **30V2h**, à une valeur

d'angle de phase de  $-45^\circ$ , situant respectivement dans les gammes de fréquences entre  $10^3$  -  $10$  Hz et  $300$  -  $50$  Hz. L'échantillon **60V2h** présente aussi une allure différente, l'angle de phase varie de  $-11$  jusqu'à  $-8^\circ$  dans la gamme des fréquences entre  $10^5$  et  $10^4$  Hz, puis il diminue rapidement de  $-8$  jusqu'à  $-66^\circ$ , dans la gamme de fréquence entre  $10^4$  et  $10^2$  Hz, après il augmente à nouveau jusqu'à  $-45^\circ$  dans la gamme des fréquences entre  $10^2$  et  $10^{-1}$  Hz, il enregistre une valeur de  $-55^\circ$  à  $10^{-2}$  Hz.

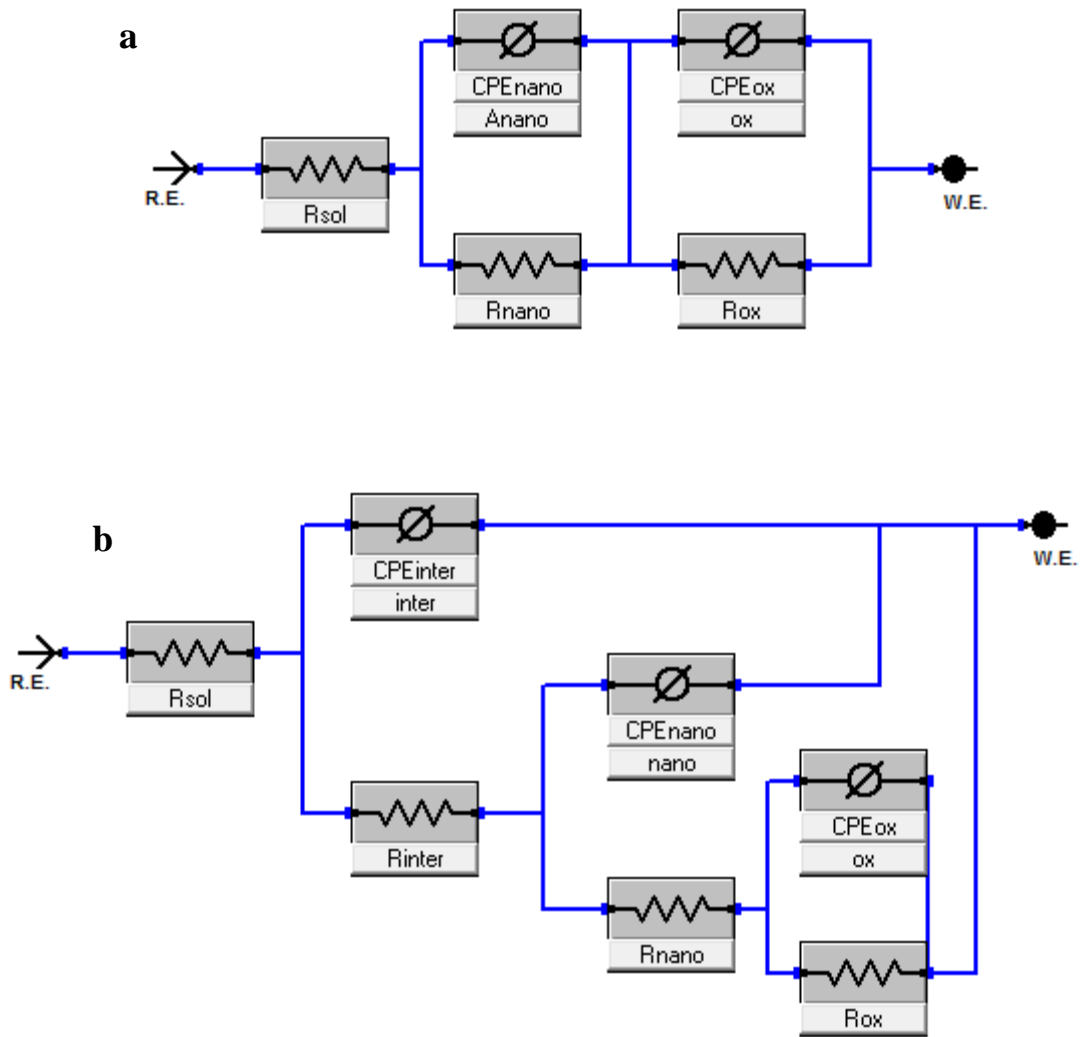
Les valeurs de l'angle de phase peuvent nous indiquer un comportement résistif, des couches d'oxyde, lorsqu'elles sont proches de  $0^\circ$  et un autre comportement capacitif si elles sont proches de  $-90^\circ$  [169]. Selon la *figure III.39b* l'intervalle de variation des angles de phase pour l'échantillon **20V2h** est de  $-9^\circ$ , à haute fréquence, jusqu'à  $-78^\circ$ , à basse fréquence, celui de **30V2h** varie de  $-10^\circ$  jusqu'à  $-58^\circ$  et de  $-1^\circ$  jusqu'à  $-77^\circ$  pour l'échantillon **40V2h**, alors que l'échantillon **60V2h** présente un intervalle de  $-8^\circ$  jusqu'à  $-66^\circ$ . D'après cela, on trouve que l'échantillon **40V2h** présente un comportement plus résistif par rapport aux autres échantillons, à haute fréquence, et un comportement plus capacitif à basse fréquence.





**Figure III.39 :** Courbes de Bode des différents échantillons anodisés : a) diagrammes d'impédance et b) courbes d'angle de phase.

Selon les différents résultats obtenus pour les impédances et les angles de phase, des circuits électriques équivalents sont proposés sur la **figure III.40a**. Le circuit électrique équivalent qui peut simuler les résultats des impédances obtenus pour l'échantillon **20V2h**, comprend en plus d'une résistance de la solution  $R_{sol}$ , il existe deux éléments à phase constante (**CPE**), le premier correspond à la couche d'oxyde compacte interne  $CPE_{ox}$  et le deuxième correspond à la couche externe nano-tubulaire  $CPE_{nano}$ . Chaque élément **CPE** se trouve en parallèle avec une résistance de la couche qui lui correspond,  $R_{ox}$  et  $R_{nano}$ . Plusieurs chercheurs ont proposés un circuit électrique équivalent similaire à celui proposé dans ce travail [180-183]. Dans le **CEE** des autres échantillons restants : **30V2h**, **40V2h** et **60V2h**, illustré dans la **figure III.40b**, un autre élément à phase constante  $CPE_{inter}$  en parallèle avec une résistance  $R_{inter}$  sont ajoutés, ces derniers correspondent à la contribution de l'espace inter-tubulaire dans le processus de corrosion électrochimique, l'ajout de cet élément a été déjà rapporté par **L. Mohan et al.** [183]. Certains chercheurs ont remplacé ces deux éléments,  $CPE_{inter}$  et  $R_{inter}$ , par une impédance de **Warburg (W)** et ils ont justifié cette proposition par un phénomène de diffusion des ions du titane, accumulés dans la solution, dans la couche nano-tubulaire [169, 184, 185].



*Figure III.40 : Circuits électriques équivalents utilisés pour la simulation des résultats expérimentaux obtenus par la spectroscopie d'impédance électrochimique.*

Les valeurs des paramètres électriques obtenus par simulation des résultats expérimentaux de chaque élément du circuit équivalent sont regroupées dans le tableau suivant :

Echantillon	$R_{sol}$ (Ohm)	$Q_{nano}$ ( $\Omega^{-1}.s.cm^{-2} \times 10^{-6}$ )	$a_{nano}$	$R_{nano}$ (K.Ohm)	$Q_{ox}$ ( $\Omega^{-1}.s.cm^{-2} \times 10^{-6}$ )	$a_{ox}$	$R_{ox}$ (M.Ohm)	$Q_{inter}$ ( $\Omega^{-1}.s.cm^{-2} \times 10^{-6}$ )	$a_{inter}$	$R_{inter}$ (K.Ohm)	$\chi^2 \times 10^{-6}$
20V2h	154	30	0.61	37	7.91	0.88	36	-	-	-	96
30V2h	154	98	0.62	128	46	0.11	1.35	10	0.58	51.3	64
40V2h	236	7.29	0.11	8	36	0.77	3.33	4	0.89	7.84	56
60V2h	256	7.76	0.34	11	15	0.36	206 $\times 10^{-3}$	5	0.84	20 $\times 10^3$	22

Tableau III.11 : Valeurs des paramètres utilisées dans les CEE pour la simulation des résultats obtenus par la spectroscopie d'impédance électrochimique.

### III.2.8. Essais de biocompatibilité :

La *figure III.41* présente le nombre des cellules attachées à la surface les différents échantillons anodisés et recuits exprimé en densité optique relative.

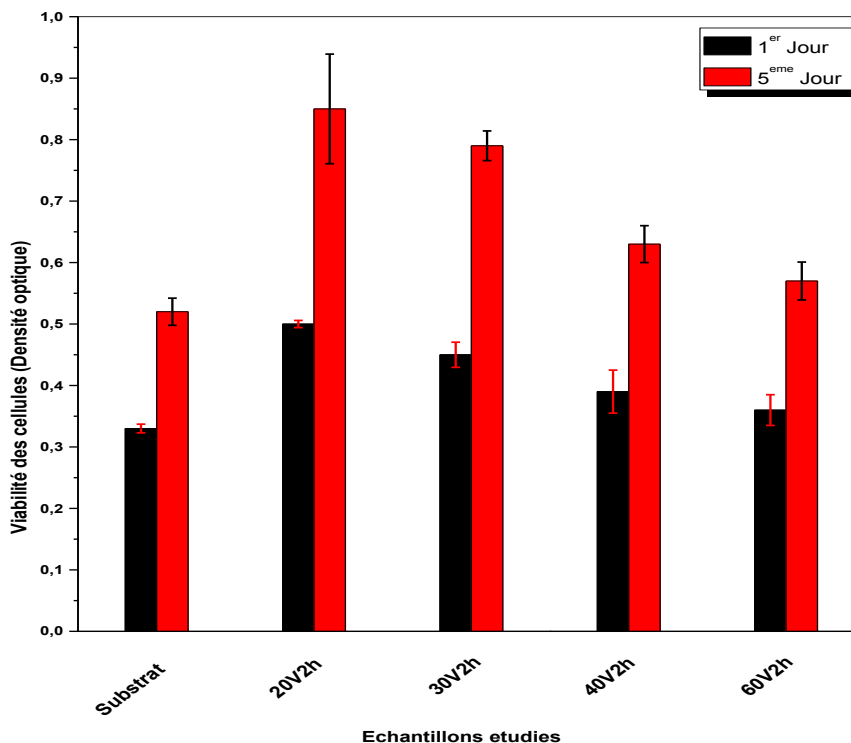


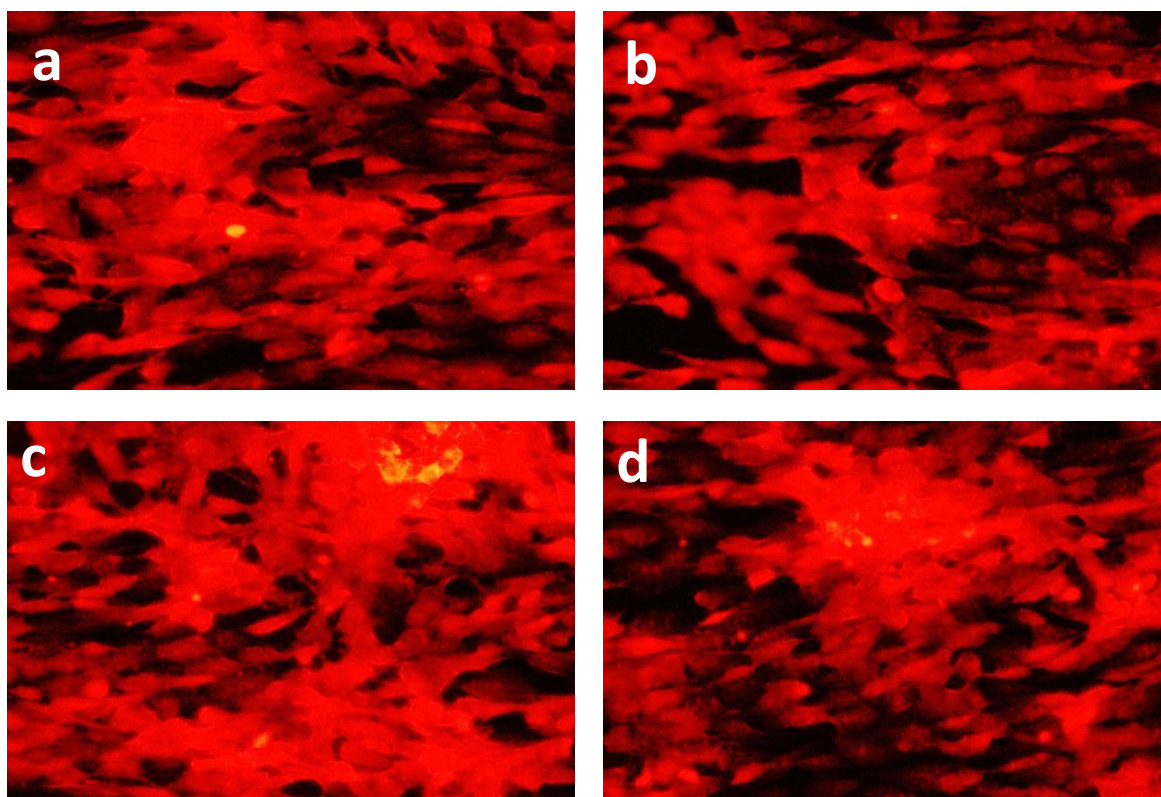
Figure III.41 : Viabilité des cellules sur les différentes surfaces des échantillons étudiés après le 1<sup>er</sup> et le 5<sup>eme</sup> jour de culture.



