

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE A.MIRA-BEJAIA
FACULTE SCIENCES EXATES
DEPARTEMENT CHIMIE
Laboratoire de rattachement LECVE



THÈSE En Cotutelle



DOCTEUR DE L'UNIVERSITE A.MIRA BEJAIA (ALGERIE)

Domaine : sciences de la matière **Filière : chimie**
Spécialité : chimie analytique

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE AIX MARSEILLE (FRANCE)

**Présentée par
DJENDEL Abderrazak**

Thème

**Influence du traitement de surface sur la résistance à la corrosion de
matériaux pour applications médicales.**

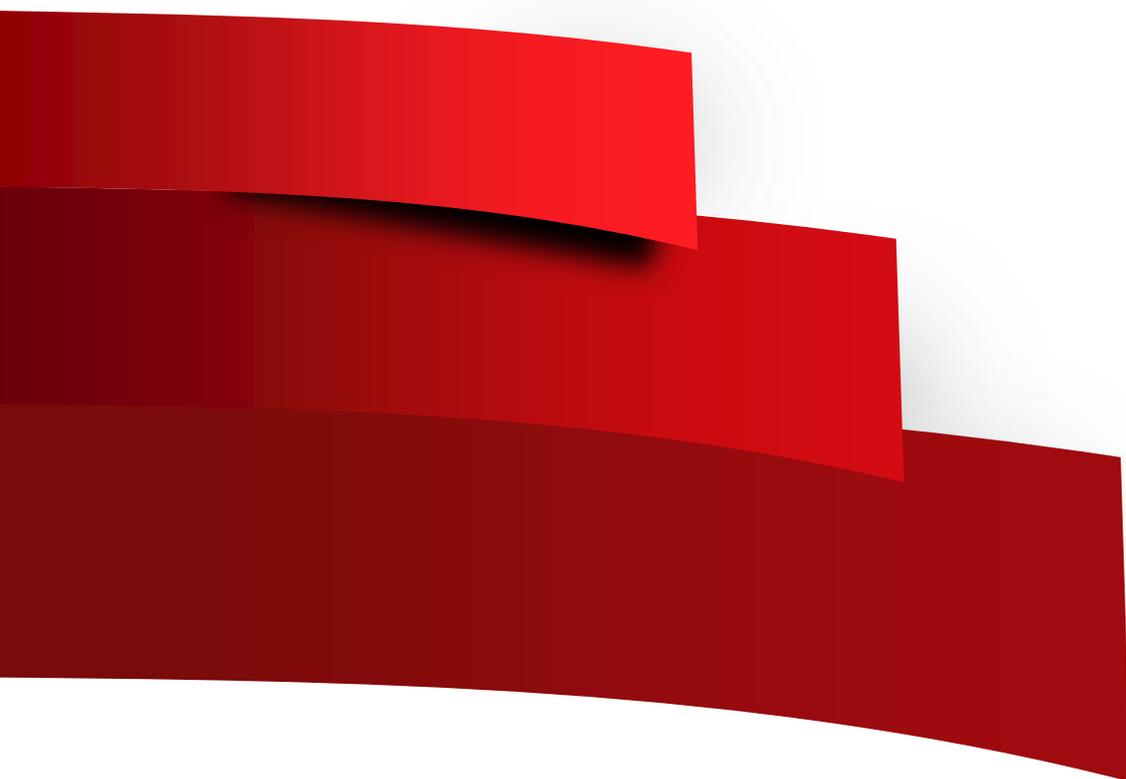
Soutenue le : 18/03/2024

Devant le Jury composé de :

Nom et Prénom	Grade		
Mr BOUROUNA Mustapha	Pr	Univ. de Bejaia	Président
Mme AIT AHMED Nadia	Pr	Univ. de Bejaia	Rapporteur
Mme EYRAUD Marielle	MCF	Univ. d'Aix Marseille	Co-rapporteur
Mr FRANCOIS-XAVIER Perrin	Pr	Univ. de Toulon	Examineur
Mme PELLEGRINO-PERRIN Carine	MCF HC	Univ. d'Aix Marseille	Examineur
Mr FERKHI Mosbah	Pr	Univ. de Jijel	Examineur
Mr KNAUTH Philippe	Pr	Univ. d'Aix Marseille	Invité

Année Universitaire : 2023/2024

Remerciements



Cette thèse a été réalisée en cotutelle entre l'université de Bejaia (Laboratoire d'Electrochimie, de Corrosion et de Valorisation Energétique, Département de Génie des Procédés) et l'université d'Aix Marseille (laboratoire MADIREL Matériaux divisés, interfaces, réactivité, électrochimie) dans le cadre de la collaboration et de l'échange scientifique Franco-Algérien. Elle a été financée par le Programme Hubert Curien (PHC Tassili 2021MDU217). La cotutelle m'a permis d'élargir mes horizons académiques et de bénéficier de ressources et de perspectives uniques.

Je tiens à remercier chaleureusement mes chers directeurs (Nadia Ait Ahmed et Marielle Eyraud), pour leur expérience, leurs conseils, leurs propositions, leur encadrement attentif, et leur patience avec les démarches administratives compliquées en période de pandémie (Covid-19) et la fermeture des frontières. La confiance des directeurs en mes capacités et leur engagement pour la réussite de ce projet ont été des éléments clés de ma formation. Je tiens à exprimer également à monsieur Philippe Knauth toute ma gratitude pour sa contribution à l'encadrement exceptionnel de ce travail ; il m'a entre autres fortement incité à rédiger des publications et participer à des conférences nationales et internationales. Mes remerciements vont également aux autres membres du jury : Messieurs Mustapha Bourouina, Mosbah Ferkhi, Francois-Xavier Perrin ainsi que Madame Carine Perrin-Pellegrino. C'était un honneur, et un immense plaisir que de présenter ce travail devant vous.

Je tiens également à exprimer ma reconnaissance envers les membres du comité de suivi et d'évaluation de l'avancement de la thèse pour leur valeureuse contribution, leurs précieuses suggestions et leurs commentaires constructifs qui ont amélioré et enrichi ce travail de recherche : Florence Vacandio, Mickael Antoni, Julien Chaves-Jacob, Lionel Santinacci, Cherifa Abid.

Mille mercis également à toutes les équipes du laboratoire (Elma, InPaCT, EnAP, DETEC, MACLE), ainsi qu'à mes collègues doctorants, pour leur partage d'idées, leurs encouragements

et leurs précieux échanges qui ont nourri ma réflexion. Grand merci aux responsables des différentes techniques d'analyse, pour leur aide scientifique et leurs suggestions : Carine Chassigneux (DRX), Martiane Cabie (FIB), Andrea Campos (MEB), David Grosso (Ellipsométrie). Mes remerciements également à Duje Buric de la faculté de pharmacie (laboratoire IMBE) pour m'avoir permis via une collaboration, de tenter des expériences de développement cellulaire.

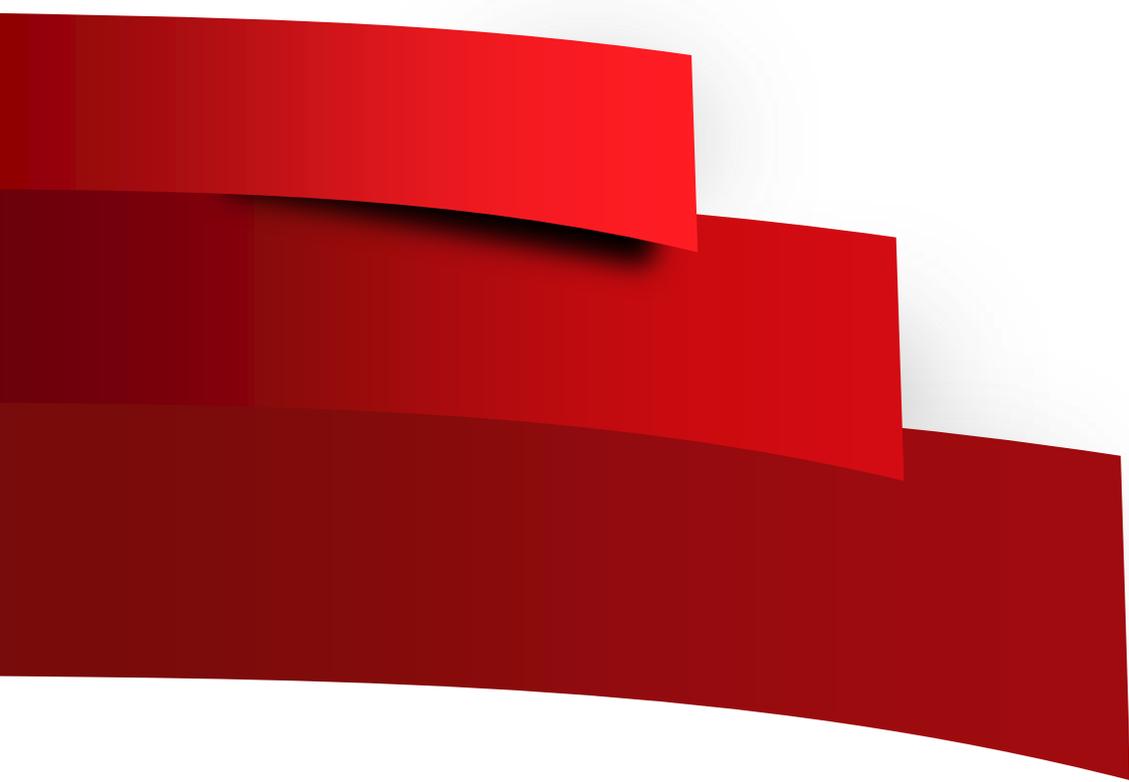
Mes remerciements vont également aux équipes administratives des deux établissements pour leur assistance dans les démarches administratives, logistiques et techniques qui ont abouti à la concrétisation de cette cotutelle dans les meilleures conditions : Renaud Denoyel (directeur du laboratoire), Maryline Barbaroux (secrétariat pédagogique du Laboratoire Madirel) et Geraldine Callier (responsable de la scolarité doctorat).

Je tiens à adresser mes sincères remerciements à Naim Ben Drimia pour son accueil chaleureux, le partage de ses réflexions et de son expérience Marseillaise. J'ai retrouvé une ambiance familiale, loin des miens...

Pour finir, une pensée particulière pour mes parents et mes amis, qui ont été une source constante d'encouragement et de motivation tout au long de ce périple académique. Ils m'ont soutenu moralement tout au long de cette aventure. Leurs encouragements et leur soutien étaient un moteur essentiel dans les moments de doute et de difficulté.

A tous, je vous adresse mes plus sincères remerciements.

Tables des matières



Remerciement	i
Liste des figures	ix
Liste des tableaux	xviii
Glossaire	xxii
Introduction générale	1

Chapitre I : Revue bibliographique : Applications du titane dans le domaine des prothèses

Introduction.....	6
I.1 Synthèse bibliographique sur les os.....	6
I.1.1 Structure de l'os.....	6
I.1.2 Tissu osseux d'un point de vue biologique et dynamique.....	7
I.1.3 Morphologie et architecture des os.....	8
I.2 Titane et interaction osseuse.....	10
I.2.1 Biomatériau.....	10
I.2.2 Choix du Ti-6Al-4V comme implants chirurgicaux.....	10
I.2.3 Causes d'échec de l'implantation directe du Ti-6Al-4V.....	12
I.2.3.1 Corrosivité du sérum physiologique.....	12
I.2.3.2 Propriétés mécaniques Os/ Ti-6Al-4V.....	14
I.2.3.3 Formation interfaciale d'une encapsulation tissulaire.....	15
I.3 Modification surfacique de Ti-6Al-4V.....	16
I.3.1 Ostéointégration et nano topographie.....	16
I.3.1.1 Etapes de formation de nanotubes TiO ₂	17
I.3.1.2 Processus de l'attachement cellulaire.....	21
I.3.1.2.1 Facteur morphologique.....	21
I.3.1.2.2 Influence structurelle.....	21
I.3.2 Rôle de l'hydroxyapatite dans la régénération osseuse.....	22
I.3.2.1 Hydroxyapatite : composition, structure et propriétés.....	23
I.3.2.2 Hydroxyapatite : revêtement et amélioration.....	25
I.3.3 Élaboration d'une couche barrière anticorrosion.....	26
I.3.4 Amélioration de l'adhérence mécanique.....	30

Chapitre II : Surface de Ti-6Al-4V, activations et caractérisations

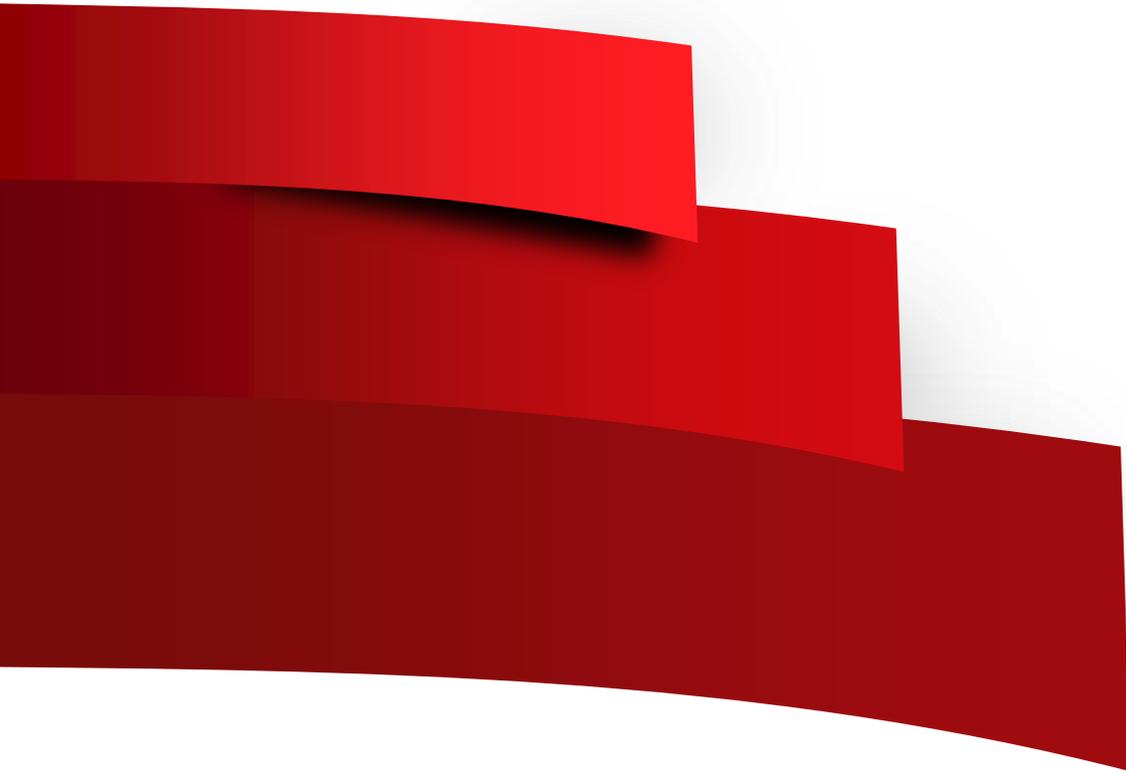
Introduction.....	33
II.1 Matériels et produits.....	33
II.2 Préparation de surface.....	35
II.3 Activation de la surface.....	35
II.3.1 Anodisation électrochimique.....	35
II.3.1.1 Couche nanostructurée en fonction du temps et du potentiel.....	35
II.3.1.2 Rugosité de type U.....	36
II.3.1.3 Couche compacte en fonction du temps et du potentiel.....	37
II.3.2 Electrodeposition de l'hydroxyapatite.....	37
II.3.3 Traitements combinés.....	39
II.4 Techniques et caractérisations.....	39
II.4.1 Spectroscopie infrarouge.....	39
II.4.2 Caractérisation structurale par diffraction des rayons X (DRX).....	39
II.4.2.1 Diffraction des rayons X en mode couplé (DRXC).....	40
II.4.2.2 Diffraction des rayons X en mode rasant (DRXR).....	40
II.4.3 Ellipsométrie.....	41
II.4.4 Observation morphologique et transversale.....	42
II.4.4.1 Observation morphologique.....	42
II.4.4.1.1 Microscope optique.....	42
II.4.4.1.2 Microscopie électronique à balayage.....	43
II.4.4.2 Observation transversale.....	44
II.4.4.2.1 Section transversale des couches compactes	44
II.4.4.2.2 Section transversale des nanotubes.....	45
II.4.5 Courbes de polarisation.....	46
II.4.5.1 Electrodes.....	46
II.4.5.2 Paramètres d'enregistrement.....	47
II.4.6 Mesure de la mouillabilité de la surface.....	48
II.4.7 Adhésion mécanique.....	49
II.4.8 Culture cellulaire.....	50
II.4.8.1 Protocole de culture cellulaire.....	51
II.4.8.2 Test MTT pour la quantification cellulaire.....	53

Chapitre III : Résultats et discussions

Introduction.....	56
III.1 Étude des couches nanostructurées : nanotubes (N_v), nanopores (N_p) et présentant une rugosité de type (U).....	56
III.1.1 Caractérisation structurale par diffraction de rayons X.....	57
III.1.2 Caractérisation morphologique de la surface.....	58
III.1.3 Analyse de la composition de la surface par EDS.....	62
III.1.4 Caractérisation en section transversale.....	63
III.1.5 Étude de la corrosion.....	66
III.1.6 Mouillabilité de la surface.....	68
III.1.7 Adhésion mécanique.....	71
III.2 Étude des couches compactes (C_t, C_v).....	74
III.2.1 Caractérisation structurale par diffraction des rayons X.....	75
III.2.2 Caractérisation morphologique et caractérisation en section transversale.....	75
III.2.3 Étude de la corrosion.....	82
III.2.4 Mouillabilité de la surface.....	84
III.2.5 Adhésion mécanique.....	85
III.3 Étude des couches combinées.....	88
III.3.1 Anodisations successives.....	88
III.3.1.1 Caractérisation structurale par diffraction des rayons X.....	89
III.3.1.2 Caractérisation morphologique de la surface.....	89
III.3.1.3 Caractérisation en section transversale.....	92
III.3.1.4 Étude de la corrosion.....	94
III.3.1.5 Mouillabilité de la surface.....	98
III.3.1.6 Adhésion mécanique.....	99
III.3.2 Électrodéposition de l'hydroxyapatite.....	102
III.3.2.1 Mécanisme de la formation.....	102
III.3.2.2 Caractérisation par infrarouge.....	105
III.3.2.3 Caractérisation structurale par diffraction des rayons X.....	106
III.3.2.4 Caractérisation morphologique de la surface.....	107
III.3.2.5 Analyse de la composition de la surface par EDS.....	109
III.3.2.6 Étude de la corrosion.....	110
III.3.2.7 Mouillabilité de la surface.....	111
III.3.2.8 Adhésion mécanique.....	112

III.4 Culture cellulaire	115
III.4.1 Caractérisation morphologique.....	115
III.4.2 Test de viabilité.....	117
Conclusion et perspectives	120
Références bibliographiques	125
Publications et communications	160
Résumé substantiel	162

Liste des figures



Chapitre I

Figure I.1	Image MEB d'un email de rat.	6
Figure I.2	Identification des trois fonctions principales du tissu osseux assurées par la matrice extracellulaire calcifiée.	8
Figure I.3	Morphologie et architecture des os.	8
Figure I.4	Éléments structurels de l'articulation saine.	9
Figure I.5	Exemples de prothèses : (a) implant dentaire, (b) prothèse inversée de Grammont, (c) prothèses à charnière postérieure.	10
Figure I.6	(a) exemples d'implants dentaires, (b) orthopédique fabriqués en titane.	11
Figure I.7	Structure cristalline du Ti en fonction de la température : pour $T < 882^{\circ}\text{C}$ le Ti se trouve en phase alpha (α), pour $T > 882^{\circ}\text{C}$ le Ti se trouve en phase bêta (β).	12
Figure I.8	Influence de l'environnement physiologique sur les implants : (a) orthopédiques, (b) dentaires.	13
Figure I.9	Module d'élasticité de quelques alliages dédiés à des applications prothétiques.	14
Figure I.10	Image MEB de culture des ostéoblastes en : (a) titane non anodisé, et (b) titane anodisé.	15
Figure I.11	Modèle d'implant cimenté et non cimenté.	16
Figure I.12	Influence de l'acidité sur la dissolution de l'oxyde de titane (TiO_2).	18
Figure I.13	Influence du potentiel d'anodisation sur le diamètre extérieur et intérieur des tubes de TiO_2 .	19
Figure I.14	Revêtement d'hydroxyapatite sur implants porteurs de titane.	22
Figure I.15	Régénération osseuse après implantation d'un métal revêtu d'hydroxyapatite.	23
Figure I.16	Structure moléculaire, et cristalline de l'hydroxyapatite.	24
Figure I.17	Diagramme de Pourbaix du titane.	27
Figure I.18	Section transversale de Ti-6Al-4V après une oxydation thermique (650°C , 48h).	28
Figure I.19	Courbes de polarisation dans la solution de Ringer des échantillons de titane commercial pur anodisés dans l'acide sulfurique à différents potentiels.	29

Figure I.20	Exemple de test de friction.	30
Figure I.21	Exemple de test de fatigue.	30
Figure I.22	Exemple de test de traction in vivo.	31
Figure I.23	(a) test de traction in vitro validé par ASTM F 1044-05. (b) test de traction in vitro proposé par une équipe de recherche.	31
Chapitre II		
Figure II.1	Montage expérimental de la formation des nanotubes à la surface de Ti-6Al-4V.	36
Figure II.2	Montage expérimental pour l'élaboration d'une rugosité de type U sur la surface du Ti-6Al-4V.	36
Figure II.3	Montage expérimental de la formation des couches compactes sur Ti-6Al-4V en fonction du potentiel et du temps d'anodisation.	37
Figure II.4	Montage expérimental de l'électrodéposition de l'hydroxyapatite.	38
Figure II.5	Montage expérimental d'un diffractogramme des rayons X en mode couplé.	40
Figure II.6	Montage expérimental d'un diffractogramme au rayon X en mode rasant.	41
Figure II.7	Appareil d'ellipsométrie.	42
Figure II.8	Image de microscope électronique à balayage équipé d'un détecteur d'électrons rétrodiffusés, d'un détecteur d'électrons secondaires et d'un détecteur de photons X à dispersion d'énergie.	44
Figure II.9	Technique expérimentale de capture d'image de la section transversale pour les couches compactes réalisées sur la surface de Ti-6Al-4V.	45
Figure II.10	Montage expérimental pour effectuer les tests de corrosion dans le sérum physiologique (DPBS, 37,3°C) (a). Description de l'électrode de travail (ET) (b).	47
Figure II.11	Tensiomètre optique pour la mesure de l'angle de contact via une caméra CCD en utilisant le modèle de Young et Dupré.	48
Figure II.12	Schéma de principe de la réactivation de la surface par la méthode d'irradiation UV.	49

Figure II.13	Technique expérimentale utilisée pour évaluer l'adhérence interfaciale entre les plaques modifiées (C_v , C_t , N_v , N_p , NC_v , CN , $B-HA$, $N-HA$, $C-HA$, $NC-HA...$) et le substrat ($Ti-6Al-4V$).	50
Figure II.14	Mise en culture de la lignée cellulaire.	51
Figure II.15	Calcul du nombre de cellules par mL en utilisant la méthode de Malassez.	52
Figure II.16	Culture cellulaire des cellules U_{256} sur différents échantillons et pour différents temps (24h, 72h, 120h).	52
Figure II.17	Viabilité cellulaire révélée par test de MTT pour différents temps de culture (24h, 72h, 120h) sur différentes surfaces de titane.	53
Chapitre III		
Étude des couches nanostructurées : nanotubes (N_v), nanopores (N_p) et présentant une rugosité de type (U)		
Figure III.1	Diffractogrammes en modes couplé et rasant sur les échantillons nanostructurés (N_v , N_p , U) et la surface brute (B).	57
Figure III.2	Image par microscopie optique (a) et par le MEB (b) de la surface de $Ti-6Al-4V$ non modifiée.	58
Figure III.3	Microscopie optique d'une couche nanostructurée formée pendant 3 h sur $Ti-6Al-4V$ à 60V.	58
Figure III.4	Images MEB des nanotubes formés pendant 3 heures sur $Ti-6Al-4V$ à différents potentiels : 10V, 20V, 30V, 40V, 50V, 60V.	60
Figure III.5	Variation du diamètre des nanotubes en fonction du potentiel appliqué.	61
Figure III.6	Images MEB d'une couche de nanopores obtenue pendant 15min à la surface de $Ti-6Al-4V$ à 60V.	61
Figure III.7	Images MEB de l'empreinte laissé sur la surface après arrachement d'un réseau de nanotubes formé à 60V pendant 3 heures.	62
Figure III.8	Image MEB en section transversale des nanotubes formés pendant 3h à 60V.	63
Figure III.9	Images MEB en section transversale des tubes formés à 60V (N_{60V}). Première étape d'imprégnation de la surface par de la résine époxy après découpe (a) suivie du nettoyage aux ions gallium avec un angle de 15° (b) et (c).	64

Figure III.10	Images MEB en section transversale des tubes formés à 60V après découpe (a) suivie du nettoyage aux ions gallium avec un angle de 15° (b) et (c).	64
Figure III.11	Images MEB en section transversale des tubes formés à 10V, 30 V et 40V en utilisant le protocole de la figure III.10.	65
Figure III.12	Variation de la longueur en fonction du potentiel de la nanostructuration.	65
Figure III.13	Variation de l'épaisseur de fond des nanotubes en fonction du potentiel de la nanostructuration.	66
Figure III.14	Courbes de polarisation dans DPBS sur les nanotubes (N_v), $V_b = 0,5 \text{ mV.s}^{-1}$.	67
Figure III.15	Courbe de polarisation dans DPBS sur les nanopores (N_p), la rugosité de type (U), le réseau de nanotubes à 60V et le substrat brut (B) $V_b = 0,5 \text{ mV.s}^{-1}$.	68
Figure III.16	Mesure de l'angle de contact sur N_{60V} vieilli pour différents temps d'irradiation.	70
Figure III.17	Courbes de traction (force-élongation) pour évaluer l'adhésion des films nanostructurés.	71
Figure III.18	Histogramme représentant les valeurs moyennes de la force maximale et d'élongation ainsi que le pourcentage de la surface « S » arrachée. Marge d'erreur 8%.	72
Figure III.19	Images MEB après l'arrachement des nanotubes (N_{60V}), fond des tubes arrachés coté contre plaque de titane (a) et leur empreinte sur le substrat modifié (b).	72
Étude des couches compactes (C_t, C_v)		
Figure III.20	Diffractogrammes des rayons X en modes couplé et rasant pour le substrat brut (B) et les films compacts réalisés en fonction du temps à 50V.	75
Figure III.21	Microscopie optique des films compacts formés à la surface de Ti-6Al-4V (0,5M H_2SO_4 , 50V) pour différents temps : 15, 20, 30, 60, 120, 180 min.	76
Figure III.22	Images MEB des films compacts formés à 50V : 1 min, 15 min, 30 min.	77

Figure III.23	Images MEB d'un film passif formé à 50V pendant 180 min en vue de dessus (a, b) et en coupe (c).	77
Figure III.24	Images MEB de la section transversale des films compacts à 50V pour différents temps : 1 min, 15 min, 30 min, 180 min.	78
Figure III.25	Images MEB des films compacts formés sur la surface de Ti-6Al-4V pendant 15 min à différents potentiels : 10V, 30V, 50V, 60V.	79
Figure III.26	Images MEB en section transversale des films compacts formés à la surface de Ti-6Al-4V pendant 15 min à différents potentiels : 10V, 30V et 60V.	80
Figure III.27	Présentation graphique de la mesure de l'épaisseur des couches compactes par la technique de l'ellipsométrie en mode sec.	81
Figure III.28	Courbes de polarisation sur les couches compactes réalisées à 50V pour différents temps et le matériau de départ non traité (B), $V_b = 0,5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ dans DPBS,	82
Figure III.29	Courbes de polarisation des couches compactes réalisées à 15min pour différents potentiels en comparaison avec le matériau de départ non traité (B) $V_b = 0,5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ dans DPBS.	83
Figure III.30	Histogramme représentant les valeurs moyennes de la force maximale, de l'élongation et le pourcentage de la surface arrachée pour évaluer l'adhérence de films passifs formés à 50V pour différents temps d'anodisation (C_t) et formés à 15min pour différents voltages d'anodisation (C_v). (Marge d'erreur 8%).	86
Figure III.31	Image de la surface par microscope optique après un test d'adhésion pour l'échantillon C_{10V} .	86

Étude des couches combinées

Anodisations successives

Figure III.32	Diffractogrammes des rayons X en modes couplé et rasant pour les échantillons combinés par anodisations successives (NC, CN, NpC, UC) et le substrat (B).	89
Figure III.33	Observation par MEB des couches combinées (NC _t , CN, NpC, UC).	91
Figure III.34	Images réalisés par MEB en section transversale des couches combinées (NC _{15min} , CN, UC).	93

Figure III.35	Courbes de polarisation du traitement combiné (CN) comparé aux oxydations simples (N) et (C), et au substrat non traité (B), $V_b = 0,5 \text{ mV.s}^{-1}$ dans DPBS.	94
Figure III.36	Courbes de polarisation des traitements combinés (NC_v), et des traitements simples (N) et (C), et du matériau non traité (B), $V_b = 0,5 \text{ mV.s}^{-1}$ dans le DPBS.	95
Figure III.37	Courbes de polarisation du film obtenu par le traitement combiné (NpC), des couches nanostructurée (Np), compacte (C) et du matériau brut (B), $V_b = 0,5 \text{ mV.s}^{-1}$ dans le DPBS.	97
Figure III.38	Courbes de polarisation, du matériau de départ non traité (B), la couche nanostructurées (U) et la couche compacte (C), $V_b = 0,5 \text{ mV.s}^{-1}$ dans le DPBS.	98
Figure III.39	Histogramme représentant les valeurs moyennes de la force maximale, de l'élongation et le pourcentage de la surface arrachée des échantillons nanostructurés soumis à une anodisation combinée (NC_v , CN, NpC), la surface brute (B), et l'anodisation simple (N) (Marge d'erreur 8%).	100
Figure III.40	Images réalisés par MEB et spectre EDS après un test d'adhésion.	100
Électrodéposition de l'hydroxyapatite		
Figure III.41	Voltammogrammes cycliques sur substrat brut (B) dans différentes solutions : blanc (0,18M NaCl); HA (0,042M $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ + 0,025M $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ + 0,1M NaCl); Ca (0,042M CaCl_2 + 0,1M NaCl); P (0,025M $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ + 0,1M NaCl). $V_b = 20 \text{ mV/s}$. $T=60^\circ\text{C}$.	104
Figure III.42	Voltammogrammes cycliques sur différents substrats (B, N, C, NC), dans une solution de HA (0,042M $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ + 0,025M $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ + 0,1M NaCl) à $V_b = 20 \text{ mV/s}$. $T=60^\circ\text{C}$.	105
Figure III.43	Spectre FTIR des substrats (B, N_{60v} , C_{50v} , NC_{50v}) revêtus par l'hydroxyapatite avec un prétraitement et post-traitement [$\text{HA}(\text{P}_i\text{P}_f)$] [60°C , solution (0,042M $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ + 0,025M $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ + 0,1M NaCl), -1,5V, 15min].	106

Figure III.44	Diffractogrammes des rayons X en modes couplé et rasant du matériau de départ (B) revêtu par l'hydroxyapatite [60°C, solution (0,042M CaCl ₂ .2H ₂ O + 0,025M NH ₄ H ₂ PO ₄ + 0,1M NaCl), -1,5V, 15min], sans traitement (B-HA), avec prétraitement [B-HA (P _i)], avec pré et post traitements [B-HA (P _i P _f)].	107
Figure III.45	Images MEB du matériau de départ (B) revêtu par l'hydroxyapatite sans traitement (B-HA) dans (0,042M CaCl ₂ .2H ₂ O + 0,025M NH ₄ H ₂ PO ₄ + 0,1M NaCl), -1,5V durant 15min à 60°C.	108
Figure III.46	Images MEB du matériau de départ (B) revêtu par l'hydroxyapatite avec prétraitement [B-HA (P _i)] dans (0,042M CaCl ₂ .2H ₂ O + 0,025M NH ₄ H ₂ PO ₄ + 0,1M NaCl), -1,5V, 15min, à T=60°C.	108
Figure III.47	Images réalisés par MEB du matériau de départ (B) revêtu par l'hydroxyapatite avec prétraitement et posttraitement [B-HA (P _i P _f)] dans (0,042M CaCl ₂ .2H ₂ O + 0,025M NH ₄ H ₂ PO ₄ + 0,1M NaCl), -1,5V, 15min T=60°C.	109
Figure III.48	Courbes de polarisation des échantillons (B, N, NC, C) revêtus par l'hydroxyapatite avec prétraitement et posttraitement Courbes de polarisation des échantillons (B, N, NC, C) revêtus par l'hydroxyapatite avec prétraitement et posttraitement, V _b = 0,5 mV.s ⁻¹ dans DPBS.	110
Figure III.49	Histogramme représentant les valeurs moyennes de la force maximale, de l'élongation et le pourcentage de la surface arrachée pour des couches revêtues par l'hydroxyapatite. (Marge d'erreur 8%).	113
Figure III.50	Cyanoacrylates.	113
Figure III.51	Spectres FTIR des substrats [B-HA (P _i P _f)], [N-HA (P _i P _f)], [C-HA (P _i P _f)], [NC-HA (P _i P _f)] après le test d'adhésion.	113

Culture cellulaire

Figure III.52	Observation par microscope optique après culture cellulaire de cellules de type U ₂₅₆ sur : le matériau brut (B), oxydation compacte (C), nanostructuration (N), traitement combiné (NC), pour une incubation pendant 120h (37°C, 5% CO ₂ , humidité 80-85%).	116
Figure III.53	Images réalisés par MEB de la culture de cellules U ₂₅₆ sur : la surface du matériau de départ (B), le traitement combinés de (NC) pour une incubation pendant 120h (37°C, 5% CO ₂ , humidité 80-85%).	117
Figure III.54	Cinétique de développement cellulaire (24h, 72h, 120h), par test MTT sur différentes topographies (B, N, C, NC).	118

Liste des tableaux



Chapitre I

Tableau I.1	Composition chimique des os, des emails et de la dentine humains.	7
Tableau I.2	Propriétés mécaniques de quelques types d'os.	15
Tableau I.3	Paramètres cristallins des différentes structures de TiO ₂ .	20
Tableau I.4	Principales propriétés de l'hydroxyapatite.	24
Tableau I.5	Différentes formes de phosphate de calcium.	25
Tableau I.6	Potentiel apparent du titane dans la série galvanique.	26
Tableau I.7	Effet de la température de l'oxydation thermique sur la couleur et l'épaisseur du film passif.	28
Tableau I.8	Valeurs de la vitesse de corrosion en fonction de l'épaisseur des couches passives formées à différents potentiels pour une durée d'anodisation 30±1 s.	29

Chapitre II

Tableau II.1	Matériels et produits chimiques.	34
Tableau II.2	Composition chimique commerciale du DBPS.	46

Chapitre III

Étude des couches nanostructurées : nanotubes (N_v), nanopores (N_p) et présentant une rugosité de type (U)

Tableau III.1	Comparaison de la couleur des surfaces nanostructurées (N _v , N _p , U) par rapport à la surface brute (B).	56
Tableau III.2	Composition chimique du substrat brut (B), et des nanotubes N _{60V} après arrachement.	63
Tableau III.3	Potentiel de corrosion et densité de courant de passivation à 900mV obtenus sur les couches de nanotubes (N _v) et le substrat brut (B).	67
Tableau III.4	Valeurs de potentiel et de la densité de courant de passivation (900mV) des traitements (N _p , U, N _v) et de la surface brute (B).	68
Tableau III.5	Mesure de l'angle de contact sur les surfaces brute (B) et nanostructurées (N _v , N _p , U). Les mesures sont effectuées directement après anodisation, après un vieillissement de 1 mois, par réactivation à la soude, par réactivation UV. (Marge d'erreur 3%).	69

Étude des couches compactes (C_t , C_v)

Tableau III.6	Couleurs des couches compactes réalisées par une oxydation compacte à 50V pour différents temps.	74
Tableau III.7	Couleurs des couches compactes réalisées pendant 15 min pour différents potentiels.	74
Tableau III.8	Épaisseurs des films compacts déterminées sur les coupes transversales MEB, en fonction des tensions anodisation.	80
Tableau III.9	Indices optiques (n), épaisseurs des couches (e) mesurés sous air sec et air humide et gonflement (α) des films compacts obtenus en 15 min pour différentes tensions.	81
Tableau III.10	Valeurs du potentiel de corrosion (E_{corr}) et du courant de passivation (i_{pass} , 0,9V) des couches compactes réalisées à 50V pour différents temps et le matériau de départ non traité (B).	83
Tableau III.11	Potentiel de corrosion (E_{corr}) et du courant de passivation (i_{pass} , 0,9V) des couches compactes réalisées à 15min pour différents potentiels et le matériau brut (B).	84
Tableau III.12	Mesure de l'angle de contact sur la surface brute (B) et les couches compactes (C_t , C_v) après anodisation, après un vieillissement d'un mois, par réactivation à la soude, par réactivation UV. (Marge d'erreur 3%).	85

Étude des couches combinées

Anodisations successives

Tableau III.13	Couleurs obtenues pour les échantillons soumis à des anodisations successives comparées à l'échantillon brut (B).	88
Tableau III.14	Valeurs du potentiel de corrosion (E_{corr}) et du courant de passivation (i_{pass} , 0,9V) du substrat non traité (B), du traitement combiné (CN), et des oxydations simples (N) et (C).	94
Tableau III.15	Valeurs de potentiel de corrosion (E_{corr}) et du courant de passivation (i_{pass} , 0,9V) des traitements combinés (NC_v), de la couche nanostructurée (N), la couche compacte (C) et du matériau non traité (B).	96

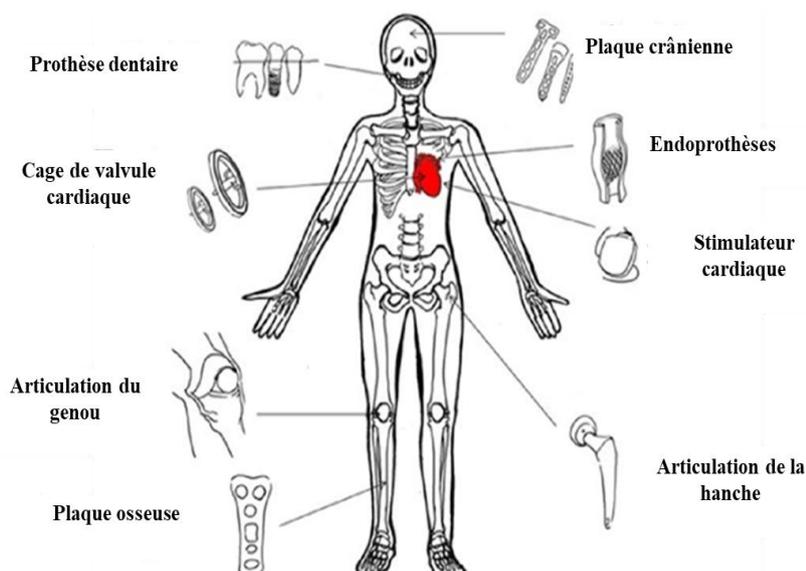
Tableau III.16	Valeurs du potentiel de corrosion (E_{corr}) et du courant de passivation (i_{pass} , 0,9V) du film obtenu par le traitement combiné (NpC), des couches nanostructurées (Np) et compacte (C) et du substrat brut B.	97
Tableau III.17	Valeurs du potentiel de corrosion (E_{corr}) et du courant de passivation (i_{pass} , 0,9V) du matériau de départ non traité (B), la couche nanostructurée (U) et la couche compacte (C).	98
Tableau III.18	Mesure de l'angle de contact sur la surface brute (B) et les couches combinées (NC, CN, NpC, UC). Les mesures sont effectuées directement après anodisation, après un vieillissement d'un mois, par réactivation à la soude, par réactivation UV. (Marge d'erreur 3%).	99
Électrodéposition de l'hydroxyapatite		
Tableau III.19	Résultats de la composition chimique de la surface par analyse EDS du matériau de départ (B) revêtu par l'hydroxyapatite, avec et sans pré et post traitements : sans traitement (B-HA), avec prétraitement [B-HA (P _i)], pré + post traitements [B-HA (P _i P _f)].	109
Tableau III.20	Valeurs du potentiel de corrosion (E_{corr}) et courant de passivation (i_{pass} , 0,9V) pour des échantillons (B, N, NC, C) revêtus par l'hydroxyapatite avec prétraitement et posttraitement.	111
Tableau III.21	La mesure directe de l'angle de contact pour des échantillons (B, N, NC, C, N _p , NpC, U, UC) revêtus par sans traitement (B-HA), avec prétraitement [B-HA (P _i)], et pré + post traitements [B-HA (P _i P _f)] : (Marge d'erreur 3%).	112

Glossaire

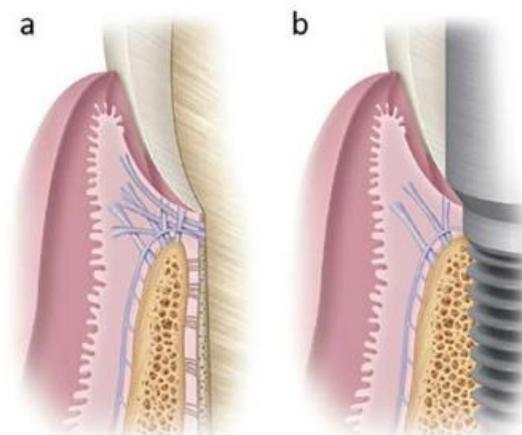


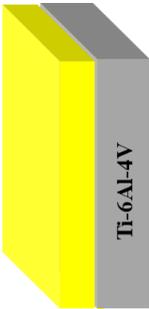
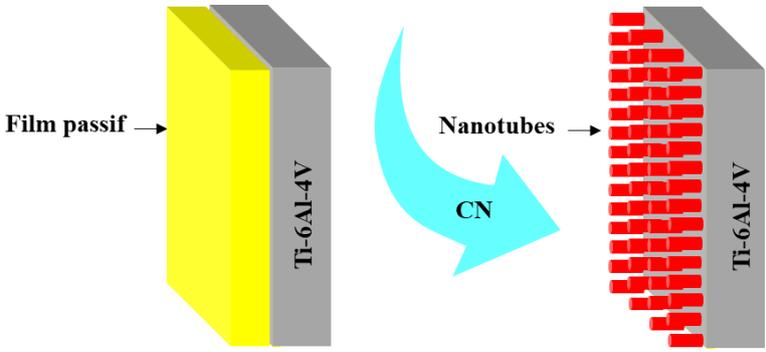
Terminologie clé des biomatériaux

Biocompatibilité	Capacité d'un matériau à s'adapter à un système biologique pour une application spécifique sans effets indésirables [1,2].
Biointégration	Résultat optimal auquel aspire tout chirurgien après l'implantation en facilitant la fixation du matériau implanté avec un tissu osseux, la fixation dépend principalement de l'état de surface incluant la rugosité [3,4].
Encapsulation	Formation d'une couche vasculaire de collagène à l'interface tissu /implant, elle empêche plus tard l'adhésion cellulaire [5].
Fixation biologique	Fixation des implants sur des os sans utilisation de ciments de fixation [6].
Hémocompatibilité	Critère de succès de biocompatibilité du matériau implanté en absence de formation de thrombus ou d'hémolyse [5].
Implant	Dispositif médical placé dans le corps pour une longue ou courte durée, fabriqué par un ou plusieurs biomatériaux pour assister ou rendre la fonction d'un organe [5,7]. Les implants peuvent être trouvés sous différentes formes (tiges, plaques, broches, vis) [6]. La figure ci-dessous présente ces différentes applications [8]. Les implants de titane ont une durée de vie estimée entre 10 et 20 ans [9].

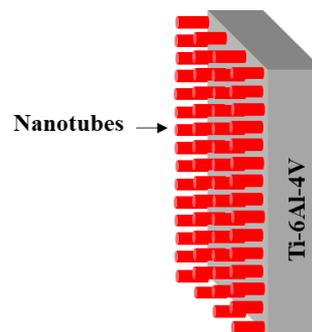


Osseoconduction	Capacité d'un matériau à favoriser le renouvellement et l'ostéointégration lorsqu'il est mis en contact avec un tissu osseux [5,10], cependant ce type de matériaux est limité à la régénération d'une zone restreinte [11].
Osseoinduction	Capacité d'un matériau à catalyser et supporter le processus de l'ostéogenèse d'un tissu osseux en absence de contact [5].
Ostéointégration	L'ostéointégration a été définie comme « une connexion structurelle et fonctionnelle directe entre un os vivant ordonné et la surface d'un implant porteur » [12]. En d'autres termes, c'est la tendance d'un matériau à atteindre une fonction structurelle et directe de sa surface avec un tissu cellulaire d'un os [12–14], en absence de l'effet d'encapsulation [5]. Une bonne intégration de l'implant avec l'os est essentielle pour assurer la sécurité et l'efficacité de l'implant au cours de son service. Le processus d'ostéointégration des implants de titane est relativement lent, il dure entre 3 et 6 mois [15]. La figure ci-dessous illustre l'intégration naturelle d'un tissu sur une dent (a), et ostéointégration os/ implant (b) [14].