Il est clair à partir de la *figure III.41* que le nombre des cellules vivantes sur les différents échantillons anodisés est amélioré par rapport à l'échantillon non traité que ça soit après le 1<sup>er</sup> ou le 5<sup>eme</sup> jour de culture. Le nombre des cellules en 5<sup>eme</sup> jour de culture est supérieur à celui enregistré pour le 1<sup>er</sup> jour, ce qui confirme la prolifération des cellules sur toutes les surfaces des différents échantillons traités.

L'échantillon **20V2h** qui possède des nanotubes avec les plus petits diamètres, présente le plus grand nombre de cellules sur sa surface, ce nombre diminue avec l'augmentation des diamètres des nanotubes. Ces résultats sont en accord avec les résultats obtenus par *J. Park et al.* [178] Lorsqu'ils ont comparé le nombre des cellules vivantes après culture sur des nanotubes de **TiO<sub>2</sub>** avec des diamètres qui varient entre **15 nm** et **100 nm**, et ils ont conclu que les nanotubes avec **15 nm** de diamètre donnent la meilleure adhésion cellulaire.

Pour confirmer les résultats obtenus par les tests **MTT**, on a utilisé un microscope optique à fluorescence pour voir la distribution et la morphologie des cellules attachées sur la surface des échantillons après le 5<sup>eme</sup> jour d'incubation. Les images obtenues sont illustrées sur les *figures III.42*.



*Figure III.42 : Images par microscope optique à fluorescence montrent la distribution des cellules sur la surface des échantillons :a) 20V2h, b) 30V2h, c) 40V2h et d) 60V2h.*

On peut constater qu'il n'existe pas une grande différence entre les images à fluorescence des différents échantillons, elles sont en accord avec les résultats de viabilité (*figure III.41*), les cellules vivantes sont étalées sur toute la surface des différents échantillons en gardant leurs morphologie polygonale.

### **III.3. Traitement alcalin-hydrothermal :**

#### **III.3.1. Diffraction des rayons X :**

L'analyse par diffraction des rayons **X** effectuée sur les échantillons traités par un traitement alcalin-hydrothermal pendant différentes durées puis recuits à **450°C** pendant **2h** est présentée sur la *figure III.43*.

A partir des spectres de **DRX**, on peut constater que les couches formées par traitement alcalin-hydrothermal ont une structure amorphe, elles se transforment en phase anatase après un recuit à **450°C** pendant **2h**.

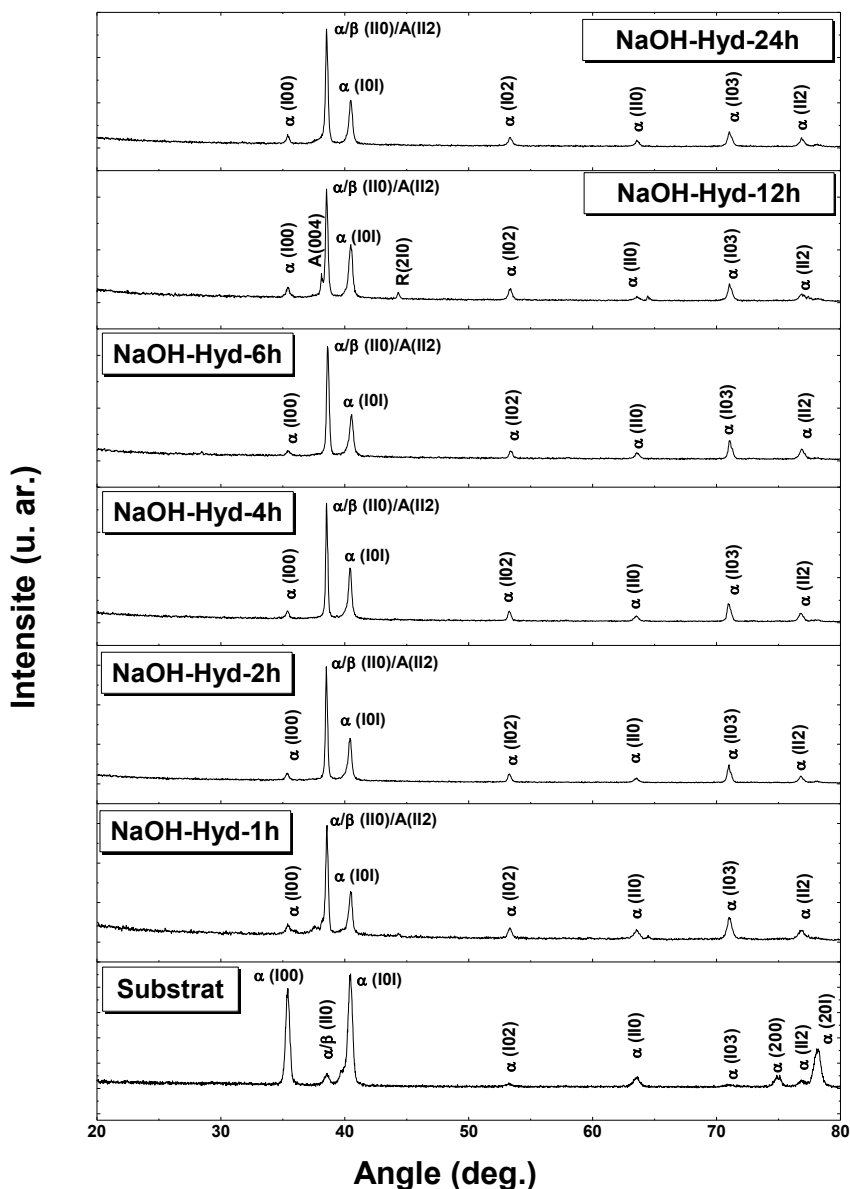
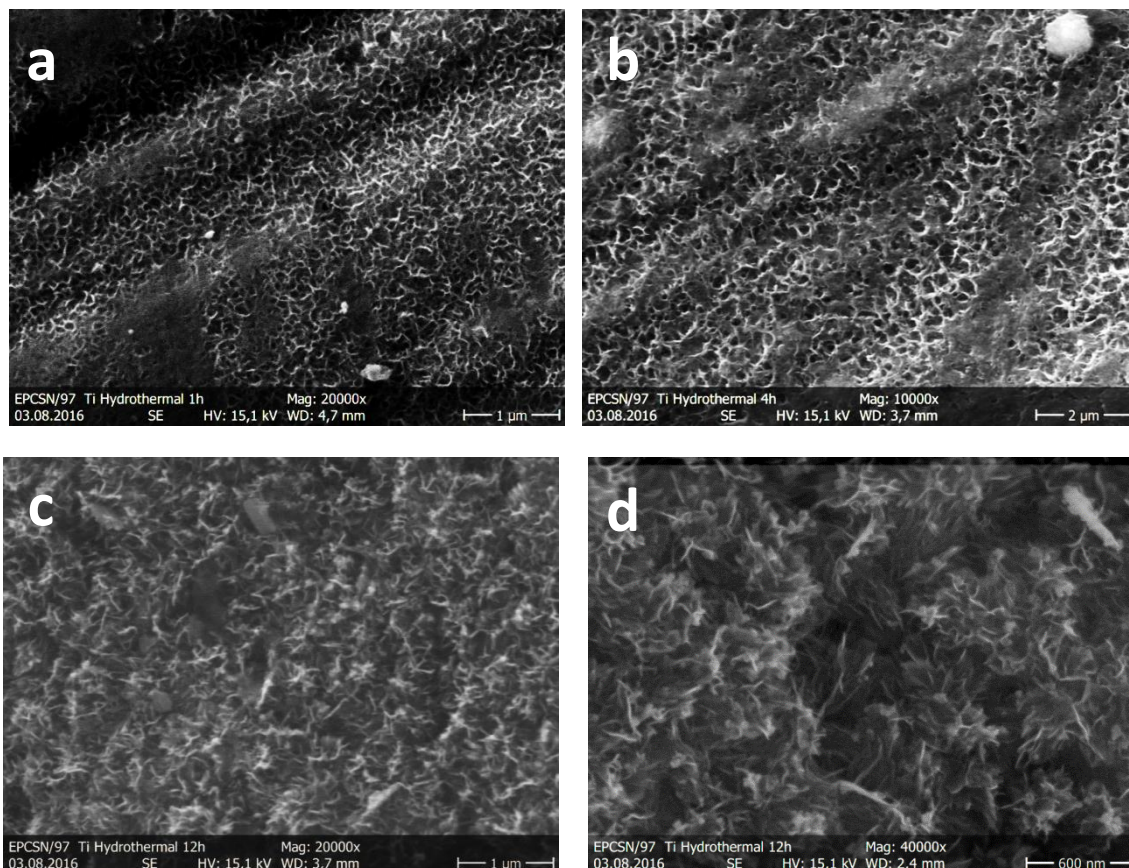


Figure III.43 : Spectres de diffraction des rayons X des échantillons traités par un traitement hydrothermal-alcalin pendant différentes durées puis recuits à 450°C pendant 2h.

Tous les échantillons traités dans la solution de **NaOH** par hydrothermal et recuits à 450°C pendant 2h présentent des spectres de **DRX** identiques à ceux des deux échantillons **20V2h** et **30V2h** (figure III.31), sauf pour l'échantillon **NaOH-Hyd-12h** qui présente un spectre de **DRX** identique à celui rapporté pour l'échantillon **60V2h**, avec ses mêmes caractéristiques décrites déjà (cf. III.2.2) comme par exemple l'orientation préférentielle des grains de la phase **anatase** et une absence totale ou une présence très faible de la phase **rutile** dans les couches formées.

### III.3.2. Observations par microscopie électronique à balayage :

Les morphologies de surface des échantillons **NaOH-Hyd-1h**, **NaOH-Hyd-4h** et **NaOH-Hyd-12h** sont illustrées respectivement dans les *figures III.44a*, *III.43b* et *III.43c*.



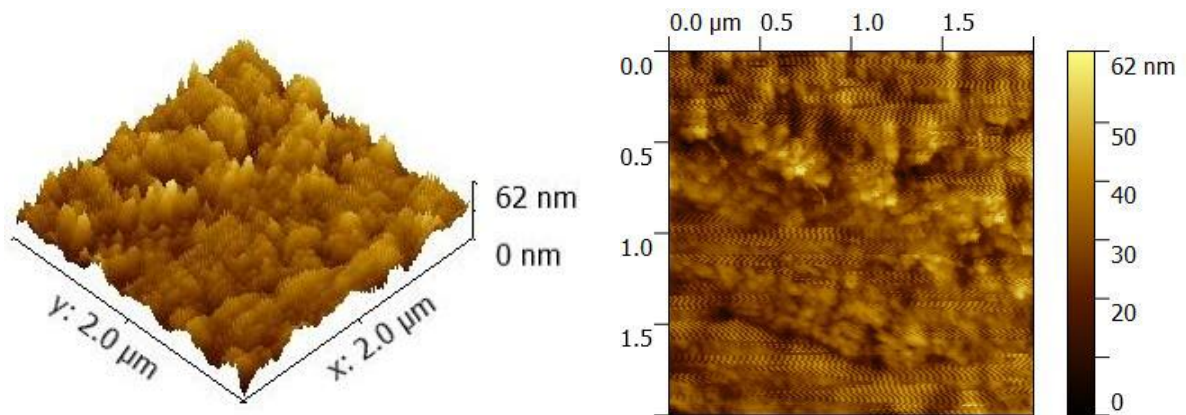
*Figure III.44 : Images par MEB des échantillons subis un traitement hydrothermal dans une solution de NaOH pendant : a) 1h, b) 4h et c,d) 12h*

On peut clairement observer la formation d'une structure nano-poreuse sur la surface des échantillons **NaOH-Hyd-1h** et **NaOH-Hyd-4h**, le diamètre de ces nano-pores qui sont interconnectés entre eux augmente avec l'augmentation de la durée de traitement de **1h** jusqu'à **4h**, à **12h** de traitement la surface de l'échantillon **NaOH-Hyd-12h** présente une nanostructure fibreuse qui est différente à celle observée sur les deux autres échantillons.

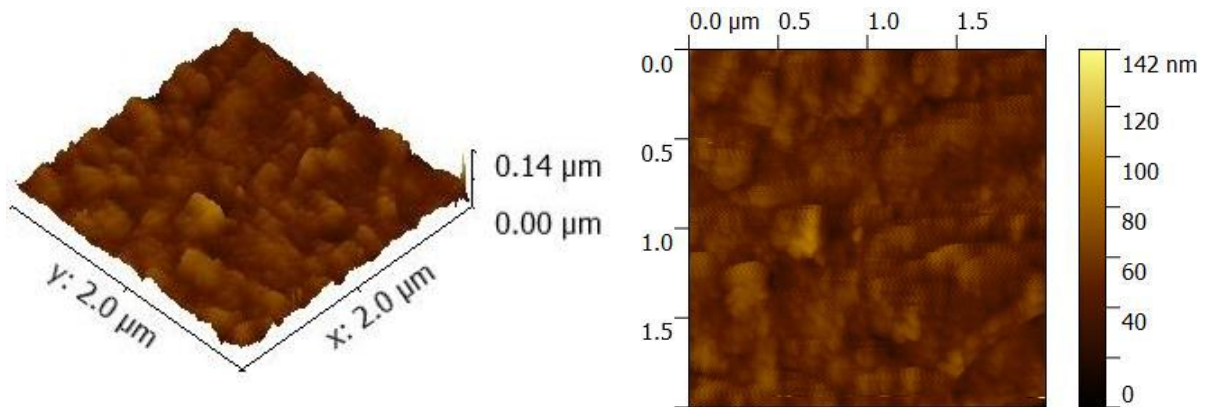
### III.3.3. Microscopie à force atomique:

Les topographies en **2D** et **3D** des surfaces issues des analyses **AFM** de l'alliage **Ti6Al4V** après traitement alcalin-hydrothermal effectué à **100°C** pendant diverses durées sont illustrées dans la *figures III.45*.

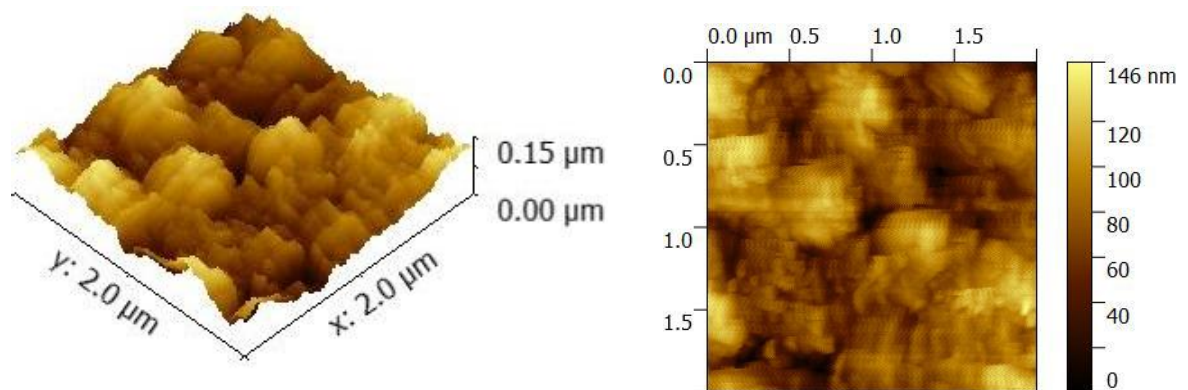
a)



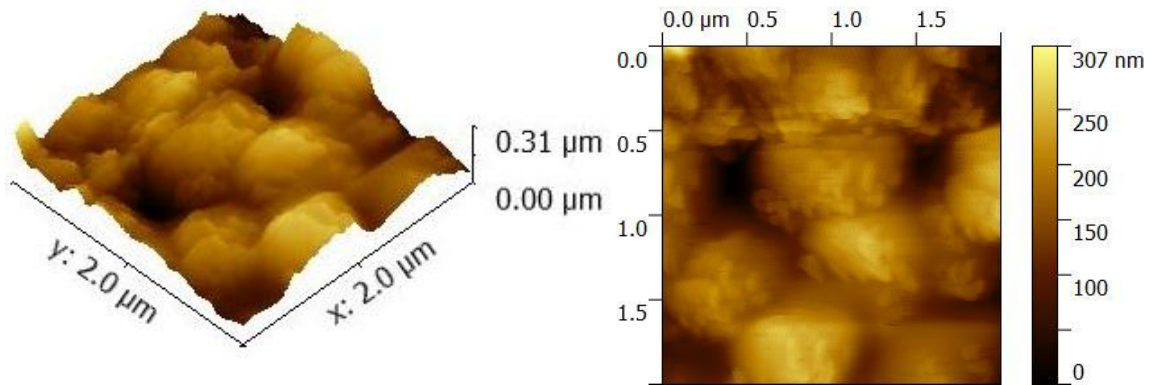
b)



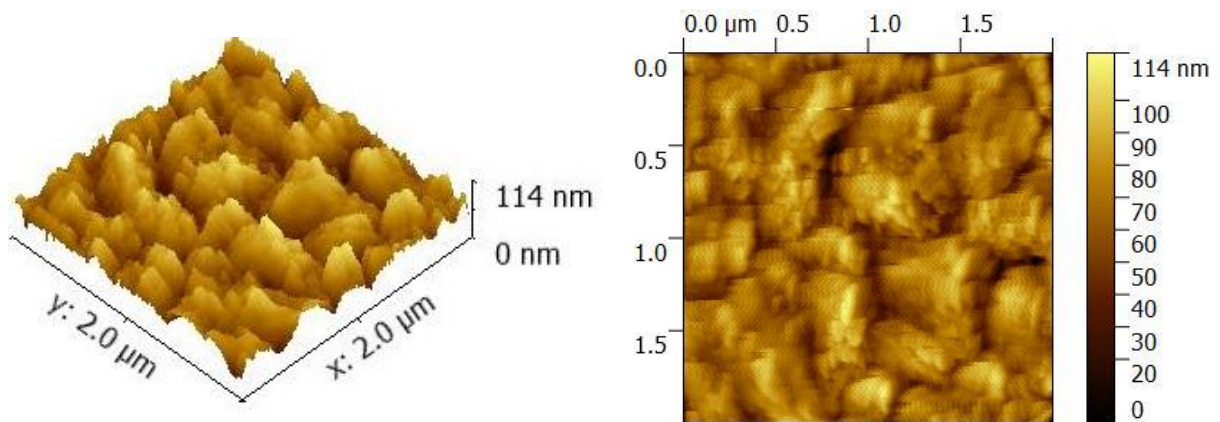
c)



d)



e)



f)

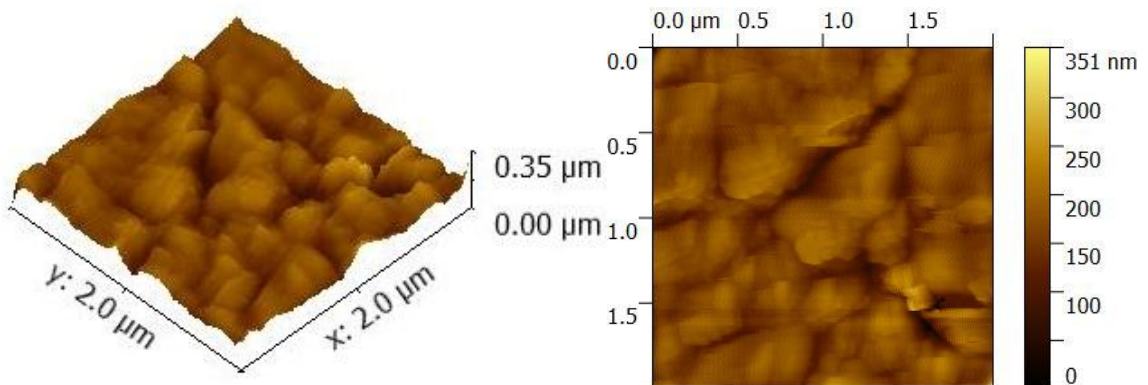


Figure III.45 :Images 2D et 3D par AFM des échantillons subis un traitement hydrothermal dans une solution de NaOH pendant : a) 1h, b) 2h, c) 4h, d) 6h, e) 12h et f) 24h.

Ces images confirment bien la création d'une structure poreuse sur la surface de tous les échantillons après traitement alcalin-hydrothermal, observée déjà sur les images par MEB illustrées sur la *figure III.44*,

La rugosité de surface arithmétique (**Ra**) de l'alliage **Ti6Al4V** non traité et ceux soumis à un traitement alcalin-hydrothermal à différentes durées et recuits à **450C** pendant **2h**, a été déterminée en utilisant un testeur de rugosité de surface. Les valeurs de la rugosité **Ra** sont récapitulées dans le *tableau III.12*.

Echantillon	Ra(µm)
Substrat	0.20
NaOh-Hyd-1h	0.25
NaOh-Hyd-2h	0.30
NaOh-Hyd-4h	0.40
NaOh-Hyd-6h	0.50
NaOh-Hyd-12h	0.70
NaOh-Hyd-24h	0.90

*Tableau III.12 : Valeurs de la rugosité de surface Ra des différents échantillons étudiés.*

La variation enregistrée sur les valeurs de la rugosité de surface des différents échantillons est due probablement à la différence en morphologie et au dimensions des pores. Elle augmente avec l'augmentation de la durée de traitement.

#### III.3.4. Essais de mouillabilité :

Pour estimer les propriétés hydrophobe et hydrophile des différents structures formés sur la surface de l'alliage **Ti6Al4V**, la mesure de l'angle de contact d'une goutte d'eau a été utilisée.

Les résultats de cette étude sont récapitulés dans le *tableau III.13*. Comme il est montré dans la *figure III.46*, l'angle de contact diminue après le traitement alcalin-hydrothermal pour tous les échantillons sauf pour le cas de l'échantillon **NaOH-Hyd-4h**, ou on peut constater une augmentation de l'angle de contact. La diminution de l'angle de contact des différents échantillons traités par rapport à l'échantillon non traité montre bien l'amélioration significative des propriétés de mouillabilité. L'échantillon **NaOH-Hyd-12h** présente une meilleure mouillabilité avec un angle de contact le plus bas de **30.3°**.

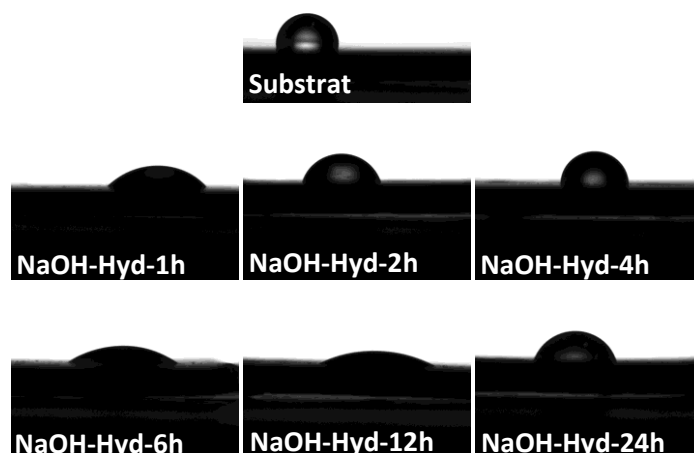


Figure III.46: Images des gouttes d'eau sur les surfaces des échantillons étudiés.

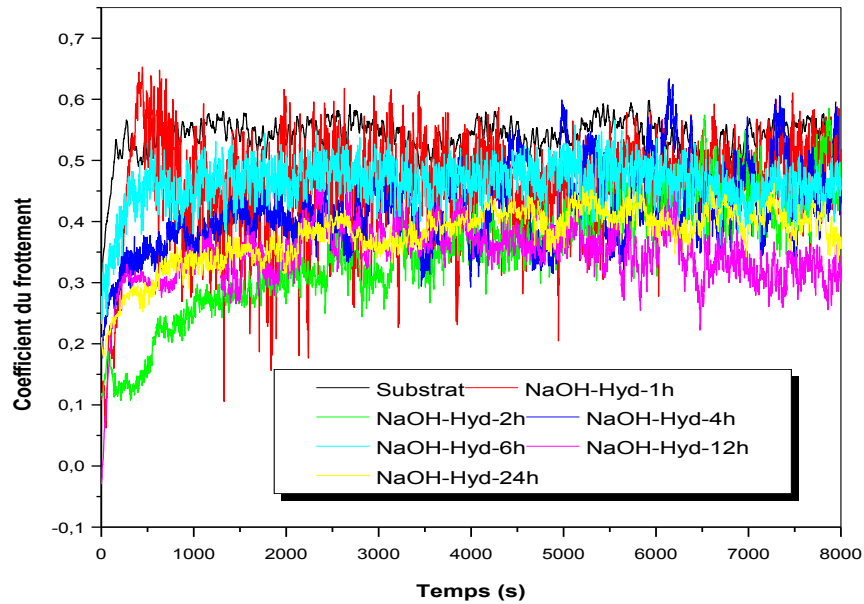
Echantillon	Angle de contact (°)
Substrat	88.8
NaOh-Hyd-1h	46.5
NaOh-Hyd-2h	71.4
NaOh-Hyd-4h	95.4
NaOh-Hyd-6h	37.0
NaOh-Hyd-12h	30.3
NaOh-Hyd-24h	74.0

Tableau III.13 : Valeurs de l'angle de contact des différents échantillons.

### III.3.5. Essais de tribologie :

L'étude de l'amélioration des propriétés tribologiques de l'alliage **Ti6Al4V** après traitement hydrothermal-alkalin à différentes tensions durées a été investiguée à partir de la mesure du coefficient de frottement à sec. La *figure III.47* présente l'évolution du coefficient de frottement en fonction du temps au cours des essais de tribologie des échantillons anodisés et recuits.





*Figure III.47 : Evolution du coefficient de frottement des différents échantillons au cours des essais tribologiques.*

On peut observer à partir de la *figure III.47* que l'échantillon non traité présente toujours la plus grande valeur de coefficient de frottement à l'ordre d'environ **0.57** pendant l'essai d'usure par rapport aux coefficients de frottement des autres échantillons. Les coefficients de frottement des échantillons traités sont tous beaucoup plus bas que l'échantillon de référence, ce qui indique que le traitement par alcalin-hydrothermal permet de réduire le coefficient du frottement et par conséquent il améliore la résistance à l'usure de l'alliage **Ti6Al4V**. Les valeurs des différents coefficients de frottement sont regroupées dans le tableau suivant :

Echantillon	Coefficient de frottement
Substrat	<b>0.57</b>
NaOH-Hyd-1h	<b>0.51</b>
NaOH-Hyd-2h	<b>0.43</b>
NaOH-Hyd-4h	<b>0.51</b>
NaOH-Hyd-6h	<b>0.46</b>
NaOH-Hyd-12h	<b>0.31</b>
NaOH-Hyd-24h	<b>0.36</b>

*Tableau III.14 : Valeurs du coefficient de frottement des différents échantillons étudiés.*

L'échantillon **NaOH-Hyd-12h** présente un coefficient de frottement le plus bas par rapport aux autres échantillons avec une valeur de **0.31** (*tableau III.14*).

### **III.3.6. Essais de corrosion:**

Les courbes de l'évolution du potentiel libre en fonction du temps et les courbes de polarisation potentiodynamique effectuées sur l'alliage **Ti6Al4V** non traité et traité, à différentes conditions, dans la salive artificielle dans un intervalle de potentiel de **-1V** à **+1.5V** par rapport à l'électrode de référence au calomel saturé (**ECS**) et par rapport à leurs potentiels libres sont représentées respectivement sur les *figure III.48* et *III.49*.

A partir de la *figure III.48*, on peut clairement constater que les potentiels libres ( $E_{ocp}$ ) correspondant aux différents échantillons traités sont tous supérieurs, avec des valeurs positives sauf pour un seul échantillon, par rapport au potentiel libre de l'échantillon **Ti6Al4V** non traité. L'échantillon **NaOH-Hyd-24h** présente le plus grand potentiel avec une valeur de **+37 mV/ECS**, la plus faible valeur est enregistrée pour l'échantillon **NaOH-Hyd-2h**, les valeurs de  $E_{ocp}$  des différents échantillons étudiés sont regroupées dans le *tableau III.15*. Ces résultats peuvent nous confirmer la formation d'une couche d'oxyde stable et protectrice sur la surface de l'alliage **Ti6Al4V** [179].