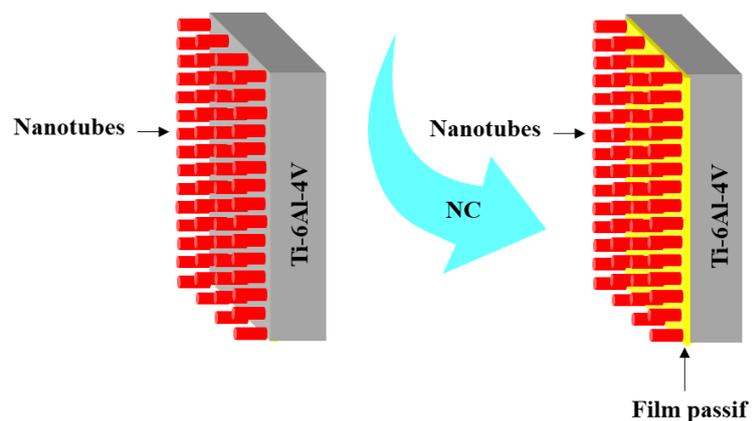


Acronymes	
B	Matériau brut de départ (Ti-6Al-4V).
C	Couche compacte établie en fonction de temps (C_t) ou de voltage (C_v).
	
CN	Nanostructuration d'un film passif : une couche compacte (C) a été soumise à une deuxième anodisation nanostructurée (N).
	
DMEM	Milieu modifié utilisé pour la culture cellulaire.
DRXC	Diffraction des rayons X en mode couplé.
DRXR	Diffraction des rayons X en mode rasant.
DPBS	Sérum artificiel de composition similaire au sérum physiologique. Il a été utilisé pour faire les tests de la corrosion. Il a été également utilisé dans la culture cellulaire. Dans ce cas il permet de rincer les cellules.
E_{eq}	Potentiel d'équilibre.
E_{corr}	Potentiel de corrosion.
EDX	Spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie.
EG	Ethylène glycol.
ET	Electrode de travail.
ER	Electrode de référence.
FTIR	Spectroscopie infrarouge à transformation de Fourier.
Glutamine	Acide aminé non-essentiell.

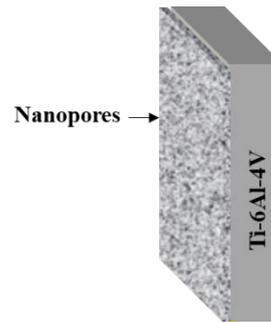
HA	Hydroxyapatite.
HA (Pi)	Revêtement d'hydroxyapatite avec prétraitement.
HA (PiPf)	Revêtement d'hydroxyapatite avec pré et post traitements.
i_{pass}	Courant de passivation.
MCC	Milieu de culture cellulaire.
MEB	Microscope électronique à balayage.
MTT	[(3-[4,5-dimethylthiazol-2-yl]-2,5-diphenyltetrazolium bromide)] utilisé pour mesurer la viabilité des cellules.
Nv	Nanotubes.



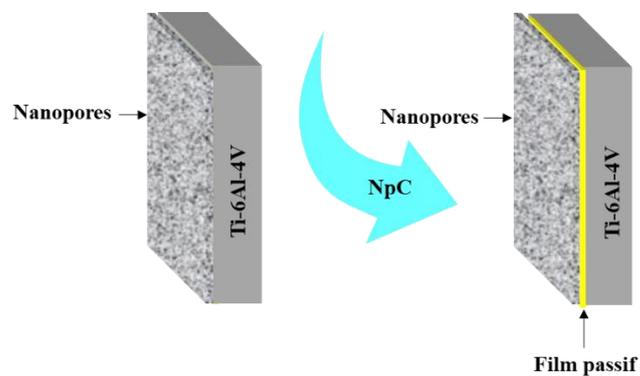
NC Formation d'un film passif en dessous des nanotubes : la couche nanostructurée (N_{60V}) de nanotubes a été soumise à une deuxième anodisation compacte (C) en fonction du temps (NC_t), ou en fonction du voltage.



Np Nanopores.



NpC Formation d'un film passif en dessous de nanopores : la couche de nanopores (N_p) a été soumise à une deuxième anodisation compacte (C).



Pénicilline/streptomc Agents antibiotiques.

ine

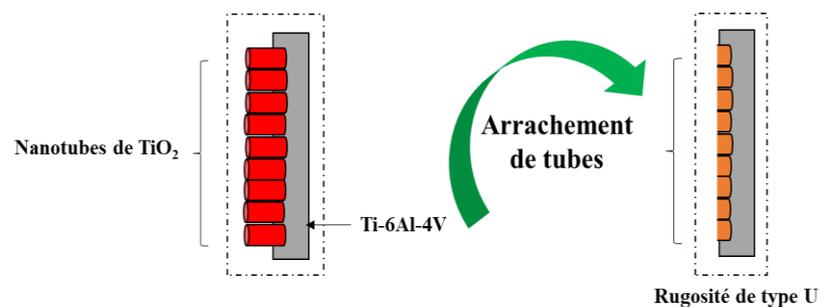
Pt Platine.

Réf Référence.

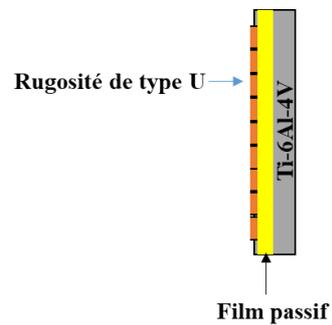
Trypsine Enzyme permettant de détacher les cellules collant à la surface du flacon.

Ti-6Al-4V Alliage de titane grade 5 (6% Al, 4% V).

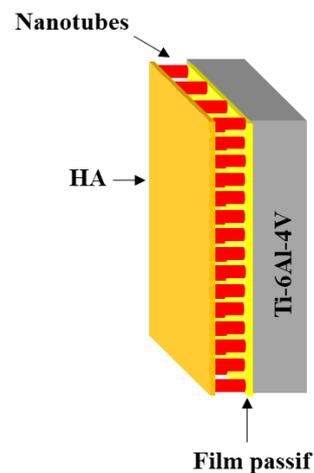
U Empreintes des nanotubes arrachés, en laissant une rugosité de type U sur le substrat de Ti-6Al-4V.



UC Formation d'un film passif en dessous de la rugosité de type U : la rugosité de type U a été soumise à une deuxième anodisation compacte (C).



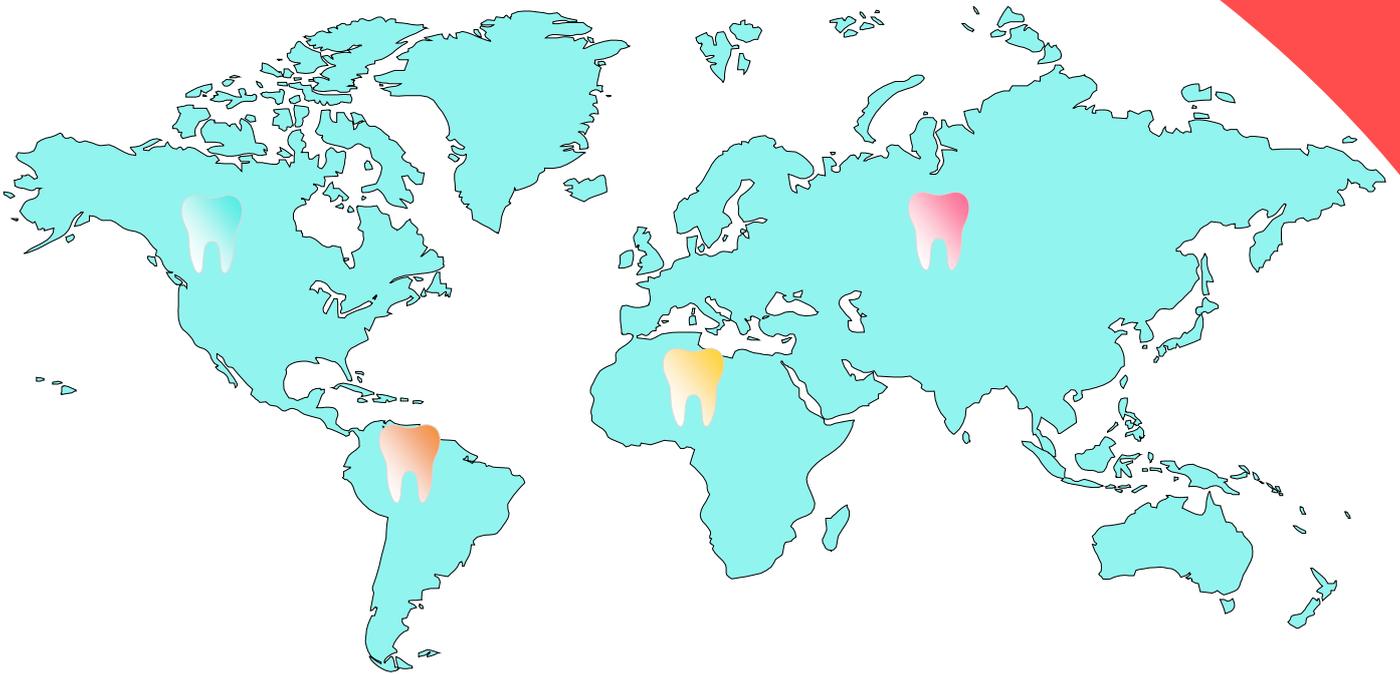
UC-HA (PiPf), C-HA (PiPf), N-HA (PiPf), Np-HA (PiPf), NC-HA (PiPf), ... Electrodeposition de l'hydroxyapatite sur différentes couches seules (N, C, N_p, U..) ou combinées (NC, N_pC, UC...), avec prétraitement et posttraitement.



U₂₅₆ Type des cellules de tumeurs cancérigènes.

V_b Vitesse de balayage.

θ Angle de contact.



Introduction générale

La science des biomatériaux s'intéresse à l'étude des interactions physiques et biologiques d'un matériau avec les systèmes corporels et immunitaires. Ce type d'étude permet une progression particulière de la technologie chirurgicale [5]. L'os comme les autres membres du corps, peut être exposé à des accidents ou à des états pathologiques chroniques tels que l'ostéoporose et l'arthrose. La méthode classique pour redonner leur fonctionnalité aux os est le greffage qui présente des inconvénients quand les zones à reconstruire sont importantes [16]. Pour ce, l'évolution technologique favorise l'utilisation des implants osseux. Selon la méthode de fixation, nous distinguons deux catégories : les prothèses cimentées par le poly méthyl méthacrylate (PMMA), et les prothèses non cimentées comportant des surfaces rugueuses facilitant l'adhésion des cellules : ou l'ostéointégration. Dans ce présent manuscrit, notre étude a été focalisée sur les prothèses non cimentées à base de titane.

En 1791, le titane a été découvert dans une magnétite noire sous forme de matière blanche inconnue (TiO_2). Pour extraire le titane, une réduction par le magnésium (Mg) a initialement été utilisée [17]. A l'époque, les applications de ce matériau étaient inconnues. De nos jours, le titane et ses alliages tel que le Ti-6Al-4V (titane grade 5 contenant près de 6 % en poids d'aluminium et 4 % en poids de vanadium) sont des biomatériaux très prometteurs en chirurgie dentaire et orthopédique [18–22], ce genre de matériaux présentent des propriétés mécaniques et anticorrosives remarquables [23,24]. Leur biocompatibilité est liée à la formation spontanée d'une couche d'oxyde protectrice (TiO_2) de 2 à 5 nm d'épaisseur lorsqu'ils sont exposés à un milieu oxydant tel que l'air ou le sérum physiologique [25,26]. Ce phénomène est appelé passivation. Cette couche également à l'origine de la résistance à la corrosion des implants, est néanmoins d'épaisseur trop faible pour résister à une charge mécanique importante ou longue. Sa fissuration conduit alors à la libération des ions nuisibles qui vont interagir directement avec le métabolisme cellulaire en créant des réponses néfastes et indésirables dans le corps humain [22]. Notons aussi que le titane et ses alliages présentent des modules de Young de d'ordre de 103–120 GPa, bien plus élevés que ceux des os (10–30 GPa). Cet écart empêche le remodelage osseux en créant un effet mécanique appelé « protection contre le stress » par les cellules adjacentes conduisant plus tard à la réduction de la densité osseuse (ostéopénie) [4]. De plus les surfaces de titane possèdent généralement une rugosité faible, qui limite l'adhésion osseuse. Le phénomène d'encapsulation interrassiale apparait et conduit à isoler le tissu cellulaire et empêcher sa progression en affaiblissant ses liaisons avec les implants [24]. La destruction mécanique de la couche protectrice naturelle, l'écart du module de Young et la faible rugosité de la surface, empêchent l'application directe du titane et de ses alliages dans la chirurgie des os, des modifications de surface apparaissent alors indispensables.

La surface de l'implant est le principal facteur responsable de la réussite de la fixation des dispositifs médicaux sur les systèmes vivants [27,28]. Pour activer la surface plusieurs méthodes de modifications ont été utilisées telles que : méthode sol-gel, dépôt chimique en phase vapeur et en phase liquide, méthode de synthèse par faisceau d'ions, croissance par ensemencement, procédés hydro thermiques, anodisation électrochimique, sablage, gravure à l'acide, pulvérisation au plasma, dépôt des clusters de TiO_x , assemblage couche par couche [29–34]. Pour sa simplicité et son coût moins onéreux, l'oxydation anodique a été choisie comme méthode d'activation de surface dans ce présent travail.

- Afin d'augmenter la résistance à la corrosion, un film passif compact d'oxyde de titane peut être obtenu soit par oxydation thermique [35,36] soit par oxydation électrochimique (anodisation) dans une solution conductrice [37].

- Pour renforcer l'interaction des prothèses aux os, la rugosification de la surface est préconisée [38–44]. En présence d'ions fluorure, l'anodisation électrochimique conduit à une couche nano poreuse ou nano tubulaire. Si les nanotubes favorisent l'osseointegration, des problèmes d'adhérence de ces couches sont souvent mentionnés [45–47]. On peut également craindre leur fragilité en présence des contraintes mécaniques du mouvement du patient et/ou sous l'effet du grossissement des cellules dans les nanotubes conduisant à une fissuration de leurs parois. On peut palier à ce problème, par un traitement supplémentaire ou par l'élimination des nanotubes [29,33,48–52] afin d'obtenir une rugosité de type (U), rugosité laissée par l'empreinte du fond des tubes sur la surface du substrat [53]. Outre la rugosification de surface, la formation d'une couche d'hydroxyapatite (HA) de composition chimique similaire aux os (rapport molaire Calcium/Phosphore de 1,67), est également une voie possible pour permettre une fixation rapide des implants [54].

- En résumé pour ralentir la corrosion, une couche compacte (C) est proposée, et pour favoriser l'adhésion cellulaire un réseau nanostructuré (N), une rugosité de type (U) ou une couche d'hydroxyapatite (HA) sont recommandés. Pour atteindre les deux objectifs simultanément, l'utilisation de traitements combinés semble donc judicieuse. D'après la littérature, la formation des nanotubes est souvent suivie d'un traitement thermique [39,41,55–60]. Mais l'oxydation thermique comporte des risques lors des manipulations en sus d'être énergivore. À notre connaissance, seulement cinq travaux se sont intéressés à l'anodisation électrochimique successive (NC) [61–65]. Dans les quatre premiers travaux, les expérimentateurs se sont intéressés à l'amélioration apportée par ce traitement combiné sur les propriétés de photoactivité, de stockage électrique (supercondensateurs), ou pour des applications décoratives sans étudier les propriétés d'adhérence, mouillabilité et corrosion, indispensables

dans le cas d'application médicale. Le dernier travail [65] réalisé au sein du laboratoire Madirel, constitue le point de départ de ce travail de recherche dont l'objectif est le traitement de la surface de titane en utilisant uniquement des traitements électrochimiques successifs pour des applications dentaires et orthopédiques.

Ce travail est présenté en trois chapitres, en plus d'une introduction situant le sujet et justifiant son choix, et une conclusion générale, résumant les principaux résultats obtenus :

Le chapitre I développe une recherche bibliographique sur les os présentant leur structure et leur morphologie. Le Ti-6Al-4V a été choisi pour ce présent travail pour des applications dentaires et orthopédiques. L'activation de surface pour traiter ou remplacer les os lorsqu'ils sont exposés aux fractures et/ou maladies chroniques comme le rhumatisme, l'ostéoporose et l'arthrose, y seront également développés.

Le chapitre II présente les méthodes expérimentales utilisées. Les surfaces obtenues ont été caractérisées d'un point de vue morphologique et structural par microscopie électronique à balayage (MEB), faisceau d'ions focalisé couplé au microscope électronique à balayage (FIB-MEB), diffraction des rayons X (DRX). La spectroscopie en dispersion d'énergie (EDS) et la spectroscopie infrarouge (IR) nous ont permis de remonter à la composition chimique des couches formées. L'ellipsométrie a été utilisée comme méthode optique pour déterminer l'épaisseur des couches compactes (C). Une étude comparative de résistance à la corrosion à 37°C des différents traitements seuls ou couplés a été conduite par polarisation potentiodynamique dans une solution physiologique (DBPS). L'adhérence des couches sur le substrat de titane a été évaluée par un test de traction entre deux surfaces collées: l'une des surfaces ayant été traitée et l'autre étant la surface brute de référence. L'hydrophobicité des surfaces qui peut être reliée aux propriétés d'ostéointégration, a été quantifiée via la mesure de l'angle de contact d'une goutte d'eau déposée sur les différentes surfaces. Enfin, une étude préliminaire de culture cellulaire des cellules cancérogènes de type (U₂₅₆) a été effectuée sur différentes topographies. La viabilité des cellules a été quantifiée par un test de MTT (3-[4,5-dimethylthiazol-2-yl]-2,5-diphenyltetrazolium bromide) en utilisant un spectrophotomètre d'absorption UV-visible.

Le chapitre III présente l'ensemble des résultats obtenus afin de définir le traitement optimal pour augmenter à la fois les propriétés d'ostéointégration, d'adhérence et de résistance à la corrosion de l'alliage de titane (Ti-6Al-4V). Il a été scindé en différents sous chapitres. Nous présentons d'abord l'influence des conditions d'anodisation des couches simples sur les propriétés recherchées, puis les résultats sur les couches combinées. Une dernière partie traite

Introduction générale

des premiers essais de développement cellulaire réalisé en collaboration avec le laboratoire IMBE de la faculté de pharmacie.

Une conclusion générale clôturera ce manuscrit en rappelant les principaux résultats, et les perspectives d'études pouvant être envisagées.



Chapitre 1 :

Revue bibliographique : Applications du titane dans le domaine des prothèses



Introduction

Dans ce premier chapitre, nous avons effectué une recherche bibliographique concernant l'identification biologique des os ainsi que les maladies chroniques auxquelles ils peuvent être exposés et qui nécessitent un recours aux prothèses métalliques. L'utilisation du titane comme implant dentaire ou orthopédique présentant des inconvénients, de ce fait des modifications des propriétés de surface s'imposent et seront décrites dans ce chapitre.

I.1 Synthèse bibliographique sur les os

I.1.1 Structure de l'os

Il s'agit d'un tissu conjonctif constitué de cellules et d'une matrice extracellulaire minéralisée constituée de 70% en hydroxyapatite [66,67]. Il renferme environ 10 % d'eau, et 20% de matrice organique qui contient des fibres de collagène garantissant le grossissement des cristaux d'apatite [68,69]. La phase inorganique en hydroxyapatite $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ [70,71] présente un rapport molaire Calcium/Phosphate (Ca/P) variant entre 1,37 et 1,87 [72]. Les cristaux d'apatite osseuse forment un réseau d'aiguilles (Figure I.1) [73] de longueur et épaisseur dépendants du type d'os [74]. Une couche labile hydratée renfermant des ions minéraux se trouvent dans les apatites peu cristallisées. Cette couche est responsable de l'échange d'ions et de l'adsorption des protéines [75]. La figure I.1 présente l'image MEB d'un émail de rat dont les aiguilles sont empilées de façon ordonnée d'ortho phosphates de calcium [76]. La composition chimique des os, des emails et de la dentine a été représentée dans le tableau I.1.



Figure I.1 : Image MEB d'un émail de rat.

Tableau I.1 : Composition chimique des os, des emails et de la dentine humains [54].

Ions	Os	Email	Dentine
Ca (m%)	36,6	37,6	40,3
P (m%)	17,1	18,3	186
Sr (m%)	0,05	0,03	0,04
Mg (m%)	0,72	0,44	1,23
Na (m%)	0,9	0,5	0,6
F (m%)	0,1	0,01	0,07
Cl (m%)	0,13	0,30	0,01
K (m%)	0,03	0,08	0,05
CO ₃ ²⁻ (m%)	7,4	3,5	5,6
Zn (m%)	39	263	173
Si (ppm)	500	–	–
Mn (ppm)	0,17	0,6	0,6
Al (ppm)	–	86	69
Fe (ppm)	–	118	93
Ba (ppm)	–	125	129
Sb (ppm)	–	1	0,17
Ag (ppm)	–	0,6	2
Rapport molaire Ca/P	1,65	1,59	1,67

I.1.2 Tissu osseux d'un point de vue biologique et dynamique

Les propriétés de la matrice extracellulaire calcifiée assurent trois fonctions principales : la fonction hématopoïétique, la fonction métabolique et la fonction mécanique [16,77,78] (Figure I.2).

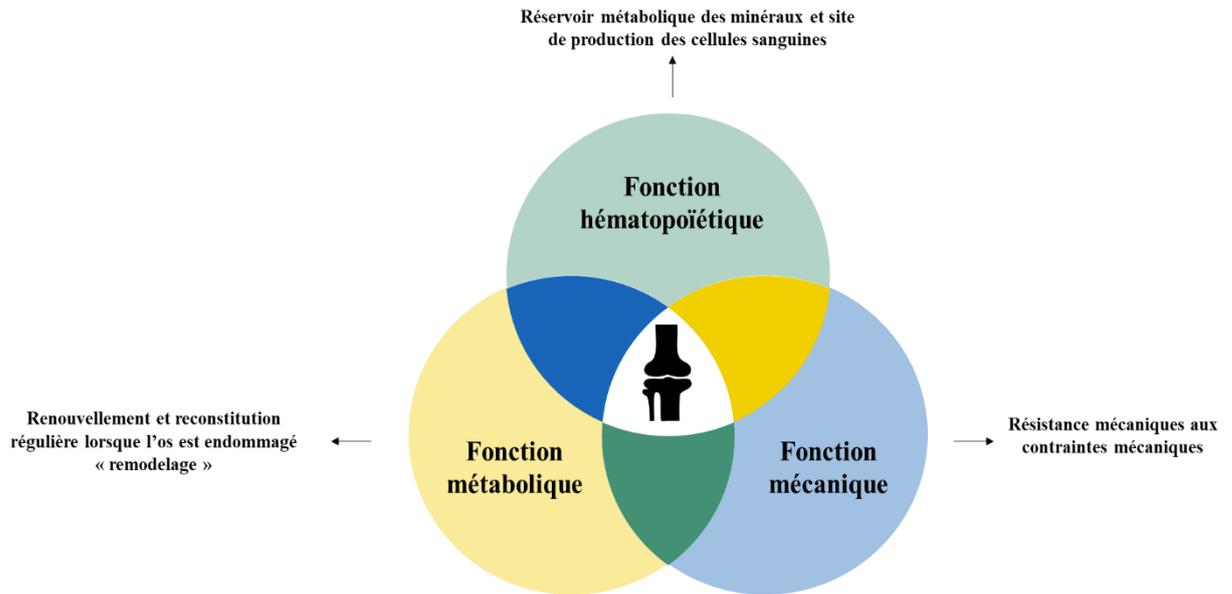


Figure I.2 : Identification des trois fonctions principales du tissu osseux assurées par la matrice extracellulaire calcifiée.

I.1.3 Morphologie et architecture des os

En fonction de leur morphologie, les os sont classés généralement en trois catégories (les os plats, les os courts, et les longs), et selon l'architecture osseuse, la structure osseuse se divise en deux types : trabéculaire et cortical [79] (Figure I.3). La résistance aux contraintes mécaniques des os appartient à l'os cortical (compact) en notant que le taux de renouvellement (remodelage) est généralement lent-par rapport à l'os trabéculaire [79]. L'os spongieux ou trabéculaire apparaît comme un matériau composite d'une porosité remplie par la moelle qui assure la fonction métabolique de remodelage[80].

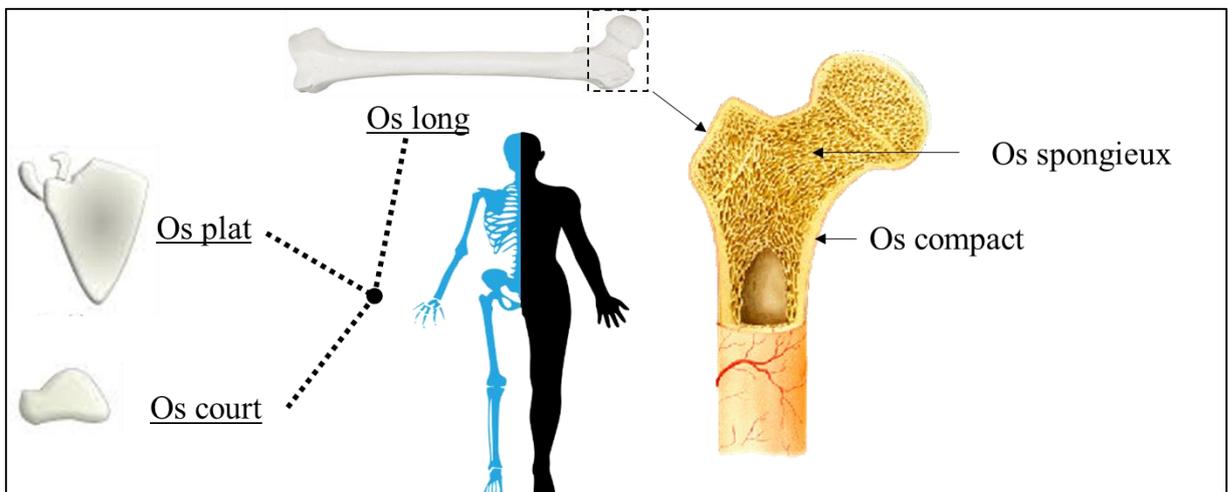


Figure I.3 : Morphologie et architecture des os.

les os peuvent perdre leurs critères biologiques par l'avancement en âge, l'exposition à des accidents, ou l'exposition aux pathologies orthopédiques [81] telles que l'ostéoporose et l'arthrose (Figure I.4). L'arthrose a été reconnue comme la destruction irréversible des articulations [82–84]. L'ostéoporose se caractérise par une fragilité osseuse qui est liée à la perte de substance osseuse [85,86]. Pour les pathologies buccales, elles sont le résultat d'une piètre hygiène bucco-dentaire [87].

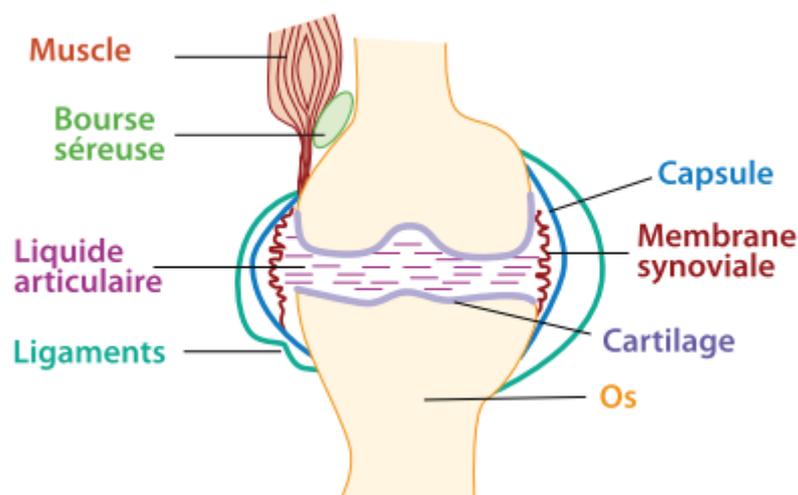


Figure I.4 : Éléments structurels de l'articulation saine [82].

Afin de surmonter ce type de pathologies, les orthopédistes [88–90] et les dentistes [91–93] se tournent vers l'utilisation des prothèses métalliques (Figure I.5) dont la surface modifiée est similaire à la structure tissulaire de la matrice extracellulaire des os [33]. Dans ce présent travail, une approche morphologique de l'os spongieux a été proposée en formant un réseau de nanotubes de TiO_2 à la surface de l'alliage de Ti-6Al-4V.

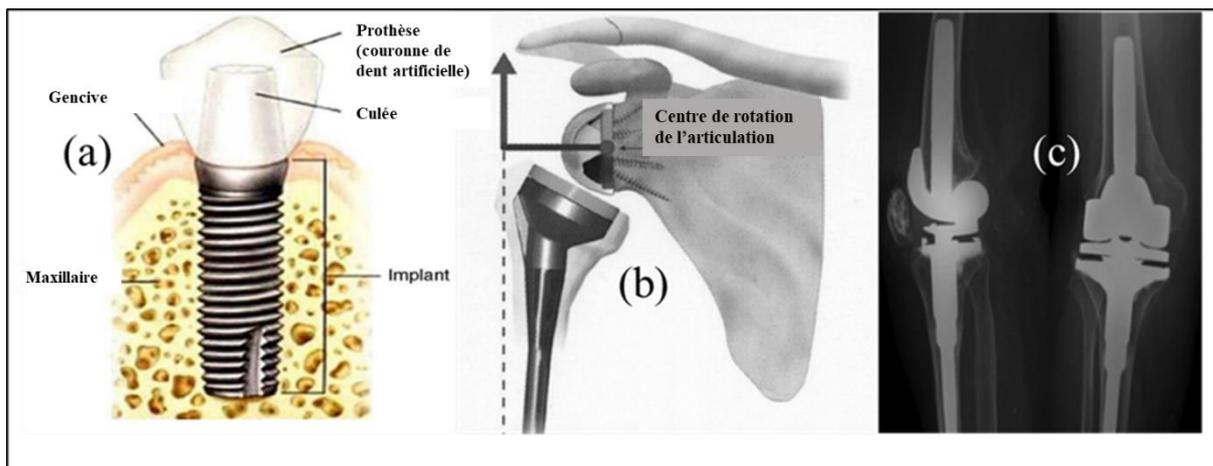


Figure I.5 : Exemples de prothèses : (a) implant dentaire [94], (b) prothèse inversée de Grammont [95], (c) prothèses à charnière postérieure [96].

I.2 Titane et interaction osseuse

I.2.1 Biomatériau

En 1986 la Société Européenne des biomatériaux a réussi à donner une définition au terme biomatériau : un matériau non vivant dédié à l'interaction avec les systèmes corporels sans causer de réactions indésirables, afin de restaurer les membres du corps infectés par les maladies, ou exposés à des blessures [5,97–99]. Les matériaux utilisés pour fabriquer les prothèses sont des métaux, des céramiques, des polymères [98,100,101] ou des matériaux d'origine naturelle d'un tissu mou utilisés pour les greffes de vaisseaux sanguins [5].

I.2.2 Choix du Ti-6Al-4V comme implants chirurgicaux

Le premier biomatériau métallique implanté avec succès était l'acier inoxydable, puis le cobalt et ses alliages appelés Vitallium [13] utilisés en dentisterie. Le titane pur et le Ti-6Al-4V sont utilisés comme des implants dentaires et orthopédiques (Figure I.6) grâce à leurs propriétés mécaniques, leur excellente résistance à la corrosion, et leur biocompatibilité [102–106].

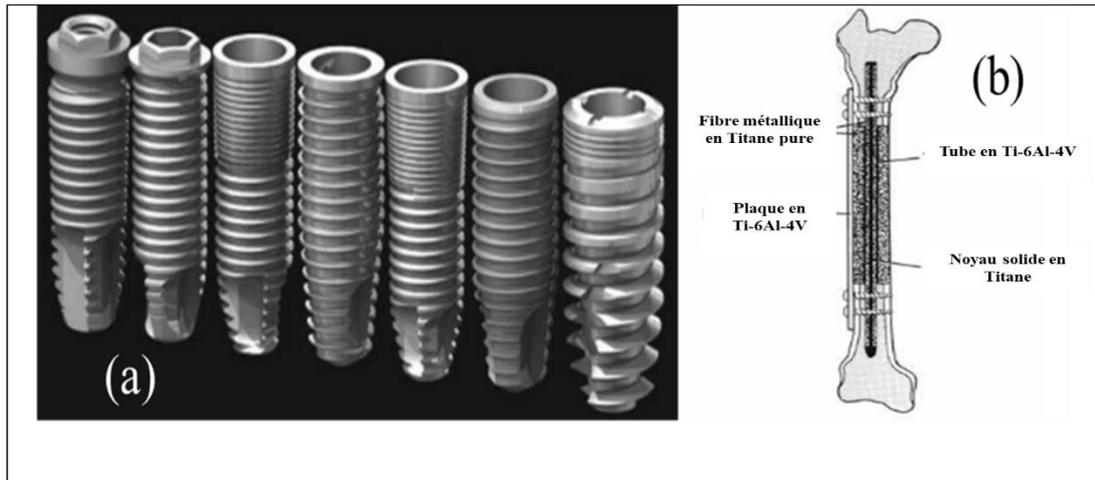


Figure I.6 : (a) exemples d'implants dentaires [32], (b) orthopédique [107] fabriqués en titane.

En métallurgie, il est connu que le titane existe sous deux états cristallins différents qui dépendent de la température: une structure hexagonale appelée phase alpha (α) et une structure cubique centrée dite phase bêta (β) [108–110]. La figure I.7 montre la localisation de la structure cristalline du Ti en fonction de la température. Pour une température $T < 882^\circ\text{C}$, le Ti se trouve en phase alpha (α), pour $T > 882^\circ\text{C}$ le Ti se trouve en phase bêta (β). Les éléments alphagéniques et bêtagéniques qui sont indiqués sur la figure contribuent à la stabilité de chaque type de phase [108]. Les deux phases peuvent cependant être stabilisées à température ambiante par modification métallurgique l'aluminium alphagénique pour stabiliser la phase alpha, le vanadium bêtagénique pour stabiliser la phase bêta. L'alliage de titane Ti-6Al-4V ou TA6V ou Ti grade 5 [108–110] est donc un alliage biphasé.

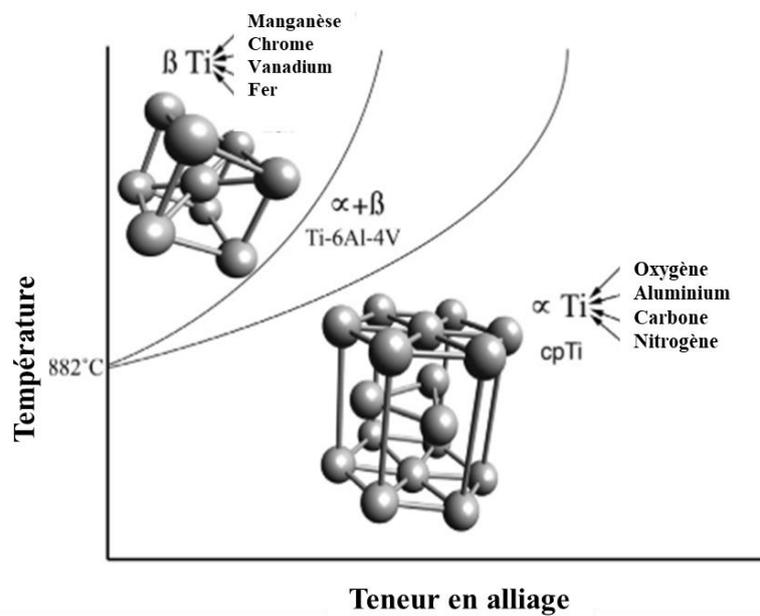


Figure I.7 : Structure cristalline du Ti en fonction de la température : pour $T < 882^{\circ}\text{C}$ le Ti se trouve en phase alpha (α), pour $T > 882^{\circ}\text{C}$ le Ti se trouve en phase bêta (β).

I.2.3 Causes d'échec de l'implantation directe du Ti-6Al-4V

Bien que le Ti-6Al-4V soit considéré comme un biomatériau dédié aux applications prothétiques, certaines de ses propriétés mécaniques et surfaciques sont insuffisantes pour atteindre la bio intégration des tissus osseux. Ces inconvénients conduisent souvent à des révisions chirurgicales qui peuvent générer d'autres complications chez les patients âgés. Les inconvénients de Ti-6Al-4V résident dans sa faible résistance à la corrosion, sa bio inertie, et son module de Young.

I.2.3.1 Corrosivité du sérum physiologique

La corrosion des implants osseux est définie comme étant la dégradation graduelle des matériaux implantés par une attaque électrochimique des ions chlorures qui se trouvent principalement dans le sérum physiologique [111–113]. Le milieu physiologique possède une valeur de pH entre 7,2 -7,4 avec une concentration d'ions chlorure d'environ 9g/L soit 154 mmol.L⁻¹ [114]. Les types de corrosion qui peuvent être rencontrés sur la surface implantée sont les suivants [32] :

- **Corrosion de contact** : définie comme étant la rupture mécanique de la couche d'oxyde protectrice induite par les frottements répétitifs des micromouvements sur la surface.

- **Fissuration induite par l'environnement** : décrite comme étant la rupture des matériaux par une charge mécanique continue dans un électrolyte corrosif.
- **Corrosion par piqûre** : L'attaque se limite à des zones très localisées appelées piqûres et pouvant progresser très rapidement en profondeur, alors que le reste de la surface reste indemne.
- **Corrosion caverneuse** :

Cette forme d'attaque est généralement associée à la présence de petits volumes de solution stagnante dans des interstices, sous des dépôts et des joints, ou dans des cavernes ou crevasses.

La biocompatibilité de Ti-6Al-4V est due à la formation naturelle d'une couche d'oxyde (TiO_2) à la surface dont l'épaisseur est de l'ordre de 2-5 nm, appelée couche passive. Cette couche barrière peut ralentir la corrosion de manière acceptable mais n'est pas suffisante [25,115,116], dans le cas d'une longue durée d'implantation [117]. La corrosion de l'alliage Ti-6Al-4V en libérant les ions aluminium et vanadium présents aussi dans les couches passives (par exemple VO^{2+}) [118] pourraient avoir des effets néfastes sur le corps humain [23,119]. De plus l'implantation d'un corps étranger (dans notre cas Ti-6Al-4V) dans l'organisme entraîne des réactions de types inflammatoires ou allergiques [120] (Figure I.8), provoquant différentes infections des tissus autour de la prothèse [121–126]. Ces types d'infection peuvent conduire à des effets à court terme ou à long terme (chroniques) comme la destruction du tissu cellulaire, hypersensibilité, aberrations chromosomiques, toxicité, et cancérogénicité [3,127]. Il apparaît clairement que l'interface entre le dispositif et le milieu biologique ne doit pas induire de réactions indésirables [128] : la création d'une couche mince biocompatible est donc essentielle pour assurer une résistance suffisante à la corrosion en empêchant la dégradation métallique.

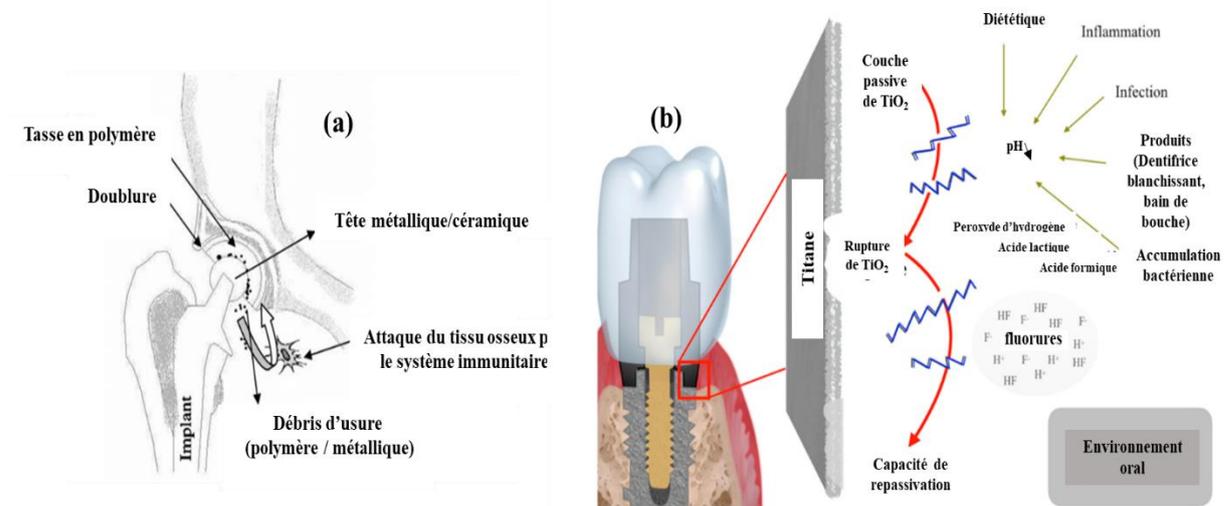


Figure I.8 : Influence de l'environnement physiologique sur les implants : (a) orthopédiques [3], (b) dentaires [129].

I.2.3.2 Propriétés mécaniques Os/ Ti-6Al-4V

Le Ti-6Al-4V présente des caractéristiques mécaniques supérieures à celles des os [130–133]. Ce décalage dans les valeurs du module de Young (Figure I.9, Tableau I.2) peut entraver la guérison et le remodelage osseux : il constitue un obstacle pour l’ostéointégration « protection contre le stress» [4]. Cet effet est induit par la force mécanique protectrice de la réflexion des cellules adjacentes du tissu cellulaire à l’implant [3]. Les propriétés mécaniques du matériau implanté doivent donc être le plus proches possible de celle de l’os supportant l’implant facilitant ainsi la recréation de tissu cellulaire amputé [71,94,134–136]. Pour surmonter ce problème, il est mentionné que l’augmentation de la porosité de la surface du métal permet de prolonger la durée de vie du dispositif médical en rapprochant, minimisant et absorbant les contraintes mécaniques implant/os [4,137].

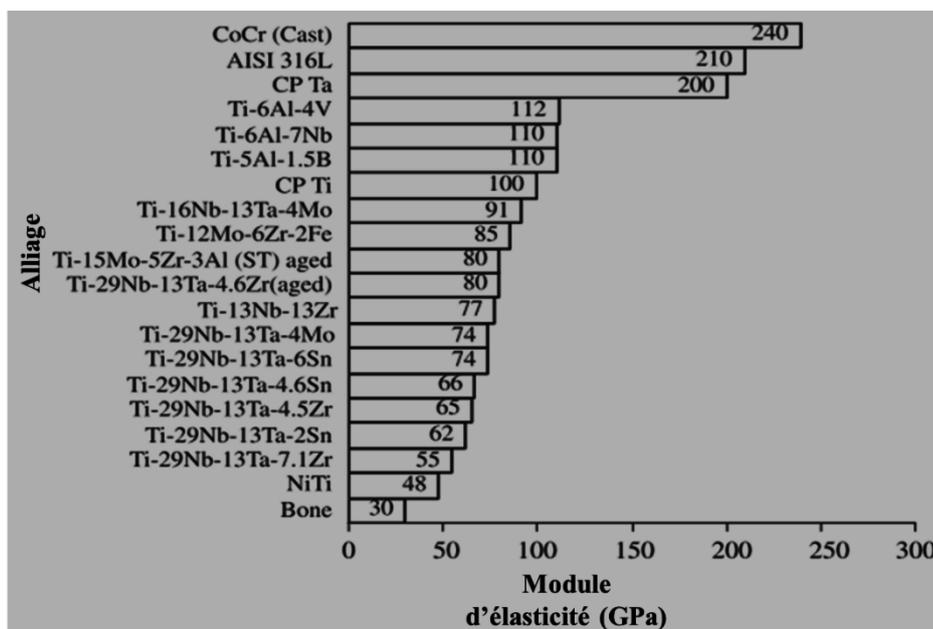


Figure I.9 : Module d'élasticité de quelques alliages dédiés à des applications prothétiques [3].

Tableau I.2 : Propriétés mécaniques de quelques types d'os [97].

Type d'os	Résistance à la compression (MPa)	Résistance à la traction (MPa)	Module d'élasticité (GPa)
Tibia	159	140	18,1
Fémur	167	121	17,2
Radius	114	149	18,6
Humaine	132	130	17,2
Cervical	10	3,1	0,23
Lombaire	5	3,7	0,16

I.2.3.3 Formation interfaciale d'une encapsulation tissulaire

Le titane et ses alliages sont considérés comme des matériaux non actifs ne permettant pas un développement tissulaire rapide. Cela entraîne la formation d'un tissu interfacial entre l'os et l'implant (effet d'encapsulation) qui diminue l'interaction chimique directe [3,53,131,138–143]. La figure I.10 présente un exemple de développement cellulaire sur une surface de titane non activée et sur une surface activée par anodisation électrochimique nano tubulaire.

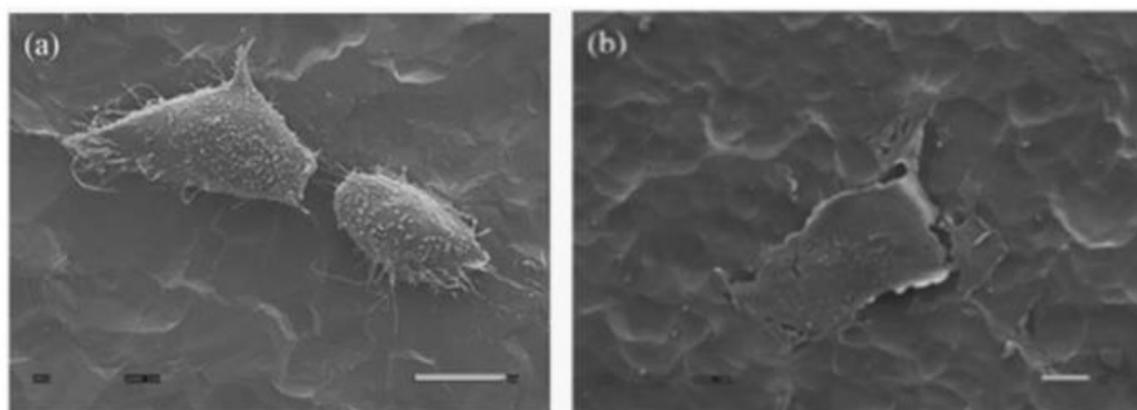


Figure I.10 : Image MEB de culture des ostéoblastes en : (a) titane non anodisé, et (b) titane anodisé [144].

Afin de faciliter le processus de fixation cellules /implant, les prothèses cimentées par PMMA sont bien connues [145]. Cependant dans notre étude, nous nous sommes intéressés aux prothèses non cimentées [76,146–151], possédant donc un revêtement poreux [152]. La Figure I.11 représente ce type de prothèses.

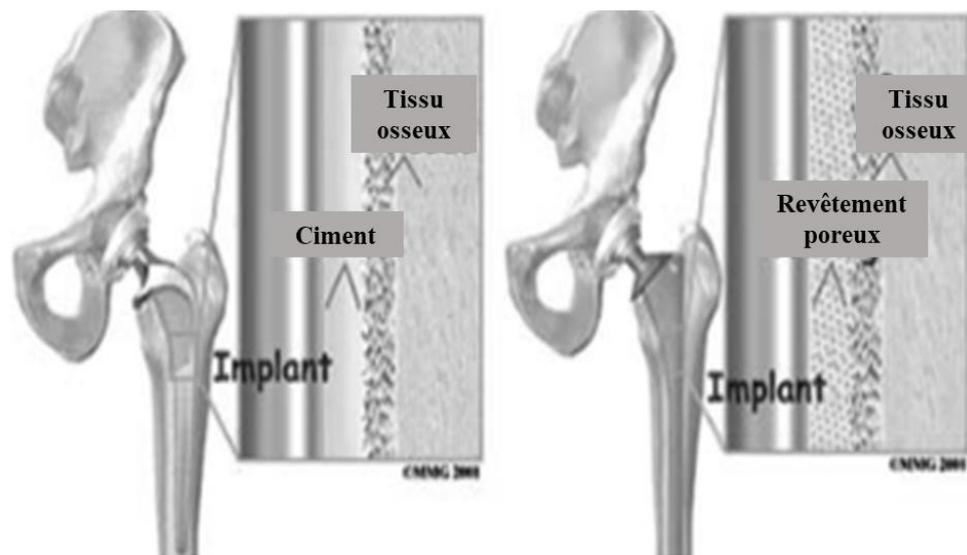


Figure I.11 : Modèle d'implant cimenté et non cimenté [100].

I.3 Modification surfacique de Ti-6Al-4V

Comme cité ci-dessus la possibilité d'implanter Ti-6Al-4V pour une application dentaire ou orthopédique peut poser des problèmes liés à la résistance anti corrosion, le développement cellulaire et la stabilité mécanique de la couche. Il est donc impératif de surmonter ces obstacles pour réussir l'implantation. La surface rugueuse et les barrières oxydes sont bien connues pour faciliter l'adhérence des cellules et ralentir la corrosion respectivement [81,131,153,154]. Dans ce présent travail, chaque propriété recherchée nous impose une modification de surface spécifique.

I.3.1 Ostéointégration et nano topographie

Le succès de l'implantation est basé essentiellement sur le taux d'ostéointégration à l'interface os / Ti-6Al-4V. Ce processus est généralement plus rapide sur des surfaces rugueuses que sur des surfaces lisses [3,19,155], une rugosité à l'échelle nanométrique semblant même optimale [24,137,140,156,157].

La formation de nanotubes TiO_2 à la surface de cet alliage a une importance toute particulière au cœur de ce sujet de thèse. Il est reconnu que cette morphologie augmente la rugosité nanométrique de la surface et facilite de ce fait l'adsorption et le développement cellulaire nous permettant de passer d'une surface bio-inerte à une surface bioactive.

I.3.1.1 Etapes de formation de nanotubes TiO₂

Le mécanisme de croissance des nanotubes se déroule en trois étapes bien déterminées.

-Étape I : Dès l'application d'un courant ou d'une haute tension, on observe la réduction des protons en dihydrogène à la cathode (équation I.1), et la formation d'une couche TiO₂ due à l'oxydation de titane à l'anode (équation I.2) [81]. Le courant diminue rapidement jusqu'à une valeur minimale en raison de la formation de cette couche barrière à haute résistance électrique.



-Étape II : les ions fluorures présents dans l'électrolyte attaquent l'oxyde formé (équation I.3) [81] dans la première étape et créent une couche poreuse.



-Étape III : la formation et la dissolution simultanée de l'oxyde de titane, conduit à la formation d'un réseau de nanotubes ordonnés présents sur toute la surface.

Plusieurs paramètres influencent la formation des nanotubes [158–161]. Les principaux facteurs sont mentionnés ci-dessous.

-Effet de l'électrolyte : la formation des nanotubes de titane est liée à la présence des ions fluorures dans l'électrolyte d'anodisation soit organique ou aqueuse. Puisque les électrolytes organiques sont visqueux, le flux d'attaque électrochimique des ions fluorures sur les couches d'oxyde est relativement faible ce qui conduit à la formation d'un réseau homogène de nanotubes avec de petits claquages aux ouvertures des tubes [144]. La formation des nanotubes est classée en quatre générations [162].

-Première génération : Les nanotubes sont préparés dans l'acide fluorhydrique. Leur longueur est de l'ordre de 0,5µm, et ils sont mal ordonnés.

-Deuxième génération : Les nanotubes sont préparés en utilisant des solutions aqueuses de sels de fluorure (0,1-0,5% en poids). Ils sont ordonnés, et ils montent à une longueur supérieure à 5 µm.

-Troisième génération : Les nanotubes sont préparés en utilisant des solutions organiques contenant des sels de fluorure (0,1 à 0,5 % en poids), et une petite quantité d'eau (0,1 à 5 % en poids). Ils sont ordonnés, et ils possèdent une longueur de 100 à 1000 μm .

-Quatrième génération : Les nanotubes sont préparés dans des solutions organiques contenant des sels de fluorure (0,1 à 0,5 % en poids) et une petite quantité d'eau (généralement 0,1 à 5 % en poids). Ces nanotubes obtenus par une anodisation à deux étapes (le même procédé utilisé pour la formation d'une couche nanoporeuse d'alumine), sont parfaitement ordonnés. Ils possèdent également une longueur allant de 100 à 1000 μm .

Les électrolytes organiques les plus utilisés sont l'éthylène glycol et le glycérol [48,163,164].

La synthèse des nanotubes ne se limite pas aux solutions contenant le fluor. Les nanotubes peuvent être réalisés pour des électrolytes organiques ou aqueuses sans fluorure, en contenant d'autres ions tels que : chlorure, perchlorate, bromure, nitrates [162].

-Effet du pH : le taux de la dissolution d'oxyde est inversement proportionnel à la valeur de pH [165]. En d'autres termes, une forte concentration d'ions H^+ accélère la dissolution de la couche d'oxyde (voir l'équation I.3) : à un pH supérieur ou égal à 5 aucune structure tubulaire ne peut être formée [144]. La figure I.12 présente l'influence de l'acidité sur la dissolution de l'oxyde de titane (TiO_2).

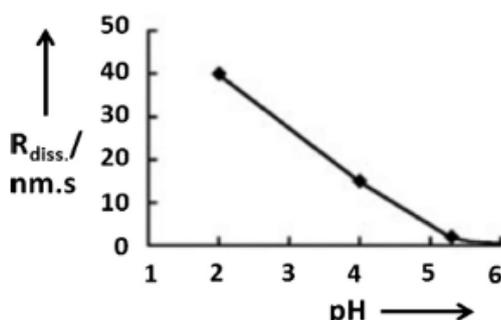


Figure I.12 : Influence de l'acidité sur la dissolution de l'oxyde de titane (TiO_2) [165].

-Effet du temps d'anodisation : la longueur du tube augmente avec le temps d'anodisation jusqu'à l'obtention d'un équilibre entre le processus de la formation et de la dissolution de l'oxyde de titane où la longueur du nanotube devient indépendante du temps d'anodisation [144]. Une structure nanométrique spongieuse de TiO_2 pour une courte durée d'anodisation peut être favorable au développement cellulaire [166,167].

-Effet du potentiel d'anodisation : le potentiel d'anodisation influe directement sur le diamètre des tubes : une augmentation du potentiel entraîne une augmentation de leur diamètre [45,144]. La figure I.13 montre l'influence du potentiel d'anodisation sur le diamètre extérieur et intérieur des tubes de TiO₂.

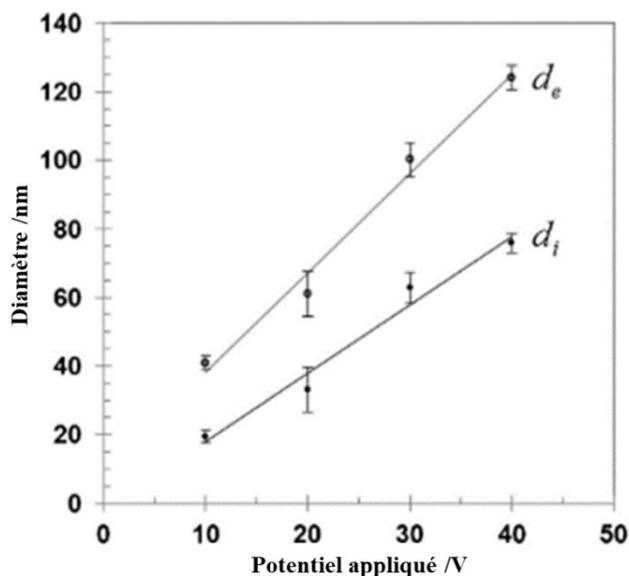


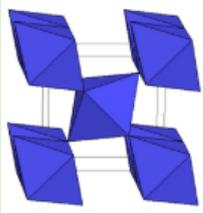
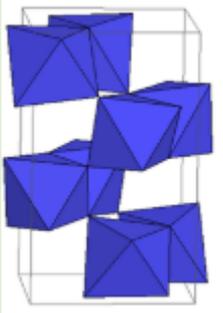
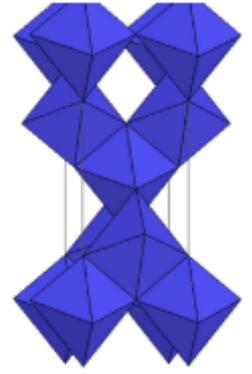
Figure I.13 : Influence du potentiel d'anodisation sur le diamètre extérieur et intérieur des tubes de TiO₂ [165].

-Effet de la température : dans un milieu aqueux, le diamètre des nanotubes ne dépend pas généralement de la température d'anodisation. Pour une basse température (2°C) leur croissance peut être inhibée. Dans un milieu organique, l'augmentation du diamètre des tubes est proportionnelle à l'augmentation de la température : la viscosité du milieu diminue pour une température plus élevée et par conséquent la migration des ions fluorure devient plus facile en favorisant donc le processus de la dissolution de TiO₂. Ils est mentionné qu'une plage de température située entre 0 et 40 °C est favorable à la croissance des nanotubes pour des électrolytes organiques [165].

-Effet de la cristallisation : L'anatase, la brookite et le rutile sont considérés comme des composés purs de l'oxyde de titane [168]. Le tableau I.3 présente leurs propriétés structurales et optiques [159]. Généralement les nanotubes d'oxyde de titane sont amorphes. Ils peuvent aussi se cristalliser par un traitement thermique supplémentaire [29,33,41,42,169], sans aucune influence sur le diamètre des nanotubes [45]. L'anatase peut être obtenu à partir d'une température de l'ordre de 280°C [58] ou 300°C [60].

Le rutile peut être détecté à partir d'une température de l'ordre de 500°C [58,65,169]. Un mélange d'anatase et de rutile peut être réalisé jusqu'à 650°C [58]. A partir d'une température de 650°C, le rutile est la seule phase qui peut être détectée [153,170]. Le traitement thermique induit aussi la formation d'une couche d'oxyde sous les nanotubes [42,56], entraîne des fissures ou une coalescence aux parois des tubes, et une perte de la structure nanotubulaire surtout avec l'augmentation de la température et la durée du traitement [42,56–58,171]. Le tableau I.3 présente les différents paramètres cristallins des structures de TiO₂.

Tableau I.3 : Paramètres cristallins des différentes structures de TiO₂.

	Rutile	Brookite	Anatase
<p>Ti⁴⁺ : s'occupe le centre de l'octaèdre</p> <p>O²⁻ : s'occupe les coins</p>			
	Tétragonal	Orthorhombique	Tétragonal
Distance atomique (Å)	a = 4,5397 c = 2,9619	a = 9,185 b = 5,447 c = 5,143	a = 3,785 c = 9,514
Densité (g /cm ³)	4,245	4,119	3,893
Volume molaire (cm ³ /mol)	18,817	19,393	20,519
Chaleur de formation ΔH° ₂₉₈ (KJ/mol)	945	942	939
Constante diélectrique ε	110	78	48

I.3.1.2 Processus de l'attachement cellulaire

Le développement cellulaire sur les couches de nanotubes est difficile à contrôler. En effet, ce processus peut être influencé par plusieurs paramètres d'ordre morphologique ou structurel.

I.3.1.2.1 Facteur morphologique

Pour le diamètre des tubes, des rapports scientifiques ont montré que ceux qui possèdent un diamètre de 100 nm peuvent assurer le développement cellulaire. Dans une autre étude, il est mentionné que les tubes de diamètre de 70 nm ont enregistré des résultats plus acceptables que ceux des tubes de 30 nm ou 100 nm. Pour la longueur des nanotubes, les résultats sont aussi contradictoires : certains travaux ont conclu que le développement cellulaire est influé par la hauteur des nanotubes, et d'autres l'inverse, et par conséquent la compréhension approfondie de l'interaction nanotubes/cellules doit donc encore être développée [172].

I.3.1.2.2 Influence structurelle

L'hydrophilicité de la surface est un critère important lié à la tendance d'un matériau implanté à atteindre le processus de la biointégration [28,173,174]. Elle peut-être quantifiée en mesurant la valeur de l'angle de contact [53,175]. Elle dépend principalement de la composition chimique et de la morphologie de la surface [174], mais semble aussi être reliée à la phase cristalline, bien que là encore les résultats soient contradictoires. Certains travaux montrent que la structure cristalline des nanotubes en anatase est la plus adaptée au développement cellulaire [176], alors que pour d'autres travaux un mélange d'anatase et de rutile serait plus favorable [45,59] : le traitement thermique permet d'éliminer les polluants adsorbés [174,177], et augmenter l'énergie de la surface conduit à renforcer l'attachement cellulaire [39,178]. Dans d'autres travaux réalisés par B. Munirathinam et al [179], la cristallisation semble à l'inverse diminuer la rugosité, la porosité des nanotubes et leur caractère hydrophile et par la même la tendance au développement cellulaire. Enfin citons une étude comparative menée par Rodriguez-Contreras et al, qui a conclu que le développement cellulaire dépendait essentiellement de l'état morphologique de la surface et non structural [180].

Dans ce contexte, nous avons effectué une étude sur la mesure de l'angle de contact sur les différentes couches, en prenant en plus en considération le facteur de vieillissement des échantillons.

I.3.2 Rôle de l'hydroxyapatite dans la régénération osseuse

Le renforcement du comportement biologique des implants osseux est lié à l'utilisation d'un biomatériau similaire aux os en termes de dimensions, de cristallinité et de composition chimique [181]. L'hydroxyapatite $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, matériau biocéramique de phosphate et de calcium possède une composition chimique similaire à celle des os humains [142,181–187] avec un rapport molaire de Ca/P est de 1,67 [188,189]. L'hydroxyapatite est considérée comme un matériau biocompatible [142,187,190], ostéoinducteur [191,192], ostéoconducteur [175,191,193–195], non toxique quelle que soit sa quantité [194,195], bioactif, stable chimiquement, et résistant à la corrosion [196].

L'hydroxyapatite (HA) présente des inconvénients tels que sa fragilité et sa faible ténacité mécanique. C'est pourquoi elle n'est pas appliquée comme implant porteur, mais peut être utilisée comme revêtement sur un matériau qui supporte les charges mécaniques [197,198], permettant d'allier les propriétés mécaniques du substrat à la similitude chimique de l'os apportée par le revêtement de HA [6]. D'excellents résultats expérimentaux ont déjà été obtenus pour des substrats de titane revêtus par HA [6,71,114,199–212] (Figure I.14).

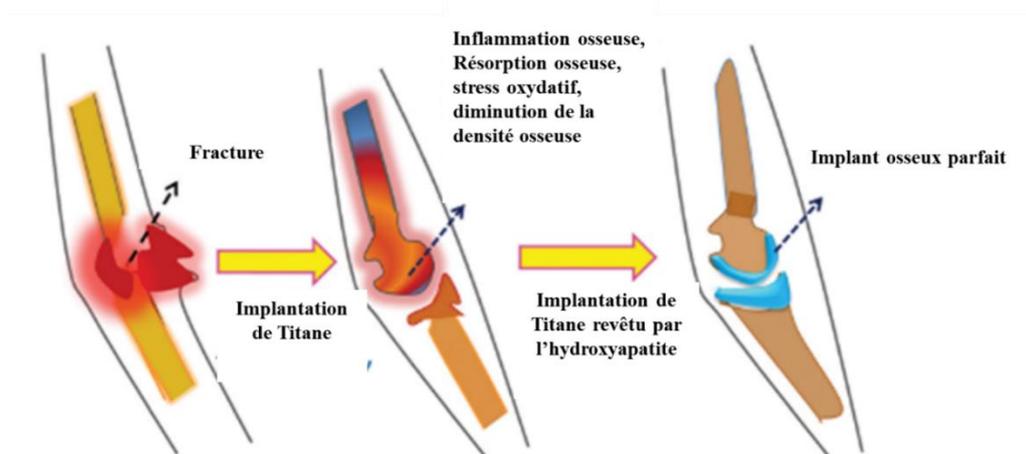


Figure I.14 : Revêtement d'hydroxyapatite sur implants porteurs de titane [136].

Le revêtement d'hydroxyapatite conduit à la libération de phosphate de calcium autour de l'implant induisant une augmentation locale de la concentration en ions Ca^{2+} qui active la prolifération des ostéoblastes et favorise leur croissance et leur différenciation [213]. La régénération osseuse (Figure I.15) sur des implants revêtus par l'hydroxyapatite se déroule comme suit [214] :

- Etape (1,2) : Solubilité de l'hydroxyapatite dans le liquide physiologique.
- Etape (3) : Saturation entre l'hydroxyapatite et le liquide physiologique.
- Etape (4) : Adsorption de protéines et d'autres composés bio-organiques.
- Etape (5,6) : Adhésion et développement cellulaires.
- Etape (7,8) : Nouvelle formation osseuse.

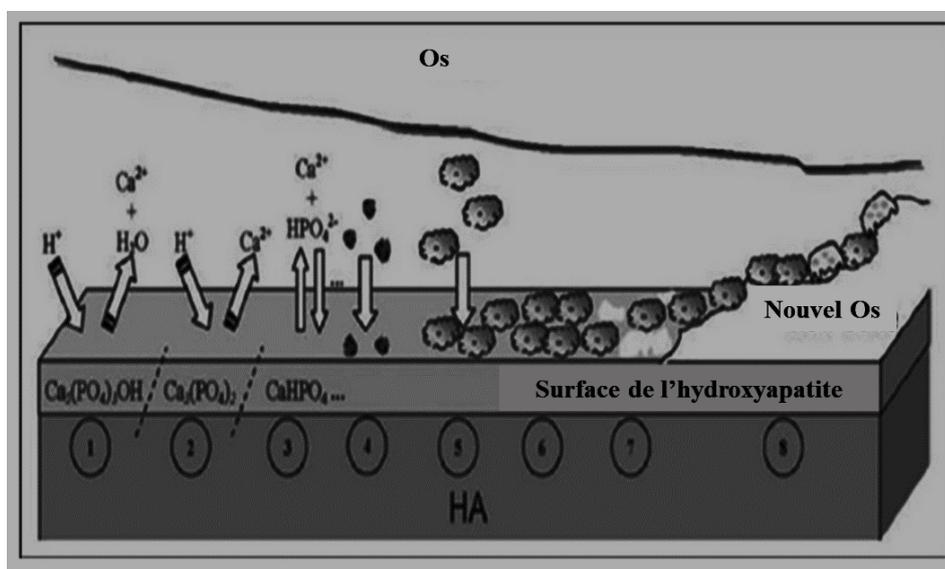


Figure I.15 : Régénération osseuse après implantation d'un métal revêtu d'hydroxyapatite [214].

I.3.2.1 Hydroxyapatite : composition, structure et propriétés

L'hydroxyapatite $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ est une apatite de calcium naturelle, elle a une masse moléculaire de l'ordre de 1004,6 g/mol [201]. Sa structure présente des liaisons covalentes (P–O, O–H) et ioniques (Ca–O) [201]. Sa formule moléculaire est donc constituée de 40 % de Ca, 18,5 % de P et 3,38 % de radicaux OH en poids. Sa structure cristalline est hexagonale ($a = 0,942$ nm, $c = 0,688$ nm) [207,215]. L'hydroxyapatite présente une grande surface spécifique de l'ordre de $100 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ [215]. Les apatites biologiques ont une stœchiométrie légèrement différente car ils contiennent de petites quantités de Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , CO_3^{2-} , Cl^- , F^- [15,67,193,201]. La structure cristallographique de l'hydroxyapatite se développe

généralement en plaquettes [15,216] de dimensions: longueur 30–120 nm, largeur 25–120 nm, épaisseur 1,5–9 nm [15] (Figure I.16). Ses principales propriétés et ses différentes formes sont regroupées respectivement dans le tableau I.4, et dans le tableau I.5.

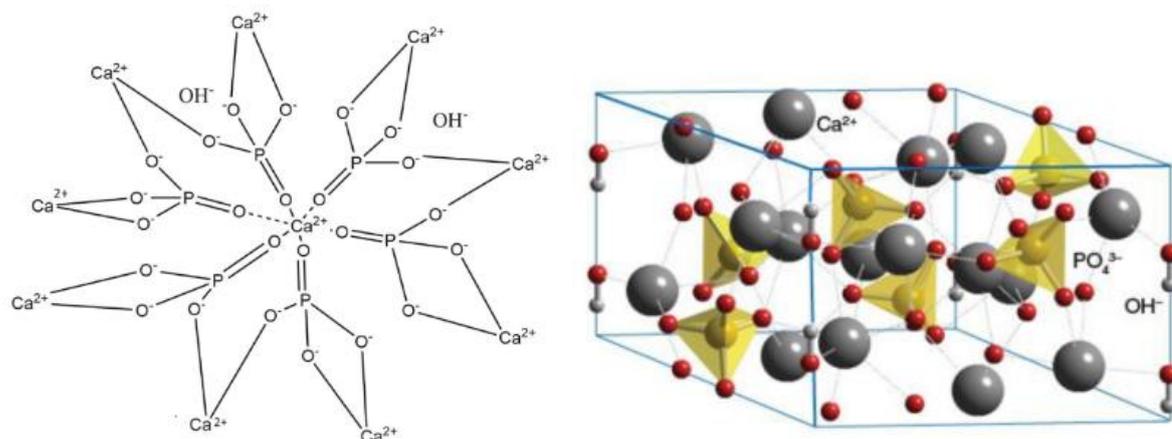


Figure I.16 : Structure moléculaire [201], et cristalline de l'hydroxyapatite [217].

Tableau I.4 : Principales propriétés de l'hydroxyapatite [217].

Densité	3,16 g/cm ³
Température décomposition	>1000 °C
Constante diélectrique	7,40–10,47
Conductivité thermique	0,013 W/cm.K
Point de fusion	1614°C
Énergie de rupture	2,3–20 J/m ²
Dureté à la rupture	0,7–1,2 MPa.m ^{1/2} (diminue avec la porosité)
Résistance à la traction	38–250 MPa (HA dense), 2–11 MPa (HA poreuse)
Résistance à la flexion	38–250 MPa (HA dense), 2–11 MPa (HA poreuse)
Résistance à la compression	120–900 MPa (HA dense), 2–100 MPa (HA poreuse)
Module d'élasticité de Young	35–120 GPa
Coefficient de Poisson	0,27
Résistance à la rupture	3–7 GPa (HA dense)

Les principaux sels de phosphate de calcium sont regroupés dans le tableau ci-dessous [69,193,218]

Tableau I.5 : Différentes formes de phosphate de calcium [219].

Ca/P	Nomenclature et abréviation	Formule
0,5	Monocalcium Phosphate Monohydrate (MCPM)	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
0,5	Monocalcium Phosphate Anhydres (MCPA)	$\text{Ca}(\text{HPO}_4)_2$
1,0	Dicalcium Phosphate Dihydrate (DCPD, Brushite)	$\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
1,0	Dicalcium Phosphate Anhydrous (DCPA, Monetite)	CaHPO_4
1,33	Octacalcium Phosphate (OCP)	$\text{Ca}_8(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
1,5	α -Tricalcium Phosphate (A-TCP)	$\alpha\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$
1,5	β -Tricalcium Phosphate (B-TCP)	$\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$
1,2–2,2	Calcium Phosphate Amorphe (ACP)	$\text{Ca}_x\text{H}_y(\text{PO}_4)_z \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $n=3\text{--}4.5$; 15–20% H_2O
1,5–1,67	Calcium-Déficient Hydroxyapatite (CDHA)	$\text{Ca}_{10-x}(\text{HPO}_4)_x(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{OH})_{2-x}$, ($0 < x < 1$)
1,67	Hydroxyapatite (HA ou Hap)	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$
1,67	Fluorapatite (FA ou Fap)	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$
2,0	Tetracalcium phosphate (TTCP ou TetCP, Hilgenstockite)	$\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2\text{O}$

I.3.2.2 Hydroxyapatite : revêtement et amélioration

La formation incomplète de liaison implant/os est souvent à l'origine d'un échec de la chirurgie orthopédique ou dentaire [220]. L'augmentation des forces de liaison peut prolonger la durée de vie des prothèses et leurs performances [6,139] qui sont liées également à la stabilité du revêtement d'hydroxyapatite sur la surface de l'implant [6]. Généralement la liaison interfaciale de l'hydroxyapatite avec la surface de titane non traitée est relativement faible [138,221]. La formation d'un réseau de nanotubes peut permettre une meilleure fixation et adhérence de l'hydroxyapatite sur le titane [9,20,136,190,202] : les nanotubes présentent une large surface spécifique qui permet d'accélérer le processus de la nucléation de dépôt [138].

De nombreuses techniques de revêtement ont été utilisées pour déposer de l'hydroxyapatite sur les implants de titane telles que : pulvérisation au plasma, sol-gel, dépôt électrophorétique,

électrodéposition...etc [222–227]. La technique de pulvérisation au plasma est la technique la plus utilisée car elle permet d'améliorer les performances des prothèses [139,187], cette technique est validée par l'organisation Américaine (Food and Drug Administration, FDA) [228]. Cependant les températures élevées utilisées peuvent induire des transformations de l'hydroxyapatite [139,204,223] en influant directement sur son adhésion, sa stabilité [212,229], son uniformité en épaisseur et sa cristallinité [136,212]. La technique électrophorétique consiste en l'application d'une haute tension de l'ordre de 90V pour attirer les particules dispersées et obtenir le dépôt [139,212] : une haute polarisation anodique pourrait augmenter le risque de corrosion du métal et diminuer l'adhérence des particules durant le processus de dépôt [139]. La technique d'électrodéposition a été utilisée pour effectuer le dépôt d'hydroxyapatite grâce à ses nombreux avantages : technique simple, peu coûteuse, écologique, économe en énergie, cette technique offre la possibilité de fonctionnement à basse température et le contrôle de quelques paramètres (épaisseur, pH, temps) [190,196,200,204,207,222–225]. C'est cette technique que nous utiliserons dans ce travail.

I.3.3 Élaboration d'une couche barrière anticorrosion

Le titane est classé comme étant un métal très réducteur dans la série galvanique des potentiels apparents (E^0). Le tableau I.6 présente les potentiels standards de différents métaux.

Tableau I.6 : Potentiel apparent du titane dans la série galvanique [111].

métal	Potentiel E^0 (V)
Or	1,43
Platine	1,2
Argent	0,79
Molybdène	-0,2
Nickel	-0,25
Cobalt	-0,28
Fer	-0,44
Chrome	-0,73
Aluminium	-1,33
Titane	-1,63

La résistance à la corrosion du titane s'explique par la formation d'une couche barrière, protectrice composée majoritairement d'oxyde de titane (TiO_2) qui est stable sur un large domaine de pH et de température selon le diagramme de Pourbaix [35,230] (Figure I.17).

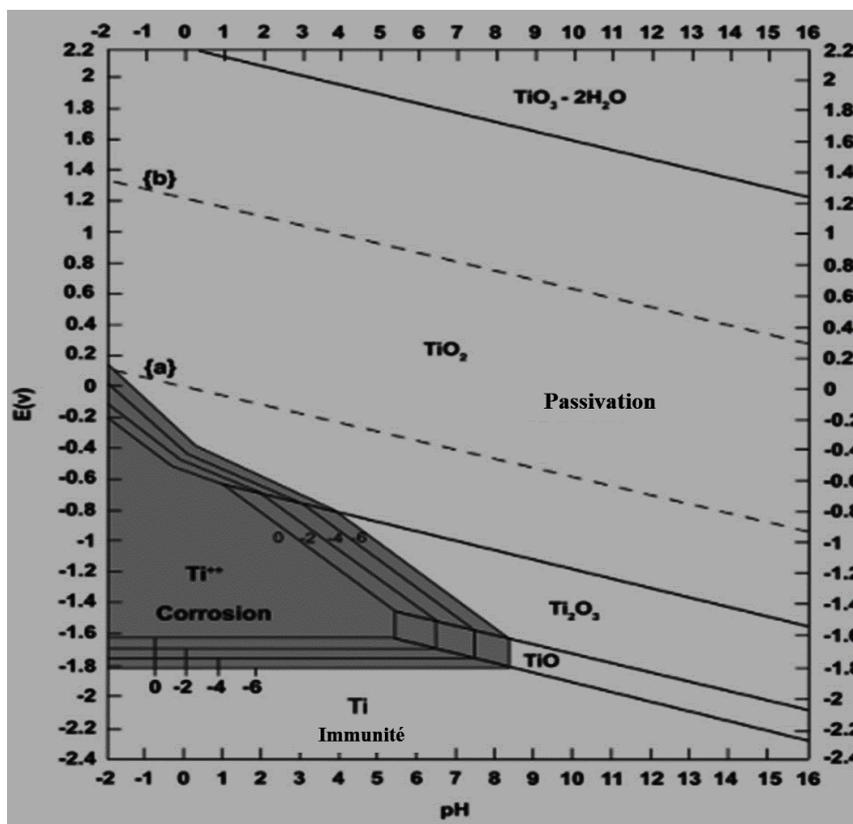


Figure I.17 : Diagramme de Pourbaix du titane [108].

On peut arriver à augmenter l'épaisseur de cette couche native par oxydation thermique (Figure I.18, Tableau I.7) ou par oxydation électrochimique en jouant respectivement sur la température ou le potentiel appliqué. Le changement de la couleur est considéré comme un signe indicatif du changement d'épaisseur [37,64,156,231–233]. Il est dû à des phénomènes d'interférences optiques [37,233]. Pour une oxydation électrochimique, les couches d'oxydes à bas potentiels sont amorphes [234,235], et peuvent être cristallisées pour des potentiels élevés (90V : anatase, 155V : anatase + rutile, 180V : rutile) [233]. La plupart des électrolytes sont des acides (acide sulfurique, acide phosphorique, acide acétique) [156,162], même si certains travaux sont en milieu neutre (sulfate de sodium) [65], ou basique (hydroxyde de sodium) [131]. Le mécanisme de formation est en deux étapes [236].

1-formation des cations Ti^{4+} :



2-interactions de Ti^{4+} avec H_2O pour former l'oxyde de titane :



La réaction globale de la formation est écrite comme suit :

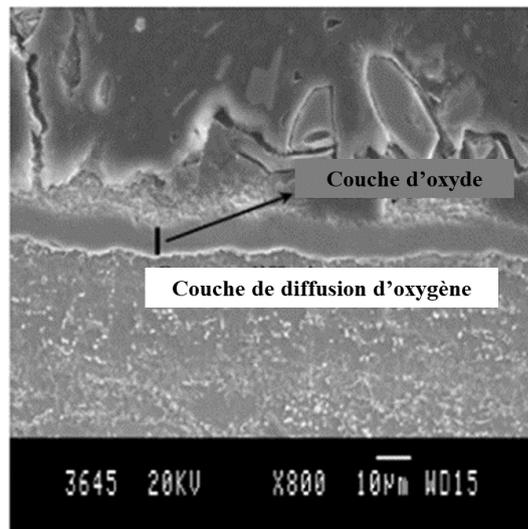


Figure I.18 : Section transversale de Ti-6Al-4V après une oxydation thermique (650° C, 48h) [35].

Tableau I.7 : Effet de la température de l'oxydation thermique sur la couleur et l'épaisseur du film passif [232].

Température/°C	400	450	500	600
Epaisseur (nm)	10-25	25-40	40-50	50-80
Couleur	doré	violet	Bleu foncé	Bleu clair

Ali Karambakhsh et al [237] ont montré les courbes de polarisations (Figure I.19) enregistrées dans la solution de Ringer [NaCl : 9 g/L, NaHCO₃ : 0,2 g/L, KCl : 0,43 g/L, CaCl₂ : 0,24 g/L], et les résultats obtenus qui présentent la variation de la vitesse de corrosion en fonction de l'influence de l'épaisseur de la couche barrière d'oxyde réalisée à la surface de titane commercial pur par oxydation électrochimique, dans l'acide sulfurique aux différents potentiels (Tableau I.8).

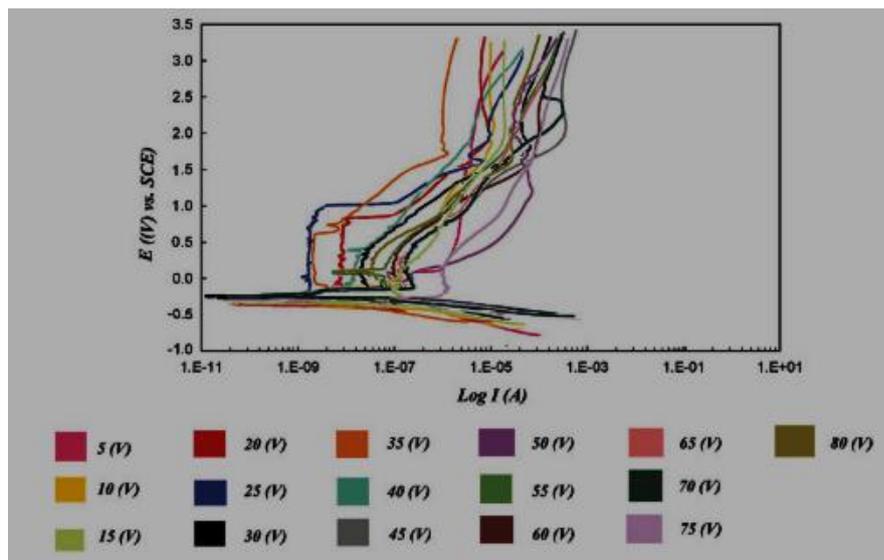


Figure I.19 : Courbes de polarisation dans la solution de Ringer des échantillons de titane commercial pur anodisés dans l'acide sulfurique à différents potentiels [237].

Tableau I.8 : Valeurs de la vitesse de corrosion en fonction de l'épaisseur des couches passives formées à différents potentiels pour une durée d'anodisation 30 ± 1 s [237].

Potentiel (V)	Epaisseur de film passif (nm)	Vitesse de corrosion, X 10^3 mm/an
Non anodisé	-	391
5	44	2,3
10	84	0,96
15	59	2,35.
20	63	1,01
25	68	4,38
30	78	5,41
35	94	3,51
40	90	2,87
45	95	7,78
50	99	3,16
55	114	7,3
60	141	12,21
65	145	8,67
70	150	4,95
75	169	11,48
80	190	7,6

I.3.4 Amélioration de l'adhérence mécanique

D'un point de vue biologique, la qualité de la surface des implants facilite essentiellement les interactions osseuses en limitant les effets indésirables, mais d'un point de vue mécanique la surface doit également posséder une adhérence de haute qualité afin de résister aux contraintes cycliques et aux charges externes [238]. La durée de vie moyenne d'un implant orthopédique se situe entre 10 et 15 ans, une ostéointégration inadéquate entraîne un échec d'implantation qui nécessite des ré-opérations complexes, douloureuses et onéreuses pour les malades [239]. Afin d'évaluer l'adhérence superficielle des implants, des essais mécaniques peuvent être réalisés tels que : test de friction [55,240], test de fatigue [238], test de traction in vivo [239,241] et test de force de la liaison mécanique [9]. D'après la littérature les nanotubes offrent une adhésion relativement faible sur le substrat de titane [55].

-Test de friction : Son principe consiste à appliquer une force axiale avec une vitesse de rotation donnée sur la couche superficielle d'un matériau [55,240] (Figure I.20).

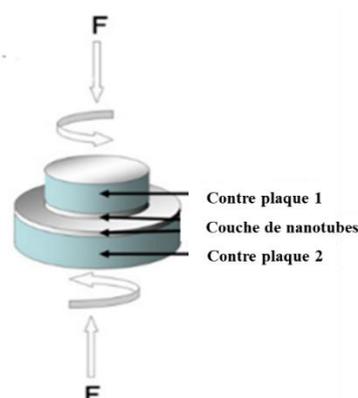


Figure I.20 : Exemple de test de friction.

-Test de fatigue : consiste en la préparation géométrique d'un échantillon sur lequel est appliqué un cycle de charge de fatigue [238] (Figure I.21).

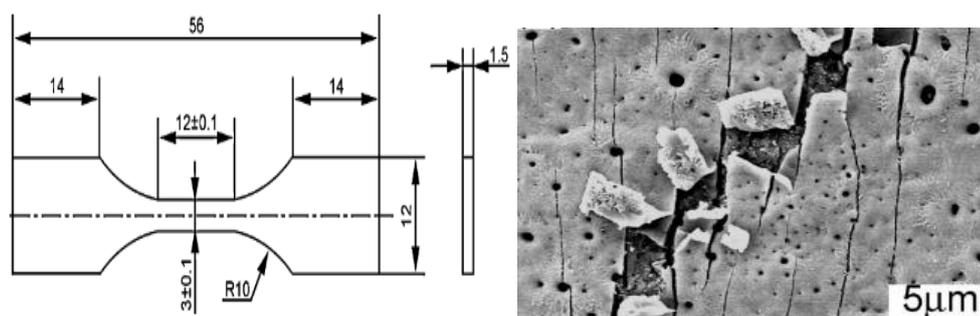


Figure I.21 : Exemple de test de fatigue.

-**Test de traction in vivo** : Consiste à faire un test de traction d'un disque implanté dans un tibia de lapin et tenu à l'aide de capuchons en téflon ci-dessous présentés en blanc [239,241] (Figure I.22).

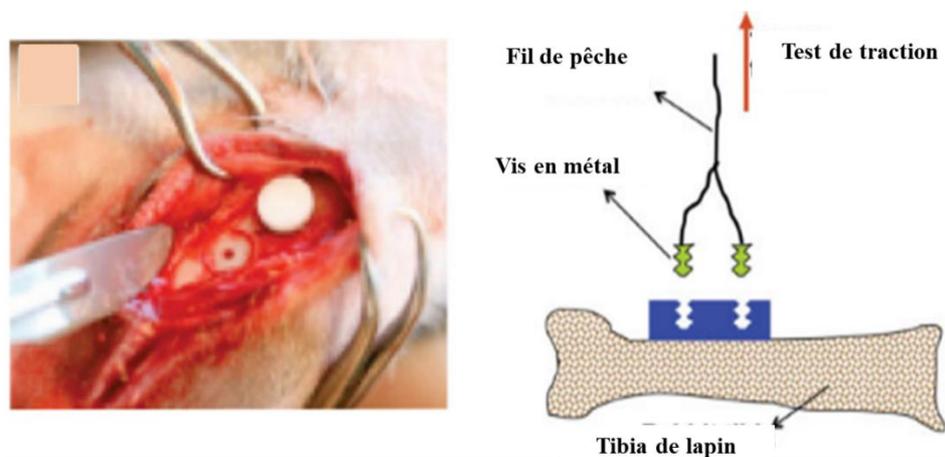


Figure I.22 : Exemple de test de traction in vivo.

- **Test de force de la liaison mécanique** : Ce test est réalisé en appliquant la norme ASTM F 1044-05 pour déterminer la force d'adhérence mécanique entre deux plaques modifiées de même manière tenues par une colle (Figure I.23 : (a)) [9]. D'autres tests peuvent être réalisés tel qu'un essai de traction entre deux plaques collées, l'une des plaques étant revêtu et l'autre brute (Figure I.23 : (b)) [46]. Dans cette étude, nous évaluerons l'adhésion interfaciale entre les films élaborés et le substrat de Ti en utilisant cette dernière méthode [46].

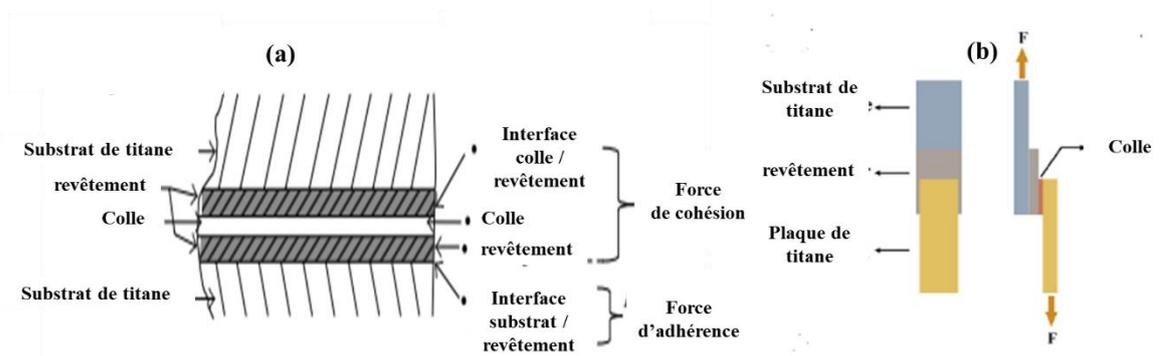
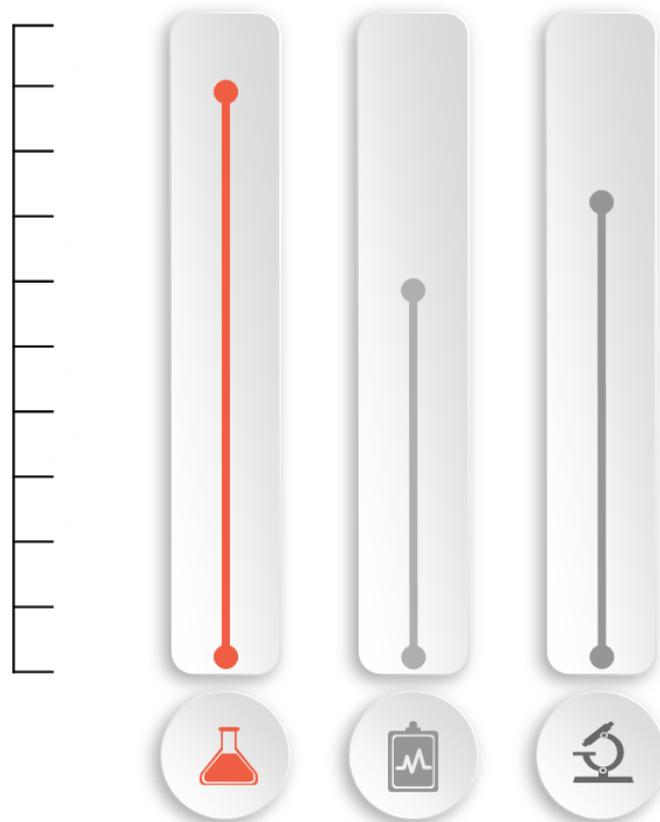


Figure I.23 : (a) test de traction in vitro validé par ASTM F 1044-05 [9]. (b) test de traction in vitro proposé par une équipe de recherche [46].



Chapitre 99 :

Surface de *Ti-6Al-4V*, activations et caractérisations



Introduction

Ce chapitre décrit dans un premier temps les modifications de la surface de Ti-6Al-4V par voie électrochimique. L'objectif consiste à élaborer des couches d'oxyde compactes pour ralentir la corrosion et rugueuses pour améliorer le développement cellulaire. Nous nous sommes également intéressés à l'électrodéposition de l'hydroxyapatite pour renforcer la biocompatibilité des implants porteurs de Ti-6Al-4V.

Dans un second temps, nous présentons les méthodes de caractérisation utilisées afin de déterminer l'influence des différents traitements sur : la structure cristalline, la morphologie, la composition chimique, le comportement anticorrosion en milieu physiologique, l'hydrophobicité et l'adhérence mécanique. Finalement des tests préliminaires de développement cellulaire sur les différents traitements ont été initiés.

II.1 Matériels et produits

Les produits chimiques qui ont été utilisés sont présentés dans le (Tableau II.1). L'eau ultra pure a été utilisée pour préparer les solutions (18 mΩ.cm, Direct – Q 3 UV). Les solvants commerciaux tels que l'acétone, méthanol et l'éthanol ont servi pour le nettoyage de la surface du substrat, et le rinçage des échantillons.

Tableau II.1 : Matériels et produits chimiques.