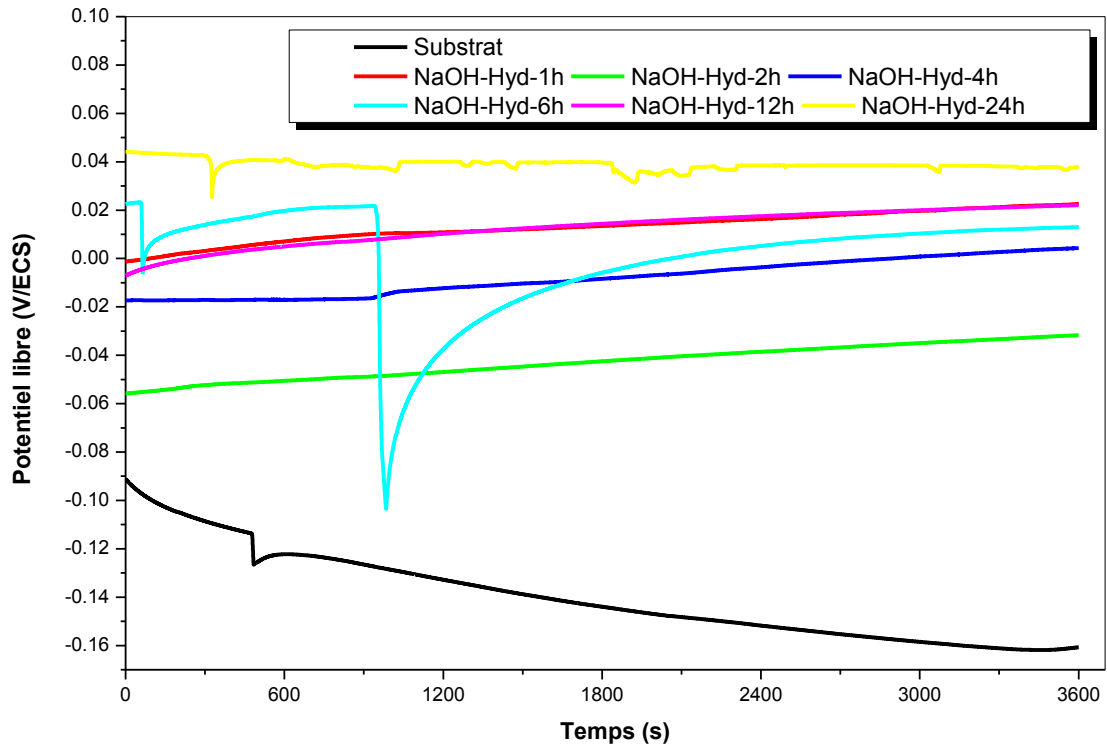


Figure III.48 : Evolution du potentiel libre des échantillons subis un traitement hydrothermal dans une solution de NaOH.

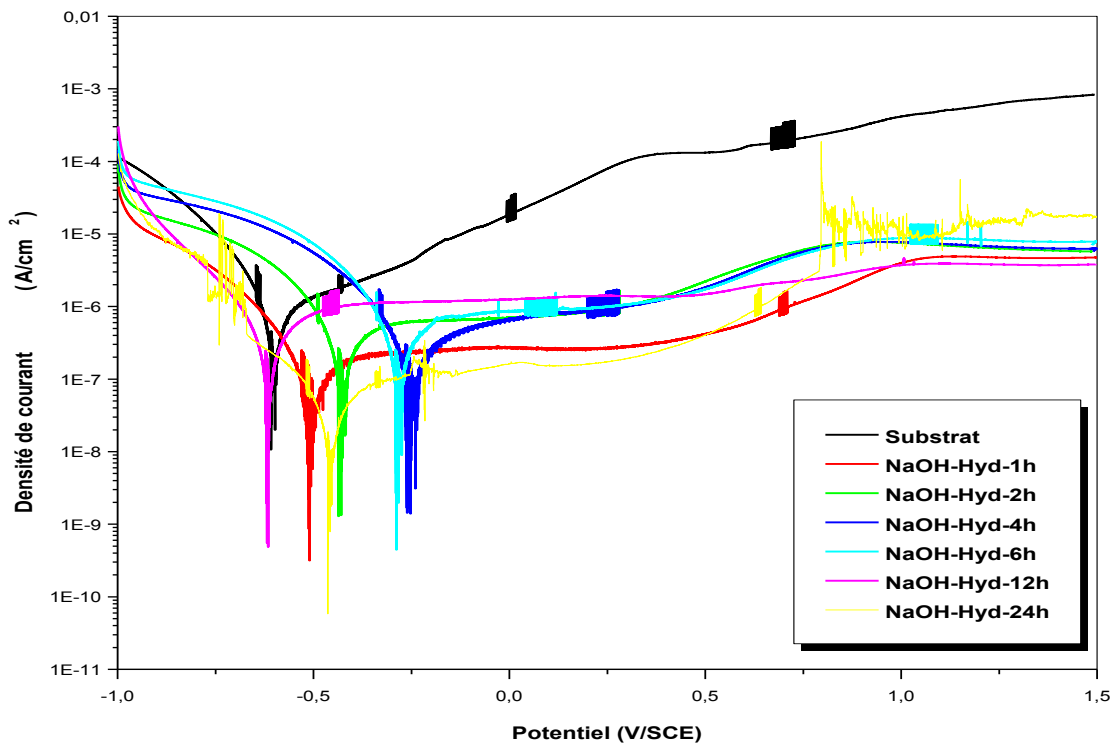


Figure III.49 : Courbes de polarisation cyclique des échantillons subis un traitement hydrothermal dans une solution de NaOH.

Les courbes de polarisation potentiodynamique (*figure III.49*) montrent bien l'amélioration de la résistance à la corrosion de tous les échantillons traités par hydrothermal à différentes durées et recuits à **450°C** pendant **2h**, ces derniers possèdent des potentiels de corrosion plus nobles (sauf pour le cas de l'échantillon **NaOH-Hyd-12h** qui a enregistré un potentiel inférieur, avec une valeur de **-616 mV/ECS**, par rapport à celui de l'échantillon non traité), des densités de courant de corrosion et de passivité inférieures par rapport à ceux du substrat. Le potentiel de corrosion ( $E_{\text{corr}}$ ) et la densité de courant de corrosion ( $I_{\text{corr}}$ ) calculés à partir de l'extrapolation des droites de *Tafel* pour tous les échantillons étudiés sont donnés dans le *tableau III.15*. Les densités de courant de passivité sont calculées dans un intervalle des potentiels entre **0.4** et **0.5 V/ECS** (cet intervalle correspond au potentiel du corps humain [180]).

Echantillon	$E_{\text{ocp}}$ (mV)	$E_{\text{corr}}$ (mV/ECS)	$I_{\text{corr}}$ ( $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ )	$I_{\text{pass}}$ ( $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ )
Substrat	-160	-608	3.18	128
NaOH-Hyd-1h	+22	-508	$1.78 \times 10^{-1}$	$3.28 \times 10^{-1}$
NaOH-Hyd-2h	-32	-433	$4.78 \times 10^{-1}$	$14.25 \times 10^{-1}$
NaOH-Hyd-4h	+4	-256	$2.98 \times 10^{-1}$	$12.90 \times 10^{-1}$
NaOH-Hyd-6h	+13	-289	$5.58 \times 10^{-1}$	$12.90 \times 10^{-1}$
NaOH-Hyd-12h	+22	-616	$5.95 \times 10^{-1}$	$13.79 \times 10^{-1}$
NaOH-Hyd-24h	+37	-460	$0.52 \times 10^{-1}$	$2.67 \times 10^{-1}$

*Tableau III.15 : Paramètres électrochimiques des différents échantillons étudiés.*

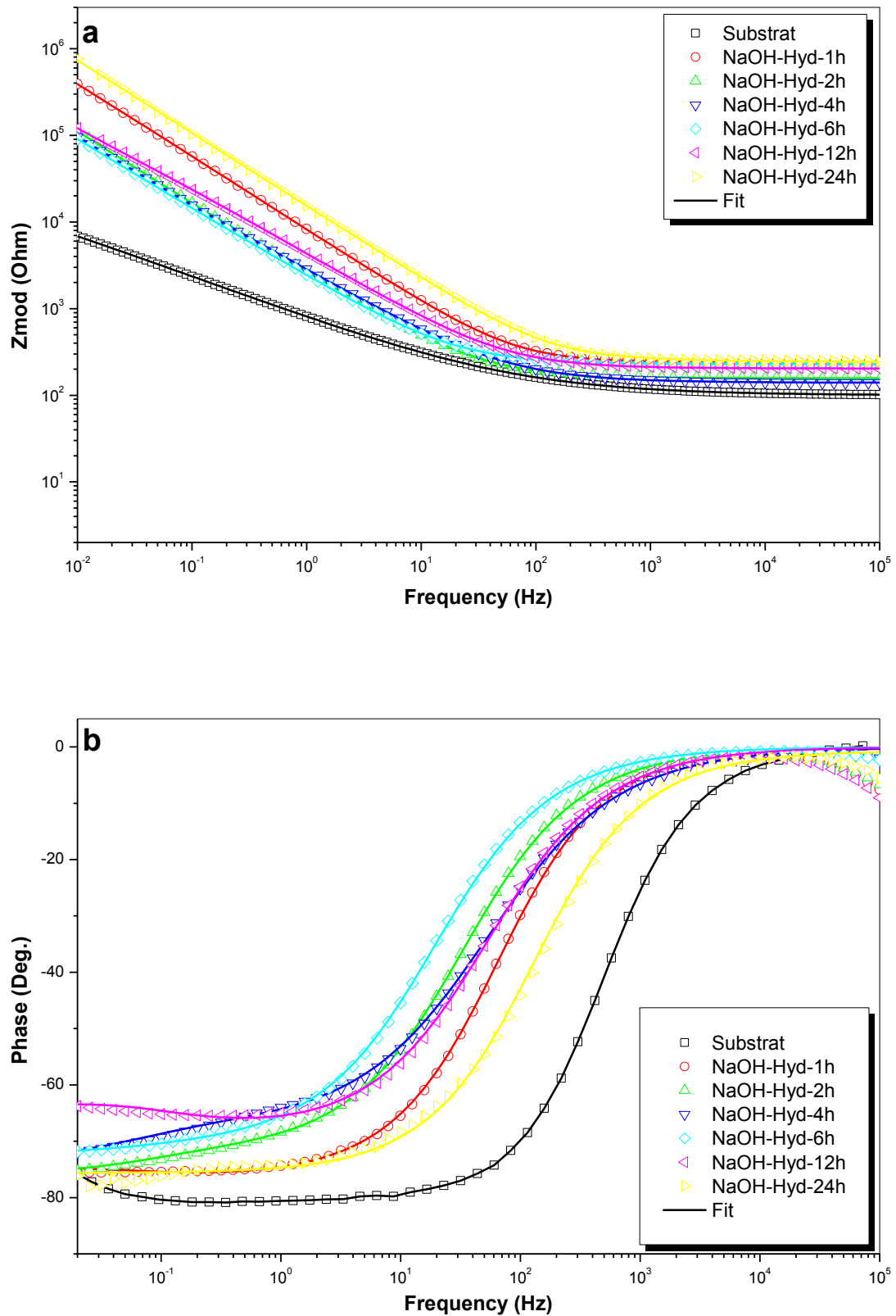
L'échantillon **NaOH-Hyd-24h** présente la plus faible valeur de  $I_{\text{corr}}$  et de  $I_{\text{pass}}$ , avec respectivement  $0.52 \times 10^{-1}$  et  $2.67 \times 10^{-1} \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ , par rapport aux autres échantillons. Si on fait un classement sur la base des valeurs de  $I_{\text{pass}}$ , la capacité de l'alliage **Ti6Al4V** non traité et traité à offrir une meilleure résistance à la corrosion peut être classée comme suit: **Ti6Al4V non traité** < **NaOH-Hyd-2h** < **NaOH-Hyd-12h** < **NaOH-Hyd-6h** = **NaOH-Hyd-4h** < **NaOH-Hyd-1h** < **NaOH-Hyd-24h**.

La spectroscopie d'impédance électrochimique a été utilisée pour confirmer les résultats obtenus par la polarisation potentiodynamique.

Les diagrammes d'impédance et les courbes d'angle de phase de **Bode**, de tous les échantillons étudiés, réalisés dans la salive artificielle, à leurs potentiels libres respectifs, sont représentés respectivement sur la *figure III.50a* et *b*.

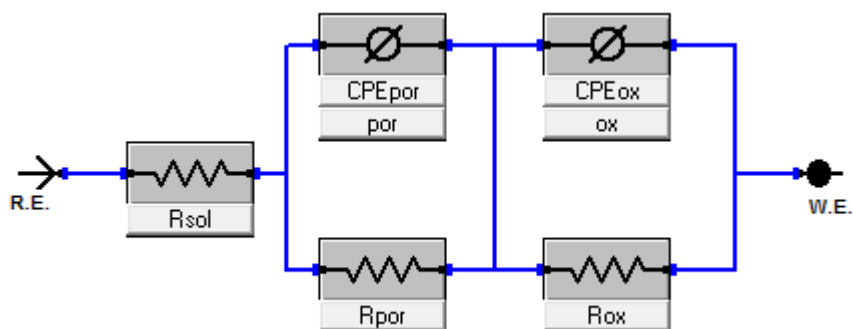
Les diagrammes de phase de **Bode** pour tous les échantillons présentent des allures de variation similaires, ils ont montré la présence de deux constantes de temps, à haute fréquence et à basse fréquence respectivement. L'angle de phase reste proche de  $0^\circ$  sur la gamme des hautes fréquences et devient proche de  $-80^\circ$  sur la gamme des basses fréquences, ce qui implique un comportement résistif à haute fréquence et un comportement capacitif à basse fréquence.