Produits chimiques		
Produits	Formules chimiques	Fournisseurs
Ethylène Glycol (EG)	HO-CH ₂ -CH ₂ -OH	Sigma-Aldrich, 99,8%,
Fluorure d'ammonium	NH ₄ F	Sigma-Aldrich, ≥ 98%,
Acide sulfurique	H ₂ SO ₄	Sigma-Aldrich, 95-97 %,
Chlorure de sodium	NaCl	Acros organics, 99 %,
Hydroxyde de sodium	NaOH	Alfa Aesar, 98%,
Dihydrogène phosphate d'ammonium	NH ₄ H ₂ PO ₄	Alfa Aesar, 98%,
Nitrate de calcium dihydraté	Ca(NO ₃) ₂ .2H ₂ O	Sigma-Aldrich, ≥ 99 %,
Chlorure de calcium dihydraté	CaCl ₂ .2H ₂ O	Sigma-Aldrich, ≥ 99 %,
Fluorure d'ammonium	NH ₄ F	Sigma-Aldrich, ≥ 98 %,
Nitrate de potassium	KNO ₃	AnalaR NORMAPUR,
Matériels		
Matériaux	Références	Fournisseurs
Suspension diamantées	6 et 1 µm	ESCIL
Disque de polissage (feutres doux)	FD1M, FD6J	ESCIL
Disque abrasif non collant	DAN G 120-2400	ESCIL
Alliage de titane grade 5	Ti-6Al-4V	Neyco, barreau ø 15
Laque d'argent conductrice		Radio Spare
Catalyseur sodique	SODY 33C	ESCIL
Résine polyester	SODY 33R	ESCIL
Colle de fixation	Loctite	Commerce

II.2 Préparation de surface

Les substrats sont des disques de 1,5 cm de diamètre, 2 mm d'épaisseur contenant 6 % en poids d'aluminium et 4 % en poids de vanadium. Pour éliminer toutes les impuretés de surface, les disques subissent un pré-polissage mécanique sur papiers abrasifs SiC de rugosités successives (120, 300, 800, 1200, 2400) pour des durées respectives de (1 min, 2 min, 4 min, 6 min, 8min). Pour obtenir une surface spéculaire, ils sont ensuite polis sur feutres doux enduits de pâtes diamantées de 6 μm et 1 μm pendant 10 min. Finalement, les impuretés de polissage ont été éliminées dans l'éthanol pendant 5 min dans un bain ultrasonique, suivi d'un rinçage à l'eau déminéralisée et séchage à l'air comprimé. Le disque poli portera l'étiquette (B).

II.3 Activation de la surface

Pour procéder aux anodisations [nanostructurée (N) ou compacte (C)] ou à l'électrodéposition de l'hydroxyapatite (HA), le disque a été placé dans un support en téflon laissant une surface exposée de 1 cm^2 .

II.3.1 Anodisation électrochimique

L'anodisation électrochimique a été effectuée dans une cellule à deux électrodes où le Ti-6Al-4V est le pôle positif (anode), et la contre-électrode de platine (feuille de 4 cm^2) le pôle négatif. Les deux électrodes ont été connectées à un générateur de tension (Iso-Tech IPS 603, Paris, France), en respectant une distance de 2 cm entre elles. Selon les constituants des électrolytes, l'anodisation permettra d'obtenir une couche d'oxyde nanostructurée (N) en présence des ions fluorures, et un revêtement compact (C) en bain acide sans ions fluorures. A la fin de l'expérience, les échantillons sont rincés à l'eau ultra pure et séchés sous un courant d'air comprimé.

II.3.1.1 Couche nanostructurée en fonction du temps et du potentiel

Pour former des nanotubes de TiO_2 , les échantillons ont été anodisés (Figure II.1) dans une solution d'éthylène glycol contenant [0,3 % en poids de NH_4F , et 20 % en poids d'eau ultra pure], préalablement agitée durant 3 heures pour avoir une solution homogène. L'anodisation nanostructurée a été effectuée pendant 3 heures pour différents potentiels (N_v : 10V, 20V, 30V, 40V, 50V, 60V). Les échantillons sont ensuite immergés dans de l'eau ultra pure pendant une demi-heure afin d'éliminer par diffusion la solution et le fluorure piégés dans les nanotubes. Une anodisation nanostructurée de courte durée (15 min) a été également testée à 60V (N_p).

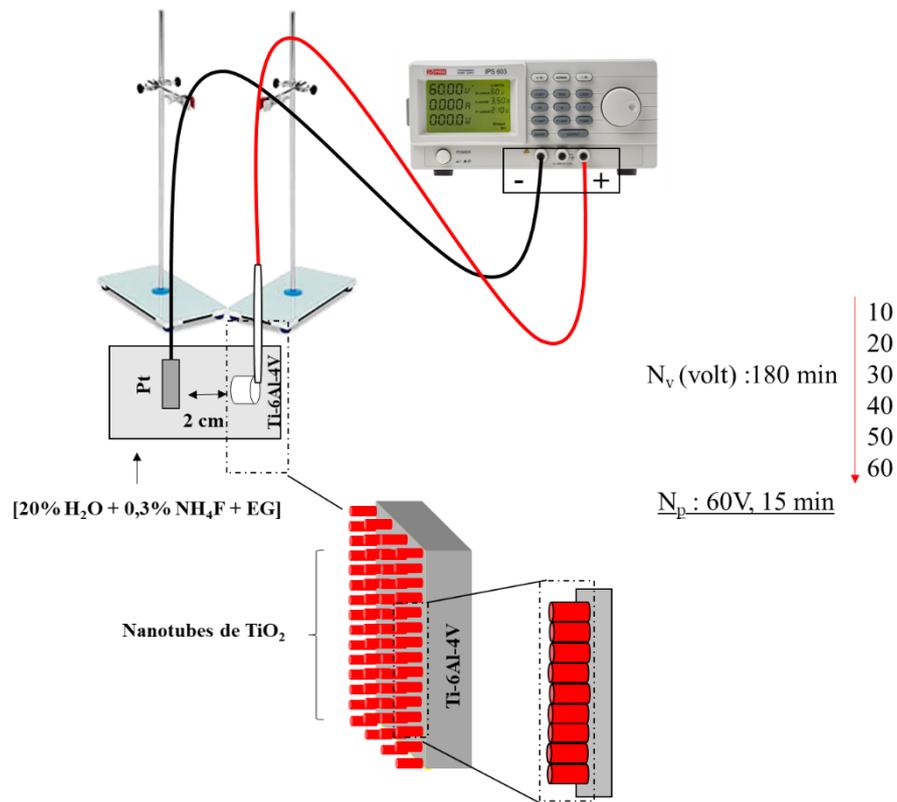


Figure II.1 : Montage expérimental de la formation des nanotubes à la surface de Ti-6Al-4V.

II.3.1.2 Rugosité de type U

L'arrachement des nanotubes de faible adhérence qui ont été formés à 60V et 3 heures, permet d'obtenir l'empreinte du réseau de nanotubes sur la surface du substrat. C'est par la suite ce que nous appellerons échantillons de type U (Figure II.2). L'arrachement a été réalisé à l'aide d'un ruban adhésif. Les disques sont plongés dans l'acétone pendant une demi-heure pour éliminer les traces de l'adhésif.

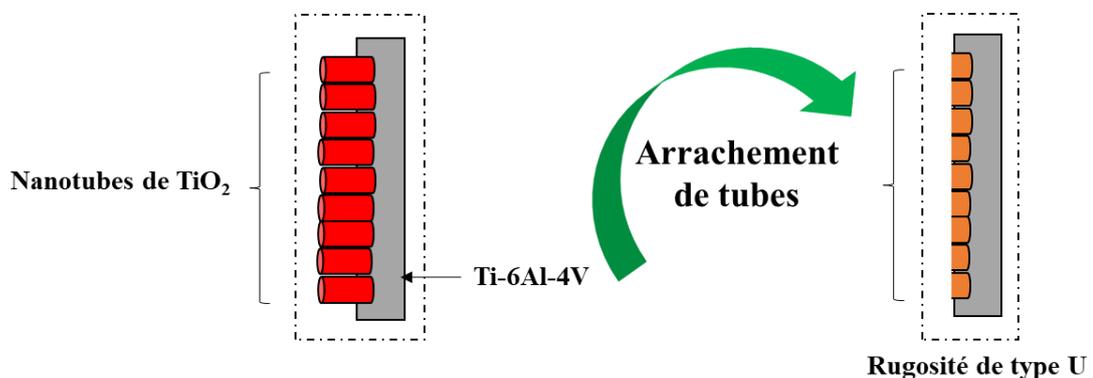


Figure II.2 : Montage expérimental pour l'élaboration d'une rugosité de type U sur la surface du Ti-6Al-4V.

II.3.1.3 Couche compacte en fonction du temps et du potentiel

Pour procéder à l'anodisation compacte (Figure II.3), nous avons utilisé un électrolyte d'acide sulfurique à 0,5M. Les couches compactes ont été formées en fonction du temps (C_t : 1min, 5min, 10min, 15min, 30min, 60min, 120min, 180min) pour un potentiel de 50V. L'influence du potentiel appliqué (C_v : 1V, 2V, 3V, 4V, 5V, 10V, 20V, 30V, 40V, 50V, 60V) pour un temps d'anodisation de 15 min, a également été étudié.

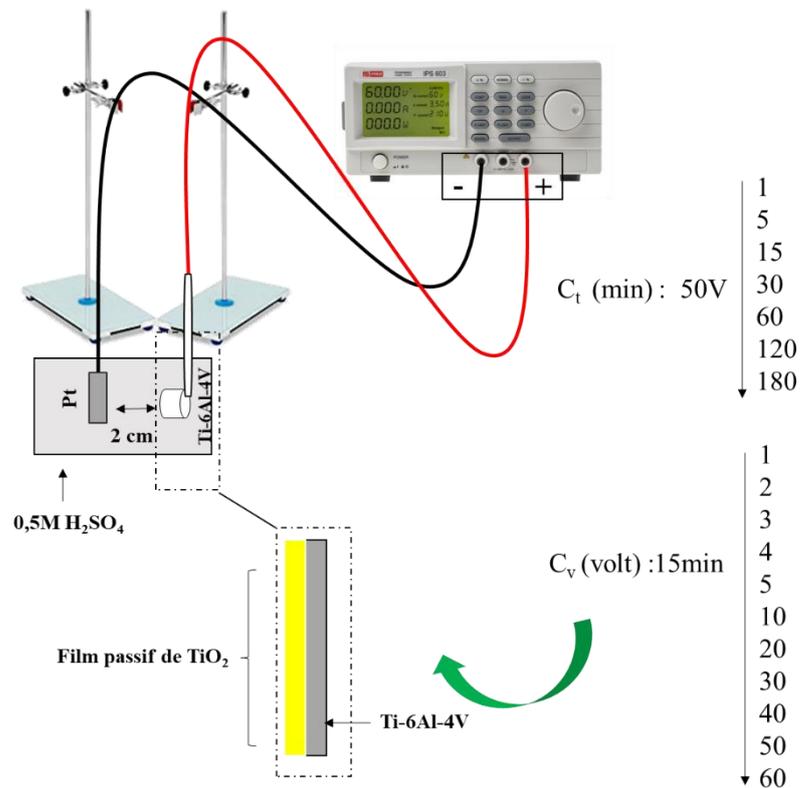


Figure II.3 : Montage expérimental de la formation des couches compactes sur Ti-6Al-4V en fonction du potentiel et du temps d'anodisation.

II.3.2 Electrodéposition de l'hydroxyapatite

La formation des dépôts d'hydroxyapatite (HA) a été effectuée à 60°C dans le bain suivant : 0,042M $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ + 0,025M $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ + 0,1M NaCl (rapport molaire Ca/P = 1,68). Le pH initial de 3,7 a été remonté à 4,5 par ajout de NaOH 0,5M [15]. La cellule électrochimique est une cellule classique comportant trois électrodes : contre-électrode en platine de 4 cm², électrode de travail en alliage de titane, et Ag/AgCl ($E=0,197\text{V/ESH}$) comme électrode de référence. Elle a été connectée au potentiostat-galvanostat (VSP-300 de Biologic) (Figure II.4). Pour déterminer un potentiel adéquat, des voltammogrammes cycliques ont été enregistrés pour

le balayage suivant ($E_i = 0V$, $E_1 = 0V$, $E_2 = -2V$, $E_f = 1V$) à 20 mV/s. L'étude voltamétrique sur les substrats anodisés ou bruts, a permis de déterminer un potentiel de formation du dépôt de -1,5V. Les dépôts de HA ont été réalisés pour différents temps (5 min, 10 min, 15 min, 60 min, 180 min).

Pour supporter et accélérer le processus de dépôt, un prétraitement alcalin (référence des échantillons HA-P_i) peut être réalisé par simple trempe préalable des échantillons dans NaOH (0,5 M, 50°C, 2 min) [204]. Généralement la brushite ($CaHPO_4 \cdot 2H_2O$) est la phase majoritaire obtenue. L'étude bibliographique a aussi montré qu'un post traitement à l'issue de l'électrodéposition permet de transformer la brushite en hydroxyapatite ($Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$). Le post traitement est réalisé en plongeant les échantillons dans un milieu de NaOH (0,5 M, 60°C, 60 min) [183]. Ces échantillons obtenus en ajoutant à l'étape d'électrodéposition des pré et post traitements, seront référencés : HA-P_iP_f.

Les échantillons obtenus sont ensuite rincés dans l'eau pure et séchés doucement sous un courant d'air comprimé.

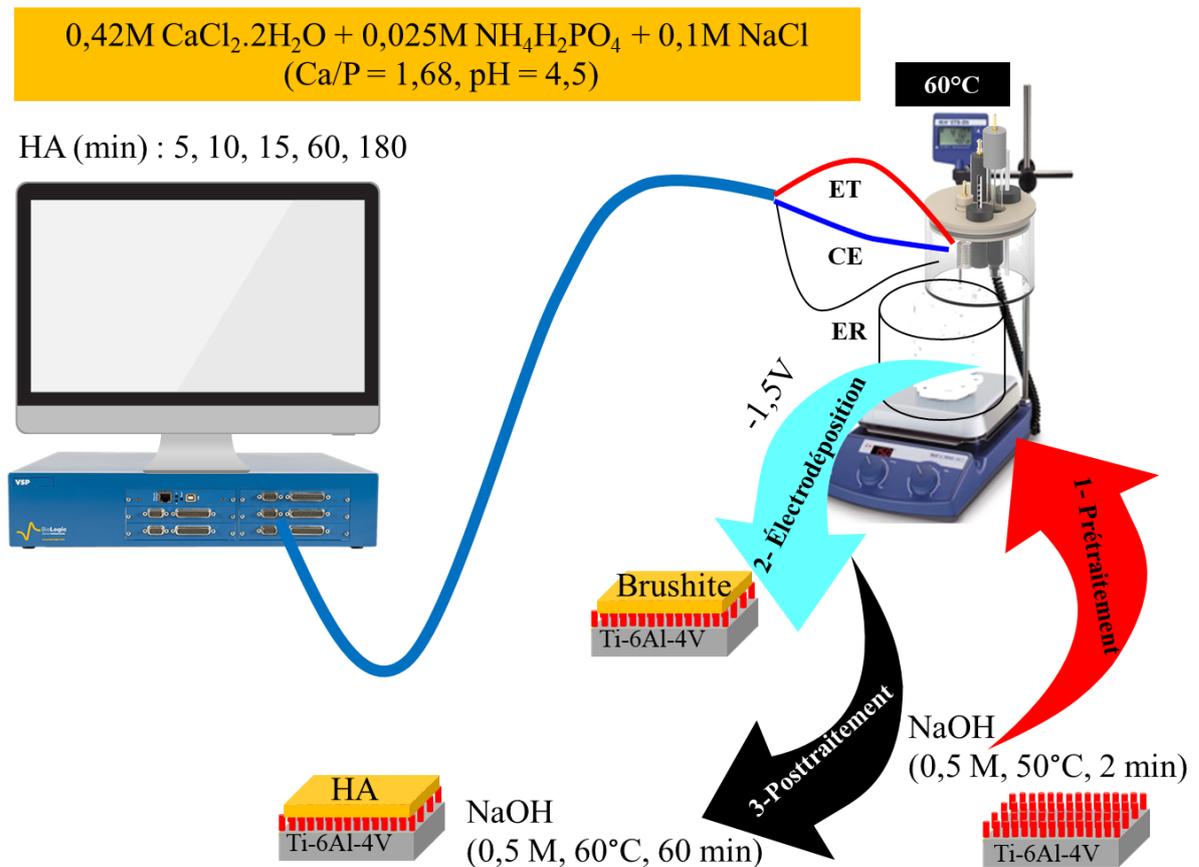


Figure II.4 : Montage expérimental de l'électrodéposition de l'hydroxyapatite.

II.3.3 Traitements combinés

Différents traitements combinés ont été effectués tels que (NC, CN, UC, NpC, B-HA...etc). Précisons que l'ordre des lettres dans la notation correspond à l'ordre des anodisations : la notation (NC) signifie par exemple que la nanostructuration a été suivie de l'oxydation compacte et pour (CN) les expériences ont été menées dans le sens inverse : couche compacte suivie de nanostructuration. La signification expérimentale pour chaque combinaison est mentionnée dans la partie glossaire.

II.4 Techniques et caractérisations

II.4.1 Spectroscopie infrarouge

Les spectres infrarouges ont été enregistrés en mode de réflexion à l'aide d'un appareillage de type (PerkinElmer, Spectrum two) dont la gamme d'enregistrement est entre 4000 et 600 cm^{-1} (résolution : 4 cm^{-1} , Jauge d'effort : 80). Un test à blanc a été d'abord enregistré pour éliminer l'influence de la composition de l'atmosphère généralement attribuée au CO_2 .

II.4.2 Caractérisation structurale par diffraction des rayons X (DRX)

Les rayons X sont des ondes électromagnétiques de haute énergie, ce qui leur permet d'interagir avec la matière. La diffraction des rayons X est fondée sur l'envoi d'un faisceau de rayons X monochromatique à la surface de l'échantillon, la réponse graphique s'appelant diffractogramme portant l'intensité diffractée en fonction de l'angle d'incidence du rayonnement. Le faisceau incident sera diffracté si la loi de Bragg est vérifiée :

$$2d_{hkl} \sin(\theta) = n\lambda \dots\dots\dots (1)$$

avec : d_{hkl} : distance interréticulaire entre deux plans cristallographiques (hkl les indices de Miller de l'orientation cristallographique), θ : angle de Bragg, n : ordre de diffraction, λ : longueur d'onde des rayons X créés.

La structure cristalline a été examinée via un diffractomètre (Siemens D-5000) en utilisant la radiation monochromatique de CuK ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) formée à travers une anticathode de cuivre alimentée sous 40 kV puis séparée à l'aide d'un monochromateur. Les différents diffractogrammes ont été enregistrés dans la gamme de balayage de 25 à 80° avec un pas de 0.04° à 27 C°. Les résultats obtenus ont été analysés à travers une base de données de fichiers

DRX : Ti phase alpha [JCPDF 00-044-1294], Ti phase beta [JCPDF 01-089-4913], TiO₂ anatase [JCPDF 00-021-1272], TiO₂ rutile [JCPDF 00-021-1276], brushite CaPO₃(OH).2H₂O [JCPDF 00-011-0293], hydroxyapatite Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂ [JCPDF 01-070-3371]. En fonction de la valeur de l'angle incident de la radiation, on définit deux modes de caractérisation : la diffraction des rayons X en mode couplé et en mode rasant.

II.4.2.1 Diffraction des rayons X en mode couplé (DRXC)

Une augmentation de la valeur de l'angle incident conduit à l'augmentation de la profondeur de pénétration des rayons X. Cette profondeur de pénétration s'avère inadéquate pour notre étude car elle ne permet pas d'étudier uniquement la couche mince (TiO₂) sans le substrat (Ti-6Al-4V). Cette configuration de Bragg-Brentano ($\theta : 12,5^\circ - 2\theta : 25^\circ$) suppose que la surface à analyser est immobile, cependant l'échantillon et le détecteur de rayons X se déplacent symétriquement pour une gamme de balayage entre 25° et 80° (Figure II.5).

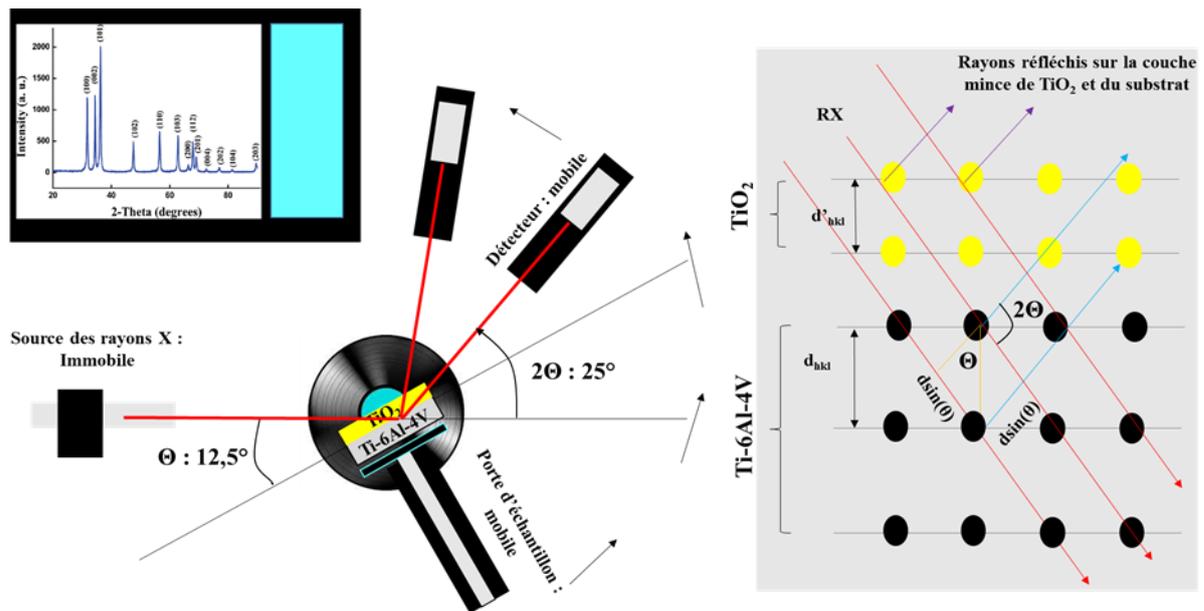


Figure II.5 : Montage expérimental d'un diffractogramme des rayons X en mode couplé.

II.4.2.2 Diffraction des rayons X en mode rasant (DRXR)

Ce type d'analyse est destiné à la caractérisation des couches minces. Le mode rasant a été utilisé pour minimiser l'influence du substrat au profit des couches de faibles épaisseurs. La surface de l'échantillon immobile est étudiée avec un faible angle incident ($0,5^\circ$) qui limite la pénétration du faisceau. Le détecteur se déplace pour balayer le domaine angulaire désiré ($25^\circ - 80^\circ$) illustré sur la figure II.6.

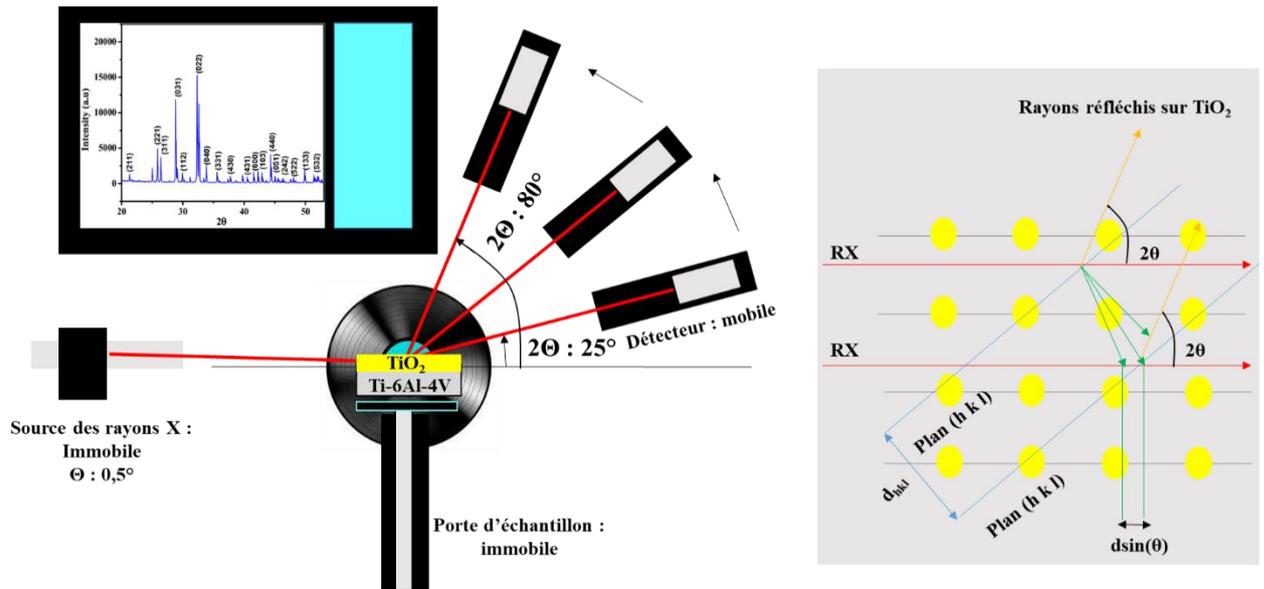


Figure II.6 : Montage expérimental d'un diffractogramme au rayon X en mode rasant.

II.4.3 Ellipsométrie

La technique d'ellipsométrie a été utilisée comme technique optique (Figure II.7) de caractérisation des épaisseurs des couches. C'est une technique simple, rapide et non destructive. Son principe est basé sur la réflexion de la lumière polarisée (lampe Xénon 185-2500 nm) sur une surface très lisse. Sous humidité contrôlée, elle permet de déterminer en plus de l'épaisseur (e) des couches, leur porosité (α). Cette technique est limitée à l'étude des surfaces spéculaires, soit dans notre cas l'étude des couches compactes, les autres surfaces présentant une rugosité trop élevée. Le modèle de Cauchy a été appliqué pour des mesures réalisées dans un environnement sec et humide en effectuant la mesure de l'indice de réfraction pour chaque milieu. Le milieu humide a été obtenu à l'aide d'un système de pompage d'aspiration de l'eau [242].

La porosité des couches d'oxyde colorées est calculée par la résolution des équations optiques qui sont mentionnées ci-dessous (équations 2 et 3), en prenant comme indice de réfraction de $\text{TiO}_2 = 2,43$, le gonflement de la couche, soit la différence entre l'épaisseur calculée sous air sec et humide, étant reliée à la porosité.

$$n_{\text{sec}} = \alpha \cdot n_{\text{air}} + (1 - \alpha) \cdot n_{\text{matériau}} \dots \dots \dots (2)$$

$$n_{\text{humide}} = \alpha \cdot n_{\text{eau}} + (1 - \alpha) \cdot n_{\text{matériau}} \dots \dots \dots (3)$$

On définit :

- $e_{TiO_2 (sec)}$: épaisseur de la couche d'oxyde de TiO_2 à l'air sec.
- $n_{TiO_2 (sec)}$: indice de réfraction de la couche d'oxyde de TiO_2 à l'air sec.
- $e_{TiO_2 (humide)}$: épaisseur de la couche d'oxyde de TiO_2 à l'air humide.
- $n_{TiO_2 (humide)}$: indice de réfraction de la couche d'oxyde de TiO_2 à l'air humide.
- n_{air} : indice de réfraction de l'air.
- n_{eau} : indice de réfraction de l'eau.

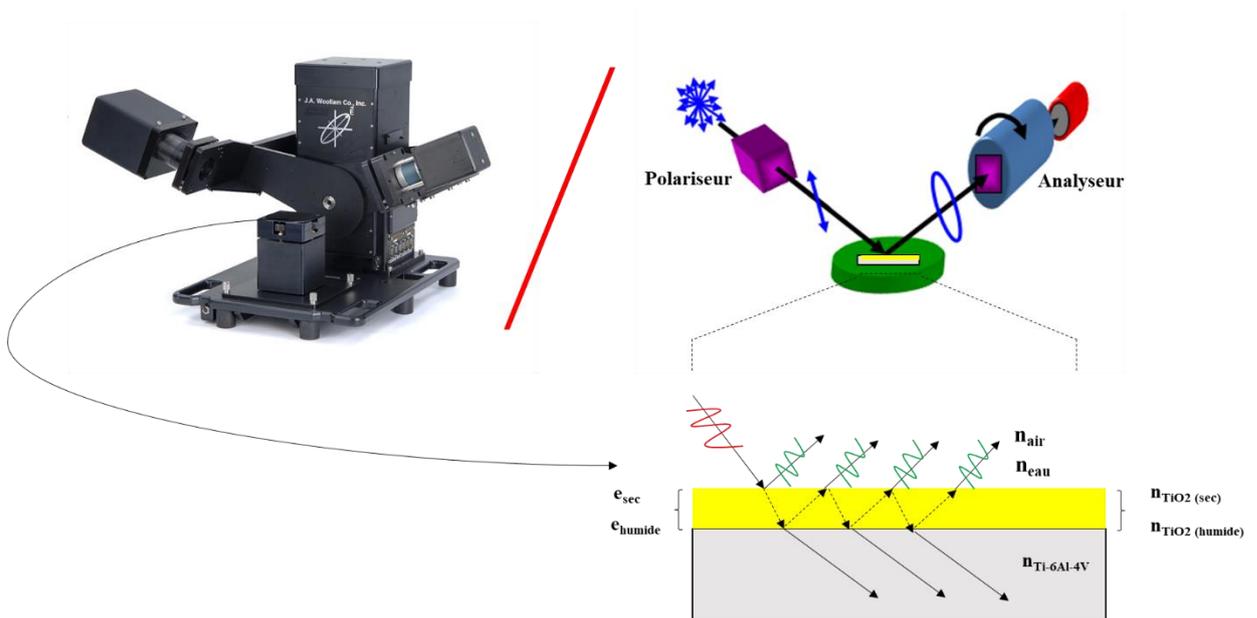


Figure II.7 : Appareil d'ellipsométrie.

II.4.4 Observation morphologique et transversale

Le microscope est un appareil qui nous permet de faire une observation des petits détails de la surface qui sont invisibles à l'œil nu. Le microscope est essentiellement disponible en trois modes : optique, électronique et à sonde locale (à champs proche). Les microscopies optique et électronique à balayage ont été utilisées dans ce travail.

II.4.4.1 Observation morphologique

II.4.4.1.1 Microscope optique

Ce microscope est muni d'objectifs de différentes résolutions (5X, 10X, 20X) et d'un oculaire qui permet de grossir l'image en séparant ses détails. Plus la surface observée est lisse, meilleure est la qualité d'image. L'appareil utilisé (leitz wetzlar germany type 307-148.002 514687 max

100W) est équipé d'une caméra pilotée par un logiciel d'analyse. La résolution d'un microscope optique est limitée parce qu'elle dépend de la longueur d'onde de la lumière incidente ($400 < \lambda < 700$ nm) avec une résolution spatiale de l'ordre de $\lambda/2$.

II.4.4.1.2 Microscopie électronique à balayage

La limite de la résolution du microscope optique nous oriente à l'utilisation de la microscopie électronique à balayage. La visualisation a été effectuée grâce à un faisceau électronique primaire (Figure II.8) d'un diamètre d'ordre de quelques nanomètres, avec une tension de 5kV (Zeiss Gemini SEM 500 70-04). Différents détecteurs (analyseurs) sont disponibles suivant l'interaction étudiée, le bombardement électronique de la surface engendrant plusieurs émissions électroniques et électromagnétiques tels que : électrons Auger, électrons secondaires, électrons rétrodiffusés, photons X. Nous avons essentiellement utilisé les détecteurs des électrons secondaires, des électrons rétrodiffusés et des photons X (EDX symbolisé également EDS).

-Détecteur des électrons secondaires : les électrons secondaires proviennent de l'arrachement des électrons des couches superficielles de la surface étudiée sous l'effet de l'ionisation atomique par le faisceau électronique primaire. La détection de ce type d'électrons nous permet de visualiser les détails du relief topographique.

-Détecteur des électrons rétrodiffusés : ce type d'électron assure le contraste chimique dont les régions claires présentent le matériau le plus lourd (son numéro atomique est élevé) et vice versa. Les électrons rétrodiffusés sont des électrons réémis avec une faible perte d'énergie.

-Détecteur d'émissions des photons X : le faisceau électronique primaire est considéré comme une source extérieure d'excitation pour les atomes constituant la surface des matériaux. Le retour à l'état initial se fait par processus de désexcitation en libérant des photons X qui caractérisent chaque type d'atome du tableau périodique. Cette technique a été utilisée pour une analyse chimique qualitative et semi-quantitative de la surface.

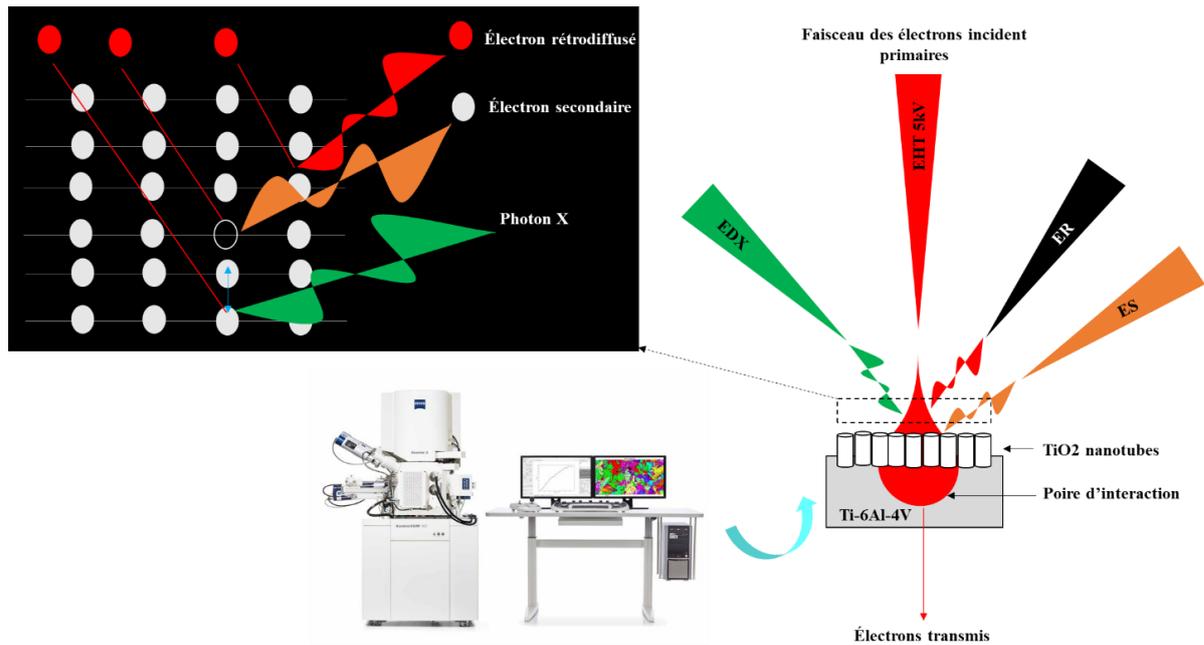


Figure II.8 : Image de microscope électronique à balayage équipé d'un détecteur d'électrons rétrodiffusés, d'un détecteur d'électrons secondaires et d'un détecteur de photons X à dispersion d'énergie.

II.4.4.2 Observation transversale

L'appareil utilisé possède un double faisceau (électronique et ionique) (FEI-COMPANY/Hélios 600 nano ab, Thermo Fisher Scientific, Hillsboro, OR, USA). La technique du FIB repose sur l'accélération d'un faisceau d'ions Gallium pour pulvériser les atomes de l'échantillon sur un volume de quelques dizaines μm^3 . Cet appareil combiné avec un détecteur d'électrons secondaires permet d'observer la tranche de l'échantillon située derrière le volume pulvérisé. Suivant l'échantillon observé, les protocoles utilisés seront différents.

II.4.4.2.1 Section transversale des couches compactes

L'observation de la section transversale de la couche compacte (Figure II.9), s'effectue suivant une procédure assez classique décrite ci-dessous.

1-La surface à analyser est placée à 52° par rapport à l'horizontale et perpendiculaire à la direction ionique du faisceau Ga^+ . Des couches protectrices de platine sont déposées par évaporation de (Methyl-cyclopentadienyl-(trimethyl) Pt : $(\text{CH}_3)_3(\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)\text{Pt}$) assistée par faisceau d'électrons (épaisseur moyenne de 100 nm), puis par faisceau d'ions Ga^+ (épaisseur de l'ordre de 0.5 μm). Le volume traité est le suivant : X : 10 μm , Y : 2 μm , Z : 0.5 μm .

2- Puis on procède à un nettoyage de la tranche par les ions de Ga^+ .

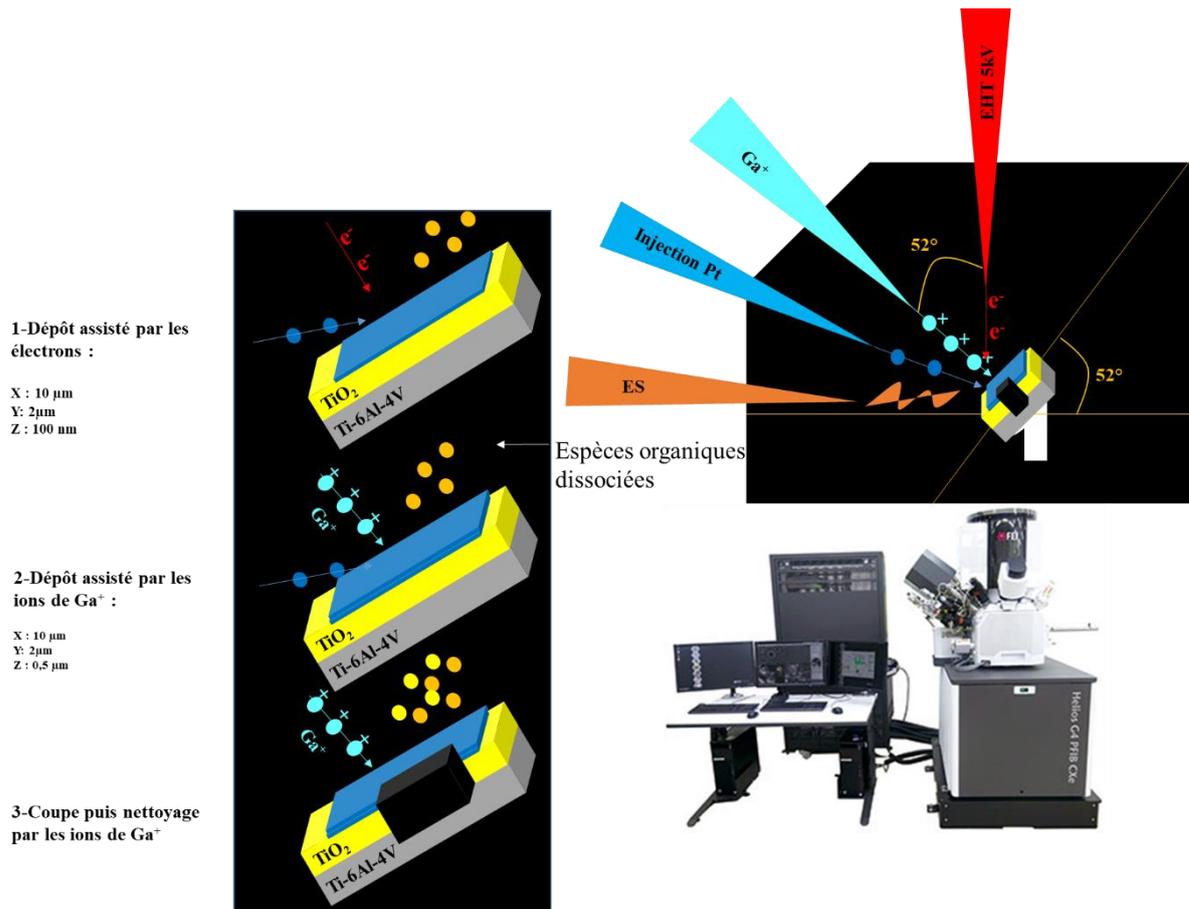


Figure II.9 : Technique expérimentale de capture d'image de la section transversale pour les couches compactes réalisées sur la surface de Ti-6Al-4V.

II.4.4.2.2 Section transversale des nanotubes

L'accélération des ions Gallium sur une surface nanostructurée crée un artefact appelé « effet de rideau » [243], qui ne permet pas d'avoir une image nette. L'observation des sections transversales des couches nanostructurées (N, NC, CN) a donc donné lieu à un protocole particulier qui est venu s'ajouter aux étapes classiques décrites précédemment. Nous avons fait différents essais en essayant en amont de colmater les nanotubes par de l'encre ou de la résine époxy, et ajouté une étape complémentaire de nettoyage aux ions galliums (partie III.1.4). Finalement la procédure retenue a consisté à ajouter aux étapes classiques une deuxième phase de nettoyage, pour laquelle le faisceau d'ion galliums a été focalisé à 15° pendant 2 minutes.

II.4.5 Courbes de polarisation

La réponse de la réactivité électrochimique des matériaux dans les milieux oxydants peut se traduire en courbes de polarisation courant-potentiel. Les tests de corrosion ont été réalisés dans une solution de sérum physiologique tamponnée au phosphate (DBPS) (Tableau II.2) à la température du corps 37,3°C. La température a été régulée par une sonde thermique connectée à la plaque chauffante équipée d'un afficheur électronique. Cette procédure est issue du test standard ASTM F2129 utilisé pour déterminer la sensibilité à la corrosion des dispositifs médicaux par des mesures de polarisation potentiodynamique cyclique [244]. Les densités de courant passif (i_{pass}) sont déterminées à haut potentiel soit 0,9V/Réf [37,245,246].

Tableau II.2 : Composition chimique commerciale du DPBS.

Composante	Masse moléculaire (g/mol)	Concentration (mg/l)	Concentration (mM)
KCl	75	200	2,66
KH ₂ PO ₄	136	200	1,47
NaCl	58	8000	137,93
Na ₂ HPO ₄ , 7H ₂ O	268	2160	8,05

II.4.5.1 Electrodes

La réalisation des courbes de polarisation se déroule à l'aide d'une cellule électrochimique qui comporte trois électrodes connectées à un potentiostat galvanostat (BioLogic VSP-300,) [Figure III.10 (a)] :

- Contre-électrode (CE) : feuille de platine de 4 cm² placée en parallèle avec l'électrode de travail.
- Electrode de référence (ER) : Ag/AgCl, KCl saturé, 0,2V/ENH.
- Electrode de travail (ET) [Figure III.10 (b)] : Ti-6Al-4V brut ou modifié. Les électrodes utilisées ici sont les substrats de Ti-6Al-4V, l'arrière de la pastille étant soudé à un fil de cuivre enfilé dans une canne de verre coudée à 2 cm de sa base. La base de la canne de verre/ pastille soudée au fil de cuivre, est ensuite placée dans un moule que l'on remplit de résine époxy. Après le démoulage, l'électrode est polie pour enlever les traces de résine, et laisse apparaître une surface utile de 1,8 cm². Les électrodes sont changées tous les 20 tests, car un retrait de la

résine apparaît ensuite sur le pourtour de l'échantillon provoquant un phénomène supplémentaire de corrosion par crevasse.

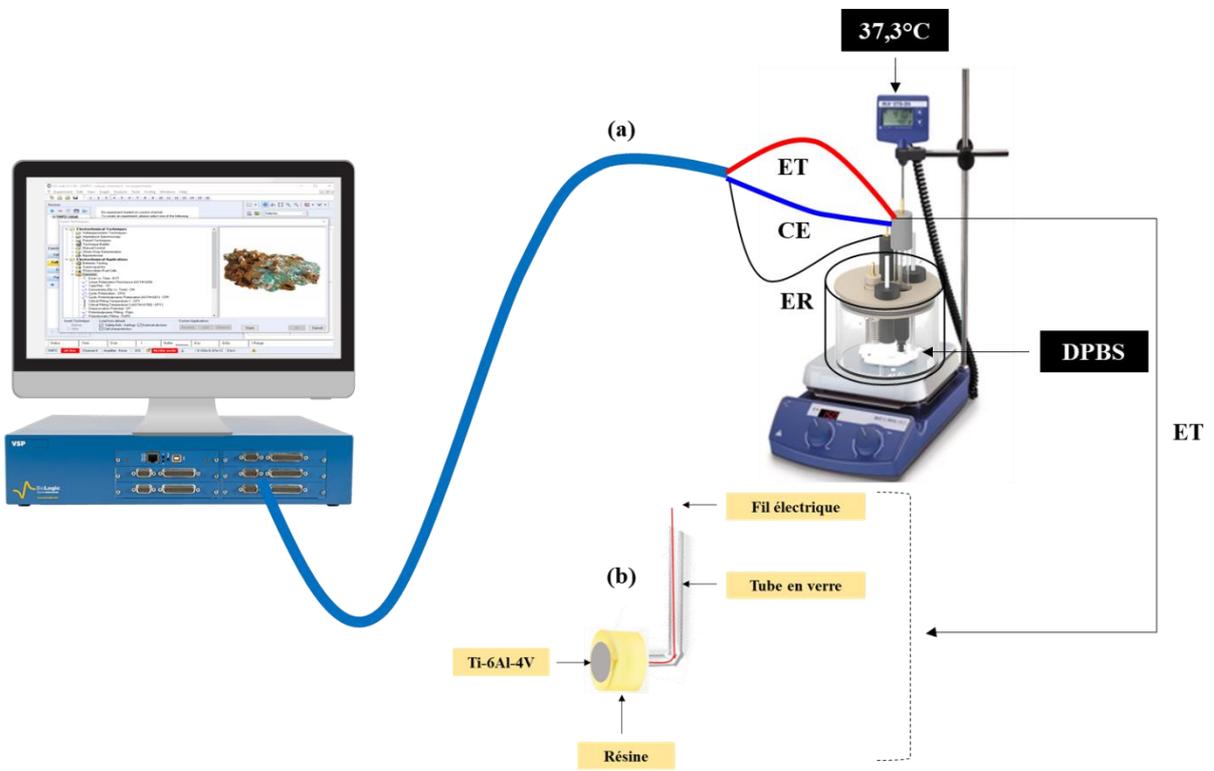


Figure II.10 : Montage expérimental pour effectuer les tests de corrosion dans le sérum physiologique (DPBS, 37,3°C) (a). Description de l'électrode de travail (ET) (b).