L'allure des courbes d'impédance est presque identique aussi pour tous les échantillons traités à différents intervalles de temps avec des valeurs différentes d'impédances. Les valeurs des impédances mesurées à haute fréquences (à  $10^5$  Hz) pour tous les échantillons traitées varient entre **139** et **244  $\Omega$** , ces valeurs correspondent aux résistances de la solution, la valeur maximale est enregistrée pour l'échantillon **NaOH-Hyd-24h**, alors que les valeurs des impédances mesurées par extrapolation des modules d'impédance à basses fréquences (à  $10^{-2}$  Hz) varient entre  **$1.8 \times 10^5$**  et  **$1.4 \times 10^6$   $\Omega$** , ces valeurs correspondent aux résistances de polarisation [180]. Plus cette valeur est grande plus la résistance à la corrosion est meilleure. L'échantillon **NaOH-Hyd-24h** présente des valeurs d'impédance plus élevées sur toute la gamme des fréquences par rapport aux autres échantillons traités, il enregistre une résistance de polarisation de  **$1.4 \times 10^6$   $\Omega$** , suivi par l'échantillon **NaOH-Hyd-1h** qui enregistre une valeur de  **$7 \times 10^5$   $\Omega$** , ensuite l'échantillon **NaOH-Hyd-12h** avec une valeur de  **$2 \times 10^5$   $\Omega$** .



*Figure III.50 : Courbes de Bode des différents échantillons traités : a) diagrammes d'impédance et b) courbes d'angle de phase.*

Le circuit électrique équivalent (**CEE**) illustré sur la *figure III.51* est utilisé pour simuler les résultats expérimentaux obtenus par spectroscopie d'impédance électrochimique pour tous les échantillons traités.



*Figure III.51 : Circuits électriques équivalents utilisés pour la simulation des résultats expérimentaux obtenus par la spectroscopie d'impédance électrochimique.*

Ce **CEE** comprend une résistance de solution désignée par  $R_{sol}$ , deux éléments à phase constante  $CPE_{ox}$  et  $CPE_{por}$  qui correspondent respectivement à la couche d'oxyde compacte interne et à la couche externe poreuse,  $R_{ox}$  et  $R_{por}$  correspondent aux résistances produites respectivement par la couche d'oxyde et la couche poreuse.

Les valeurs des paramètres électriques obtenus par simulation des résultats expérimentaux de chaque élément du circuit équivalent sont regroupées dans le tableau suivant :

Echantillon	$R_{sol}$ (Ohm)	$Q_{ox} \times 10^{-6}$ (S.s <sup>a</sup> )	$a_{ox}$	$R_{ox}$ (M.Ohm)	$Q_{por} \times 10^{-6}$ (S.s <sup>a</sup> )	$a_{por}$	$R_{por}$ (K.Ohm)	$\chi^2 \times 10^{-6}$
<b>Substrat</b>				-	-	-	-	
NaOH-Hyd-1h	239	26	0.84	21	$3 \times 10^3$	0.89	8	24
NaOH-Hyd-2h	157	164	0.87	8	186	0.72	301	75
NaOH-Hyd-4h	140	101	0.82	981	391	0.61	4	44
NaOH-Hyd-6h	229	115	0.80	$6 \times 10^3$	723	0.64	283	49
NaOH-Hyd-12h	203	70	0.77	4	272	0.74	7	77
NaOH-Hyd-24h	244	15	0.87	187 $\times 10^3$	104	0.69	18	59

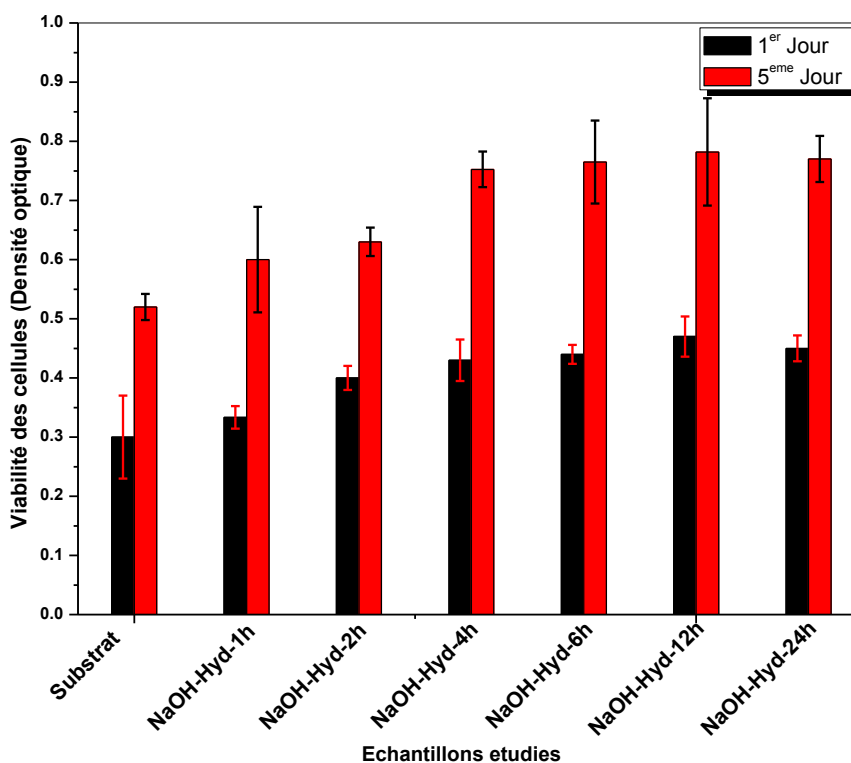
*Tableau III.16 : Valeurs des paramètres utilisées dans les CEE utilisés pour la simulation des résultats obtenus par la spectroscopie d'impédance électrochimique*

A partir du *tableau III.16*, on peut constater que les résistances  $R_{ox}$ , associées à la couche interne d'oxyde compacte, pour chaque échantillon traité présentent toujours des valeurs supérieures par rapport aux résistances  $R_{por}$ , ce qui peut indiquer que cette couche possède une résistance supérieure au transfert de charge et au transport des ions à travers la couche d'oxyde globale et par conséquent une meilleure résistance à la corrosion par rapport à la couche d'oxyde poreuse.

### III.3.8. Essais de biocompatibilité :

La *figure III.52* présente le nombre des cellules attachées à la surface des différents échantillons anodisés et recuits exprimé en densité optique relative.

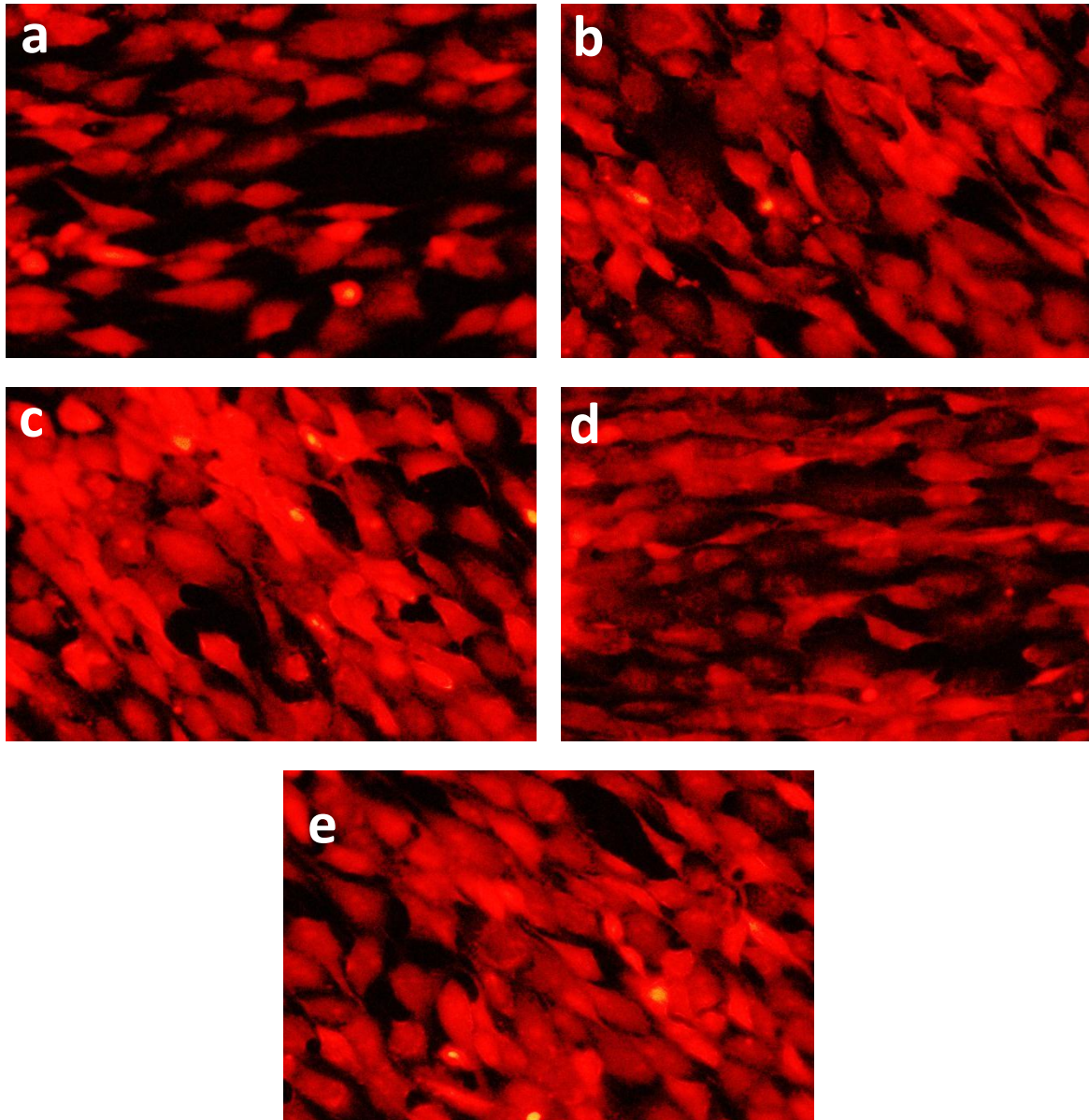




*Figure III.52 : Viabilité des cellules sur les différentes surfaces des échantillons étudiés après le 1<sup>er</sup> et le 5<sup>eme</sup> jour de culture.*

Il est clair, à partir de la *figure III.52*, que le nombre des cellules vivantes sur les différents échantillons traités est amélioré par rapport à l'échantillon non traité que ça soit après le 1<sup>er</sup> ou le 5<sup>eme</sup> jour de culture. Le nombre des cellules en 5<sup>eme</sup> jour de culture est supérieur à celui enregistré pour le 1<sup>er</sup> jour, ce qui confirme la prolifération des cellules sur toutes les surfaces des différents échantillons traités.

Pour confirmer les résultats obtenus par les tests **MTT**, on a utilisé un microscope optique à fluorescence pour voir la distribution et la morphologie des cellules attachées sur la surface des échantillons après le 5<sup>eme</sup> jour d'incubation. Les images obtenues sont illustrées sur les *figures III.53*.



**Figure III.53 :** Images par microscope optique à fluorescence montrent la distribution des cellules sur la surface des échantillons : a) NaOH-Hyd-1h, b) NaOH-Hyd-2h, c) NaOH-Hyd-4h, d) NaOH-Hyd-6h, e) NaOH-Hyd-12h et f) NaOH-Hyd-24h.

On peut constater qu'il n'existe pas une grande différence entre les images à fluorescence des différents échantillons, elles sont en accord avec les résultats de viabilité (*figure III.52*), les cellules vivantes sont étalées sur toute la surface des différents échantillons en gardant leurs morphologie polygonale.

L'amélioration de la viabilité cellulaire des différents échantillons traités peut être due à l'augmentation de la rugosité de surface, qui est un paramètre jouant un rôle important dans les essais cliniques. Il a été démontré que, immédiatement après l'implantation, la première réponse cellulaire aux surfaces des biomatériaux était jouée par les protéines qui favorisaient

la fixation, la propagation, la prolifération et la différenciation des cellules ostéoblastiques. L'adsorption des protéines dans l'environnement de culture est facilitée par des surfaces poreuses ou rugueuses, en raison de la grande surface de contact à l'interface surface-environnement après l'immersion de l'échantillon dans le milieu de culture [18].

## Conclusion générale

---

*Conclusion générale*

### Conclusion générale

Dans ce travail de thèse, l'alliage de titane choisi pour notre étude est bien le Ti6Al4V, il est connu sous le nom de l'alliage de titane grade 5. Les trois méthodes utilisées ici pour modifier la structure, la morphologie et la topographie de la surface de cet alliage en vue de rendre le matériau plus résistant à la corrosion et à l'usure et mieux biocompatible sont :

- 1- L'oxydation thermique ;
- 2- L'oxydation anodique ;
- 3- Le traitement hydrothermal-alkalin.

L'objectif de l'utilisation de la première méthode est la formation des couches d'oxydes plus compactes et moins poreuses avec différentes épaisseurs, morphologies et structures en fonction de la température et la durée du traitement. La deuxième méthode est utilisée pour créer des nanotubes avec diverses dimensions qui dépendent de la tension appliquée et de la durée aussi du traitement. Enfin, la troisième méthode est utilisée pour la création d'un réseau poreux nano-structuré.

La méthode utilisée pour modifier la surface de l'alliage Ti6Al4V par oxydation thermique consiste à faire cuire les échantillons sous air dans un four à moufle à des températures de 500, 600, 700 et 800°C pendant 4, 8, 16 et 24h. La vitesse de chauffage est fixée à 5°C/min alors que le refroidissement se fait à l'intérieur du four avec sa vitesse naturelle de refroidissement.

Les différents échantillons obtenus sont : T500h4, T500h8, T500h16, T500h24, T600h4, T600h8, T600h16, T600h24, T700h4, T700h8, T700h16, T700h24 et T800h4 :

Dans l'oxydation anodique, la composition chimique de la solution organique utilisée pour l'élaboration des nanotubes est de : 96% en poids éthylène glycol, 3% en poids H<sub>2</sub>O et 1% en poids NH<sub>4</sub>F. Les paramètres variables dans cette étude sont le potentiel appliqué et la durée de l'expérience afin d'obtenir différentes dimensions des nanotubes comme le diamètre et la longueur des tubes.

Les potentiels appliqués sont : 20, 30, 40 et 60V ;

Les durées de traitement sont : 0.5, 1, 1.5 et 2 h.

Les différents échantillons obtenus sont : 20V2h, 30V2h, 40V2h, 60V0.5h, 60V1h, 60V1.5h, 60V2h.