II.4.5.2 Paramètres d'enregistrement

Tout d'abord, le système a été stabilisé en circuit ouvert (OCP) pour une durée de 30 min. On rappelle que cette pré-mesure consiste à suivre l'évolution du potentiel d'un matériau en fonction du temps, en l'absence de polarisation. Une polarisation linéaire de $-0,3\text{V/OCP}$ à $+0,9\text{V/Réf}$ a ensuite été appliquée entre l'électrode de travail et l'électrode de référence, avec une vitesse de balayage de $0,5\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, en enregistrant l'évolution de la densité du courant induit. La conversion fonctionnelle logarithmique de la fonction $I = f(E)$ en $\text{Log}(I) = f(E)$ nous a permis de tracer les droites de Tafel anodiques et cathodiques. Pour chaque type d'échantillon, le potentiel de corrosion (E_{corr}) et la densité du courant de passivation (i_{pass}) relevé $0,9\text{V}$ ont été déterminés [37]. Pour tester la reproductibilité, les mesures ont été effectuées trois fois pour chaque échantillon.

II.4.6 Mesure de la mouillabilité de surface

Des mesures de l'angle de contact (WCA) (Figure II.11) ont été effectuées à température ambiante, directement après la préparation et après un vieillissement de 1 mois, à l'aide d'un tensiomètre optique (Biolin Scientific Theta Flex). Des gouttelettes d'eau ultra pure de 3 μL ont été déposées sur les surfaces par une seringue à vis. Les expériences ont été répétées dix fois à différents endroits des échantillons, séchés sous air comprimé après chaque mesure. Les images des gouttelettes ont été enregistrées via une caméra CCD au bout de 10 s, temps pour lequel la forme de la gouttelette n'était plus influencée ni par le retrait de l'aiguille ni par l'évaporation. A partir de chaque image, l'angle de contact correspondant a été déterminé sur les côtés droit et gauche, et la valeur moyenne de ces mesures a été rapportée pour évaluer l'hydrophilie de la surface.

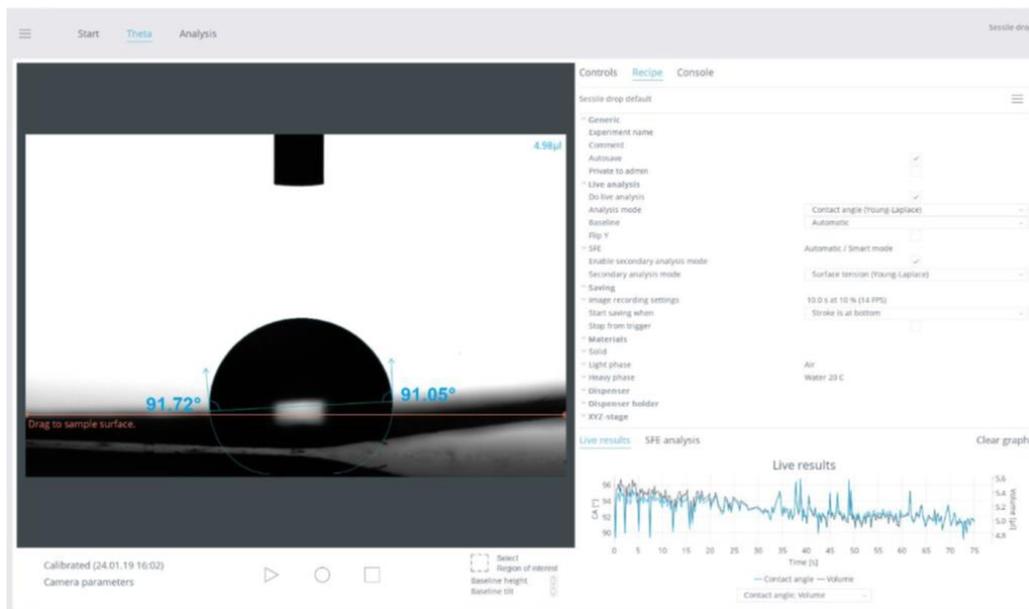


Figure II.11 : Tensiomètre optique pour la mesure de l'angle de contact via une caméra CCD en utilisant le modèle de Young et Dupré.

Des changements de WCA étant observés après un mois sur des échantillons exposés à l'air libre, nous avons essayé d'activer la surface par un traitement chimique ou par une irradiation UV.

La méthode d'immersion dans 0,5M NaOH à 50°C pendant 2 minutes, est utilisée comme prétraitement pour améliorer la déposition de l'hydroxyapatite (HA) [204], par création de liaisons OH entre la surface et HA.

L'irradiation UV est généralement utilisée pour éliminer les impuretés et les substances organiques adsorbées sur la surface [247] et permet aussi la formation des groupes hydroxyles. Le principe de cette méthode est basé sur l'interaction UV-TiO₂ (Figure II.12). Lorsque le TiO₂ interagit avec le rayonnement UV, une excitation électronique est entraînée, créant des électrons dans la bande de conduction (Ti³⁺) et des trous (h⁺) dans la bande de valence (Ti⁴⁺). Dans la bande de conduction, les électrons sont capturés par les molécules d'oxygène de l'air, réduisant O₂ en radical super oxyde (O₂^{•-}) [248], qui peut à son tour interagir avec d'autres molécules d'oxygène pour former l'ozone O₃. L'ozone étant un élément nocif pour la santé, l'expérience d'irradiation UV a été réalisée sous une sorbonne. Dans la bande de valence, les trous conduisent à des lacunes en oxygène, qui réagissent avec l'eau contenue dans l'air créant alors des radicaux OH[•] [170,248,249].

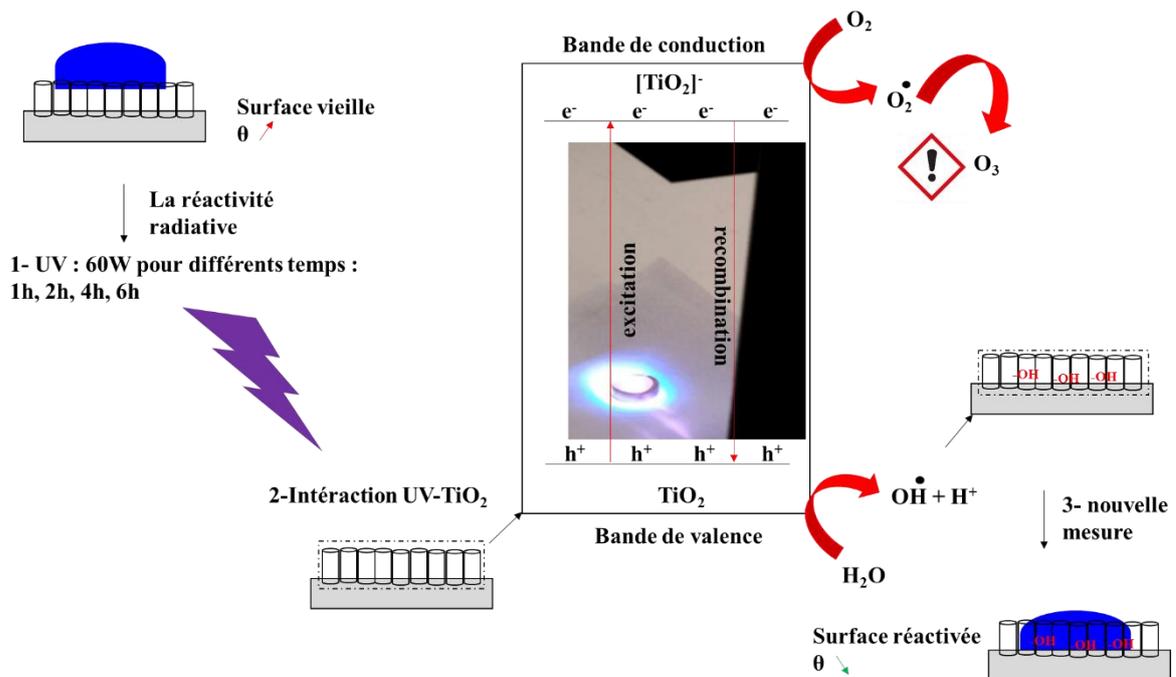


Figure II.12 : Schéma de principe de la réactivation de la surface par la méthode d'irradiation UV.

II.4.7 Adhésion mécanique

Une machine de traction contrôlée par un ordinateur (Testometric ROCHDALE, DBBMTCL-250Kg, laboratoire MADIREL) a été utilisée pour évaluer l'adhésion interfaciale des différentes surfaces traitées (Figure II.13). Le protocole expérimental est décrit par S. Cao et al [46]. La surface à tester (longueur : 50 mm, largeur : 10 mm, épaisseur : 1 mm) est collée sur une contre-plaque de Ti-6Al-4V brute (polie) avec une zone de recouvrement de 1 cm², à l'aide d'une colle

époxy bi-composant (Loctite). Pour réduire l'erreur de mesure, les plaques collées sont maintenues pendant 15 min par une pince en bois pour rester à pression fixe pendant le collage. Les essais d'arrachement sont ensuite réalisés en mettant les deux plaques collées dans les mâchoires du système, avec une vitesse de tirage de $10 \text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$. Un test préalable a été réalisé entre deux plaques de Ti brut, pour déterminer la résistance de la colle. Trois essais sont réalisés ensuite pour chaque type de surface, afin de rapporter la valeur moyenne de l'allongement et la force maximale d'arrachement. La surface de la zone arrachée a été déterminée grâce à l'observation au microscope optique des échantillons et l'utilisation du logiciel Image J.

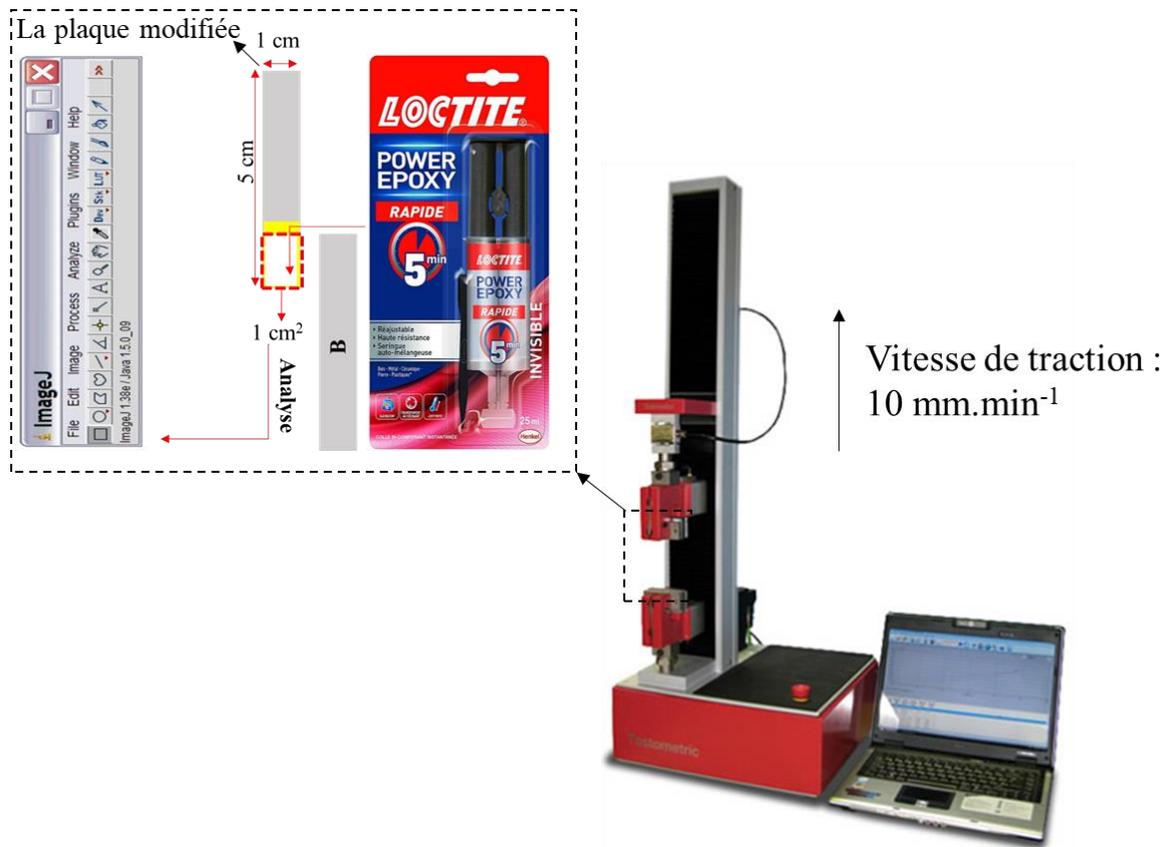


Figure II.13 : Technique expérimentale utilisée pour évaluer l'adhérence interfaciale entre les plaques modifiées (C_v , C_t , N_v , N_p , NC_v , CN , $B-HA$, $N-HA$, $C-HA$, $NC-HA$...) et le substrat (Ti-6Al-4V).

II.4.8 Culture cellulaire

Dans ce présent travail, une étude préliminaire de développement cellulaire a été effectuée sur la surface d'échantillons de topographie variable (B, N, C, NC) en utilisant des cellules tumorales cérébrales U_{256} . Le protocole de culture cellulaire peut varier selon le type de cellules et l'objectif de l'expérience. Dans cette étude, le protocole se divise en deux étapes principales :

culture cellulaire et quantification du développement cellulaire en fonction du temps. Les expériences ont été réalisées sur une durée de 5 jours.

II.4.8.1 Protocole de culture cellulaire

- Préparation des réactifs : le milieu de culture cellulaire (MCC) a été préparé en mélangeant 500 mL de DMEM, 50 mL de FBS, 5 mL de Pénicilline/Streptomycine et 5 mL de Glutamine. Le DMEM est utilisé comme milieu pour favoriser la croissance de différents types de cellules, notamment les cellules souches utilisées dans cette étude. Cependant, ce n'est pas un milieu complet en soi, car il manque de nutriments nécessaires comme les protéines, les lipides ou les facteurs de croissance. Il doit donc être complété par d'autres composants, tels que le sérum veau foetal (FBS), les acides aminés (ici la Glutamine).

-Préparation des disques : pour éviter la contamination et obtenir des résultats fiables, les disques de Ti-6Al-4V non modifiés (B) ou modifiés (N, C, NC) ont été nettoyés et stérilisés dans l'éthanol pendant 10 min. Chaque traitement a été réalisé trois fois afin de procéder au comptage cellulaire sur chacune des surfaces après 1, 3 et 5 jours (Figure II.16). Les 12 échantillons sont déposés dans une boîte de culture à 12 puits.

-Préparation des cellules :

* **Préparation d'un nouveau flacon de culture :** Une première étape consiste à transférer une partie des cellules primaires dans un nouveau flacon pour maintenir la lignée cellulaire. Pour cela la procédure à suivre est décrite dans la figure II.14.

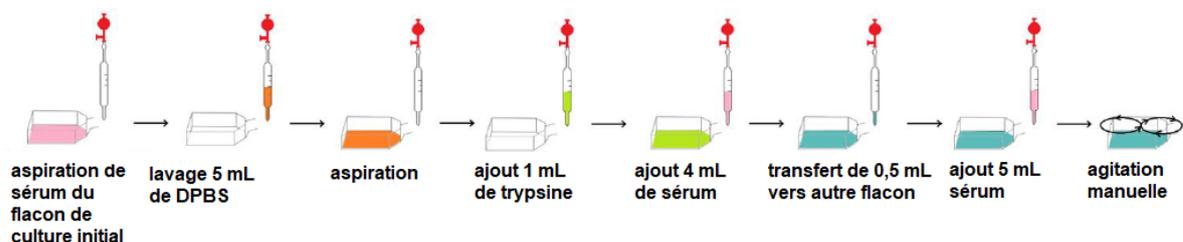


Figure II.14 : Mise en culture de la lignée cellulaire.

* **Comptage des cellules :** avant d'ensemencer les surfaces il faut connaître le nombre de cellules contenues dans un volume de solution. Le nombre de cellules (Hématimètre : cell/mL) est quantifié par la méthode de Malassez (Figure II.15), en prélevant 50 μ L de la solution mère. Le décompte du nombre de cellules contenues dans 25 carreaux de la chambre de Malassez se

fait à l'aide d'un microscope optique et on utilise la relation ci-dessous (équation 4) pour se ramener à la concentration cellulaire dans la solution mère.

$$\text{Cell/mL} = (100000 \cdot N_{\text{cell}}) / 25 \dots \dots \dots (4)$$

On définit N_{cell} le nombre de cellules qui a été compté dans les 25 carrés. Par exemple si 144 cellules ont été détectées, la concentration est 560000 cell/mL.

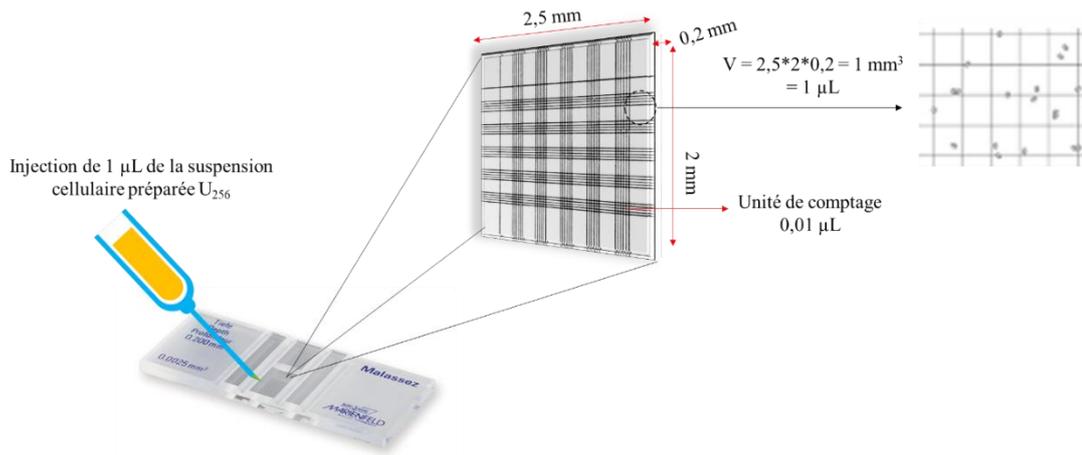


Figure II.15 : Calcul du nombre de cellules par mL en utilisant la méthode de Malassez.

* **Ensemencement des échantillons :** Une dilution de la solution mère est effectuée afin d'ensemencer les puits avec 2 ml de cette solution fille à 40000 cellules. Le flacon de culture cellulaire est ensuite placé dans un incubateur à température, humidité et concentration en CO₂ appropriées (37°C, 5% CO₂, humidité 80-85%). Toutes les 24 heures, le milieu de culture est remplacé par un milieu frais.

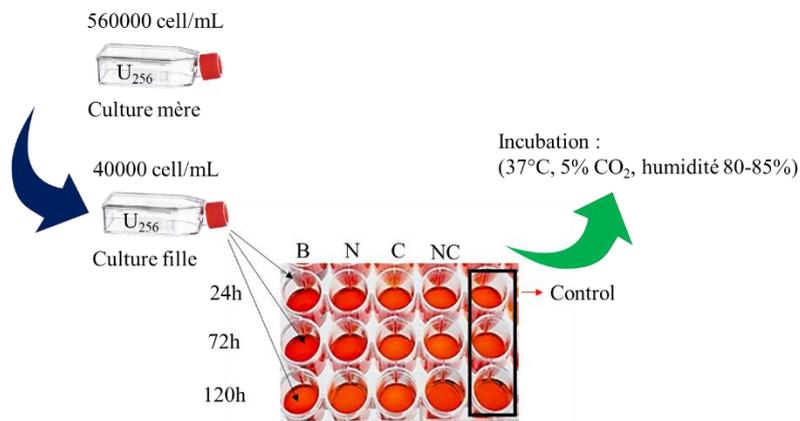


Figure II.16 : Culture cellulaire des cellules U₂₅₆ sur différents échantillons et pour différents temps (24h, 72h, 120h).

II.4.8.2 Test MTT pour la quantification cellulaire

Pour évaluer la dynamique de croissance des cellules (après 24h, 72h, 120h) sur les différents échantillons de titane, l'essai de viabilité classique MTT (3-[4,5-diméthylthiazol-2-yl]-2,5-diphényltétrazolium bromide) a été utilisé (Figure II.17). Il est basé sur la capacité des cellules vivantes à convertir des sels de tétrazolium incolores et solubles, en formazan (5-[4,5-diméthylthiazol-2-yl]-1,3-diphénylformazan), un produit insoluble de couleur violette.

Pour cela 2 ml de MTT à 0,5 mg/mL sont placés dans les puits à analyser et la plaque de culture est replacée dans l'incubateur pendant 45 min : Une coloration violette des puits est observée due à la réduction du MTT en formazan. Après l'incubation, chaque disque a été déplacé vers un puits contenant 1 ml de DMSO pour solubiliser le formazan. 150µL sont finalement prélevés dans chaque puits et une mesure d'absorbance à 630 nm est réalisée à l'aide d'un spectrophotomètre : l'absorbance est proportionnelle au nombre de cellules.

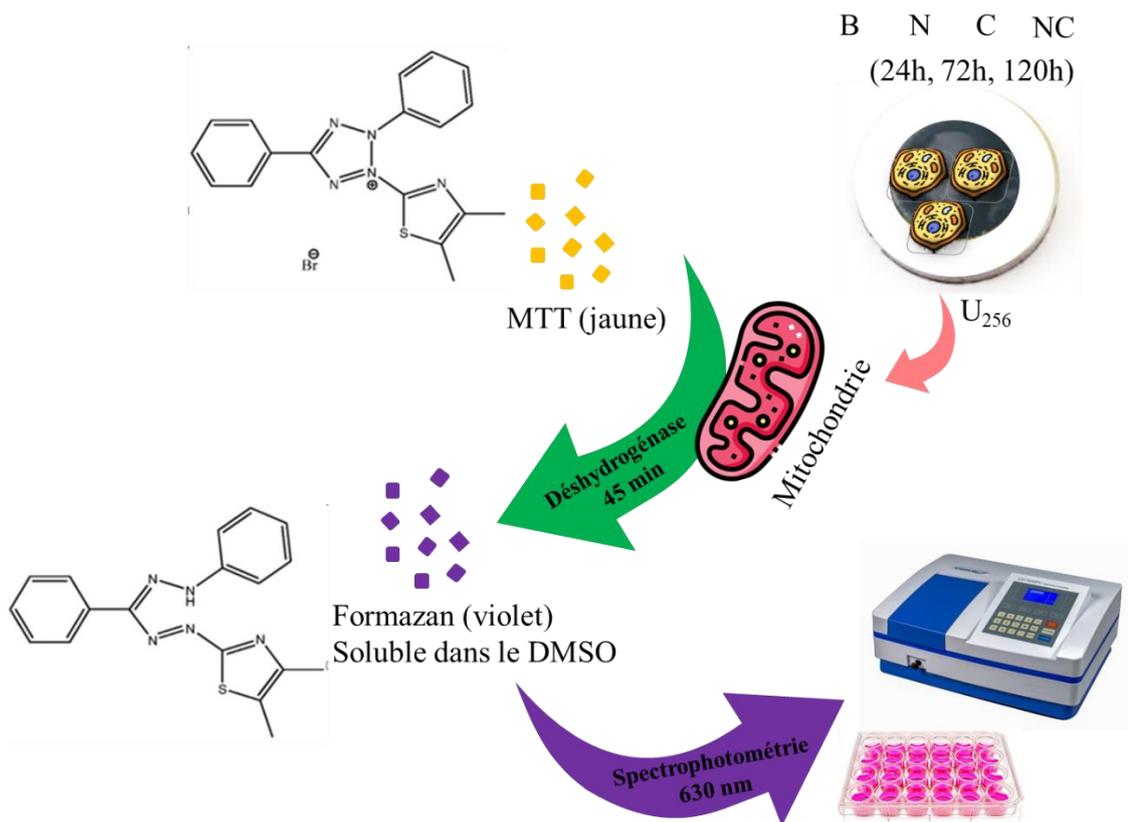


Figure II.17 : Viabilité cellulaire révélée par test de MTT pour différents temps de culture (24h, 72h, 120h) sur différentes surfaces de titane.



Chapitre 999 :

Résultats et discussions

● —————

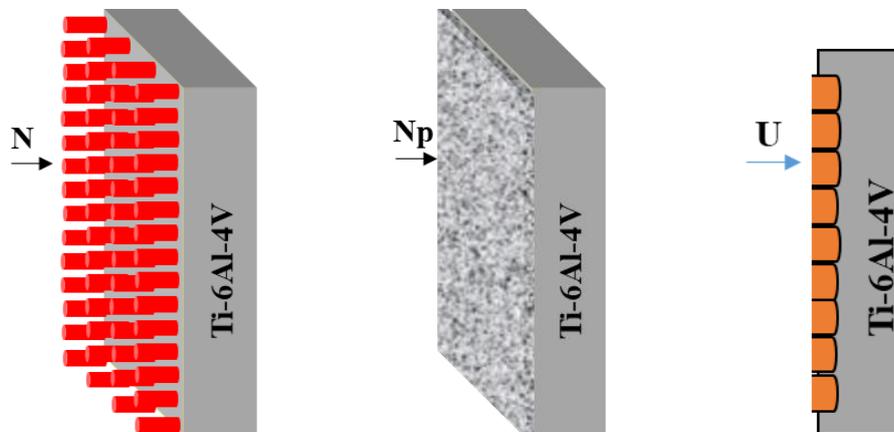
● —————

● —————

● —————

Étude des couches nanostructurées

-nanotubes (N_n), nanopores (N_p) et une rugosité de type (U)-



Introduction

Dans ce dernier chapitre ; nous allons présenter les résultats des différents traitements de surface effectués par voie électrochimique (anodisation nanostructurée, anodisation compacte, anodisation combinée et électrodéposition de l'hydroxyapatite). Les résultats de morphologie, structure, corrosion, adhérence, hydrophilicité seront comparés entre eux et à ceux obtenus sur le substrat brut afin d'optimiser le traitement pour une application de Ti-6Al-4V comme implant dentaire ou orthopédique.

III.1 Étude des couches nanostructurées : nanotubes (N_v), nanopores (N_p) et présentant une rugosité de type (U)

Le substrat brut (B) après polissage a une surface blanche argentée avec un aspect miroir. Les nanotubes N_v formés à la surface de Ti-6Al-4V pendant 3h dans l'éthylène glycol contenant des ions fluorures, présentent différentes couleurs en fonction du potentiel appliqué (Tableau III.1). Le changement de couleur indique que l'interaction de la lumière visible est différente, traduisant une morphologie variable de la longueur et du diamètre des tubes avec le potentiel appliqué. L'anodisation nanostructurée pour une courte durée (N_p) présente une couleur turquoise. La formation de la rugosité de type (U) est obtenue après un arrachement au scotch des nanotubes formés à 60V, ces nanotubes étant peu adhérents (comme nous le verrons dans le chapitre adhérence, développé ci-après). La surface prend alors une teinte bleu claire.

Tableau III.1 : Comparaison de la couleur des surfaces nanostructurées (N_v, N_p, U) par rapport à la surface brute (B).

B	N _{10v}	N _{20v}	N _{30v}	N _{40v}	N _{50v}	N _{60v}	N _p	U
								
Blanche argentée	Rouge foncée	Brune foncée	Brune	Brune Claire	Grise	Grise-bleu	Turquoise	Bleu claire

Le mécanisme de formation du réseau de nanotubes a été déjà défini dans la littérature et nous l'avons rappelé dans le chapitre I.3.1.1.

III.1.1 Caractérisation structurale par diffraction de rayons X

La figure III.1 présente les diffractogrammes enregistrés en mode couplé et en mode rasant-sur les surfaces (N_v , N_p , U) et (B). Le diffractogramme enregistré en mode couplé sur le substrat brut présente les pics de diffraction caractéristiques d'un alliage biphasique de titane. Les pics 2θ à $35,1^\circ$; $38,16^\circ$; $40,15^\circ$; $53,02^\circ$; $62,9^\circ$; $70,6^\circ$; $76,2^\circ$ sont attribués aux plans réticulaires (100), (002), (101), (102), (110), (103), (112) de la phase alpha du titane (en accord avec le JCPDS 00-044-1294) ; tandis que le pic à $38,8^\circ$ correspond au plan préférentiel (110) de la phase bêta du titane (en accord également avec le JCPDS 01-089-4913). Les diagrammes obtenus sur les échantillons (N_v , N_p , U) présentent les mêmes pics de diffraction que ceux du titane brut (B), avec cependant une intensité de diffraction généralement plus faible. L'utilisation du mode rasant avec un faible angle incident ($0,5^\circ$), en diminuant la pénétration du faisceau de rayons X, permet d'atténuer la contribution du substrat afin de mettre en évidence la nature des couches superficielles. Les diffractogrammes obtenus sur les surfaces traitées présentent seulement le pic à $40,15^\circ$ qui correspond au pic le plus intense de la phase alpha de titane. Les couches nanostructurées réalisées sont donc amorphes puisqu'aucune phase anatase et/ou rutile de TiO_2 , n'a été mise en évidence ici. Ces résultats sont corroborés par la littérature qui indique généralement la cristallisation des couches de nanotubes après des recuits entre 360 et $750^\circ C$ [45,57,171,179,250–252].

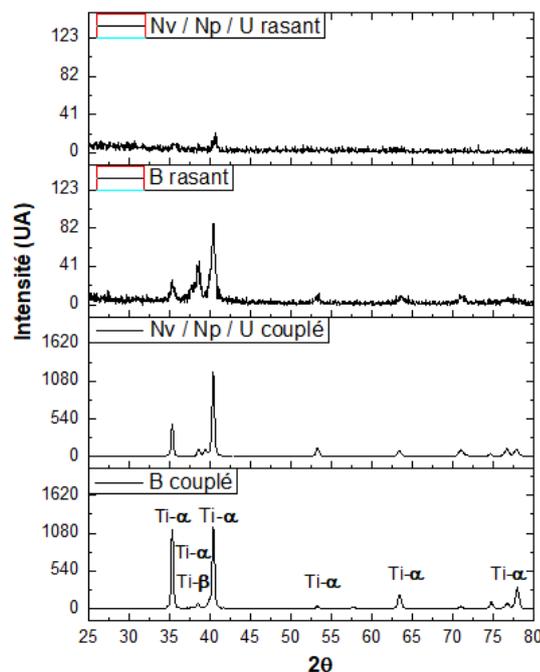


Figure III.1 : Diffractogrammes en modes couplé et rasant sur les échantillons nanostructurés (N_v , N_p , U) et la surface brute (B).

III.1.2 Caractérisation morphologique de la surface

Les topographies des échantillons modifiés sont comparées à la surface nue du matériau de départ (B). Le matériau de départ présente une surface lisse avec quelques traces de rayures de polissage qui sont détectées par microscopie optique et par microscopie électronique à balayage (Figure III.2). Leur largeur peut atteindre la centaine de nanomètre comme le montre la figure III.2 (b).

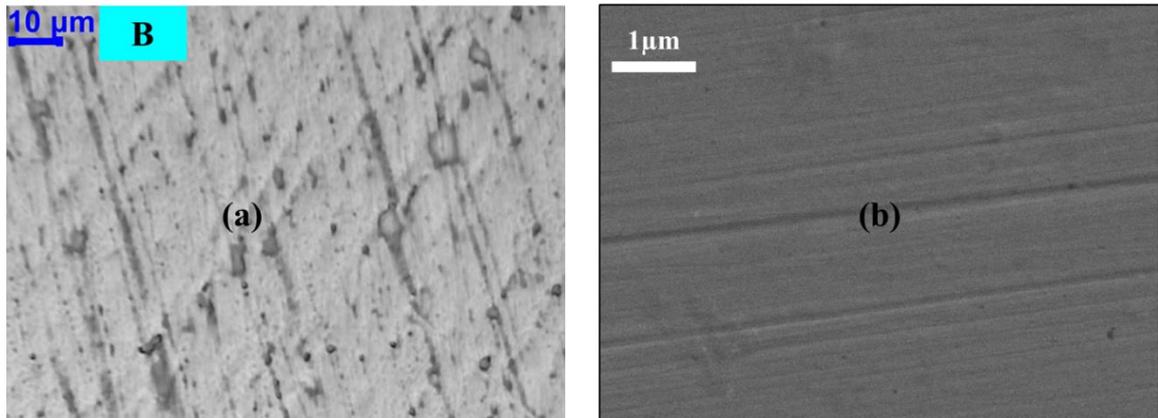


Figure III.2 : Image par microscopie optique (a) et par le MEB (b) de la surface de Ti-6Al-4V non modifiée.

L'observation des surfaces nanostructurées par microscopie optique (N_v , N_p , U) présente des surfaces rugueuses mais ne permet pas de déterminer précisément la taille ni la forme des objets. Notons que les raies de polissage initialement présentes sur le substrat ne sont plus apparentes, comme le montre par exemple l'image réalisée sur N_{60V} (Figure III.3).

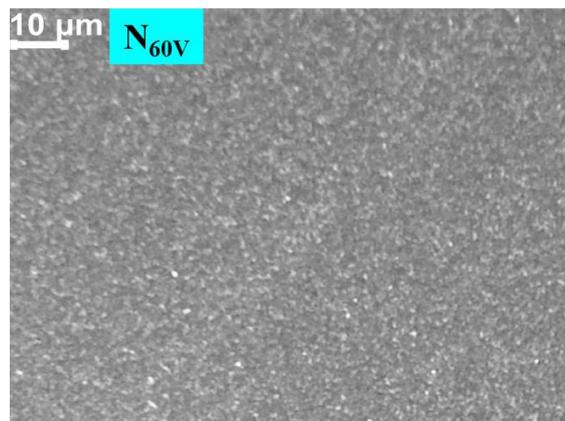


Figure III.3 : Microscopie optique d'une couche nanostructurée formée pendant 3 h sur Ti-6Al-4V à 60V.

Les figures III.4 présentent les images MEB de la topographie obtenue pour chaque voltage appliqué pour une anodisation nanostructurée. Les surfaces sont composées d'un réseau nanostructuré non homogène dû à la présence de deux phases dans le substrat (alpha dominante riche en aluminium et beta riche en vanadium [108–110]) : la longueur des tubes est plus importante sur la phase alpha [25,253,254] car leur dissolution est plus lente. La dimension comme l'espacement entre les tubes augmentent avec la tension appliquée (Figure III.5) conformément aux résultats indiqués dans la littérature [31,45,144]. A fort potentiel (60V) des ondulations apparaissent sur les parois, qui peuvent être dues à un claquage électrique pour des temps longs (3 heures).

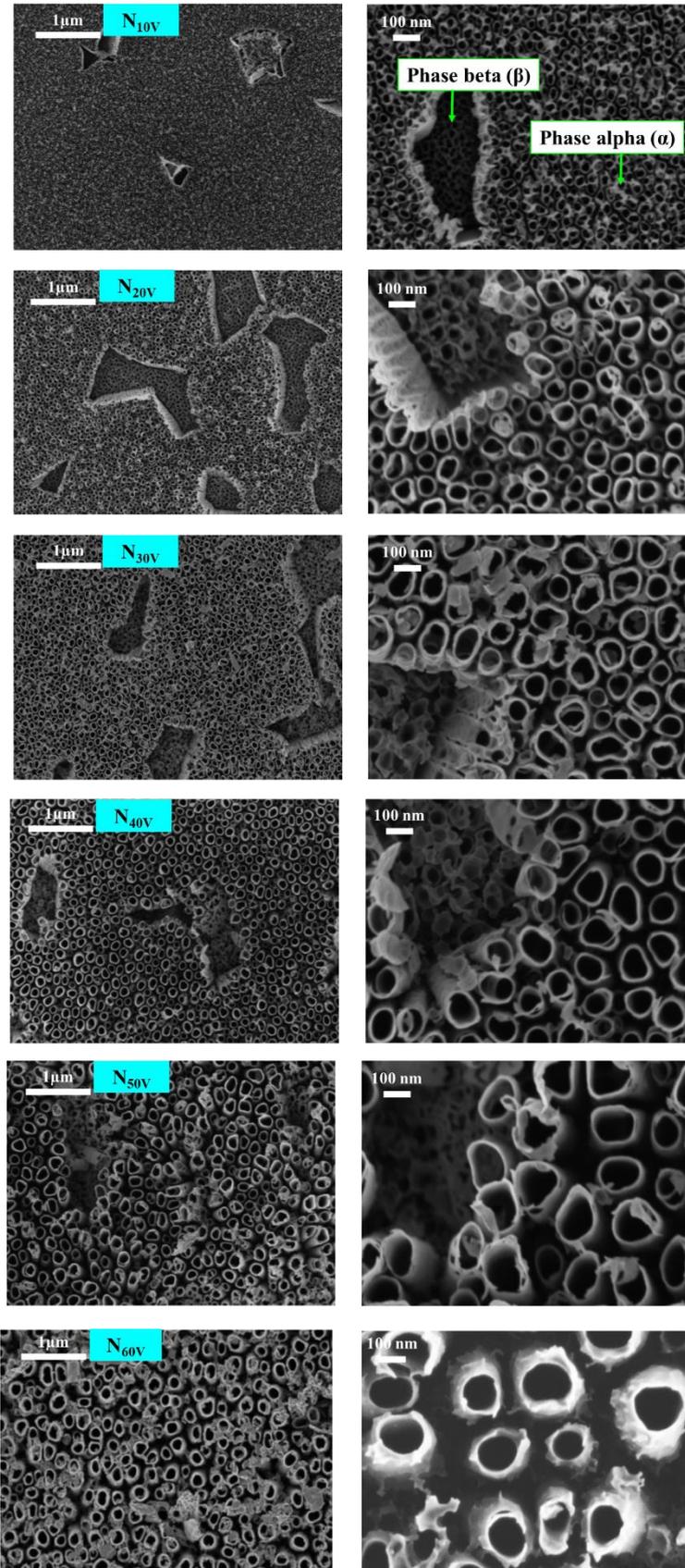


Figure III.4 : Images MEB des nanotubes formés pendant 3 heures sur Ti-6Al-4V à différents potentiels : 10V, 20V, 30V, 40V, 50V, 60V.

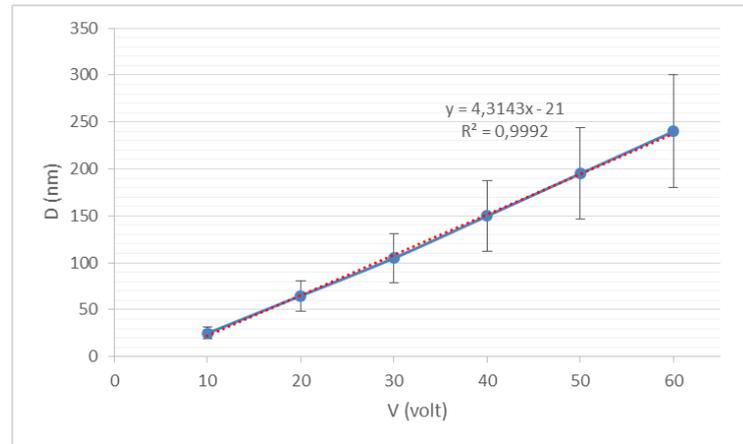


Figure III.5 : Variation du diamètre des nanotubes en fonction du potentiel appliqué.

La figure III.6 montre les images MEB d'une couche formée pour une tension d'anodisation de 60V mais à courte durée (15min) à la surface de Ti-6Al-4V. Dans ce cas, une morphologie nanoporeuse (Np) est obtenue. Elle s'apparente à celle d'un os spongieux avec des dimensions inférieures puisque la structure spongieuse des os est d'ordre du millimètre [255–260]. Cette couche nanométrique obtenue, pourrait également faciliter le développement cellulaire [233].

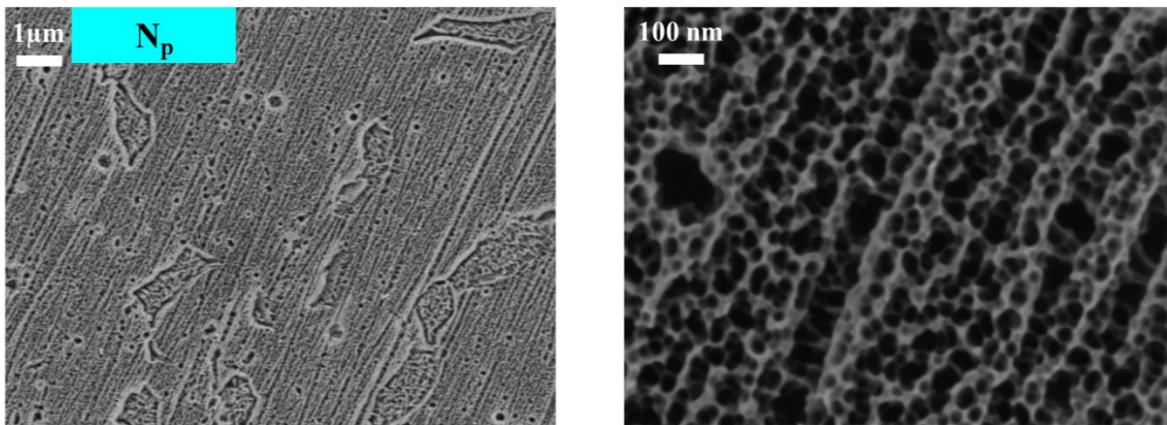


Figure III.6 : Images MEB d'une couche de nanopores obtenue pendant 15min à la surface de Ti-6Al-4V à 60V.

La figure III.7 présente l'image MEB obtenue après arrachement au scotch du réseau de nanotubes obtenu à 60V pendant 3h. On obtient alors l'empreinte du fond des tubes laissé sur la surface du substrat et que nous dénommons ici rugosité de type (U). Ces dernières présentent un diamètre de l'ordre de 150-400 nm plus grand donc que l'ouverture des tubes qui apparaît sur la figure III.4 (N_{60V}) (180-300 nm), et qui laisse supposer que le fond des tubes est plus large que leur entrée, donc que les tubes ont une forme conique.

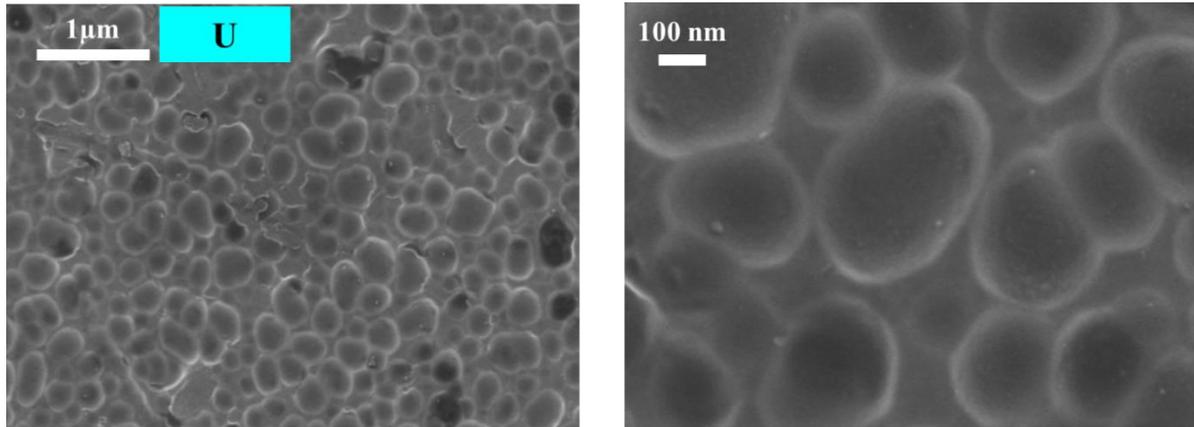


Figure III.7 : Images MEB de l'empreinte laissée sur la surface après arrachement d'un réseau de nanotubes formé à 60V pendant 3 heures

III.1.3 Analyse de la composition de la surface par EDS

Le tableau III.2 présente les valeurs numériques de la composition chimique de la surface obtenues par EDS (at.% : pourcentage atomique, m.% : pourcentage massique). Le substrat brut est composé essentiellement de titane, d'aluminium et de vanadium qui correspond à l'alliage Ti-6Al-4V, l'analyse EDS étant une analyse semi-quantitative. La présence d'oxygène (11,2 at.%) sur la surface brute (B) est due à la couche passive native de TiO_2 , l'oxydation du titane à l'air étant spontanée. Cette couche trop fine ou amorphe n'a pas été détectée par DRX. L'analyse EDS a été réalisée sur une couche nanostructurée (N_{60V}) après arrachement par du scotch conducteur (scotch carbone) afin de s'affranchir de la composition du substrat. La composition des nanotubes est différente de celle du substrat. La quantité d'oxygène augmente (67,6 at.%) et devient prédominante, montrant que l'épaisseur du film de TiO_2 formée par anodisation est plus importante que celle de la couche native. Notons que les nanotubes contiennent également les éléments vanadium et aluminium en accord à une stœchiométrie $\text{Ti}(\text{V}, \text{Al})\text{O}_2$, qui proviennent du substrat et migrent dans les tubes lors de l'anodisation. Dans la littérature, si de nombreux articles montrent que les nanotubes peuvent être obtenus sur un alliage de titane [132,154,176,261,262], leur composition est rarement donnée en s'affranchissant de celle du substrat. Dans la référence [118], les auteurs ont analysé la surface de l'alliage après étude en corrosion par polarisation potentiodynamique dans une solution physiologique : il se développe un film compact contenant Al et V.

Tableau III.2 : Composition chimique du substrat brut (B), et des nanotubes N_{60V} après arrachement.