## Conclusion générale

---

Le traitement hydrothermal-alkalin consiste à élaborer des réseaux poreux nano-structurés sur des substrats de Ti6Al4V par voie hydrothermale dans une solution contenant 1M de NaOH à 100°C pendant différentes durées qui varient entre 1h et 24h.

Les différents échantillons obtenus sont : NaOH-Hyd-1h, NaOH-Hyd-2h, NaOH-Hyd-4h, NaOH-Hyd-6h, NaOH-Hyd-12h et NaOH-Hyd-24h.

Les méthodes de caractérisation et d'analyse utilisées pour notre études sont: la diffraction des rayons X, la spectrométrie de masse à ionisation secondaire, la microscopie optique a fluorescence et la microscopie électronique à balayage, la microscopie à force atomique, l'angle de contact, les essais de tribologie et de corrosion électrochimique et enfin, les essais de biocompatibilité par culture cellulaire sur les surface des différents échantillons étudiés.

L'analyse par diffraction de rayons X effectuée sur les couches d'oxyde formées sur la surface de l'alliage Ti6Al4V par oxydation thermique montre l'existence de plusieurs formes d'oxyde à savoir le TiO<sub>2</sub> dans les phases anatase et rutil et la phase d'alumine Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et aussi l'existence d'une zone de diffusion d'oxygène Ti(O). À 500°C et quel que soit la durée du traitement, la phase dominante est bien l'anatase avec la présence du Ti(O). La phase rutil commence à apparaitre à partir de 600°C à faible temps d'oxydation, elle deviendra la phase dominante à 24h de traitement mais l'anatase et le Ti(O) existeront toujours. A 700°C la phase rutil deviendra la phase dominante. La phase Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> commence à apparaitre à partir de 700°C pour devenir prédominante à 800°C.

Dans les deux cas des nanotubes et des nanopores obtenus par oxydation anodique et par traitement hydrothermal-alkalin, respectivement, les spectres DRX effectuée sur les couches juste après élaboration montre une structure amorphe dans les deux cas. La nature des couches obtenues se transforme en phase anatase après un recuit à 450°C.

La microscopie électronique à balayage montre bien une structure granulaire des couches obtenues par oxydation thermique, la taille et la géométrie des grains dépendent fortement des températures et des durées du traitement. Les épaisseurs aussi dépendent des conditions du recuit, dans le cas des échantillons oxydés à 700°C, l'épaisseur de la couche d'oxyde obtenue passe par 5µm pour une durée de traitement de 4h jusqu'à 40µm pour une durée de 24h.

Les diamètres des nanotubes augmentent en fonction de la tension appliquée, ils varient de 60 nm pour l'échantillon anodisé à une tension de 20V jusqu'à 120 nm pour l'échantillon anodisé à une tension de 60V pour une même durée d'anodisation.

Les tailles et les géométries des nanopores obtenus par le traitement hydrothermal-alkalin sont aussi dépendantes à la durée du traitement.

## Conclusion générale

---

Les surfaces des couches obtenues par les trois méthodes utilisées dans ce travail sont toutes rugueuses avec des valeurs de rugosité plus grandes par rapport à la surface de l'alliage Ti6Al4V non traité, comme révéler par la microscopie à force atomique.

La mouillabilité est évaluée par la mesure de l'angle de contact entre une goutte d'eau et la surface des différents échantillons, la surface de l'échantillon non traité montre un aspect hydrophobe avec un angle de contact le plus élevé. Pour le cas de l'oxydation thermique, l'angle de contact diminue avec l'augmentation de la rugosité, et dans le cas de l'oxydation anodique et /ou le traitement hydrothermal-alkalin, l'angle de contact diminue avec l'augmentation des diamètres des nanotubes.

Les essais de frottement montrent que l'échantillon non traité présente la plus grande valeur de coefficient de frottement (0,57) pendant l'essai d'usure. Les coefficients de frottement des échantillons oxydés sont tous beaucoup plus bas et plus stables que l'échantillon de référence, ce qui indique que les différents traitements réduisent le coefficient frottement.

Les essais de corrosion électrochimiques sont évalués par trois techniques à savoir : l'évolution du potentiel libre en fonction du temps, puis par l'utilisation de la spectroscopie d'impédance électrochimique, et enfin, par la polarisation potentiodynamique. Ils montrent que l'échantillon non traité présente le plus bas potentiel libre ( $E_{ocp}$ ) et le plus bas potentiel de corrosion ( $E_{corr}$ ) avec la plus grande valeur de la densité de courant de corrosion. Ce qui indique que les traitements utilisés pour modifier la surface de l'alliage Ti6Al4V améliorent la résistance à la corrosion de ce dernier.

La biocompatibilité des différents échantillons étudiés est évaluée sur la base de la viabilité et la croissance des cellules ostéoblastiques cultivées sur la surface de chaque échantillon. Tous les échantillons étudiés présentent une meilleure biocompatibilité, sauf pour le cas des échantillons oxydés à 700°C, par rapport à l'échantillon de référence, on a obtenu une bonne biocompatibilité sur la surface de l'échantillon 20V2h suivi par l'échantillon T600h16, et enfin l'échantillon NaOH-Hyd-12h.

En conclusion, il a été bien montré dans ce travail que les caractéristiques des couches d'oxyde formées sur la surface de l'alliage Ti6Al4V par différentes techniques sont prometteuses.

Les perspectives qu'on envisage réaliser dans l'avenir pour le développement de cet axe de recherche sont l'incorporation des nanoparticules d'Ag dans les nanotubes de TiO<sub>2</sub> pour les rendre plus compatible.

## Références

---

*Références*



## Références

- [1] M. Kalisz, M. Grobelny, M. Mazur, M. Zdrojek, D. Wojcieszak, M. Świniarski, J. Judek, D. Kaczmarek, *Thin Solid Films* 589 (2015) 356-363.
- [2] D.B. Lee, I. Pohrelyuk, O. Yaskiv, J.C. Lee, *Nanoscale research letters* 7 (2012) 21-25.
- [3] B. Bozzini, P. Carlino, L. D'urzo, V. Pepe, C. Mele, F. Venturo, *Journal of Materials Science: Materials in Medicine* 19 (2008) 3443-3453.
- [4] J.C. Souza, S.L. Barbosa, E.A. Ariza, M. Henriques, W. Teughels, P. Ponthiaux, J.-P. Celis, L.A. Rocha, *Materials Science and Engineering: C* 47 (2015) 384-393.
- [5] M.Y. Gazizova, M. Ivanov, T. Vershinina, *Journal of Nano-and Electronic Physics* 7 (2015) 4081-4081.
- [6] C. Vitelaru, N. Ghiban, A. Parau, M. Balaceanu, F. Miculescu, A. Vladescu, *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik* 45 (2014) 91-98.
- [7] N. Masahashi, Y. Mizukoshi, S. Semboshi, K. Ohmura, S. Hanada, *Thin Solid Films* 520 (2012) 4956-4964.
- [8] S.E. Kim, S.B. Lee, J.J. Park, K.M. Kim, K.N. Kim, *Surface and Interface Analysis* 42 (2010) 524-529.
- [9] Y. Parcharoen, P. Kajitvichyanukul, S. Sirivisoot, P. Termsuksawad, *Applied Surface Science* 311 (2014) 54-61.
- [10] S. Wang, Z. Liao, Y. Liu, W. Liu, *Surface and Coatings Technology* 240 (2014) 470-477.
- [11] S. Wang, Y. Liu, C. Zhang, Z. Liao, W. Liu, *Tribology International* 79 (2014) 174-182.
- [12] K. Deen, A. Farooq, M. Raza, W. Haider, *Electrochimica Acta* 117 (2014) 329-335.
- [13] A. Rafieerad, A. Bushroa, E. Zalnezhad, M. Sarraf, W. Basirun, S. Baradaran, B. Nasiri-Tabrizi, *Ceramics International* 41 (2015) 10844-10855.
- [14] L. Inasaridze, A. Balmasov, *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces* 51 (2015) 523-526.
- [15] J. Grotberg, A. Hamlekhan, A. Butt, S. Patel, D. Royhman, T. Shokuhfar, C. Sukotjo, C. Takoudis, M.T. Mathew, *Materials Science and Engineering: C* 59 (2016) 677-689.
- [16] L. Benea, E. Danaila, P. Ponthiaux, *Corrosion Science* 91 (2015) 262-271.
- [17] L. Benea, E. Mardare-Danaila, M. Mardare, J.-P. Celis, *Corrosion Science* 80 (2014) 331-338.
- [18] A. Vladescu, M. Braic, F.A. Azem, I. Titorencu, V. Braic, V. Pruna, A. Kiss, A. Parau, I. Birlik, *Applied Surface Science* 354 (2015) 373-379.
- [19] Y. Su, S. Komasa, T. Sekino, H. Nishizaki, J. Okazaki, *Materials Science and Engineering: C* 59 (2016) 617-623.
- [20] Y. Su, S. Komasa, T. Sekino, H. Nishizaki, J. Okazaki, *Journal of Nanomaterials* 16 (2015) 358951-358962.
- [21] Y. Kirmanidou, M. Sidira, M.-E. Drosou, V. Bennani, A. Bakopoulou, A. Tsouknidas, N. Michailidis, K. Michalakis, *BioMed research international* 2016 (2016) 2908570.
- [22] M. Geetha, A. Singh, R. Asokamani, A. Gogia, *Progress in materials science* 54 (2009) 397-425.
- [23] I. Yadroitsev, P. Krakhmalev, I. Yadroitsava, *Journal of Alloys and Compounds* 583 (2014) 404-409.
- [24] C.J. Goodacre, G. Bernal, K. Rungcharassaeng, J.Y. Kan, *Journal of Prosthetic Dentistry* 90 (2003) 121-132.
- [25] K.T. Mäkelä, A. Eskelinen, P. Pulkkinen, P. Paavolainen, V. Remes, *JBJS* 90 (2008) 2160-2170.

## Références

---

- [26] P.M. Faris, M.A. Ritter, K.E. Davis, H.M. Priscu, *The Journal of arthroplasty* 30 (2015) 1733-1735.
- [27] A.L. Lindenhovius, J.B. Jupiter, *Journal of Hand Surgery* 32 (2007) 1605-1623.
- [28] K.J. Bozic, S.M. Kurtz, E. Lau, K. Ong, T.P. Vail, D.J. Berry, *JBJS* 91 (2009) 128-133.
- [29] [https://thestockanalysis.com/hip-implant-sales-market-by-provider-application-hospitals-orthopedic-clinics-ambulatory-surgical-centers-others-organization-size-and-region-global-forecast-to-2025/\(2018\).](https://thestockanalysis.com/hip-implant-sales-market-by-provider-application-hospitals-orthopedic-clinics-ambulatory-surgical-centers-others-organization-size-and-region-global-forecast-to-2025/(2018).)
- [30] [http://prismadental.com/the-importance-of-bone-density/\(2018\).](http://prismadental.com/the-importance-of-bone-density/(2018).)
- [31] G. Manivasagam, D. Dhinasekaran, A. Rajamanickam, *Recent patents on corrosion science* (2010).
- [32] B.J. Little, J.S. Lee, *International Materials Reviews* 59 (2014) 384-393.
- [33] A.J. Rao, E. Gibon, T. Ma, Z. Yao, R.L. Smith, S.B. Goodman, *Acta biomaterialia* 8 (2012) 2815-2823.
- [34] J.J. Wang, B.J. Sanderson, H. Wang, *Mutation Research/Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis* 628 (2007) 99-106.
- [35] D. Granchi, E. Cenni, A. Giunti, N. Baldini, *J Bone Joint Surg Br* 94 (2012) 1126-1134.
- [36] A. Mellal, H. Wiskott, J. Botsis, S. Scherrer, U. Belser, *Clinical oral implants research* 15 (2004) 239-248.
- [37] P. Roach, D. Farrar, C.C. Perry, *Journal of the American Chemical Society* 127 (2005) 8168-8173.
- [38] D.M. Brunette, P. Tengvall, M. Textor, P. Thomsen, *Springer Science & Business Media*, 2012.
- [39] A. Agarwal, A. Tyagi, A. Ahuja, N. Kumar, N. De, H. Bhutani, *Open Journal of Stomatology*, 4 (2014) 56-60.
- [40] M. Kulkarni, A. Mazare, E. Gongadze, Š. Perutkova, V. Kralj-Iglič, I. Milošev, P. Schmuki, A. Iglič, M. Mozetič, *Nanotechnology* 26 (2015) 062002-062019.
- [41] Y. Li, C. Yang, H. Zhao, S. Qu, X. Li, Y. Li, *Materials* 7 (2014) 1709-1800.
- [42] W. Xue, B.V. Krishna, A. Bandyopadhyay, S. Bose, *Acta biomaterialia* 3 (2007) 1007-1018.
- [43] S. Van Bael, Y.C. Chai, S. Truscetto, M. Moesen, G. Kerckhofs, H. Van Oosterwyck, J.-P. Kruth, J. Schrooten, *Acta biomaterialia* 8 (2012) 2824-2834.
- [44] A.C. Jones, C.H. Arns, A.P. Sheppard, D.W. Hutmacher, B.K. Milthorpe, M.A. Knackstedt, *Biomaterials* 28 (2007) 2491-2504.
- [45] M. Ashby, A. Evans, N. Fleck, L. Gibson, J. Hutchinson, H. Wadley, F. Delale, *Applied Mechanics Reviews*, 54 (2001) B105.
- [46] C. Zou, E. Zhang, M. Li, S. Zeng, *Journal of Materials Science: Materials in Medicine* 19 (2008) 401-405.
- [47] G. Lewis, *Journal of Materials Science: Materials in Medicine* 24 (2013) 2293-2325.
- [48] B. Lee, T. Lee, Y. Lee, D.J. Lee, J. Jeong, J. Yuh, S.H. Oh, H.S. Kim, C.S. Lee, *Materials & Design* 57 (2014) 712-718.
- [49] Y. Chen, B. Feng, Y. Zhu, J. Weng, J. Wang, X. Lu, *Materials Letters* 63 (2009) 2659-2661.
- [50] N. Tuncer, G. Arslan, E. Maire, L. Salvo, *Materials Science and Engineering: A* 530 (2011) 633-642.
- [51] M. Nakai, M. Niinomi, T. Akahori, H. Tsutsumi, S. Itsuno, N. Haraguchi, Y. Itoh, T. Ogasawara, T. Onishi, T. Shindoh, *Journal of the mechanical behavior of biomedical materials*, 3 (2010) 41-50.
- [52] M.J. Donachie, *Titanium, A Technical Guide*, ASM International, Materials Park, OH (2000).