	Ti		O		Al		V	
	at%	m%	at%	m%	at%	m%	at%	m%
B	75,9	86,1	11,2	4,3	10,5	6,7	2,4	2,9
N_{60V}	26,6	49,6	67,6	42,2	3,8	4,2	2,0	4,0

III.1.4 Caractérisation en section transversale

Des observations de la section transversale des échantillons nanostructurés ont été réalisées après une découpe par FIB. Notons qu'il a été très difficile d'obtenir des images nettes, les difficultés rencontrées étant de différentes natures :

- * peu de contraste entre Ti et TiO₂,
- * faible épaisseur des couches,
- * porosités des couches nanostructurées qui crée l'effet « rideau » (curtaining effect) qui apparait lors du nettoyage de la surface découpées par le faisceau d'ions gallium, ce nettoyage se faisant normalement parallèlement à la surface découpée : les ions gallium parcourent un chemin plus grand dans les pores que sur les parois des tubes sur lesquelles ils sont ralentis, creusant ainsi plus profondément le substrat à l'aplomb des pores. Il n'y a ainsi plus de démarcation nette entre le réseau de nanotubes par rapport au substrat. Un exemple d'effet rideau est présenté en figure III.8, sur l'échantillon (N_{60V}).

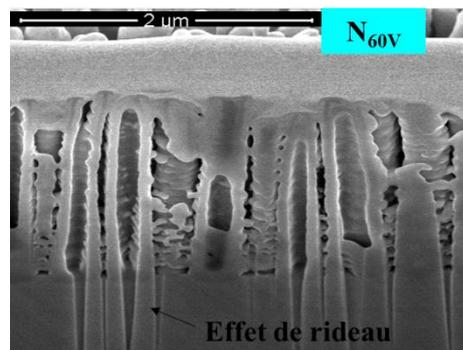


Figure III.8 : Image MEB en section transversale des nanotubes formés pendant 3h à 60V.

Nous avons essayé d'élaborer un protocole spécifique de découpe FIB pour améliorer l'observation des surfaces nanostructurées. De la résine époxy liquide a été déposée sur la surface, afin de boucher l'entrée des pores. Après séchage et découpe par FIB (figure III.9 (a)), le nettoyage s'est effectué non pas parallèlement à la découpe mais avec un angle de 15° (figure III.9 (b) et (c)). Si la qualité de l'image a été améliorée en supprimant l'effet « rideau », d'autres

problèmes sont apparus comme la présence des bulles entre et dans les tubes due à la diffusion discontinue de la résine et une image peu nette à cause de la mauvaise conductivité de la résine.

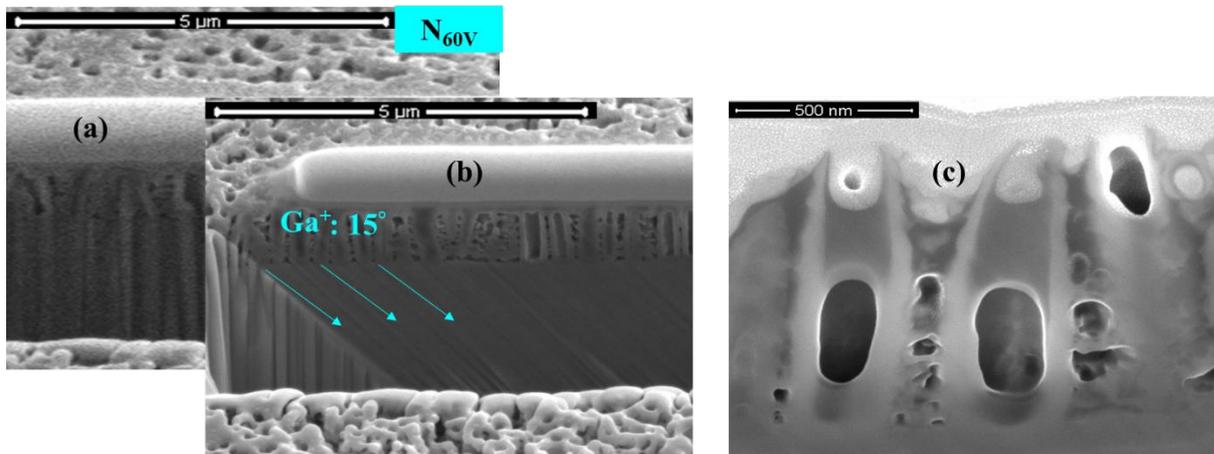


Figure III.9 : Images MEB en section transversale des tubes formés à 60V (N_{60V}). Première étape d'imprégnation de la surface par de la résine époxy après découpe (a) suivie du nettoyage aux ions gallium avec un angle de 15° (b) et (c).

Dans le dernier protocole, l'étape résine a été éliminée pour n'utiliser qu'un nettoyage de la surface après découpe avec cet angle de 15° . La figure III.10 (a) présente la surface après découpe, et les figures (b) et (c) après nettoyage. La qualité des images a été améliorée et ce protocole sera utilisé par la suite pour l'observation transversale des nanotubes. Sur cette figure les nanotubes obtenus à 60V apparaissent effectivement avec une forme conique, le fond des tubes varie entre 150 et 400 nm, et leur entrée entre 180 et 300 nm. Leur longueur est comprise entre 1,1 et 2,1 μm si la découpe est effectuée sur des nanotubes formés en phase (α) ou (β).

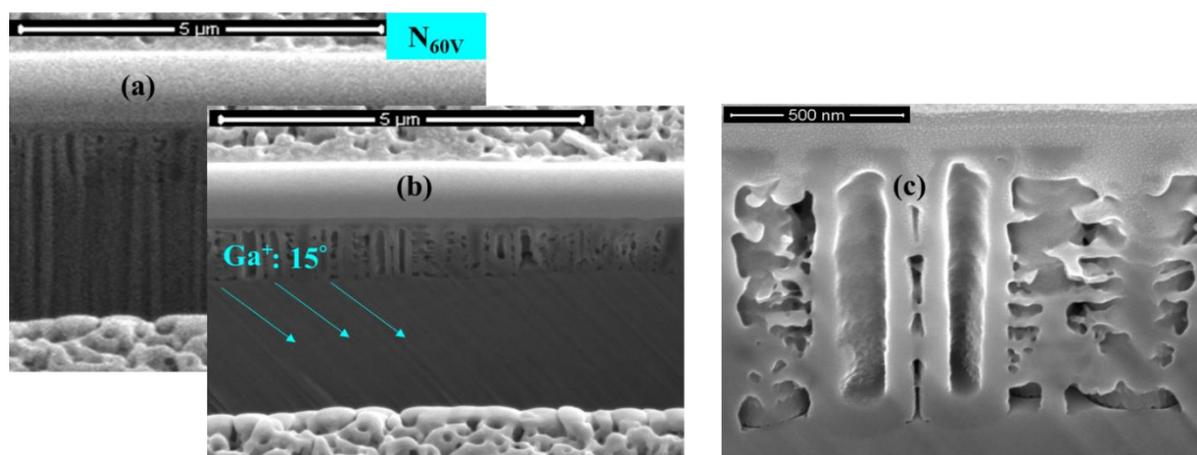


Figure III.10 : Images MEB en section transversale des tubes formés à 60V après découpe (a) suivie du nettoyage aux ions gallium avec un angle de 15° (b) et (c).

La figure III.11 rassemble les images des coupes transversales obtenues par FIB pour différentes tensions d'anodisation 10, 30 et 40V. L'observation de la couche (N_{10V}) reste délicate car la dimension des tubes est très petite. La longueur et la dimension du fond des tubes sont regroupées dans les figures III.12 et III.13 en fonction du potentiel d'anodisation. Il apparaît aussi, quelle que soit la tension d'anodisation, que les nanotubes ne sont pas liés entre eux, l'espace entre les tubes semblant augmenter avec le potentiel. Dans le cas des échantillons (N_{30V} , N_{40V} , N_{60V}), les tubes apparaissent peu reliés au substrat. certains travaux indiquent qu'une couche de (TiF_4) riche en fluorure se forme à l'interface substrat/nanotube, à cause de la migration rapide des ions fluorures vers le substrat pendant le processus d'anodisation [61,63,263]. Cette couche plus soluble dans l'eau, se dissoudrait préférentiellement lors de l'étape de rinçage, laissant des vides entre le fond des nanotubes et le substrat.

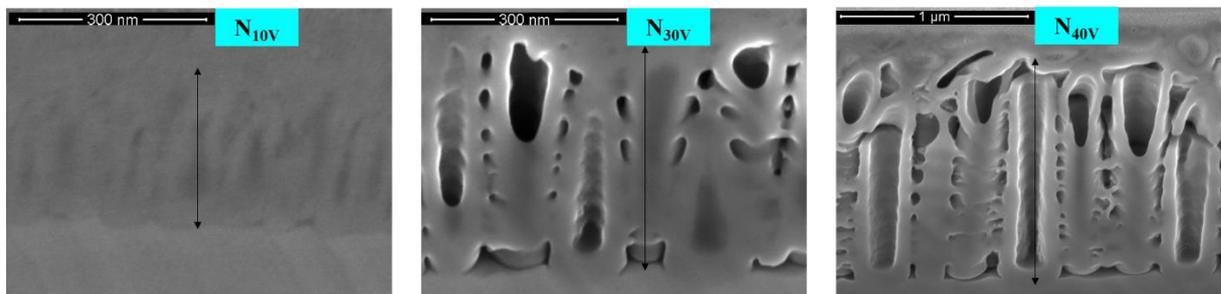


Figure III. 11 : Images MEB en section transversale des tubes formés à 10V, 30 V et 40V en utilisant le protocole de la figure III.10.

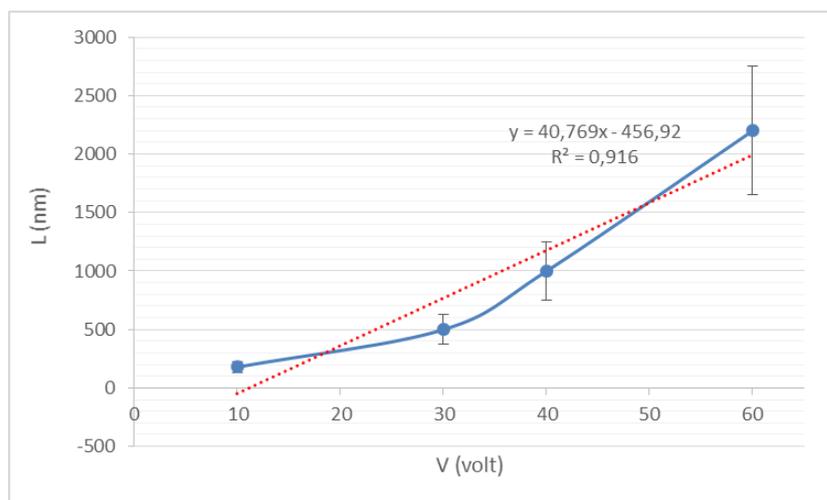


Figure III.12 : Variation de la longueur en fonction du potentiel de la nanostructuration.

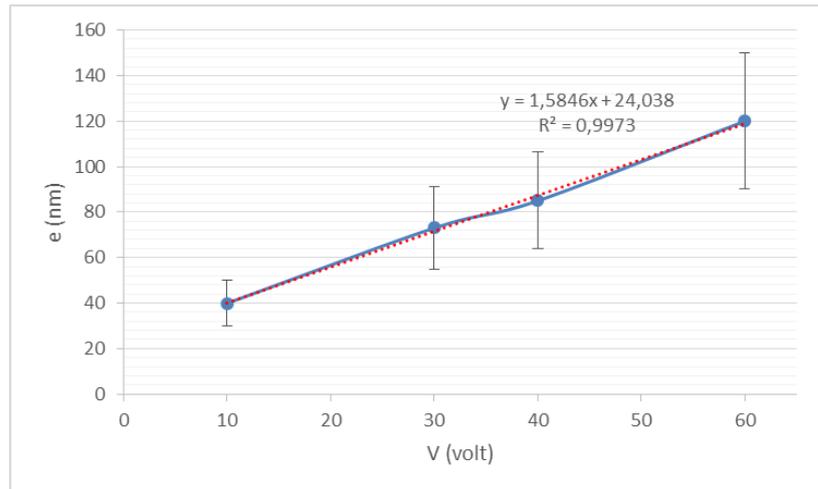


Figure III.13 : Variation de l'épaisseur de fond des nanotubes en fonction du potentiel de la nanostructuration.

III.1.5 Étude de la corrosion

L'étude de la résistance à la corrosion a été réalisée par l'enregistrement de courbes de polarisation sur le substrat brut et sur les couches nanostructurées (figure III.14). Quand le potentiel appliqué est supérieur au potentiel de corrosion E_{corr} , une valeur stable du courant est obtenue, traduisant un phénomène de passivation de la surface. Aucune augmentation du courant n'est obtenue dans cette zone de potentiel, montrant que la surface n'est pas sensible au phénomène de piquuration. Les potentiels de corrosion E_{corr} et les densités de courants passifs relevées à 0,9V (i_{pass}) sont présentés dans le tableau III.3. Plus la valeur du courant passif est faible, plus la couche passive sera résistante à la corrosion. Le matériau brut possède un potentiel de corrosion de l'ordre de -243mV et une densité de courant de passivation de 0,1 mA·cm⁻². Les couches nanostructurées améliorent les propriétés anti corrosion de Ti-6Al-4V, en diminuant la densité du courant de passivation et en augmentant le potentiel de la corrosion : la corrosion est ralentie grâce à la barrière d'oxyde obtenue au fond des tubes [39]. Les tubes formés à 10V présentent la plus faible valeur du courant passif car ils sont peu denses ; quand leur nombre augmente sur la surface l'accès de la solution au substrat est limité.

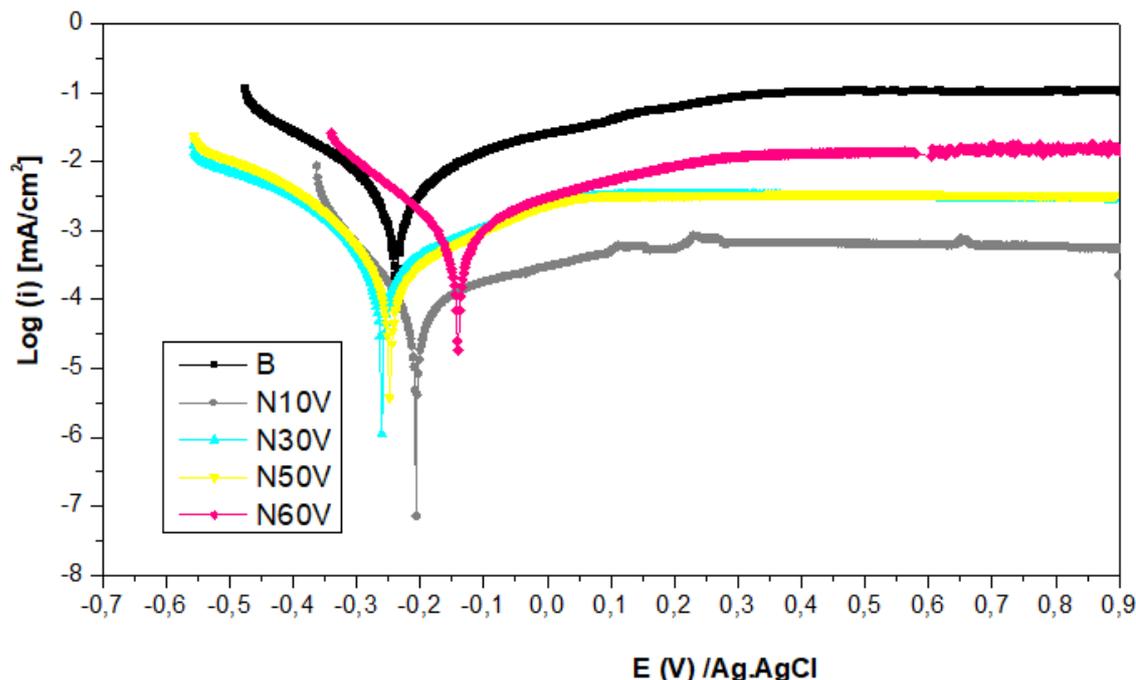


Figure III.14 : Courbes de polarisation dans DPBS sur les nanotubes (N_v), $V_b = 0,5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

Tableau III.3 : Potentiel de corrosion et densité de courant de passivation à 900mV obtenus sur les couches de nanotubes (N_v) et le substrat brut (B).

	E_{corr} (mV)	i_{pass} ($\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$)
B	-243	0,1
N10v	-207	0,0005
N20v	-165	0,002
N30v	-241	0,003
N40v	-262	0,005
N50v	-260	0,003
N60v	-155	0,016

La figure III.15 présente les courbes de polarisation obtenues sur la surface nanoporeuse (après anodisation à 60V-15 min) (N_p) et la surface présentant une rugosité de type (U) après arrachement des nanotubes formés à 60V. Pour comparaison les résultats obtenus sur (B) et (N_{60v}) sont également superposés. Le tableau III.4 regroupe les résultats de E_{corr} et i_{pass} . Si les trois traitements de surface améliorent tous la résistance à la corrosion du matériau brut, la rugosité de type (U) apparaît comme la plus favorable car elle présente uniquement une couche barrière sans réseau poreux dans lequel l'électrolyte agressif peut stagner.

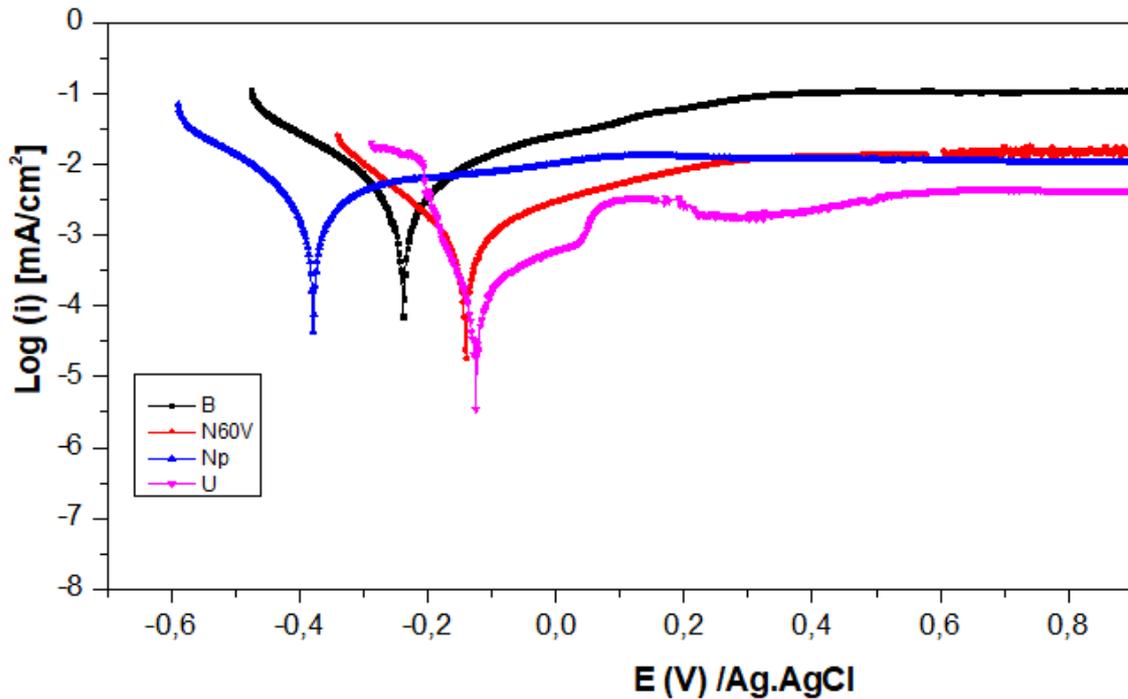


Figure III.15 : Courbe de polarisation dans DPBS sur les nanopores (Np), la rugosité de type (U), le réseau de nanotubes à 60V et le substrat brut (B) $V_b= 0,5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

Tableau III.4 : Valeurs de potentiel et de la densité de courant de passivation (900mV) des traitements (Np, U, N_v) et de la surface brute (B).

	E_{corr} (mV)	i_{pass} ($\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$)
B	-243	0,1
N_{60v}	-155	0,016
N_P	-377	0,011
U	-122	0,004

III.1.6 Mouillabilité de la surface

Le processus d'adhésion cellulaire est principalement associé à l'hydrophilicité de la surface [59,119,158,180,264–267]. La mouillabilité d'une surface est quantifiée par la détermination de l'angle de contact (θ), entre une goutte (généralement l'eau) et la surface du matériau. Cette valeur est utilisée pour classer l'aptitude de l'étalement du liquide sur la surface étudiée [168,268]:

- Si $\theta_{\infty} \approx 0^{\circ}$: surface super hydrophile,
- Si $0^{\circ} < \theta_{\infty} < 65^{\circ}$: surface hydrophile,
- Si $65^{\circ} < \theta_{\infty} < 150^{\circ}$: surface hydrophobe,
- Si $\theta_{\infty} > 150^{\circ}$: surface super hydrophobe.

Dans une autre classification, la surface est hydrophile lorsque son angle de contact n'excède pas 90° [180].

Les mesures d'angles de contact effectuées directement après le traitement, après un vieillissement d'un mois ou après réactivation sont toutes présentées dans le tableau III.5. Précisons que ces mesures ont été effectuées dix fois et que c'est une mesure moyenne qui est rapportée.

Directement après le polissage, le substrat brut, considéré comme notre référence, présente un angle de contact de l'ordre de 40° . Les résultats obtenus directement après anodisation sur les couches nanostructurées (Np ou Nv) montrent que toutes ces surfaces sont hydrophiles. D'un point de vue physique, ce critère est assuré par la force capillaire qui est induite par la forme géométrique des nanotubes ou des nanopores, les espaces facilitant la pénétration de l'eau [177]. La création de groupements hydroxyles durant le processus d'anodisation peut également être à l'origine de cette hydrophilie : les groupements hydroxyles, essentiels pour le processus de l'adhésion cellulaire [155], se localisent dans les parois des tubes en créant des liaisons hydrogène avec la goutte d'eau [269,270]. L'effet de capillarité diminue après l'arrachement des nanotubes puisque l'angle de contact de la rugosité de type U (60°) augmente.

Tableau III.5 : Mesure de l'angle de contact sur les surfaces brute (B) et nanostructurées (N_v, N_p, U). Les mesures sont effectuées directement après anodisation, après un vieillissement de 1 mois, par réactivation à la soude, par réactivation UV. (Marge d'erreur 3%).

	B	Nv	Np	U
Après anodisation	40	16	15	60
Après un mois	60	116	115	70
Réactivation à la soude	70	14	13	30
Réactivation UV	35	15	14	50

Des mesures d'angle de contact ont été effectuées après un mois sur les échantillons stockés dans une boîte fermée à l'abri des poussières (Tableau III.5). Elles montrent une augmentation très importante de la valeur de (θ) qui pourrait être due à une contamination organique des disques dans le laboratoire et/ou un phénomène de deshydroxylation selon l'équation [170,174,249,270,271]:



Afin de réactiver les surfaces et récupérer leur hydrophilie initiale, deux essais ont été effectués : immersion dans la soude et illumination sous UV.

La mesure de l'angle de contact après l'immersion dans la soude montre que les valeurs initiales obtenues sur les surfaces nanostructurées sont effectivement retrouvées (Tableau III.5).

La réactivation de la surface de l'échantillon vieilli N_{60V} a tout d'abord été testée en fonction du temps d'irradiation sous une lampe UV de 60W. Les résultats (Figure III.16) montrent une diminution de (θ) avec le temps d'irradiation et une récupération de la valeur initiale après 6 heures d'irradiation, temps d'irradiation que nous avons utilisé ensuite pour réactiver les autres surfaces (Tableau III.5 ci-dessus).

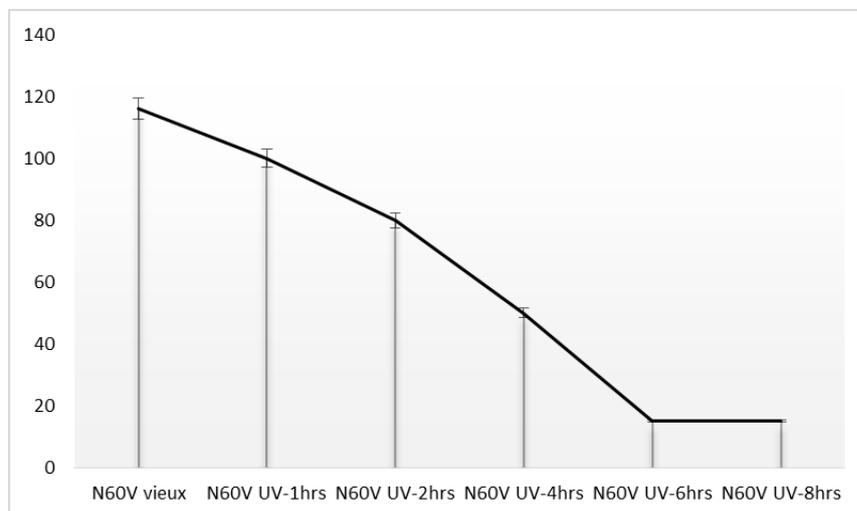


Figure III.16 : Mesure de l'angle de contact sur N_{60V} vieilli pour différents temps d'irradiation.

Le tableau III.5 regroupe également les résultats de mesure de l'angle de contact pour des couches nanostructurées vieilles pendant un mois et soumises à une illumination UV pendant 6 heures : les valeurs initiales sont effectivement obtenues pour tous les échantillons.

III.1.7 Adhésion mécanique

L'adhésion interfaciale est évaluée entre les couches nanostructurées et le substrat de Ti-6Al-4V non modifié, via les courbes de traction. Ces courbes nous permettent de déterminer la force maximale et l'élongation maximale pour chaque échantillon. Les essais ont été réalisés trois fois et la valeur moyenne des tests obtenus sur les surfaces traitées est comparée au test à blanc entre deux plaques de Ti-6Al-4V non modifiées. Un exemple de courbe est montré dans la figure III.17. Pour le test à blanc, l'adhérence colle substrat est plus importante que la ténacité de la colle. La rupture a lieu dans le film de colle avec une force maximale moyenne de 1095 (N) et un allongement de 2,6 mm.

La figure III.18 regroupe les valeurs moyennes des forces et des élongations obtenues sur les différentes surfaces, ainsi que le pourcentage de surface « S » de couche arrachée. Les nanotubes qui sont formés à 10V sont adhérents (850N, 1,5mm, 0%) et la rupture a lieu dans le film de colle qui recouvre la surface : l'échantillon (N_{10V}) possède des nanotubes très courts (180 nm) de faible diamètre (20-30 nm) qui limite la pénétration de la colle dans les tubes et leur arrachement.

Les autres couches nanostructurées présentent toutes des valeurs de force et d'élongation très faibles par rapport au test à blanc. Cet affaiblissement est lié à l'arrachement du revêtement sous l'effet de la force de traction. Selon la littérature, l'affaiblissement de l'adhérence des tubes de TiO_2 au substrat peut être reliée à la présence au fond des tubes d'une couche de TiO_2 riche en fluorure [63], qui se dissout lors des étapes de rinçage comme nous l'avons montré dans l'observation des sections au chapitre III.1.3.

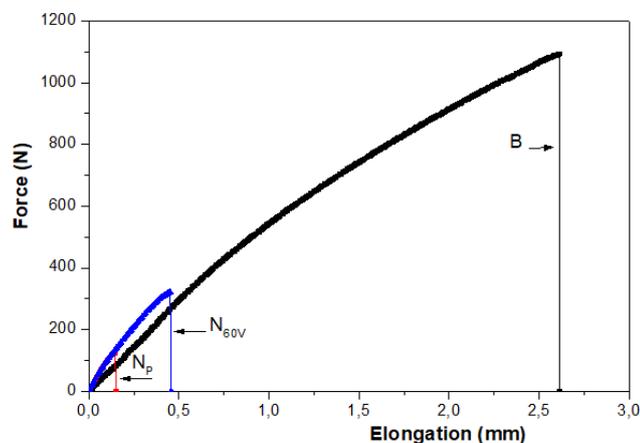


Figure III.17 : Courbes de traction (force-élongation) pour évaluer l'adhésion des films nanostructurés.

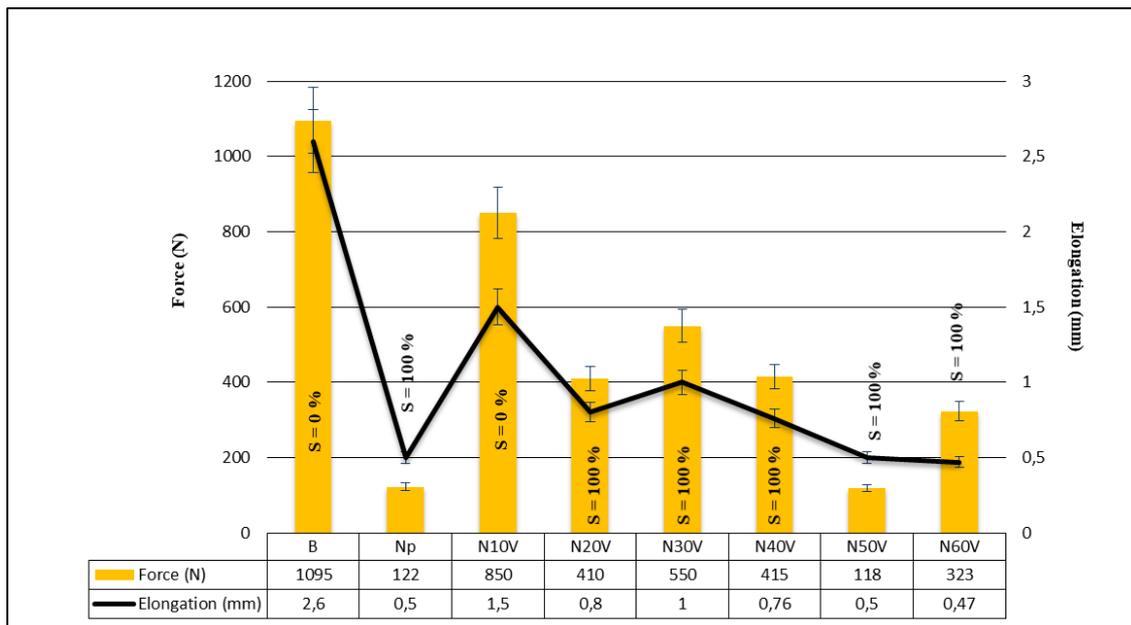


Figure III.18 : Histogramme représentant les valeurs moyennes de la force maximale et d'élongation ainsi que le pourcentage de la surface « S » arrachée. Marge d'erreur 8%.

La figure III.19 présente des images MEB obtenues après le test d'arrachement sur la contreplaqué de titane (a) et le traitement N_{60V} (b). La rupture a eu lieu à l'interface nanotube/substrat, laissant apparaître le fond des tubes coté contreplaqué et leur empreinte coté substrat pour retrouver ce que l'on a appelé la rugosité de type (U).

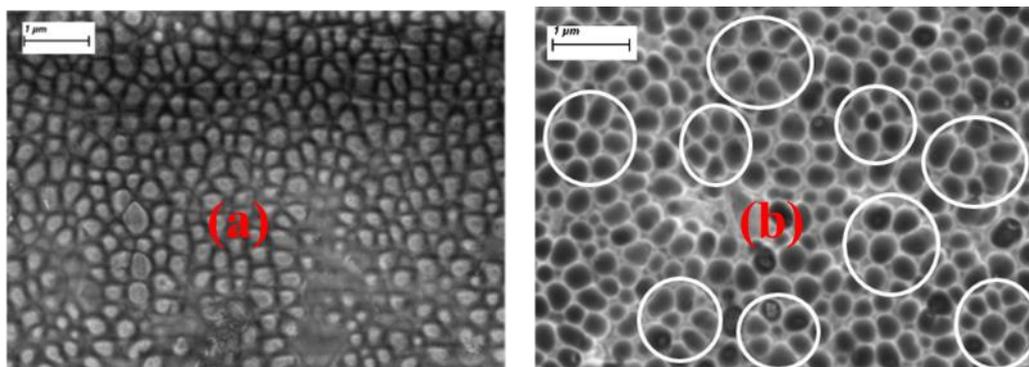
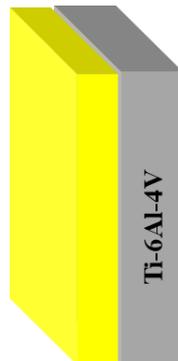


Figure III.19 : Images MEB après l'arrachement des nanotubes (N_{60V}), fond des tubes arrachés coté contre plaque de titane (a) et leur empreinte sur le substrat modifié (b).

Étude des couches compactes (C_t , C_v)



III.2 Étude des couches compactes (C_t , C_v)

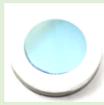
La formation des couches compactes a été testée en fonction du temps de traitement et du potentiel d’anodisation. Les premières observations montrent que les films d’oxyde compact possèdent des couleurs différentes en fonction du potentiel appliqué mais pas en fonction du temps d’anodisation. Leurs propriétés optiques, topographiques, structurales, électrochimiques et mécaniques peuvent donc être différentes. Le tableau III.6 montre les échantillons obtenus à 50V, en fonction du temps d’anodisation : la surface est brillante jaune vif pour des temps faibles (entre 5 et 60 min) et elle devient jaune mat quand le temps augmente (120 et 180 min). Pour 1 minute la couleur obtenue est vraiment pâle. Cette variation de l’effet de brillance est due à une augmentation de la rugosité de surface : plus une surface devient rugueuse, plus la lumière réfléchiée est diffusée autour de la direction miroir. Le matériau est moins brillant.

Tableau III.6 : Couleurs des couches compactes réalisées par une oxydation compacte à 50V pour différents temps.

B	C_{1min} , C_{15min} , C_{30min} , C_{60min}	C_{120min} , C_{180min}
		
Blanche argentée	Jaune vif	Jaune mat

Le tableau III.7 présente les couleurs obtenues pour une anodisation de 15 min à différents potentiels. Pour les potentiels entre 1 et 5V, aucun changement de couleur n’est observé : la surface est blanche argentée comme le substrat brut. Pour des potentiels supérieurs compris entre 10V et 60V, des couleurs différentes apparaissent. Le changement de couleur est dû à la variation de l’épaisseur de la couche d’oxyde [37,232,237].

Tableau III.7 : Couleurs des couches compactes réalisées pendant 15 min pour différents potentiels.

B	C_{1-5v}	C_{10v}	C_{20v}	C_{30v}	C_{40v}	C_{50v}	C_{60v}
							
Blanche argentée	Blanche argentée	Laiton	Bleu-violet	Bleu claire	Aqua pâle	Jaune vif	Violet

III.2.1 Caractérisation structurale par diffraction des rayons X

La figure III.20 présente les diffractogrammes enregistrés en mode couplé rasant pour les échantillons compacts obtenus à 50V pour différents temps d'anodisation (C_t) et le substrat brut (B). Seules les raies de diffractions du titane apparaissent, aucun pic d'anatase ou rutile n'a été observé quel que soit le temps appliqué. Les couches formées visibles à l'œil nu par le changement de couleur sont donc amorphes, comme mentionné dans la littérature [233–235]. En mode rasant l'intensité des pics liés au substrat diminue avec l'augmentation du temps d'anodisation, le faisceau de rayons-X comme la lumière visible subissant une diffusion plus importante sur les rugosités de la surface que sur une surface lisse.

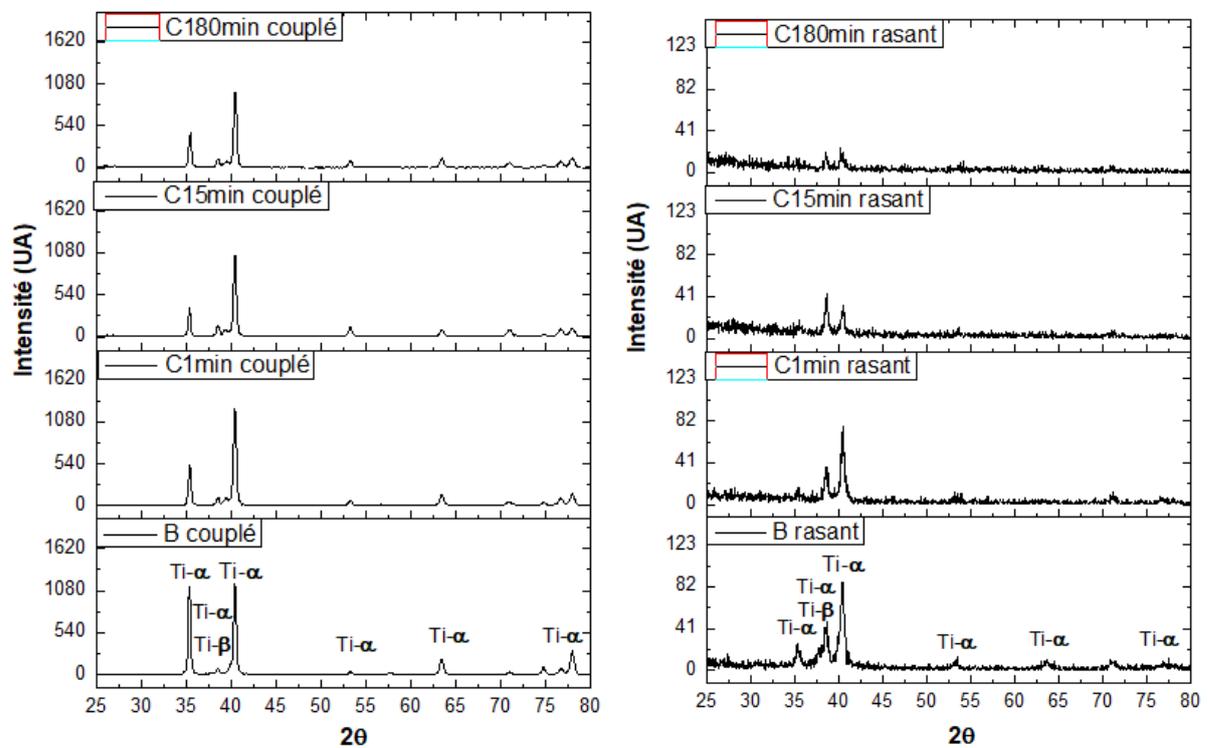


Figure III.20 : Diffractogrammes des rayons X en modes couplé et rasant pour le substrat brut (B) et les films compacts réalisés en fonction du temps à 50V.

III.2.2 Caractérisation morphologique et caractérisation en section transversale

La figure III.21 montre les images par microscope optique des couches compactes à 50V pour différents temps d'anodisation. Pour des temps courts, le microscope optique ne permet pas de faire des observations nettes de la couche, mais les raies de polissage présentes et la couleur

pale obtenue laissent penser que la couche n'est pas couvrante. Quand le temps augmente des protubérances apparaissent sur la surface. Leur nombre et leur taille augmentent avec le temps de traitement, la taille des plus grosses protubérances pouvant dépasser les 20 μm .

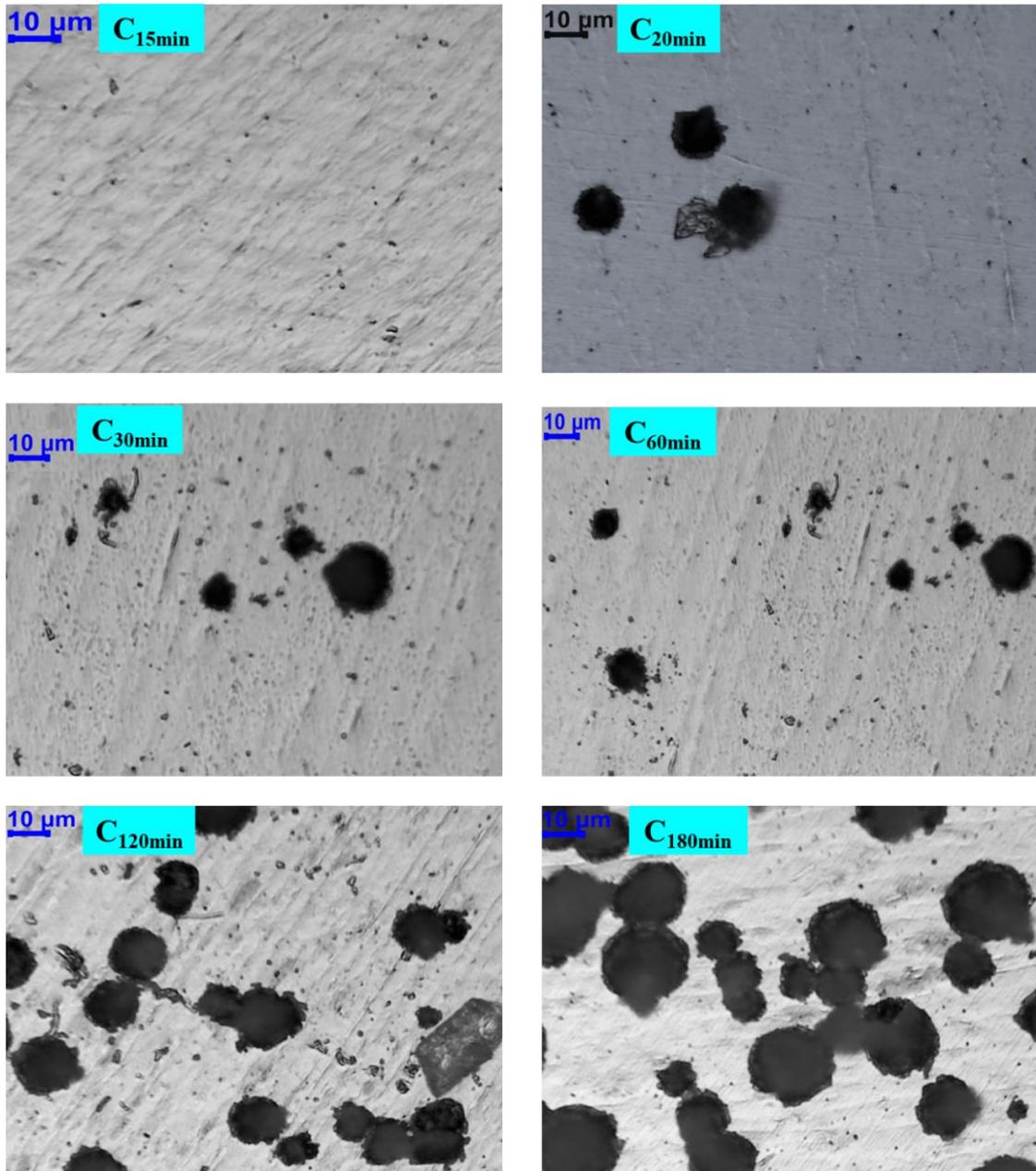


Figure III.21: Microscopie optique des films compacts formés à la surface de Ti-6Al-4V (0,5M H₂SO₄, 50V) pour différents temps : 15, 20, 30, 60, 120, 180 min.

L'observation par microscope électronique permet d'avoir des informations plus précises (Figure III.22). Pour un temps court d'une minute (C_{1min}) la surface présente des porosités et des défauts. A 15 minutes la surface est toujours exempte de protubérance qui commence à apparaître pour 30 min.

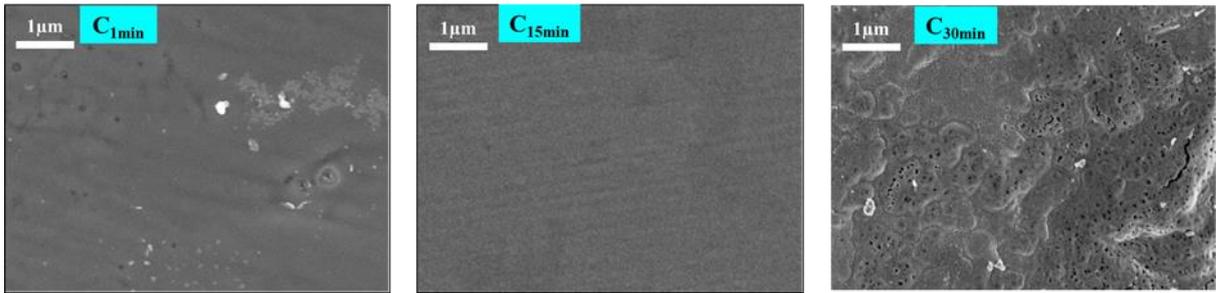


Figure III.22: Images MEB des films compacts formés à 50V : 1 min, 15 min, 30 min.

Pour des temps supérieurs, les défauts deviennent de plus en plus proéminents, comme déjà observés par microscopie optique. Ces défauts sont mentionnés dans la littérature sous des noms variables : éruptions en forme de fleur [272], micro-nano texturation [273], ampoules [274], taches d'oxyde irrégulières [275]. Des agrandissements de ces protubérances obtenues à 180 min sont présentés en figure III.23 en vue de dessus (a, b) et en coupe (c). Ils montrent que les protubérances sont formées d'une succession de couche mince de l'ordre de 120 nm, comme souligné par la série de flèches dans la figure (c).

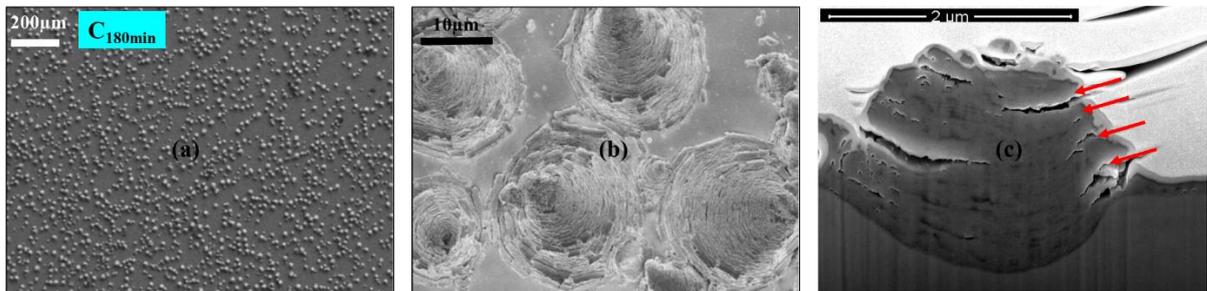


Figure III.23 : Images MEB d'un film passif formé à 50V pendant 180 min en vue de dessus (a, b) et en coupe (c).

Les observations des coupes transversales dans des zones sans protubérances en fonction du temps entre 15 min et 180 min sont regroupées en figure III.24. Les couches denses ont sensiblement la même épaisseur de 120 nm (a). Des bulles ou cloques apparaissent dans ces couches quand le temps d'anodisation croît et leur nombre augmente avec ce temps.

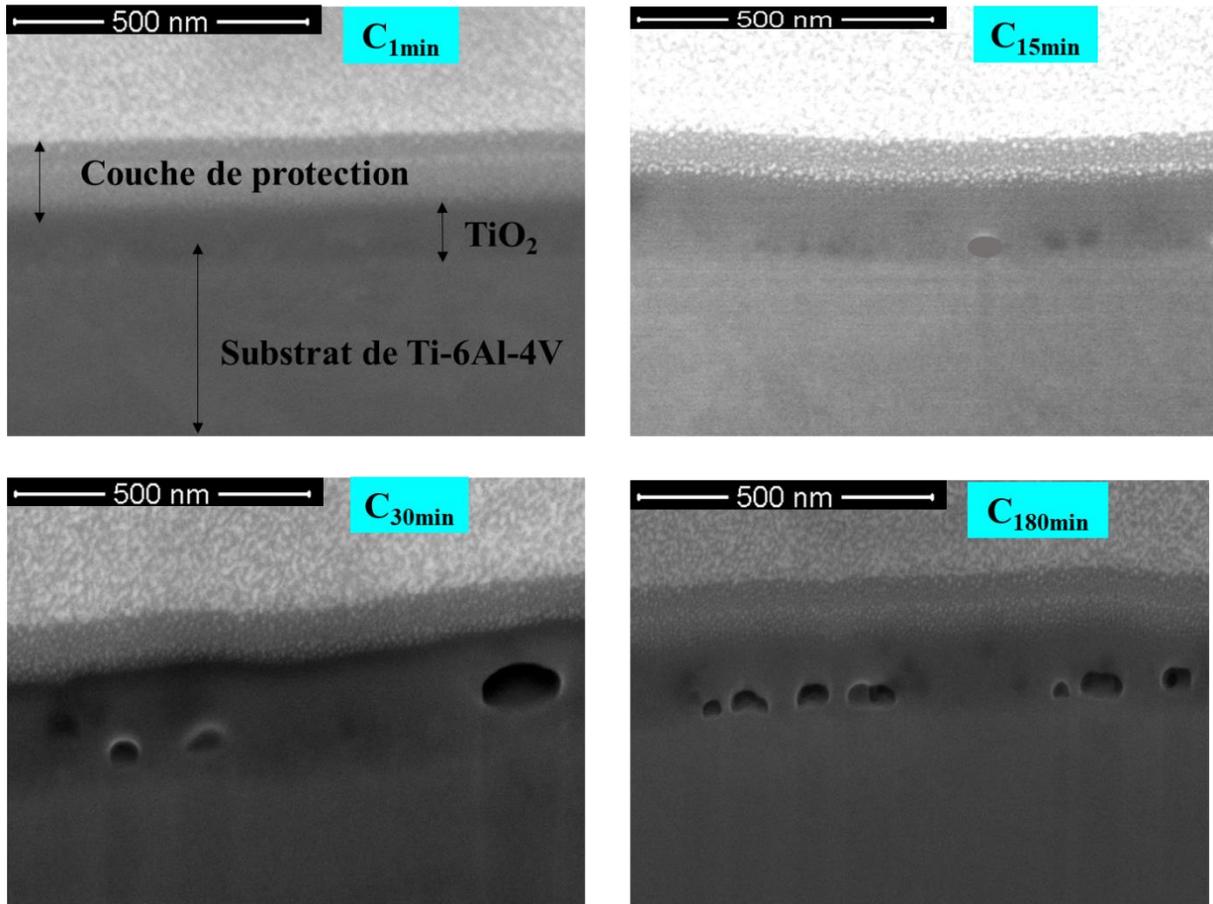


Figure III.24 : Images MEB de la section transversale des films compacts à 50V pour différents temps : 1 min, 15 min, 30 min, 180 min.

Pour expliquer les protubérances à la surface, l'éclatement de bulles d'oxygène à l'intérieur du film passif durant le processus d'anodisation est parfois invoqué [274], ou la rupture diélectrique à travers une couche bloquante sous l'influence d'une tension continue [276]. Les défauts à l'intérieur de la couche grossissent avec le temps provoquant un éclatement de la couche initiale, le substrat étant de nouveau mis à nu à cet endroit. Puis le film s'épaissit à nouveau, reclaque.... Pour former les protubérances composées d'une multitude de couches de 120 nm [277].

Dans le cas d'une nanostructuration de surface, la polarisation pendant un temps long permet à l'inverse d'augmenter l'homogénéité du réseau de nanotubes, aucune protubérance n'étant obtenue à la surface après 3h. Le film passif étant poreux dans ce cas la polarisation peut se faire de façon continue sans claquage de la couche, comme dans le cas d'une anodisation compacte.

Le temps optimal pour une oxydation compacte est donc de 15 min (couche jaune vif, pas de défauts apparents).

La figure III.25 présente une caractérisation morphologique par microscopie électronique à balayage pour des couches compactes réalisées pendant 15min pour différents potentiels. La couche (C_{10V}) montre des rayures et apparaît peu homogène. L'échantillon (C_{30V}) présente quelques pores à la surface et de nombreux défauts apparaissent aussi sur (C_{60V}). La couche obtenue à 50V semble la plus homogène.

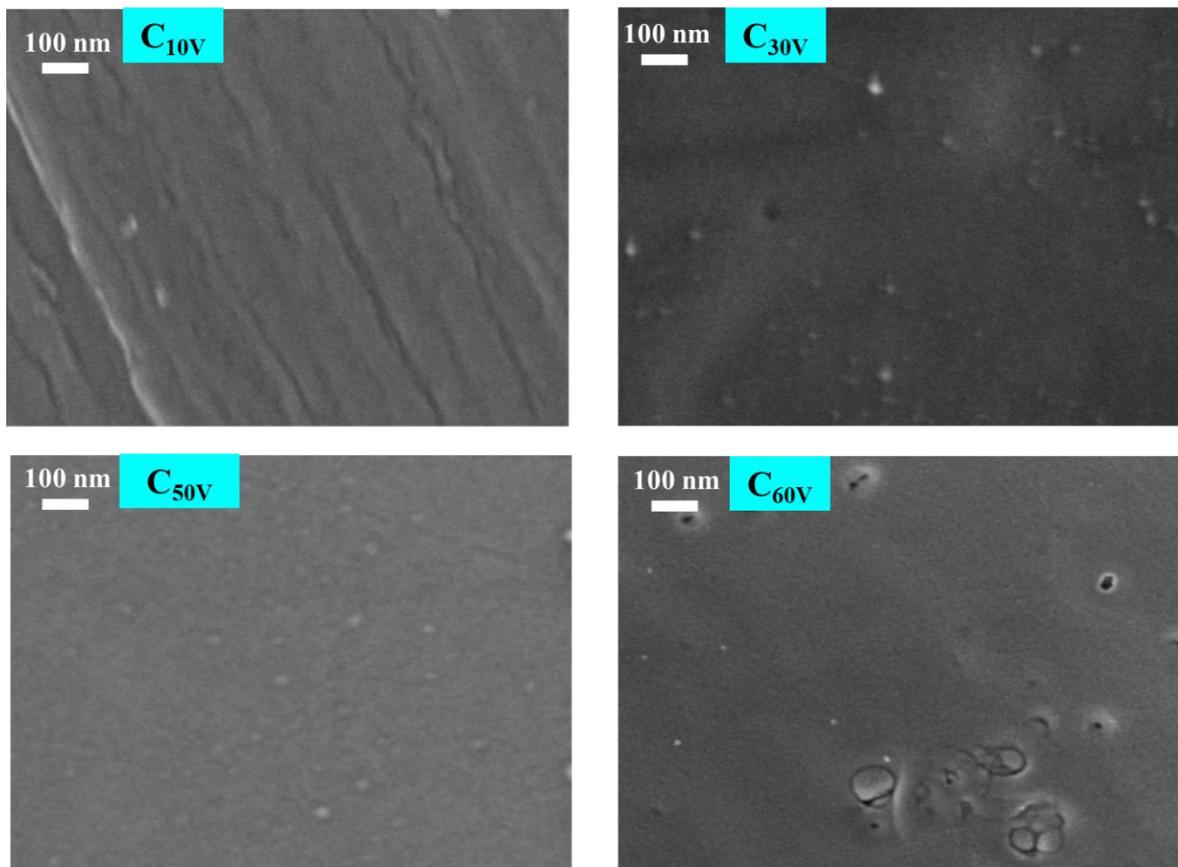


Figure III.25 : Images MEB des films compacts formés sur la surface de Ti-6Al-4V pendant 15 min à différents potentiels : 10V, 30V, 50V, 60V.

La figure III.26 présente la section transversale des échantillons (C_{10V} , C_{30V} , C_{60V}) caractérisés précédemment en vue de dessus.

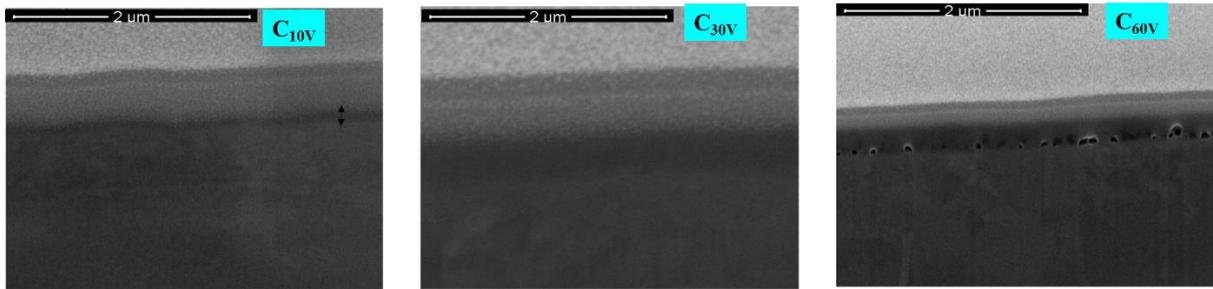


Figure III.26 : Images MEB en section transversale des films compacts formés à la surface de Ti-6Al-4V pendant 15 min à différents potentiels : 10V, 30V et 60V.

L'épaisseur des couches étant très faible, et compte tenu du peu de contraste entre Ti et son oxyde, il est difficile d'avoir des images très nettes. Les résultats sont regroupés dans le tableau III.8 et montre que l'épaisseur augmente avec le potentiel. Notons aussi que de nombreux défauts à l'intérieur de la couche apparaissent pour une tension de 60V. Cela pourrait être dû à des contraintes dans ce film plus épais, provoquant des claquages ou des décollements de la couche.

Tableau III.8 : Epaisseurs des films compacts déterminées sur les coupes transversales MEB, en fonction des tensions anodisation.

Tension d'anodisation (V)	10	30	60
Épaisseur (nm)	20-30	80	140

Pour vérifier l'épaisseur des couches d'oxyde, nous avons fait appel à l'ellipsométrie (Tableau III.9). Notons que cette technique ne peut être utilisée que sur des surfaces « optiques », c'est-à-dire une faible rugosité. Elle n'est donc pas adaptée pour les dépôts (C_i) présentés dans le paragraphe précédent. Les mesures d'ellipsométrie ont été réalisées à l'air ambiant (air sec) et air humide, ce qui permet d'avoir accès à sa porosité en plus de l'épaisseur de la couche.

La mesure de l'épaisseur des couches compactes à l'air sec (e_{sec}) confirme que l'épaisseur augmente avec le potentiel d'anodisation appliqué (Figure III.27) [37,232,237]. Si l'on considère que cette variation est linéaire dans le domaine de potentiel exploré cela conduit à une vitesse de croissance des oxydes de 1,7 nm/V en bon accord avec la littérature, qui prévoit entre 1,5 et 3 nm/V selon les conditions expérimentales [64,156]. Les résultats de l'ellipsométrie sont en bon accord avec les résultats de la microscopie.

Chapitre III : Résultats et discussions

Les mesures sous air humide (Tableau III.9) nous ont permis d'avoir accès à la porosité (α) des couches, le gonflement de la couche dans ces conditions étant reliée à sa porosité. Les résultats obtenus pour une polarisation de 15 min en fonction du potentiel d'anodisation confirment que l'échantillon (C_{10V}) présente une porosité importante (67%) due à la formation d'une couche incomplète incluant des défauts. La porosité diminue avec l'augmentation du potentiel d'anodisation, la valeur la plus faible étant obtenue à 50V (1,2%), pour croître de nouveau pour l'échantillon C_{60V} (rappelons que l'observation par MEB de sa section transversale présentait des décollements de la couche).

Tableau III.9 : Indices optiques (n), épaisseurs des couches (e) mesurés sous air sec et air humide et gonflement (α) des films compacts obtenus en 15 min pour différentes tensions.

Couche compacte (C _v)	n _{sec}	n _{humide}	e _{sec} (nm)	e _{humide} (nm)	α (%)
C _{10V}	1,94	1,72	39,5	54	67
C _{20V}	2,19	2,18	43	43,2	3
C _{30V}	2,14	2,13	70	71,3	3
C _{40V}	2,19	2,18	96,5	96,2	3
C _{50V}	2,4	2,396	103	103,4	1,2
C _{60V}	2,44	2,42	116	119,5	6

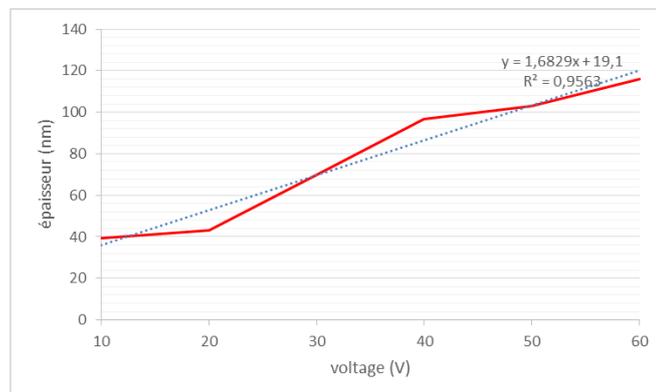


Figure III.27 : Présentation graphique de la mesure de l'épaisseur des couches compactes par la technique de l'ellipsométrie en mode sec.

III.2.3 Étude de la corrosion

La figure III.28 présente des courbes de polarisation enregistrées à une vitesse de balayage de $0,5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ dans un milieu de DPBS, pour les couches compactes réalisées à 50V pour différents temps d'anodisation. Les résultats obtenus sur le matériau brut (B) apparaissent également. Les couches compactes améliorent nettement les propriétés anticorrosion, les potentiels de corrosion étant décalés vers le sens anodique et les densités de courant passif étant plus faibles (Tableau III.10). La couche d'oxyde compacte formée est donc bloquante. L'échantillon ($C_{15\text{min}}$) présente le meilleur résultat par rapport aux autres traitements, grâce à sa couche compacte non poreuse en bonne corrélation avec les caractérisations topographiques. La diminution des propriétés anticorrosion des autres échantillons peut être attribuée soit à une couche incomplète pour ($C_{1\text{min}}$), soit aux nombreux défauts de surfaces (protubérances) qui apparaissent pour les temps plus longs et conduisent à l'exposition du substrat aux ions chlorures agressifs.

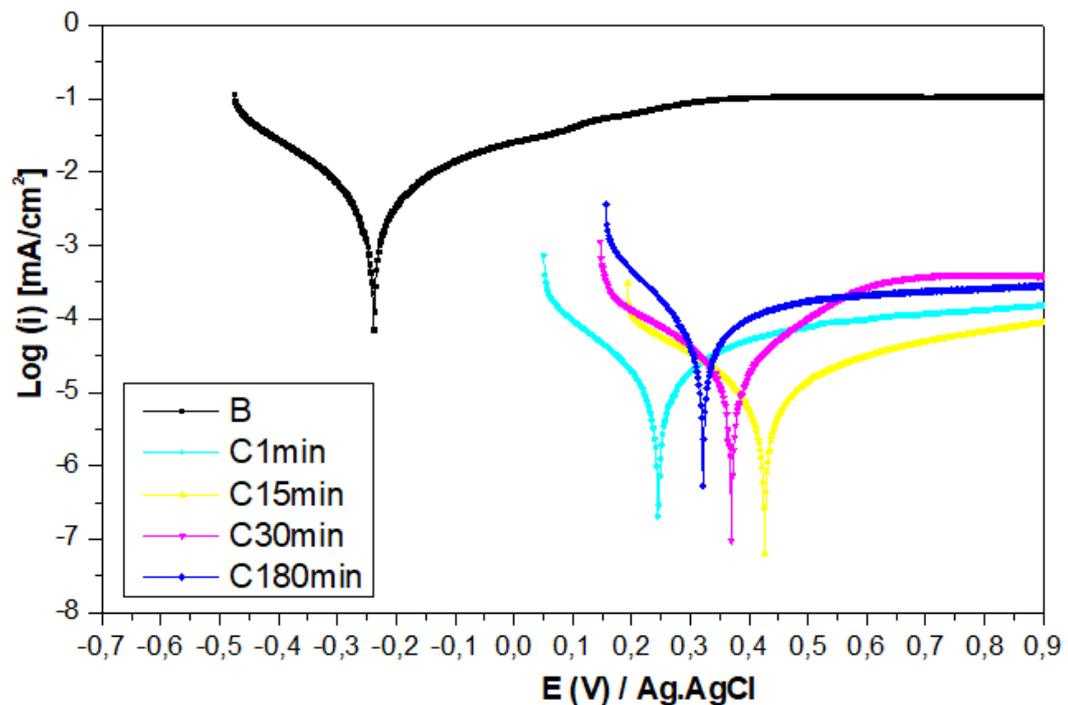


Figure III.28 : Courbes de polarisation sur les couches compactes réalisées à 50V pour différents temps et le matériau de départ non traité (B), $V_b = 0,5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ dans DPBS,

Tableau III.10 : Valeurs du potentiel de corrosion (E_{corr}) et du courant de passivation (i_{pass} , 0,9V) des couches compactes réalisées à 50V pour différents temps et le matériau de départ non traité (B).

	E_{corr} (mV)	i_{pass} (mA.cm ⁻²)
B	-243	0,1
C_{1min}	233	0,00016
C_{15min}	417	0,00008
C_{30min}	357	0,00045
C_{180min}	320	0,00028

La figure III.29 présente les courbes de polarisation des couches compactes réalisées pendant 15 minutes à différents potentiels. Les analyses des courbes regroupées dans le tableau III.11 montrent que les propriétés anticorrosion augmentent avec le potentiel appliqué jusqu'à 50V, en bonne corrélation avec l'épaisseur des couches. Pour un potentiel de 60V la résistance à la corrosion du film diminue, malgré une épaisseur du film plus importante, probablement à cause des défauts d'adhérences du film mis en évidence par microscopie sur la section transversale et en ellipsométrie, en bon accord avec [237,274].

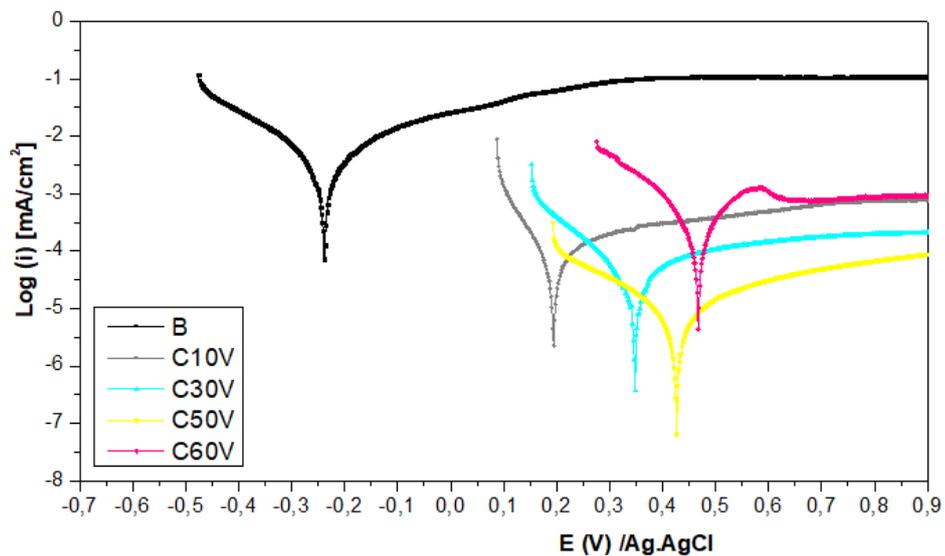


Figure III.29 : Courbes de polarisation des couches compactes réalisées à 15min pour différents potentiels en comparaison avec le matériau de départ non traité (B) $V_b = 0,5 \text{ mV.s}^{-1}$ dans DPBS.

Tableau III.11 : Potentiel de corrosion (E_{corr}) et du courant de passivation (i_{pass} , 0,9V) des couches compactes réalisées à 15min pour différents potentiels et le matériau brut (B).

	E_{corr} (mV)	i_{pass} (mA·cm ⁻²)
B	-243	0,1
C_{1v}	196	0,001
C_{5v}	290	0,0001
C_{10v}	193	0,003
C_{20v}	421	0,0001
C_{30v}	349	0,0002
C_{40v}	490	0,0001
C_{50v}	417	0,00008
C_{60v}	468	0,003

III.2.4 Mouillabilité de la surface

Le tableau III.12 regroupe les résultats obtenus sur les couches compactes pour différents paramètres d'anodisation, juste en sortie du bain d'électrolyse, après un mois de vieillissement, après une réactivation de la surface par immersion dans la soude ou par UV. Sans vieillissement, les mesures de (θ) en fonction du temps de traitement pour une tension de 50V (échantillons C_{1min} à C_{180min}), montrent que les films possèdent un caractère quasi hydrophobe qui diminue avec l'augmentation du temps d'anodisation (C_{60min} à C_{180min}), les défauts de surface observés conduisant à la formation d'une porosité importante. Les couches obtenues en fonction du potentiel pour un temps de 15 min [échantillon (C_{10v}) à (C_{60v})] regroupés sous (C_v) dans le tableau ci-dessous ont toutes une hydrophobicité similaire à celle des films obtenus à 50V pour des temps courts.

Après un mois de vieillissement (ligne 2, Tableau III.12), les valeurs de (θ) des couches quasi hydrophobes n'ont pas varié. Seules sur les couches qui présentaient une relative hydrophilie (C_{60min}, C_{120min}, C_{180min}) voient les valeurs (θ) augmenter. Les essais de réactivation de surface regroupés dans le tableau III.12 par immersion dans la soude (ligne 3) ou traitement UV (ligne 4) sont tous concluants, une nette diminution de l'angle de contact étant obtenue par ces deux traitements, les groupements hydroxydes fixés sur les surfaces possédant une affinité chimique avec l'eau.

Tableau III.12 : Mesure de l'angle de contact sur la surface brute (B) et les couches compactes (C_t , C_v) après anodisation, après un vieillissement d'un mois, par réactivation à la soude, par réactivation UV. (Marge d'erreur 3%).

	B	C_{1min, 15min, 30min}	C_{60min}	C_{120min}	C_{180min}	C_v
Après anodisation	40	76	60	16	8	76
Après un mois	60	76	70	47	46	76
Réactivation à la soude	70	30	25	10	5	30
Réactivation UV	35	30	25	11	5	30

III.2.5 Adhésion mécanique

La figure III.30 regroupe l'analyse de courbes de traction réalisées sur les couches compactes pour différents temps (C_t) et différents potentiels (C_v). Les couches compactes ne présentent aucun arrachement de matière. Elles montrent des valeurs maximales de la force et de l'élongation équivalentes à celles déterminées sur le test à blanc. Après le test d'adhérence, l'observation par microscopie (Figure III.31) des deux surfaces (coté couche et contreplaque) confirme la présence de colle montrant que la rupture a bien eu lieu dans la colle sans arrachement de matière.



Figure III.30 : Histogramme représentant les valeurs moyennes de la force maximale, de l'élongation et le pourcentage de la surface arrachée pour évaluer l'adhérence de films passifs formés à 50V pour différents temps d'anodisation (C_t) et formés à 15min pour différents voltages d'anodisation (C_v). (Marge d'erreur 8%).

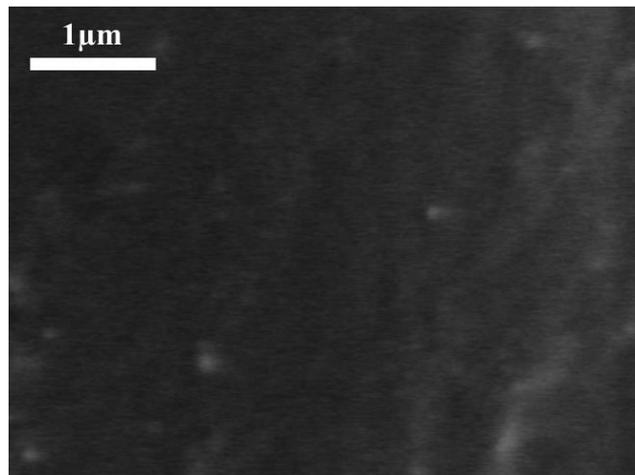
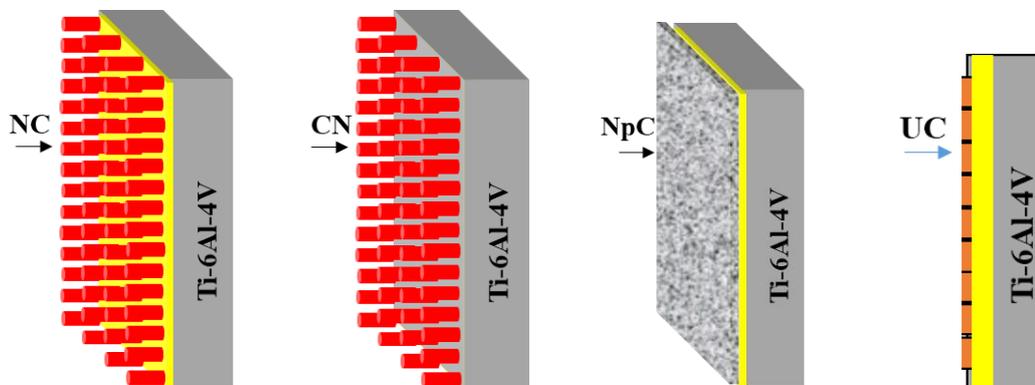


Figure III.31 : Image de la surface par microscope optique après un test d'adhésion pour l'échantillon C_{10V} .

Finalement, l'ensemble des résultats de ce chapitre nous permettent de conclure qu'une tension de 50V et un temps d'anodisation de 15 min sont les conditions optimales pour créer un film passif d'oxyde compact.

Étude des couches combinées

- Anodisations successives -



III.3 Étude des couches combinées

III.3.1 Anodisations successives

Les conditions utilisées pour la formation des nanotubes (N) sont 60V pendant 3h dans la solution d'éthylène glycol contenant des ions fluorures ; (U) est obtenu par arrachement au scotch de (N) peu adhérente ; (Np) est obtenue par polarisation à 60V pendant un temps de 15 min dans la même solution. Pour les couches compactes (C) obtenues en milieu acide sulfurique, nous avons fixé un temps de 15 min et fait varier le potentiel (notation C_v), ou inversement fixé un potentiel 50V et fait varier le temps (notation C_t). La couche de référence, notée simplement (C), a été obtenue pour les meilleures conditions de temps et de potentiel déterminées précédemment : 15 min et 50V. Précisons que l'ordre des lettres dans la notation correspond à l'ordre des anodisations : la notation (NC) signifie par exemple que la nanostructuration a été suivie de l'oxydation compacte et pour (CN) les expériences ont été menées dans le sens inverse : couche compacte suivie de nanostructuration. Enfin ajoutons, que lors de la deuxième anodisation, une nouvelle oxydation du substrat de titane à lieu : cette nouvelle couche se développe donc sous la première couche d'oxyde formée si cette dernière reste stable.

Le tableau III.13 présente la couleur obtenue pour chaque anodisation successive : nanostructuration (N, Np ou U) + couche compacte (C). Pour (CN), la surface (C) initialement jaune prend une couleur grise bleu similaire à l'échantillon (N_{60V}). La même couleur est obtenue pour les oxydations compactes à faible voltage de N_{60V} (NC_{1V-4V}). La couleur jaune-grise des anodisations successives (NC_t) est un mélange des couleurs initiales des couches (C) jaune et (N) gris-bleu. La combinaison (NpC) présente un mélange de couleurs marron et jaune, (Np) étant initialement turquoise. La formation d'une couche compacte, sur la rugosité (U), a une couleur orange qui s'approche de la couleur initiale de (C).

Tableau III.13 : Couleurs obtenues pour les échantillons soumis à des anodisations successives comparées à l'échantillon brut (B).

B	CN, NC_{1V-4V}	$NC_{1min-180min}$	NpC	UC
				
Blanche argentée	Grise-bleu	Jaune-grise	Marron-jaune	Orange

III.3.1.1 Caractérisation structurale par diffraction des rayons X

La figure III.32 montre les diffractogrammes des rayons X en mode couplé et en mode rasant pour des échantillons combinés par anodisations successives (NC, CN, NpC, UC) comparés au matériau de départ (B). Les résultats sont identiques à ceux obtenus pour les couches non combinées (N, C, N_p, U) : Seuls les pics du substrat de titane apparaissent ; en mode rasant l'intensité de ces pics diminue car la surface du titane est couverte par les couches minces d'oxyde, invisibles par DRX, donc amorphes.

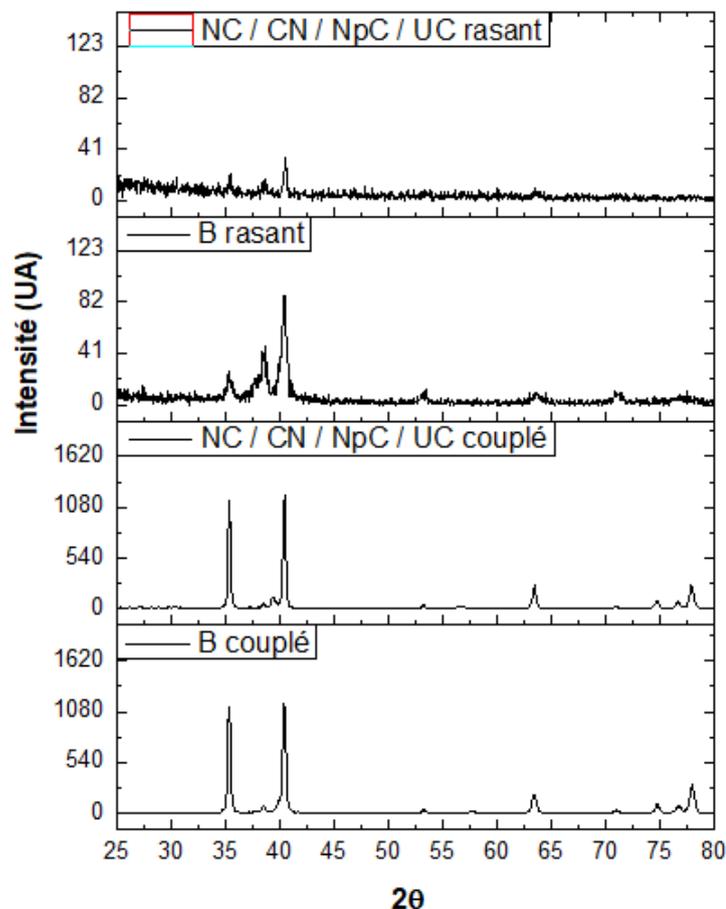


Figure III.32 : Diffractogrammes des rayons X en modes couplé et rasant pour les échantillons combinés par anodisations successives (NC, CN, NpC, UC) et le substrat (B).

III.3.1.2 Caractérisation morphologique de la surface

La figure III.33 présente une observation par MEB des couches combinées (NC_t, CN, NpC, UC). La formation d'une couche compacte après la formation des nanotubes (échantillons NC_t) n'induit aucune influence sur la morphologie des nanotubes, du moins pour des temps inférieurs à 180 min : la surface présente le même réseau de nanotubes que celui obtenu avec une simple anodisation. On remarque de même que dans le cas des échantillons (NpC) et (UC) la surface

garde l'apparence de la première anodisation réalisée : réseau poreux pour (NpC) et empreinte du fond des tubes pour (UC), montrant que la deuxième anodisation compacte d'oxydation du substrat a lieu sous la première couche d'oxyde.

Quand la méthodologie inverse (CN) est appliquée, l'oxydation du substrat en oxyde nanotube devrait avoir lieu sous la couche compacte initialement formée. Cependant l'image MEB de l'échantillon (CN) ne présente pas la surface lisse obtenue pour les couches compactes mais de nouveau un réseau de nanotubes : la couche compacte a donc été dissoute chimiquement par les ions fluorures présents dans le bain de nanostructuration.

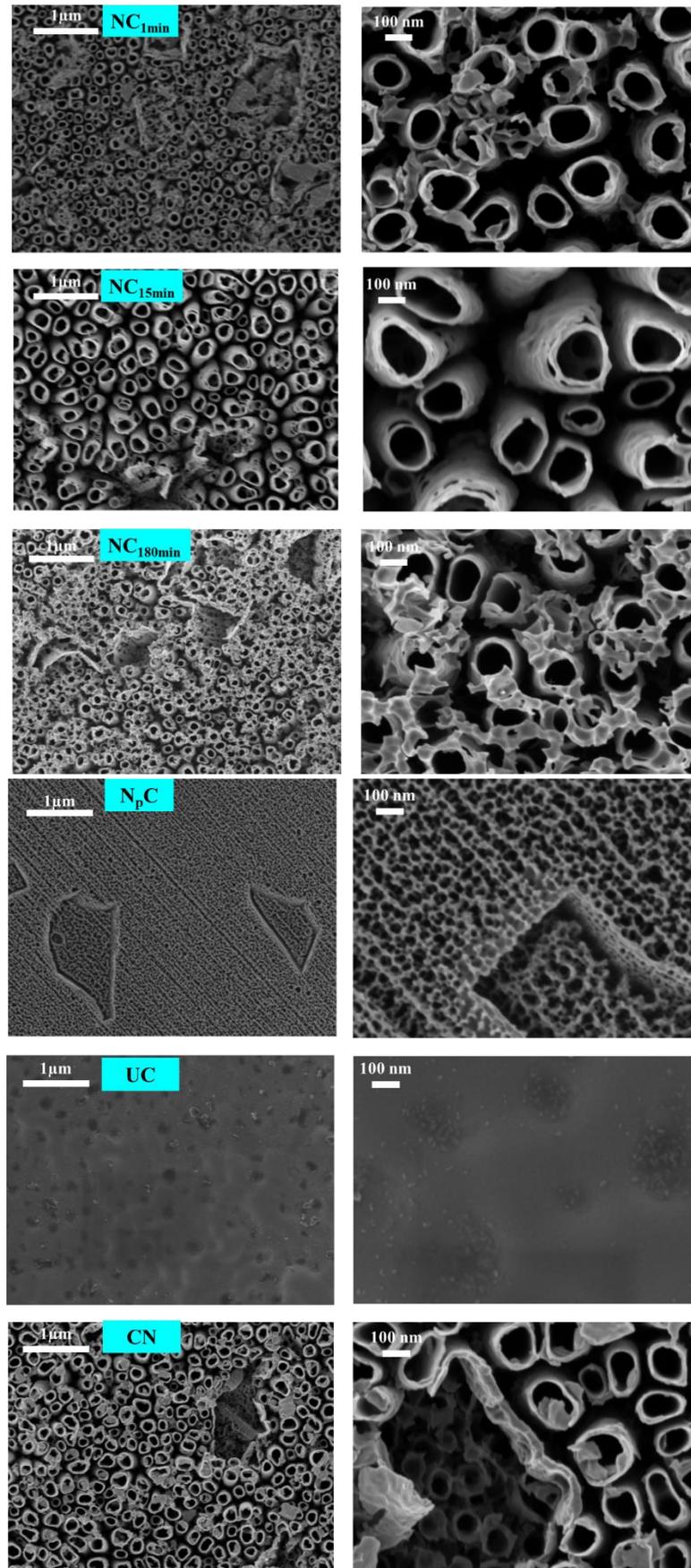


Figure III.33 : Observation par MEB des couches combinées (NC_t, CN, N_pC, UC).

III.3.1.3 Caractérisation en section transversale

La figure III.34 présente une observation par MEB en section transversale des couches combinées ($\text{NC}_{15\text{min}}$, CN, UC). La formation d'une barrière de TiO_2 sous le fond des tubes ($\text{NC}_{15\text{min}}$) permet de combler les vides originels présents entre les tubes et le substrat de Ti-6Al-4V: le fond des tubes sont alors liés entre eux et au substrat. La couche compacte formée a une épaisseur de l'ordre de 120 nm identique à celle de la couche obtenue lors de l'anodisation compacte simple.

Dans le cas de l'échantillon (CN), la couche compacte initiale (C) est complètement dissoute lors de la formation de N. Le réseau de nanotubes obtenus à une morphologie et des dimensions similaires à celui formé par simple anodisation (N), leur longueur variant entre 1100 nm et 2100 nm. Comme pour N, les tubes n'apparaissent pas attachés au substrat.

La section de l'échantillon (UC) a un aspect ondulé dû à l'empreinte du fond des tubes laissée sur la surface après leur arrachement. On retrouve une épaisseur de couche d'oxyde de 125 nm.

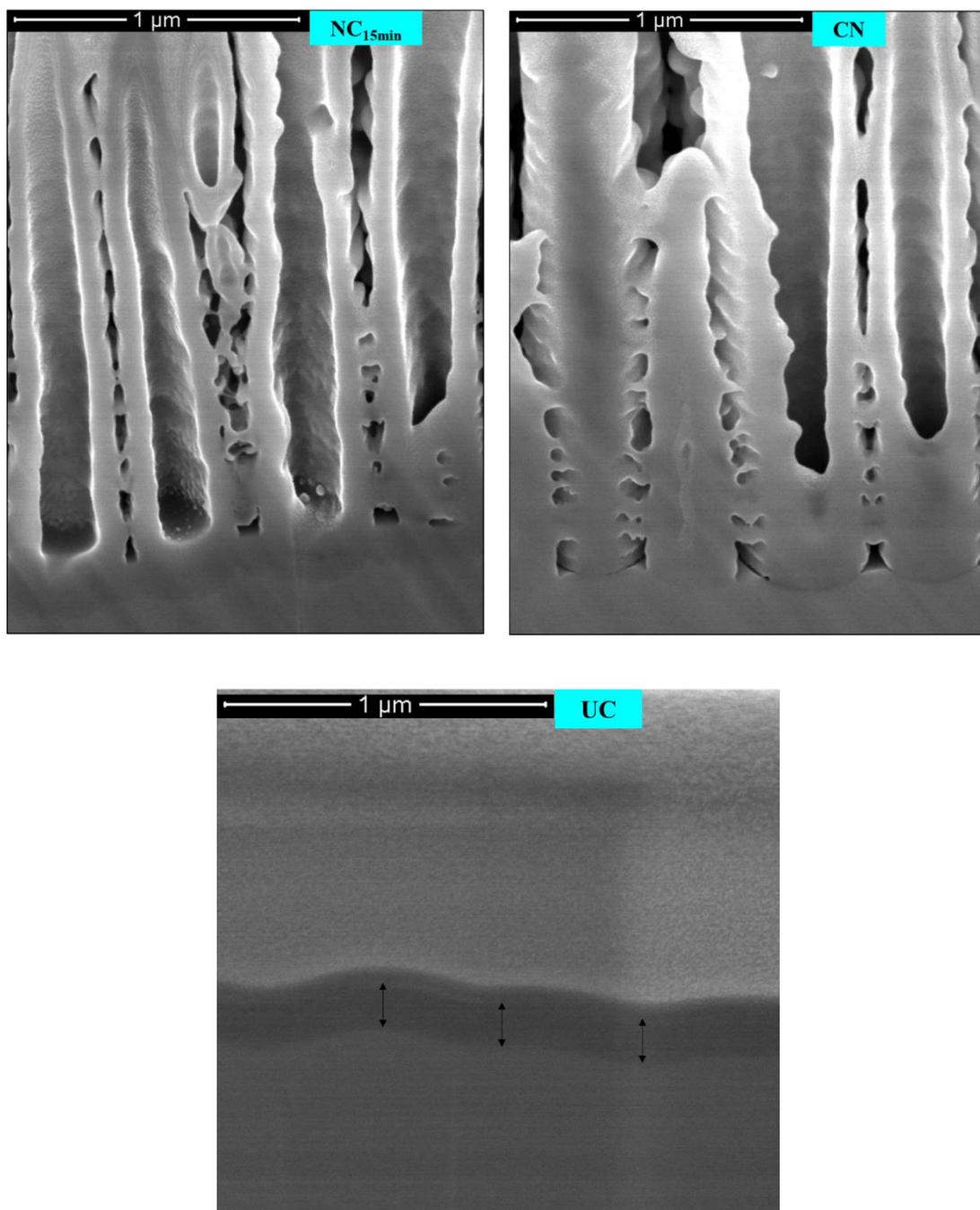


Figure III.34 : Images réalisés par MEB en section transversale des couches combinées (NC_{15min}, CN, UC).

III.3.1.4 Étude de la corrosion

La figure III.35 présente les courbes de polarisation enregistrées pour la combinaison (CN), le matériau brut (B), les anodisations simples nanostructurée (N) et compacte de référence (C). Le tableau III.14 regroupe les résultats obtenus à partir des courbes de polarisation.

Le traitement qui permet une meilleure résistance à la corrosion est (C) qui présente le potentiel de corrosion le plus élevé et le courant passif le plus faible, la couche compacte créant un bon effet barrière. L'échantillon (CN) présente des propriétés anticorrosion similaires à celle de (N), l'amélioration qu'aurait dû apporter le traitement compact n'apparaît pas.

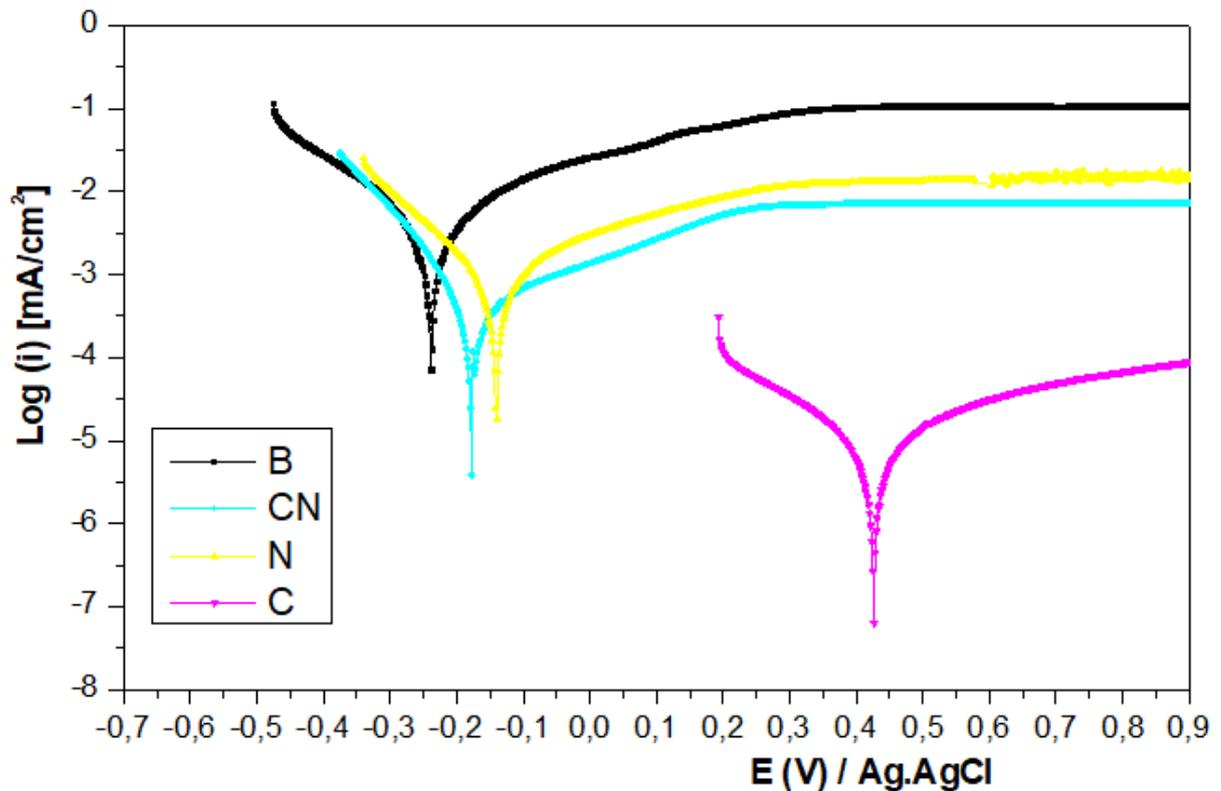


Figure III.35 : Courbes de polarisation du traitement combiné (CN) comparé aux oxydations simples (N) et (C), et au substrat non traité (B), $V_b = 0,5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ dans DPBS.

Tableau III.14 : Valeurs du potentiel de corrosion (E_{corr}) et du courant de passivation (i_{pass} , 0,9V) du substrat non traité (B), du traitement combiné (CN), et des oxydations simples (N) et (C).