## Références

---

- [53] C. Afonso, G. Aleixo, A. Ramirez, R. Caram, *Materials Science and Engineering: C* 27 (2007) 908-913.
- [54] <https://metalblog.ctif.com/2018/03/05/les-alliages-de-titane-pour-le-medical/>(2018).
- [55] E. Eisenbarth, D. Velten, M. Müller, R. Thull, J. Breme, *Biomaterials* 25 (2004) 5705-5713.
- [56] N. Sakaguchi, M. Niinomi, T. Akahori, J. Takeda, H. Toda, *Materials Science and Engineering: C*, 25 (2005) 370-376.
- [57] Y.L. Zhou, M. Niinomi, T. Akahori, *Materials Science Forum*, Trans Tech Publ, 2004, pp. 1089-1092.
- [58] D. Correa, F. Vicente, T. Donato, V. Arana-Chavez, M. Buzalaf, C.R. Grandini, *Materials Science and Engineering: C*, 34 (2014) 354-359.
- [59] I. Golvano, I. Garcia, A. Conde, W. Tato, A. Aginagalde, *Journal of the mechanical behavior of biomedical materials* 49 (2015) 186-196.
- [60] D. Raducanu, E. Vasilescu, V. Cojocar, I. Cinca, P. Drob, C. Vasilescu, S. Drob, *Journal of the mechanical behavior of biomedical materials*, 4 (2011) 1421-1430.
- [61] D.P. de Andrade, L.M.R. de Vasconcellos, I.C.S. Carvalho, L.F.d.B.P. Forte, E.L. de Souza Santos, R.F. do Prado, D.R. dos Santos, C.A.A. Cairo, Y.R. Carvalho, *Materials Science and Engineering: C* 56 (2015) 538-544.
- [62] W.L. Johnson, *MRS bulletin* 24 (1999) 42-56.
- [63] W.-H. Wang, C. Dong, C. Shek, *Materials Science and Engineering: R: Reports* 44 (2004) 45-89.
- [64] A. Inoue, *Materials Science and Engineering: A* 226 (1997) 357-363.
- [65] L. Deng, S. Wang, P. Wang, U. Kühn, S. Pauly, *Materials Letters* 212 (2018) 346-349.
- [66] H. Li, Y. Zheng, *Acta biomaterialia* 36 (2016) 1-20.
- [67] S. Zhu, G. Xie, F. Qin, X. Wang, A. Inoue, *Materials transactions*, 53 (2012) 500-503.
- [68] J.-J. Oak, D.V. Louzguine-Luzgin, A. Inoue, *Materials Science and Engineering: C* 29 (2009) 322-327.
- [69] C. Qin, J. Oak, N. Ohtsu, K. Asami, A. Inoue, *Acta materialia*, 55 (2007) 2057-2063.
- [70] S. Pang, Y. Liu, H. Li, L. Sun, Y. Li, T. Zhang, *Journal of Alloys and Compounds*, 625 (2015) 323-327.
- [71] J.-J. Oak, G.-W. Hwang, Y.-H. Park, H. Kimura, S.-Y. Yoon, A. Inoue, *Journal of Biomechanical Science and Engineering*, 4 (2009) 384-391.
- [72] A. Yetim, *Surface and Coatings Technology* 205 (2010) 1757-1763.
- [73] P. Roy, S. Berger, P. Schmuki, *Angewandte Chemie International Edition* 50 (2011) 2904-2939.
- [74] X. Zhong, D. Yu, S. Zhang, X. Chen, Y. Song, D. Li, and X. Zhu, *Journal of The Electrochemical Society* 160 (10) (2013) E125-E129
- [75] A. Tan, B. Pingguan-Murphy, R. Ahmad, S. Akbar, *Ceramics International* 38 (2012) 4421-4435.
- [76] L. Benea, E. Mardare-Danaila, M. Mardare, J.-P. Celis, *Corrosion Science* 80 (2014) 331-338.
- [77] B. Yang, M. Uchida, H.-M. Kim, X. Zhang, T. Kokubo, *Biomaterials*, 25 (2004) 1003-1010.
- [78] M. Berni, N. Lopomo, G. Marchiori, A. Gambardella, M. Boi, M. Bianchi, A. Visani, P. Pavan, A. Russo, M. Marcacci, *Materials Science and Engineering: C* 62 (2016) 643-655.
- [79] N. Khun, E. Liu, X. Zeng, *Corrosion Science* 51 (2009) 2158-2164.
- [80] W. Xie, N. Muraya, T. Yanase, T. Nagahama, T. Shimada, *Japanese Journal of Applied Physics*, 53 (2013) 010203-1-102203-4.
- [81] A. Wennerberg, T. Albrektsson, *Clinical oral implants research* 20 (2009) 172-184.

## Références

---

- [82] E.M. Pinholt, *Clinical oral implants research*, 14 (2003) 584-592.
- [83] K. Gotfredsen, L. Nimb, E. Hjørting-hansen, J.S. Jensen, A. Holmén, *Clinical oral implants research*, 3 (1992) 77-84.
- [84] S. Patel, G.F. Solitro, C. Sukotjo, C. Takoudis, M.T. Mathew, F. Amirouche, T. Shokuhfar, *JOM* 67 (2015) 2518-2533.
- [85] S.V. Dorozhkin, *Materials Science and Engineering: C* 55 (2015) 272-326.
- [86] X. Lu, Y. Wang, X. Yang, Q. Zhang, Z. Zhao, L.T. Weng, Y. Leng, *Journal of Biomedical Materials Research Part A* 84 (2008) 523-534.
- [87] T. Kokubo, S. Yamaguchi, *Advanced Engineering Materials* 12 (2010) B579-B591.
- [88] W.Q. Yan, T. Nakamura, M. Kobayashi, H.M. Kim, F. Miyaji, T. Kokubo, *An Official Journal of The Society for Biomaterials and The Japanese Society for Biomaterials*, 37 (1997) 267-275.
- [89] L.C. Palmer, C.J. Newcomb, S.R. Kaltz, E.D. Spoerke, S.I. Stupp, *Chemical reviews* 108 (2008) 4754-4783.
- [90] A. Fukuda, M. Takemoto, T. Saito, S. Fujibayashi, M. Neo, S. Yamaguchi, T. Kizuki, T. Matsushita, M. Niinomi, T. Kokubo, *Acta biomaterialia* 7 (2011) 1379-1386.
- [91] D. Bombac, M. Brojan, M. Krkovic, R. Turk, A. Zalar, *Materials and Geoenvironment*, 54 (2007) 151-164.
- [92] T. Kawai, M. Takemoto, S. Fujibayashi, H. Akiyama, M. Tanaka, S. Yamaguchi, D.K. Pattanayak, K. Doi, T. Matsushita, T. Nakamura, *PLoS One* 9 (2014) e88366.
- [93] T. Kokubo, S. Yamaguchi, *Acta biomaterialia* 44 (2016) 16-30.
- [94] T. Kokubo, S. Yamaguchi, *The open biomedical engineering journal* 9 (2015) 29-41.
- [95] L. Zhao, P.K. Chu, Y. Zhang, Z. Wu, *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials* 91 (2009) 470-480.
- [96] D. Campoccia, L. Montanaro, C.R. Arciola, *Biomaterials* 27 (2006) 2331-2339.
- [97] Y. Liu, X. Zhang, Y. Liu, X. Jin, C. Fan, H. Ye, L. Lv, G. Wu, Y. Zhou, *PloS one*, 9 (2014) e97741.
- [98] H. Gollwitzer, K. Ibrahim, H. Meyer, W. Mittelmeier, R. Busch, A. Stemberger, *Journal of Antimicrobial Chemotherapy*, 51 (2003) 585-591.
- [99] A. Repanas, S. Andriopoulou, B. Glasmacher, *Journal of Drug Delivery Science and Technology* 31 (2016) 137-146.
- [100] I. Zhuk, F. Jariwala, A.B. Attygalle, Y. Wu, M.R. Libera, S.A. Sukhishvili, *ACS nano* 8 (2014) 7733-7745.
- [101] E.E. Machtei, S. Frankenthal, G. Levi, R. Elimelech, E. Shoshani, O. Rosenfeld, N. Tagger-Green, B. Shlomi, *Journal of clinical periodontology* 39 (2012) 1198-1205.
- [102] K.C. Papat, M. Eltgroth, T.J. LaTempa, C.A. Grimes, T.A. Desai, *Biomaterials* 28 (2007) 4880-4888.
- [103] A.M. Gallardo-Moreno, M.A. Pacha-Olivenza, M.-C. Fernández-Calderón, C. Pérez-Giraldo, J.M. Bruque, M.-L. González-Martín, *Biomaterials* 31 (2010) 5159-5168.
- [104] B. Reidy, A. Haase, A. Luch, K.A. Dawson, I. Lynch, *Materials* 6 (2013) 2295-2350.
- [105] M. Rai, A. Yadav, A. Gade, *Biotechnology advances* 27 (2009) 76-83.
- [106] R.M. Slawson, J.T. Trevors, H. Lee, *SArchives of microbiology*, 158 (1992) 398-404.
- [107] G. Jin, H. Qin, H. Cao, Y. Qiao, Y. Zhao, X. Peng, X. Zhang, X. Liu, P.K. Chu, *Biomaterials* 65 (2015) 22-31.
- [108] I.d.S.V. Marques, N.C. da Cruz, R. Landers, J.C.-C. Yuan, M.F. Mesquita, C. Sukotjo, M.T. Mathew, V.A.R. Barão, *Biointerphases* 10 (2015) 041002-1-041002-11.
- [109] G.-z. Li, Q.-m. Zhao, H.-l. Yang, Z.-t. Liu, *Composite Interfaces* 23 (2016) 125-132.
- [110] Haidar H. Hamdan Al-Eqaby, mémoire de master, Université de Baghdad (2012).
- [111] Abdelghani Boucheham, mémoire de magistère, université des frères mentouri de Constantine (2010).

## Références

---

- [112] [https://fr.wikipedia.org/wiki/M%C3%A9thode\\_de\\_Laue](https://fr.wikipedia.org/wiki/M%C3%A9thode_de_Laue) (2016).
- [113] Salim Kermadi, thèse de doctorat, université des sciences et technologie Houari Boumediene (2016).
- [114] [http://www.ured-douala.com/download/bi\\_125\\_chapitre\\_i\\_suite\\_002.pdf](http://www.ured-douala.com/download/bi_125_chapitre_i_suite_002.pdf) (2017).
- [115] Ling Sun, thèse de doctorat, Université Johannes Gutenberg de Mayence (2010).
- [116] <http://tpe-gerris-pollution.ouvaton.org/facteurs-lies-au-gerris.html> (2016).
- [117] [https://fr.wikipedia.org/wiki/Test\\_MTT](https://fr.wikipedia.org/wiki/Test_MTT) (2017).
- [118] S. Kumar, T.S. Narayanan, S.G.S. Raman, S. Seshadri, *Materials Chemistry and Physics*, 119 (2010) 337-346.
- [119] S.B. Patel, A. Hamlekhan, D. Royhman, A. Butt, J. Yuan, T. Shokuhfar, C. Sukotjo, M.T. Mathew, G. Jursich, C.G. Takoudis, *Journal of Materials Chemistry B*, 2 (2014) 3597-3608.
- [120] M. Jamesh, S. Kumar, T. Narayanan, P. Chu, *Materials and Corrosion*, 64 (2013) 902-907.
- [121] H. Dong, A. Bloyce, P. Morton, T. Bell, *Surface engineering*, 13 (1997) 402-406.
- [122] S. Wang, Z. Liao, Y. Liu, W. Liu, *Materials Chemistry and Physics*, 159 (2015) 139-151.
- [123] F. Borgioli, E. Galvanetto, F. Iozzelli, G. Pradelli, *Materials Letters*, 59 (2005) 2159-2162.
- [124] A. Ashrafzadeh, F. Ashrafzadeh, *Journal of Alloys and Compounds*, 480 (2009) 849-852.
- [125] N. Somsanith, T.S. Narayanan, Y.-K. Kim, I.-S. Park, T.-S. Bae, M.-H. Lee, *Applied Surface Science*, 356 (2015) 1117-1126.
- [126] M. Salmeron, H. Bluhm, M. Tatarckhanov, G. Ketteler, T. Shimizu, A. Mugarza, X. Deng, T. Herranz, S. Yamamoto, A. Nilsson, *Faraday discussions*, 141 (2009) 221-229.
- [127] G. Ketteler, S. Yamamoto, H. Bluhm, K. Andersson, D.E. Starr, D.F. Ogletree, H. Ogasawara, A. Nilsson, M. Salmeron, *The Journal of Physical Chemistry C*, 111 (2007) 8278-8282.
- [128] S. Yamamoto, K. Andersson, H. Bluhm, G. Ketteler, D.E. Starr, T. Schiros, H. Ogasawara, L.G. Pettersson, M. Salmeron, A. Nilsson, *The Journal of Physical Chemistry C*, 111 (2007) 7848-7850.
- [129] G. Zhao, Z. Schwartz, M. Wieland, F. Rupp, J. Geis-Gerstorfer, D. Cochran, B. Boyan, *Journal of biomedical materials research Part A*, 74 (2005) 49-58.
- [130] M.M. Bornstein, J.-G. Wittneben, U. Brägger, D. Buser, *Journal of periodontology*, 81 (2010) 809-818.
- [131] C. Díaz, J. Lutz, S. Mändl, J. García, R. Martínez, R. Rodríguez, J. Damborenea, M. Arenas, A. Conde, *physica status solidi (c)*, 5 (2008) 947-951.
- [132] B. Prayoga, S. Suyitno, R. Dharmastiti, *Tribology in Industry*, 38 (2016) 543-551.
- [133] O. Çomaklı, T. Yetim, A. Çelik, *Surface and Coatings Technology*, 246 (2014) 34-39.
- [134] N. Lin, Q. Liu, J. Zou, D. Li, S. Yuan, Z. Wang, B. Tang, *RSC Advances*, 7 (2017) 13517-13535.
- [135] S. Wang, Y. Liu, C. Zhang, Z. Liao, W. Liu, *Tribology International*, 79 (2014) 174-182.
- [136] S. Wang, Z. Liao, Y. Liu, W. Liu, *Surface and Coatings Technology*, 240 (2014) 470-477.
- [137] Y. Luo, W. Chen, M. Tian, S. Teng, *Tribology International*, 89 (2015) 67-71.
- [138] O. Çomaklı, T. Yetim, A. Çelik, *Surface and Coatings Technology*, 246 (2014) 34-39.
- [139] S. Wang, Z. Liao, Y. Liu, W. Liu, *Surface and Coatings Technology*, 252 (2014) 64-73.
- [140] N. Lin, P. Zhou, Y. Wang, J. Zou, Y. Ma, Z. Wang, W. Tian, X. Yao, B. Tang, *Surface Review and Letters*, 22 (2015) 1550033-1-1550033-11.

## Références

---

- [141] S. Wang, Z. Liao, Y. Liu, W. Liu, *Materials Chemistry and Physics*, 159 (2015) 139-151.
- [142] L. Benea, E. Mardare-Danaila, M. Mardare, J.-P. Celis, *Corrosion Science*, 80 (2014) 331-338.
- [143] S. Kumar, T.S. Narayanan, S.G.S. Raman, S. Seshadri, *Materials characterization*, 61 (2010) 589-597.
- [144] A. Biswas, I. Manna, U. Chatterjee, U. Bhattacharyya, D.J. Majumdar, *Surface engineering*, 25 (2009) 141-145.
- [145] M. Jamesh, S. Kumar, T.S. Narayanan, *Journal of materials engineering and performance*, 21 (2012) 900-906.
- [146] M. Garcia-Alonso, L. Saldana, G. Valles, J. Gonzalez-Carrasco, J. Gonzalez-Cabrero, M. Martinez, E. Gil-Garay, L. Munuera, *Biomaterials*, 24 (2003) 19-26.
- [147] V. Barranco, E. Onofre, M. Escudero, M. Garcia-Alonso, *Surface and Coatings Technology*, 204 (2010) 3783-3793.
- [148] M. Jamesh, S. Kumar, T. Narayanan, P. Chu, *Materials and Corrosion*, 64 (2013) 902-907.
- [149] E.S. Ogawa, A.O. Matos, T. Beline, I.S. Marques, C. Sukotjo, M.T. Mathew, E.C. Rangel, N.C. Cruz, M.F. Mesquita, R.X. Consani, *Materials Science and Engineering: C*, 65 (2016) 251-261.
- [150] S. Ahmadi, I. Mohammadi, S. Sadrnezhad, *Surface and Coatings Technology*, 287 (2016) 67-75.
- [151] I.d.S.V. Marques, V.A.R. Barão, N.C. da Cruz, J.C.-C. Yuan, M.F. Mesquita, A.P. Ricomini-Filho, C. Sukotjo, M.T. Mathew, *Corrosion Science*, 100 (2015) 133-146.
- [152] W.-q. Yu, J. Qiu, L. Xu, F.-q. Zhang, *Biomedical Materials*, 4 (2009) 065012-065017.
- [153] J. Izquierdo, G. Bolat, N. Cimpoesu, L.C. Trinca, D. Mareci, R.M. Souto, *Applied Surface Science*, 385 (2016) 368-378.
- [154] L. Mohan, C. Anandan, N. Rajendran, *Materials Science and Engineering: C*, 50 (2015) 394-401.
- [155] A. Vladescu, M. Braic, F.A. Azem, I. Titorencu, V. Braic, V. Pruna, A. Kiss, A. Parau, I. Birlik, *Applied Surface Science*, 354 (2015) 373-379.
- [156] V.D. Rani, L. Vinoth-Kumar, V. Anitha, K. Manzoor, M. Deepthy, V.N. Shantikumar, *Acta biomaterialia*, 8 (2012) 1976-1989.
- [157] J. Chouteau, A. Bignon, P. Chavassieux, J. Chevalier, M. Melin, G. Fantozzi, G. Boivin, D. Hartmann, J.-P. Carret, *Revue de Chirurgie Orthopédique et Traumatologique* (2003) 44-52.
- [158] L. Saldana, N. Vilaboia, G. Vallés, J. González-Cabrero, L. Munuera, *Journal of biomedical materials research Part A*, 73 (2005) 97-107.
- [159] P. Roy, S. Berger, P. Schmuki, *Angewandte Chemie International Edition*, 50 (2011) 2904-2939.
- [160] H.-J. Oh, I.-K. Kim, K.-W. Jang, J.-H. Lee, S. Lee, C.-S. Chi, *Metals and Materials International*, 18 (2012) 673-677.
- [161] B. Munirathinam, H. Pydimukkala, N. Ramaswamy, L. Neelakantan, *Applied Surface Science*, 355 (2015) 1245-1253.
- [162] T.L. Nguyen, T.D.T. Ung, Q.L. Nguyen, *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology*, 5 (2014) 025016-025021.
- [163] A. Boucheham, A. Karaali, M. Berouaken, Y. Larbah, *Journal of Nano-and Electronic Physics*, 8 (2016) 2028-2021.
- [164] E. Matykina, A. Conde, J. De Damborenea, D.M. y Marero, M. Arenas, *Electrochimica Acta*, 56 (2011) 9209-9218.

## Références

---

- [165] M. Sarraf, E. Zalnezhad, A. Bushroa, A. Hamouda, A. Rafieerad, B. Nasiri-Tabrizi, *Ceramics International*, 41 (2015) 7952-7962.
- [166] I. Roman, R.D. Trusca, M.-L. Soare, C. Fratila, E. Krasicka-Cydzik, M.-S. Stan, A. Dinischiotu, *Materials Science and Engineering: C*, 37 (2014) 374-382.
- [167] D. Regonini, C. Bowen, A. Jaroenworuluck, R. Stevens, *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 74 (2013) 377-406.
- [168] Z.U. Rahman, W. Haider, L. Pompa, K. Deen, *Materials Science and Engineering: C*, 58 (2016) 160-168.
- [169] J. Grotberg, A. Hamlekhan, A. Butt, S. Patel, D. Royhman, T. Shokuhfar, C. Sukotjo, C. Takoudis, M.T. Mathew, *Materials Science and Engineering: C*, 59 (2016) 677-689.
- [170] E. Matykina, A. Conde, J. De Damborenea, D.M. y Marero, M. Arenas, *Electrochimica Acta*, 56 (2011) 9209-9218.
- [171] T. Shokuhfar, thèse de doctorat, université technologique de Michigan (2010).
- [172] Z.U. Rahman, W. Haider, L. Pompa, K. Deen, *Materials Science and Engineering: C*, 58 (2016) 160-168.
- [173] A. Butt, A. Hamlekhan, S. Patel, D. Royhman, C. Sukotjo, M.T. Mathew, T. Shokuhfar, C. Takoudis, *Journal of Oral Implantology*, 41 (2015) 523-531.
- [174] J.M. Macak, H. Tsuchiya, L. Taveira, A. Ghicov, P. Schmuki, *Journal of biomedical materials research Part A*, 75 (2005) 928-933.
- [175] K. Deen, A. Farooq, M. Raza, W. Haider, *Electrochimica Acta*, 117 (2014) 329-335.
- [176] A. Hamlekhan, A. Butt, S. Patel, D. Royhman, C. Takoudis, C. Sukotjo, J. Yuan, G. Jursich, M.T. Mathew, W. Hendrickson, *PLoS One*, 9 (2014) e96213.
- [177] D. Khudhair, A. Bhatti, Y. Li, H.A. Hamedani, H. Garmestani, P. Hodgson, S. Nahavandi, *Materials Science and Engineering: C* 59 (2016) 1125-1142.
- [178] J. Park, S. Bauer, K.A. Schlegel, F.W. Neukam, K. von der Mark, P. Schmuki, *Small* 5 (2009) 666-671.
- [179] I.d.S.V. Marques, V.A.R. Barão, N.C. da Cruz, J.C.-C. Yuan, M.F. Mesquita, A.P. Ricomini-Filho, C. Sukotjo, M.T. Mathew, *Corrosion Science* 100 (2015) 133-146.
- [180] S. Ahmadi, I. Mohammadi, S. Sadrnezhad, *Surface and Coatings Technology* 287 (2016) 67-75.
- [181] A. Mazare, M. Dilea, D. Ionita, I. Demetrescu, *Surface and Interface Analysis* 46 (2014) 186-192.
- [182] I.d.S.V. Marques, V.A.R. Barão, N.C. da Cruz, J.C.-C. Yuan, M.F. Mesquita, A.P. Ricomini-Filho, C. Sukotjo, M.T. Mathew, *Corrosion Science* 100 (2015) 133-146.
- [183] L. Mohan, C. Anandan, N. Rajendran, *Materials Science and Engineering: C* 50 (2015) 394-401.
- [184] B. Munirathinam, L. Neelakantan, *Materials Science and Engineering: C* 49 (2015) 567-578.
- [185] B. Munirathinam, H. Pydimukkala, N. Ramaswamy, L. Neelakantan, *Applied Surface Science* 355 (2015) 1245-1253.

# **Properties study of modified Ti6Al4V alloy surface by different methods used in odontology**

## **Abstract**

Nanostructured oxide layers formed on the surface of Ti6Al4V alloys by thermal oxidation, anodic oxidation and alkali-hydrothermal treatment play an important role in the enhancement of their resistant to wear and corrosion, biocompatibility and osseointegration in the human body.

Different surface structures, morphologies and topographies were obtained as revealed by using the x-ray diffraction technique, scanning electron microscopy and atomic force microscopy. The nature of thermal compact oxides was found to be dependent on the temperature and the duration of oxidation, the anatase presents the predominant phase at 500°C, while it disappears at 700°C, where the rutile becomes the predominant phase with the presence of alumina phase. The layers thickness and roughness increase with the temperature and the duration of treatment. Diameters and lengths of anodic nanotubes increase with the increase of applied potentials, nanopores dimensions increase also with the increase of alkalin-hydrothermal treatment duration.

All studied surfaces exhibit good wear and corrosion resistance and biocompatibility, as assessed by friction essays, open circuit potential, electrochemical impedance spectroscopy, cyclic polarisation curves and cells culture assays.

**Keywords:** Titanium alloys, dental implants, thermal oxidation, anodization, nanoporous TiO<sub>2</sub>, electrochemical impedance spectroscopy, cells culture.



## دراسة خصائص تعديل بطرق مختلفة لسطح سبائك Ti6Al4V المستخدمة في علم الأسنان

### ملخص

طبقات الأكسيد النانوية التي شكلت على سطح سبائك Ti6Al4V بواسطة الأكسدة الحرارية، والأكسدة الأنودية والمعالجة القلوية الحرارية المائية تلعب دورا هاما في تعزيز مقاومتها للاحتكاك والتآكل، والتوافق الحيوي، و الاندماج العظمي في جسم الإنسان. تم الحصول على سطوح مختلفة الهياكل، و المورفولوجية و التوبوغرافية كما كشفت باستخدام تقنية حيود الأشعة السينية، والمجهر الماسح الإلكتروني و المجهر ذو القوة الذرية. تم العثور على طبيعة مختلفة للأكاسيد الحرارية المضغوطة تتعلق على درجة الحرارة ومدة الأكسدة، طور الأنتاس يمثل الطور السائد عند 500 درجة مئوية، في حين أنه يختفي عند 700 درجة مئوية، حيث يصبح الروتيل الطور السائد مع وجود طور الألومينا. سمك و خشونة الطبقات تزداد مع درجة الحرارة ومدة العلاج. أقطار وأطوال الأنايبب النانوية تزداد مع زيادة الكمون الكهربائي المطبق، وزيادة أبعاد الثقوب النانوية أيضا مع زيادة مدة العلاج القلوية الحرارية المائية. جميع الأسطح المدروسة تظهر مقاومة جيدة للاحتكاك والتآكل والتوافق الحيوي، كما تم تقييمها من خلال مقاومات الاحتكاك، وإمكانات الدائرة المفتوحة، والمعايرة الكهروكيميائية المعاوقة، منحنيات الاستقطاب الدوري وفحوصات زراعة الخلايا.

**الكلمات المفتاحية:** سبائك التيتانيوم، زرع الأسنان، الأكسدة الحرارية، الأكسدة الأنودية، ثقوب نانوية من TiO<sub>2</sub>، التحليل الطيفي للمقاومة الكهروكيميائية، زراعة الخلايا.

## **Résumé**

Les couches d'oxyde nano-structurés formées sur la surface des alliages Ti6Al4V par une oxydation thermique, anodique et un traitement hydrothermal-alkalin jouent un rôle très important dans l'amélioration de la résistance à l'usure et à la corrosion, la biocompatibilité et l'ostéointégration dans le corps humain.

Différentes structures, morphologies et topographies de la surface sont obtenues, comme révéler par l'utilisation de la diffraction des rayons X, la microscopie électronique à balayage et la microscopie à force atomique. La nature des oxydes thermiques compacts dépend de la température et de la durée du traitement par oxydation, l'anatase présente la phase dominante à 500°C, alors qu'elle disparaît à 700°C, où la rutile devient la phase dominante avec la présence de l'alumine. L'épaisseur et la rugosité des couches d'oxyde augmentent avec l'augmentation de la température et la durée de traitement. Les diamètres et les longueurs des nanotubes augmentent avec l'augmentation de la tension appliquée, les dimensions des nanopores augmentent aussi avec l'augmentation de la durée de traitement hydrothermal-alkalin.

Toutes les surfaces élaborées présentent une bonne résistance à l'usure et à la corrosion et une meilleure biocompatibilité, comme il a été trouvé par les essais de frottement, potentiel libre, spectroscopie d'impédance électrochimique, polarisation cyclique et la culture des cellules vivantes.

**Mot-clé :** Alliage de titane, implants dentaires, oxydation thermique, anodisation, TiO<sub>2</sub> nanoporeux, spectroscopie d'impédance électrochimique, culture cellulaire.