	E_{corr} (mV)	i_{pass} ($\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$)
B	-243	0,1
CN	-174	0,007
N	-155	0,016
C	417	0,00008

La figure III.36 présente les courbes de polarisation des échantillons (NC_v), comparées au matériau non traité (B), et aux oxydations simples (N) et (C). Le tableau III.15 rassemble les résultats obtenus à partir des courbes de polarisation. Bien que la couche compacte (C) offre la meilleure protection, les traitements successifs (NC_v) présentent un comportement intermédiaire entre (N) et (C), se rapprochant de (C) quand la tension du traitement (NC_v) augmente. La formation du film compact sous les nanotubes permet d'obtenir cette amélioration, l'épaisseur du film augmentant jusqu'à une valeur de tension de 50V.

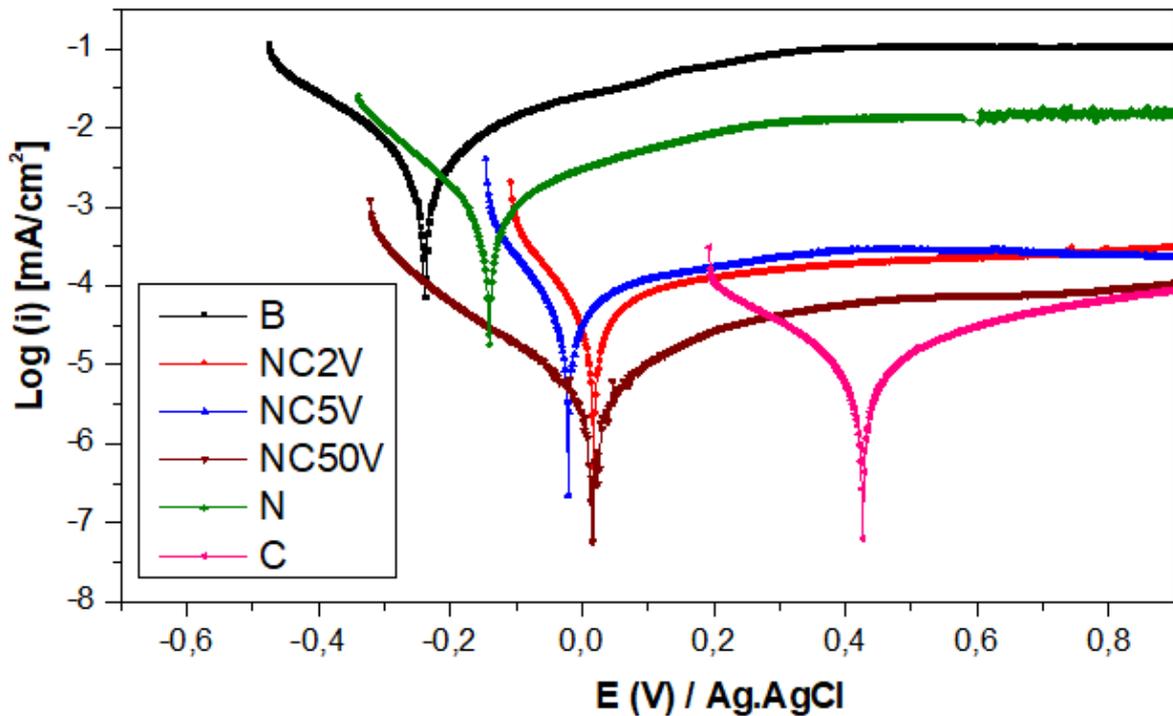


Figure III.36 : Courbes de polarisation des traitements combinés (NC_v), et des traitements simples (N) et (C), et du matériau non traité (B), $V_b = 0,5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ dans le DPBS.

Tableau III.15 : Valeurs de potentiel de corrosion (E_{corr}) et du courant de passivation (i_{pass} , 0,9V) des traitements combinés (NC_v), de la couche nanostructurée (N), la couche compacte (C) et du matériau non traité (B).

	E_{corr} (mV)	i_{pass} (mA·cm ⁻²)
B	-243	0,1
NC _{1v}	-576	0,03
NC _{2v}	7	0,0002
NC _{3v}	-33	0,0004
NC _{4v}	15	0,0003
NC _{5v}	-22	0,0002
NC _{10v}	-43	0,0001
NC _{50v}	7	0,00001
N	-155	0,016
C	417	0,00008

La figure III.37 présente la courbe de polarisation pour l'échantillon (NpC), comparé avec le matériau non traité (B), et les couches simples (Np) et (C). Le tableau III.16 illustre les résultats obtenus à partir des courbes de polarisation. L'efficacité contre la corrosion de (NpC) se situe entre celle de (N) et celle de (C), montrant donc un bénéfice sur les propriétés barrières de (C) formée en dessous des nanopores.

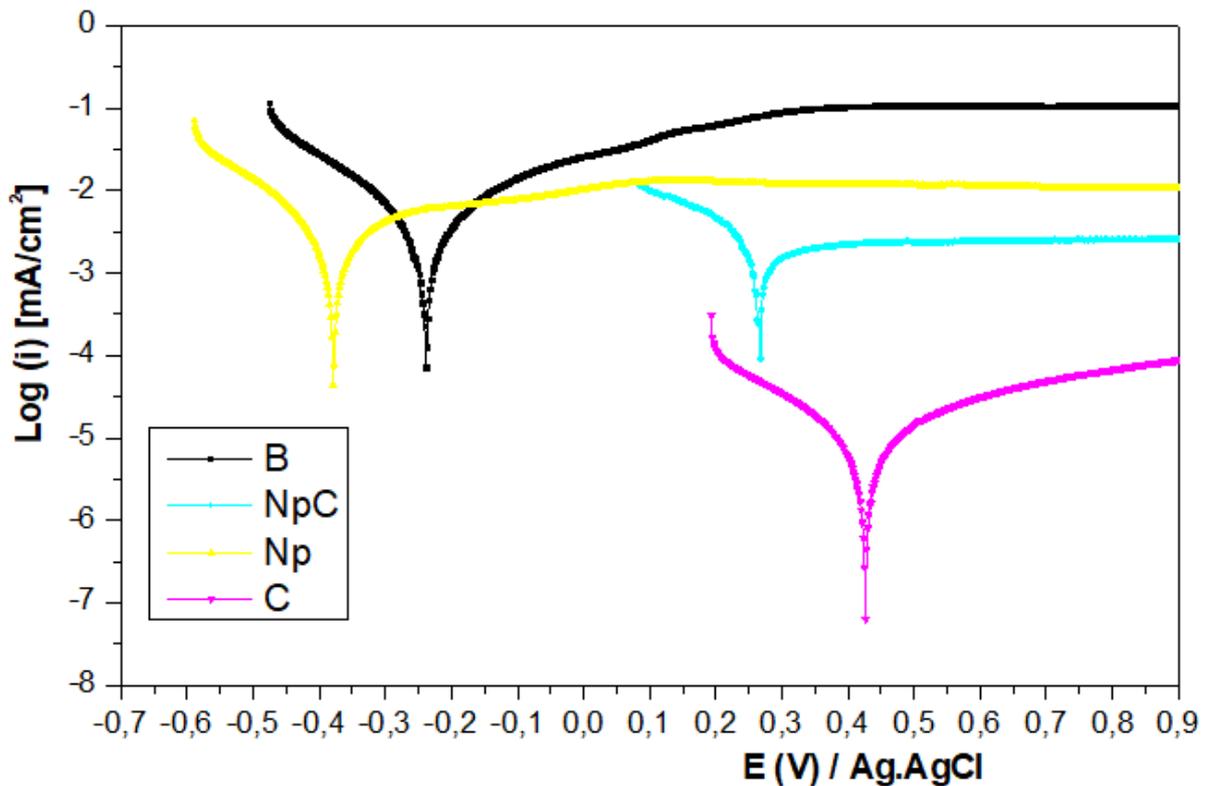


Figure III.37 : Courbes de polarisation du film obtenu par le traitement combiné (NpC), des couches nanostructurées (Np), compacte (C) et du matériau brut (B), $V_b = 0,5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ dans le DPBS.

Tableau III.16 : Valeurs du potentiel de corrosion (E_{corr}) et du courant de passivation (i_{pass} , 0,9V) du film obtenu par le traitement combiné (NpC), des couches nanostructurées (Np) et compacte (C) et du substrat brut B.

	E_{corr} (mV)	i_{pass} ($\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$)
B	-243	0,1
NpC	266	0,002
Np	-377	0,011
C	417	0,00008

La figure III.38 présente les courbes de polarisation du matériau non traité (B), des couches simples (U) et (C) et du traitement combiné (UC). Le tableau III.17 regroupe les résultats obtenus à partir des courbes de polarisation. Les propriétés anticorrosion de l'échantillon (UC) sont proches de celles de (C).

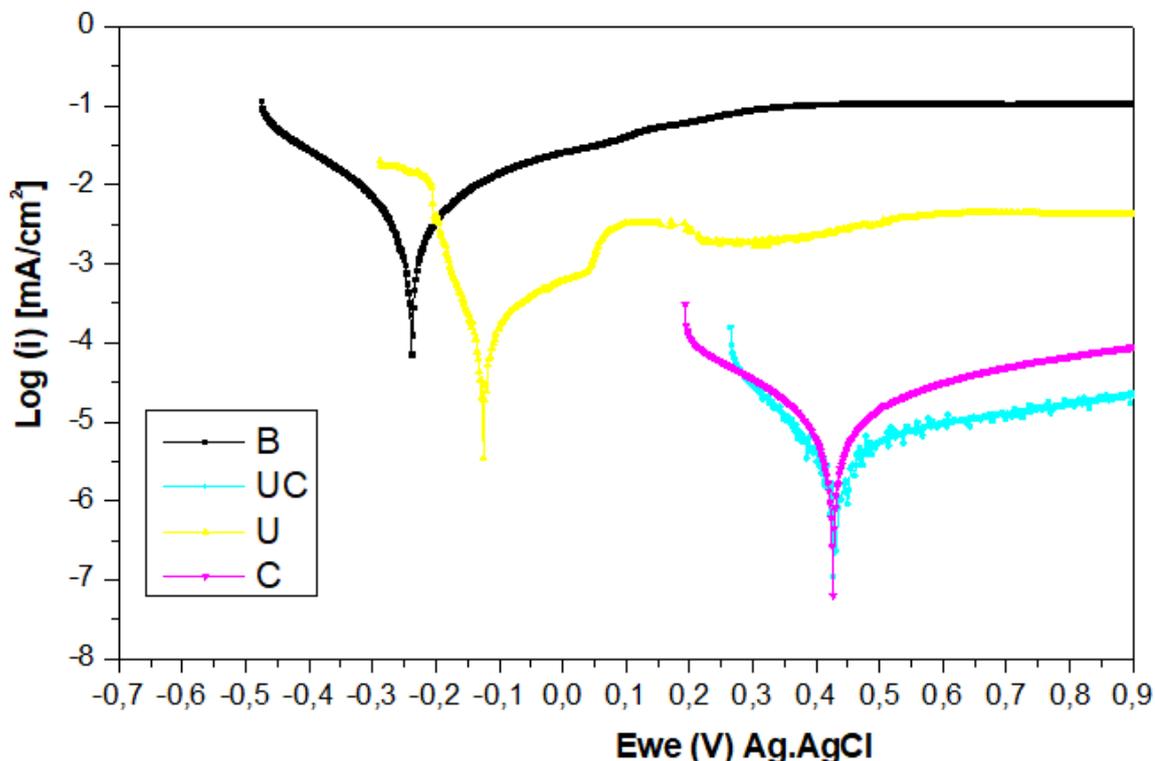


Figure III.38 : Courbes de polarisation, du matériau de départ non traité (B), la couche nanostructurée (U) et la couche compacte (C), $V_b = 0,5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ dans le DPBS.

Tableau III.17 : Valeurs du potentiel de corrosion (E_{corr}) et du courant de passivation (i_{pass} , 0,9V) du matériau de départ non traité (B), la couche nanostructurée (U) et la couche compacte (C).

	E_{corr} (mV)	i_{pass} ($\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$)
B	-243	0,1
UC	417	0,00002
U	-122	0,004
C	417	0,00008

III.3.1.5 Mouillabilité de la surface

Le tableau III.18 regroupe les mesures de l'angle de contact sur la surface brute (B) et les couches combinées (NC, CN, NpC, UC). Les mesures ont été effectuées directement après anodisation, après un vieillissement d'un mois, et après réactivation à la soude ou sous UV. Les traitements combinés (NC, NpC, UC) ne changent pas l'hydrophilie des surfaces : On retrouve approximativement la valeur obtenue pour les couches simples N (dans les cas de NC, CN, et NpC) et U (dans le cas de UC), ces couches restant à la surface lors du traitement combiné.

Lors du vieillissement des échantillons on enregistre, comme dans le cas des oxydations simples, une augmentation de l'angle de contact, augmentation très significative dans le cas des surfaces poreuses (NpC) et (NC). La variation est moins importante pour (UC), la surface étant initialement quasi hydrophobe: la couche (UC) étant moins rugueuse que (Np) et (N) elle n'offre pas une grande surface pour adsorber les polluants organiques. Les couches combinées (NpC) et (NC) récupèrent leurs propriétés d'hydrophilie après réactivation dans la soude ou par irradiation UV.

Tableau III.18 : Mesure de l'angle de contact sur la surface brute (B) et les couches combinées (NC, CN, NpC, UC). Les mesures sont effectuées directement après anodisation, après un vieillissement d'un mois, par réactivation à la soude, par réactivation UV. (Marge d'erreur 3%).

	B	NC, CN	NpC	UC
Après anodisation	40	6	16	70
Après un mois	60	105	116	80
Réactivation à la soude	70	5	16	35
Réactivation UV	35	15	16	30

III.3.1.6 Adhésion mécanique

La figure III.39 présente un histogramme des valeurs moyennes de la force maximale, de l'élongation et du pourcentage de surface arrachée pour des échantillons nanostructurés soumis à une anodisation combinée (NC, CN, NpC). La combinaison (CN) perd les propriétés d'adhésion de (C), car la couche compacte disparaît lorsqu'elle est soumise à une deuxième anodisation nanostructurée. En revanche, les traitements combinés (NC) permettent d'améliorer l'adhésion de (N) : la couche compacte formée sous les tubes permet de lier les tubes au substrat. L'efficacité de cette deuxième anodisation augmente avec le potentiel d'anodisation car l'épaisseur de la couche compacte augmente aussi. Ces résultats sont en bonne corrélation avec les résultats de la corrosion. De même l'adhérence du réseau de nanopores est améliorée par la combinaison (NpC).

La figure III.40 présente les images obtenues par microscopie électronique à balayage après un test d'adhésion, sur la plaque traitée (NC) et la contreplaque (B). L'observation coté (NC) révèle les nanotubes sous la colle, et aucune empreinte du fond des tubes relative à leur arrachement n'a pu être détectée sur la contre plaque : la rupture a eu lieu dans la colle. La présence de colle

est confirmée par l'analyse EDS faite sur la surface traitée : le carbone nettement visible étant l'un des composants principaux de la colle.

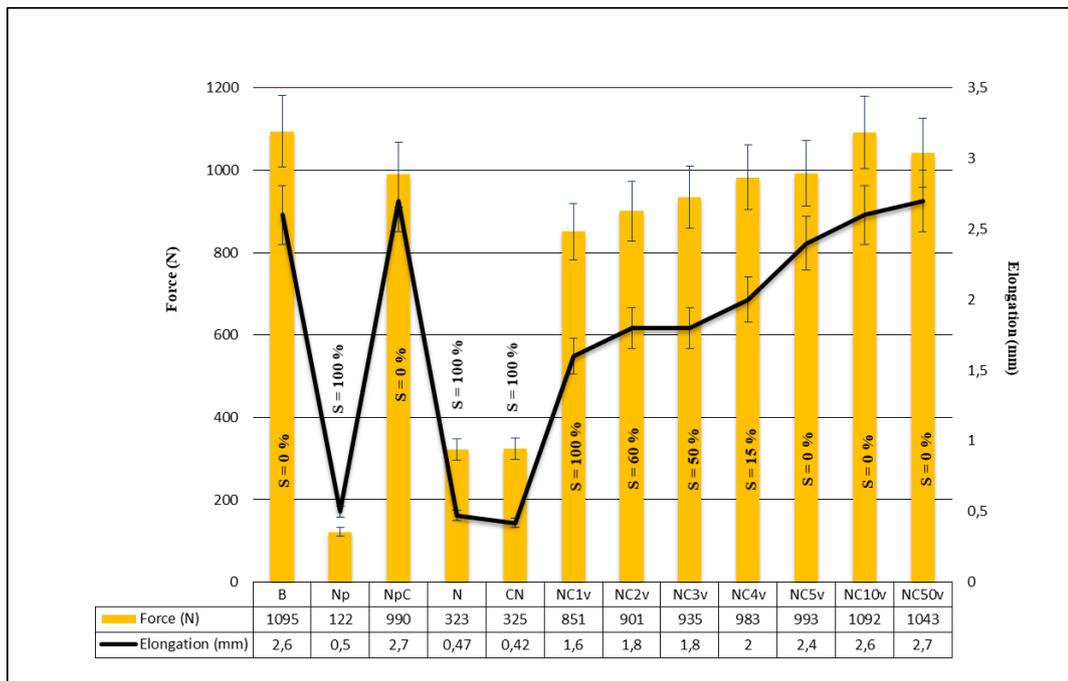


Figure III.39 : Histogramme représentant les valeurs moyennes de la force maximale, de l'élongation et le pourcentage de la surface arrachée des échantillons nanostructurés soumis à une anodisation combinée (NC_v, CN, NpC), la surface brute (B), et l'anodisation simple (N) (Marge d'erreur 8%).

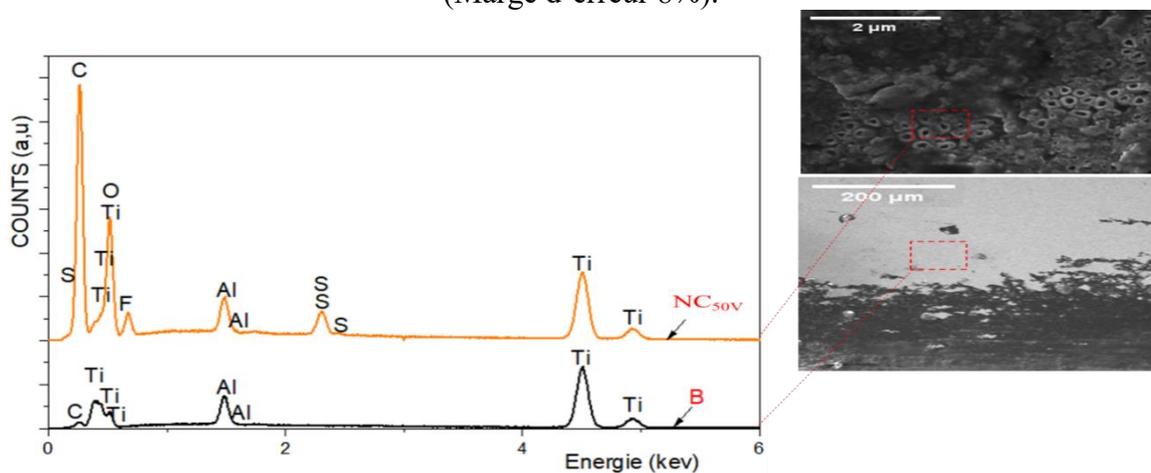
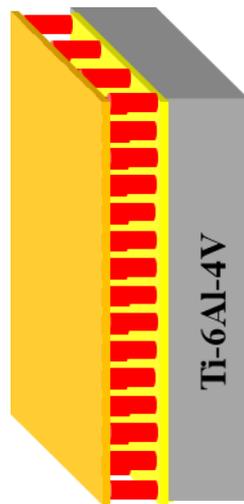


Figure III.40 : Images réalisés par MEB et spectre EDS après un test d'adhésion.

Étude des couches combinées
-Électrodéposition de l'hydroxyapatite-



III.3.2 Électrodéposition de l'hydroxyapatite

III.3.2.1 Mécanisme de la formation

La déposition de l'hydroxyapatite par voie électrochimique est un processus complexe que nous allons étudier par voltamétrie cyclique. Cette technique consiste en l'application d'une rampe de potentiel cyclique, en enregistrant le courant qui en résulte : elle offre la possibilité de comprendre les mécanismes réactionnels qui se déroulent à l'interface électrode-électrolyte, et de déterminer les zones de potentiel optimales pour l'élaboration de revêtements.

Les voltammogrammes ont été enregistrés à 60°C sur le substrat de départ B (Figure III.41) et les substrats modifiés (Figure III.42), à 20 mV/s. Le chlorure de sodium est utilisé pour augmenter la conductivité de la solution [220]. Pour comprendre l'influence des différents ions, les solutions ci-dessous ont été étudiées, en maintenant le pH à 4,5 et une concentration totale en ions chlorures de 0,18M :

- Blanc : sel de fond seul : 0,18M NaCl
- Ca : 0,042M CaCl₂.2H₂O + 0,1M NaCl
- P : 0,025M NH₄H₂PO₄ + 0,18M NaCl
- HA : 0,042M CaCl₂.2H₂O + 0,025M NH₄H₂PO₄ + 0,1M NaCl (rapport molaire Ca/P = 1,68)

La figure III.41 présente les voltammogrammes à 60°C sur le substrat de départ (B), pour ces quatre solutions. L'étude du sel de fond permet de déterminer le potentiel de réduction du solvant. Au balayage aller, on observe une augmentation du courant qui correspond à la réduction du proton à -1,5V [200], suivant la réaction :

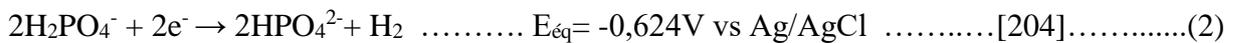


avec un potentiel thermodynamique $E_{\text{éq}} = -0,06 \text{ pH} = -0,5\text{V vs Ag/AgCl}$ [204]

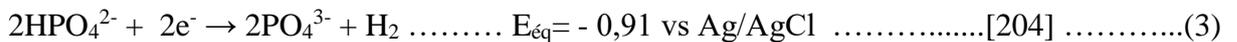
On enregistre donc une surtension de réduction du proton de 1V, qui montre que cette réaction est cinétiquement lente sur la surface de titane.

L'ajout des ions calciums dans le sel de fond n'a pas d'influence sur la réduction du proton, puisque la courbe est inchangée. En présence d'ions dihydrogénophosphate (H₂PO₄⁻), un courant de réduction est enregistré pour un potentiel plus élevé : E= -1,2V. Puisque le pH et le substrat sont identiques, ce courant supplémentaire ne peut pas être attribué à la réduction du

proton mais à la réduction des ions H_2PO_4^- suivant la réaction et le potentiel d'équilibre ci-dessous :

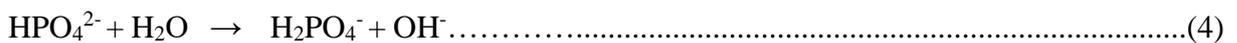


Ces ions pouvant à leur tour être réduits en phosphates PO_4^{3-}



La réaction (2) subit un blocage cinétique de 0,6V environ, moins important que celui du proton sur le substrat de titane.

Les ions hydrogénophosphates HPO_4^{2-} et phosphates PO_4^{3-} produits par les réactions (2) et (3) sont des espèces basiques qui vont réagir avec l'eau en provoquant une augmentation de pH suivant les réactions :



Enfin, la courbe obtenue avec la solution complète présente une allure différente avec la formation d'un pic cathodique : le départ de ce pic à -1,2V est dans la zone de potentiel attribuée à la réduction des ions H_2PO_4^- . Il est suivi à -1,75V d'une nouvelle augmentation du courant. Pour expliquer l'apparition d'un pic quand la solution contient les ions phosphates et calcium le mécanisme suivant pourrait être proposé :

- Les ions HPO_4^{2-} et PO_4^{3-} créés par les réactions (2) et (3) entraînent une augmentation locale de pH sur l'électrode suivant les réactions (4) et (5).
- Les ions calcium libres dans la solution migrent vers la cathode sous l'influence du champ électrique [278] et précipitent sous différents types de phosphates de calcium dépendant du pH atteint à l'électrode : Brushite, ou hydroxyapatite pour des pH plus élevés, selon les réactions respectives (6, 7) :



- La précipitation des phosphates de calcium crée une couche peu conductrice sur l'électrode, provoquant une diminution du courant et l'apparition du pic. Pour un potentiel de -1,75V une nouvelle augmentation du courant apparait, attribuée à la réduction du proton à un pH plus basique que celui de la solution de sel de fond.

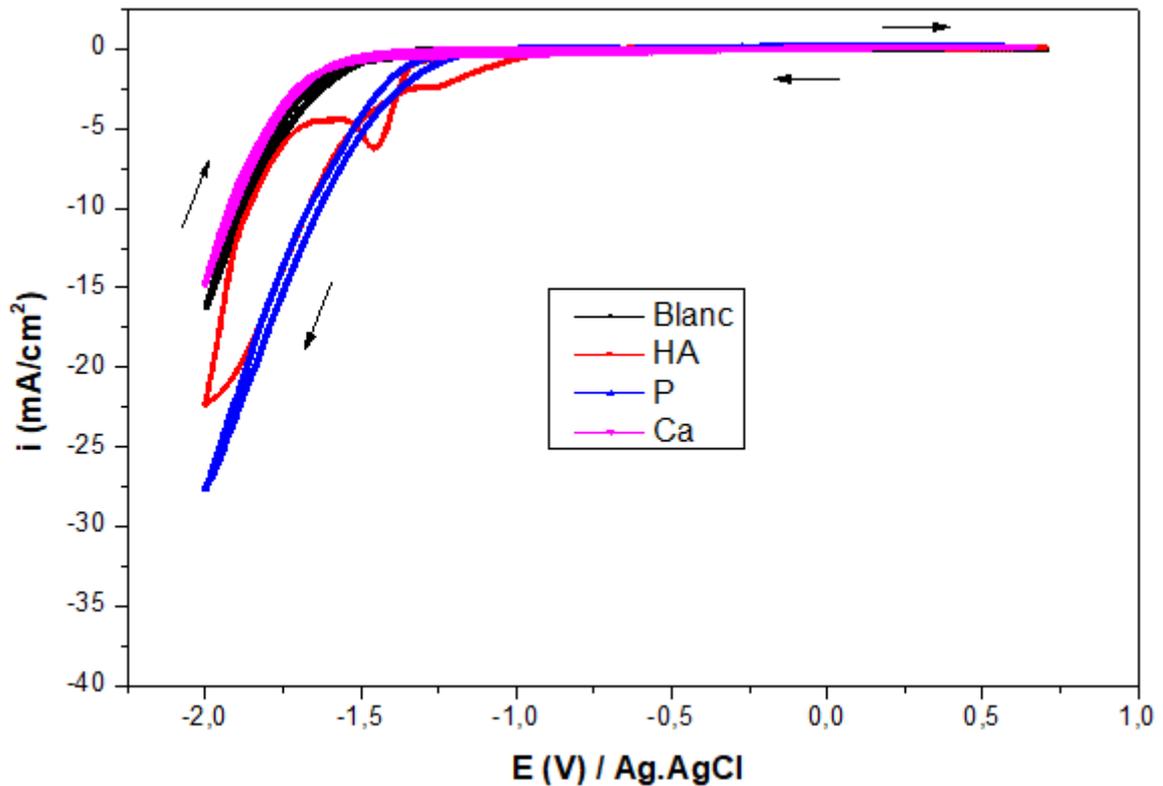


Figure III.41 : Voltammogrammes cycliques sur substrat brut (B) dans différentes solutions : blanc (0,18M NaCl); HA (0,042M $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ + 0,025M $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ + 0,1M NaCl); Ca (0,042M CaCl_2 + 0,1M NaCl); P (0,025M $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ + 0,1M NaCl). $V_b = 20 \text{ mV/s}$. $T=60^\circ\text{C}$

La figure III.42 présente les voltammogrammes cycliques dans la solution de HA, sur le substrat brut B et les surfaces modifiées N, C et NC. Les courants de réduction obtenus sur les surfaces modifiées sont plus faibles car les surfaces couvertes de TiO_2 sont moins conductrices que le substrat brut.

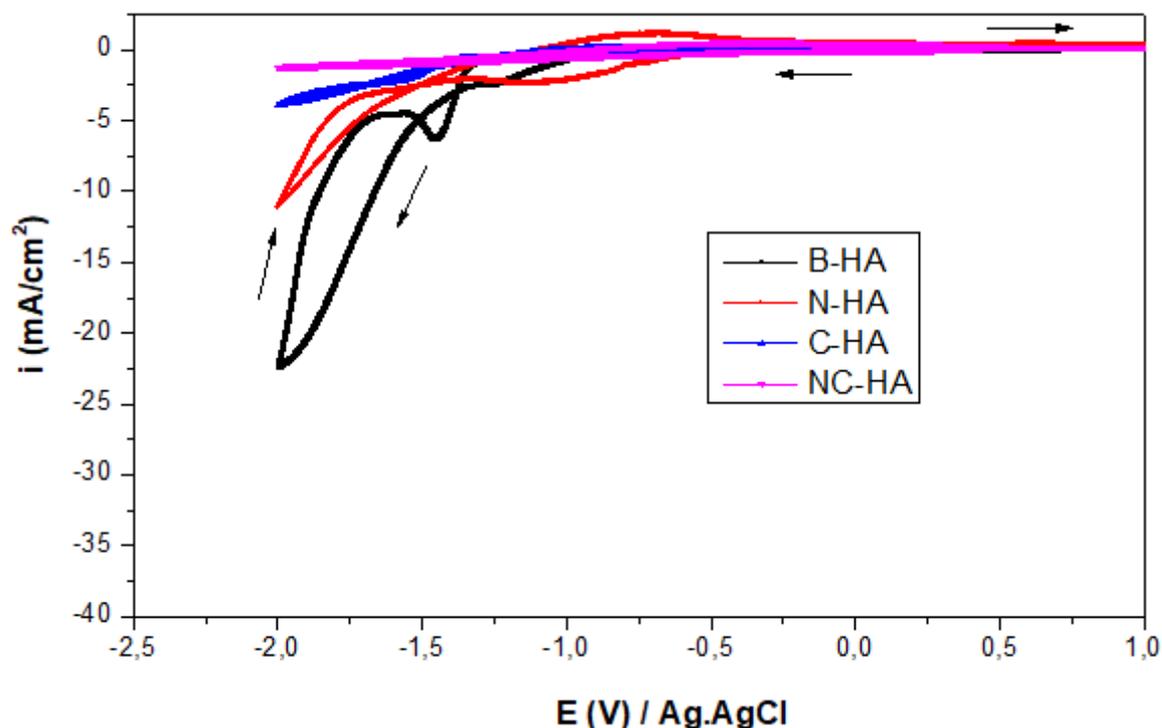


Figure III.42 : Voltammogrammes cycliques sur différents substrats (B, N, C, NC), dans une solution de HA (0,042M CaCl₂.2H₂O + 0,025M NH₄H₂PO₄ + 0,1M NaCl) à $V_b = 20$ mV/s. $T = 60^\circ\text{C}$.

Finalement, cette étude nous a permis de déterminer une zone de potentiel de déposition de HA, après le maximum du pic mais avant la nouvelle augmentation du courant, soit -1,5V. Les dépôts obtenus sur toutes les surfaces ont une couleur blanche que ce soit en absence ou en présence de prétraitement (P_i) et post-traitement (P_f).

III.3.2.2 Caractérisation par infrarouge

La Figure.III.43 montre les spectres FTIR enregistrés pour les dépôts de HA(P_iP_f) réalisés à -1,5V pendant 15 min, sur les différents substrats : B, N, C et CN.

La bande qui se situe dans la région de $3500-3600\text{ cm}^{-1}$, est associée aux vibrations d'élongation des groupements (OH), leur vibration lors de la déformation est observée vers 1650 cm^{-1} . La vibration enregistrée entre $2800-3000\text{ cm}^{-1}$ ne peut pas être attribuée à la vibration de la liaison N-H (l'azote n'est pas détecté par l'analyse EDS), mais plutôt celle de C-H, due à une contamination organique des échantillons lors du rinçage ou à des résidus de carbone des joints de l'électrode de travail. Les bandes d'absorption observées entre $1000-1100\text{ cm}^{-1}$ et entre $400-600\text{ cm}^{-1}$, sont attribuées à la vibration des groupes de phosphate (PO_4^{3-}) et signent la formation de l'hydroxyapatite [142,143,175,182,183,193,194,280,281].

La bande d'absorption aux environs de 1400-1450 cm^{-1} correspond aux vibrations du groupe carbonate (CO_3^{2-}) [143,182,183,193,194,280], provenant de la dissolution de l'acide carbonique en solution (équation 8, 9, 10) [282]:

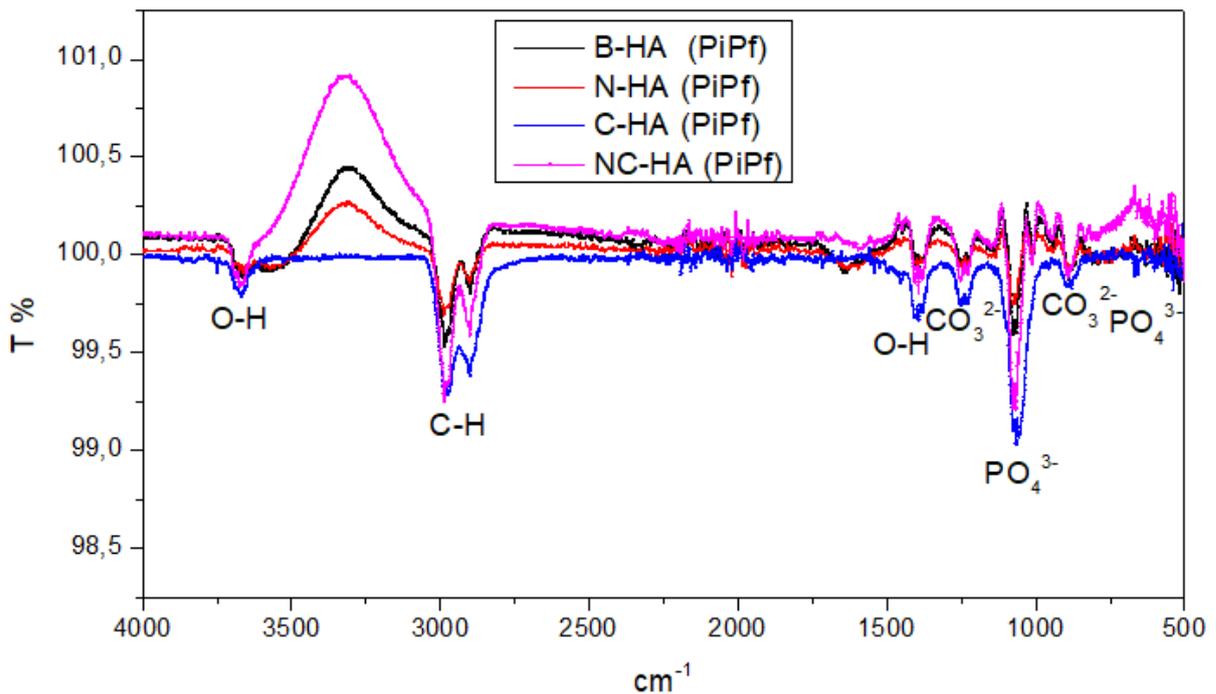


Figure III.43 : Spectre FTIR des substrats (B, N_{60V}, C_{50V}, NC_{50V}) revêtus par l'hydroxyapatite avec un prétraitement et post-traitement [HA(PiPf)] [60°C, solution (0,042M $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ + 0,025M $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ + 0,1M NaCl), -1,5V, 15min].

III.3.2.3 Caractérisation structurale par diffraction des rayons X

La figure III.44 regroupe les diffractogrammes des rayons X en modes couplé et rasant pour un matériau de départ (B) revêtu par l'hydroxyapatite [60°C, solution (0,042M $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ + 0,025M $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ + 0,1M NaCl), -1,5V, 15min], avec et sans pré et post traitement.

L'échantillon sans traitement (B-HA) et celui n'ayant reçu qu'un prétraitement [B-HA (Pi)] présentent en plus des pics du substrat, des pics de faibles intensités provenant du dépôt. Les pics à 25,9° et 32° correspondent respectivement aux plans cristallins (002) et (211) de HA [186,222] suivant le fichier [JCPDF 01070-3371]. Le pic détecté à environ 12° correspond au plan cristallin (020) de la brushite [143,198,222], en bonne corrélation avec le fichier

[JCPDF 00-011-0293]. Les pics relatifs à la brushite ont disparu pour l'échantillon ayant subi pré et post traitements [B-HA (PiPf)] : le posttraitement dans la soude permet de transformer la brushite en hydroxyapatite plus stable à pH élevé [199], selon les réactions (11, 12) :

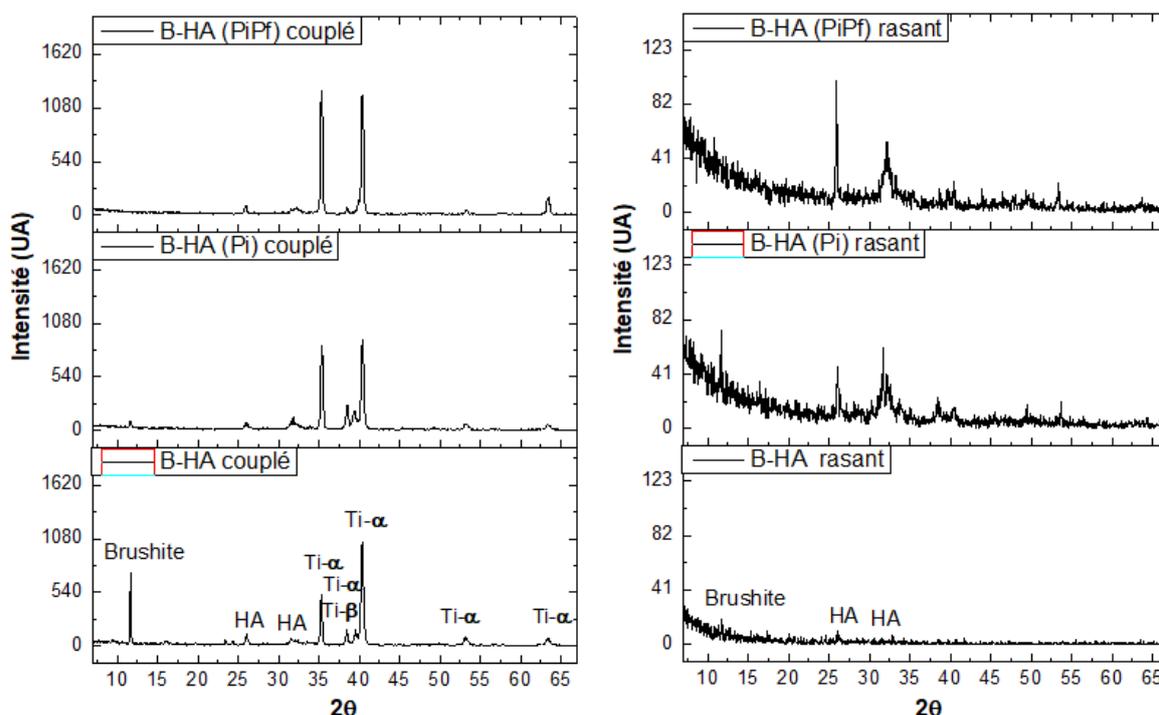
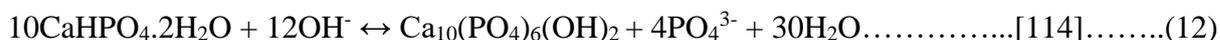


Figure III.44 : Diffractogrammes des rayons X en modes couplé et rasant du matériau de départ (B) revêtu par l'hydroxyapatite [60°C, solution (0,042M CaCl₂·2H₂O + 0,025M NH₄H₂PO₄ + 0,1M NaCl), -1,5V, 15min], sans traitement (B-HA), avec prétraitement [B-HA (Pi)], avec pré et post traitements [B-HA (PiPf)].

III.3.2.4 Caractérisation morphologique de la surface

La figure III.45 présente une caractérisation par microscopie électronique à balayage du matériau de départ (B) revêtu par l'hydroxyapatite sans traitement (B-HA). La surface est totalement couverte par le dépôt électrochimique. La morphologie majoritaire est sous forme de cristaux allongés d'épaisseur entre 500-900 nm distribués sur toute la surface, avec la présence de quelques gros blocs. La formation des blocs peut être due à la coalescence des cristaux durant le processus de dépôt.

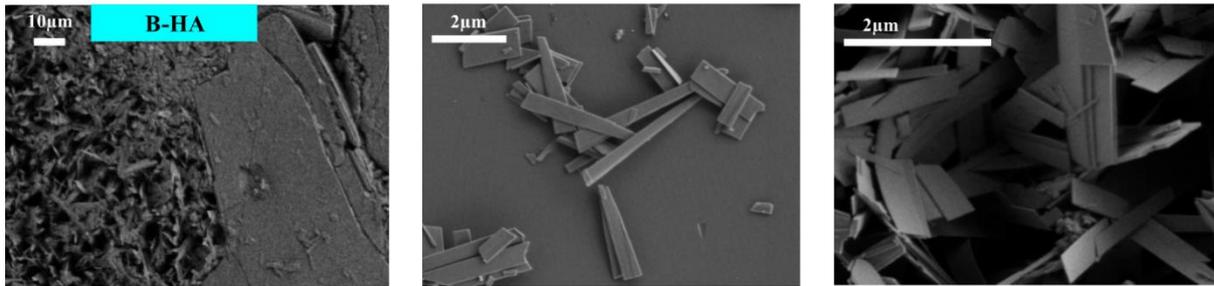


Figure III.45 : Images MEB du matériau de départ (B) revêtu par l'hydroxyapatite sans traitement (B-HA) dans (0,042M $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ + 0,025M $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ + 0,1M NaCl), -1,5V durant 15min à 60°C

Avec un prétraitement [B-HA (P_i)], la morphologie présentée sur la figure III.46 montre une structure géométrique similaire aux nids d'abeilles de l'ordre de 20 μm . Cette structure pourrait être dessinée par l'empreinte sur la surface des bulles d'hydrogène formées durant le processus de déposition. On retrouve les cristaux allongés comme dans le cas sans traitement.

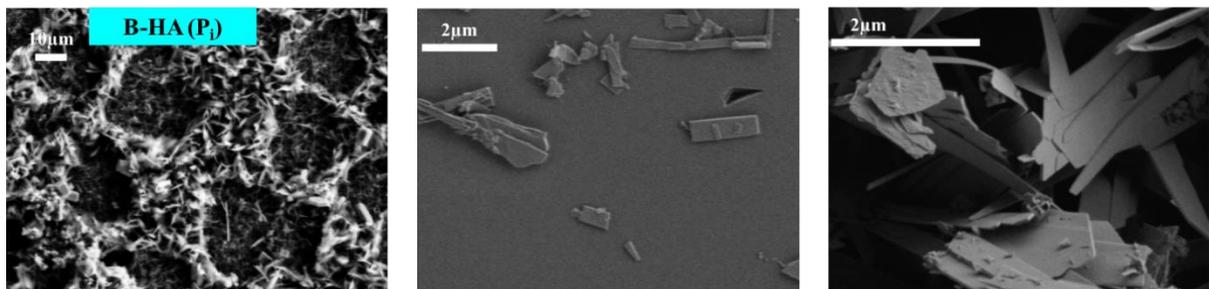


Figure III.46 : Images MEB du matériau de départ (B) revêtu par l'hydroxyapatite avec prétraitement [B-HA (P_i)] dans (0,042M $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ + 0,025M $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ + 0,1M NaCl), -1,5V, 15min, à T=60°C.

L'observation de la surface ayant subi pré et post traitements [B-HA (P_iP_f)] (figure III.47) est identique à celle observée avec un simple pré traitement. On retrouve une morphologie en nid d'abeille similaire à la structure citée dans la littérature [216]. Les cristaux allongés présents sur la majorité de la surface sont plus fins après le post traitement (épaisseur de l'ordre de 200-500 nm [15,175,183,193]). La surface présente moins de blocs : le posttraitement dans le milieu alcalin dissout les plaques en libérant les ions de Ca^{2+} et PO_4^{3-} [224].

L'électrodéposition de l'hydroxyapatite a également été réalisée sur les surfaces oxydées (C, N, NC, U, UC...). Comme la couche de HA obtenue en 15 minutes est couvrante, toutes les surfaces présentent la même morphologie que celle obtenue sur le substrat B.

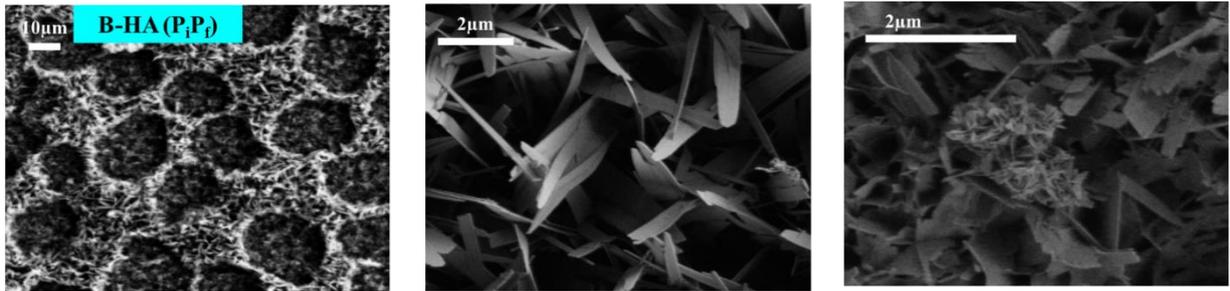


Figure III.47 : Images réalisés par MEB du matériau de départ (B) revêtu par l'hydroxyapatite avec prétraitement et posttraitement [B-HA (PiPf)] dans (0,042M $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ + 0,025M $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ + 0,1M NaCl), -1,5V, 15min $T=60^\circ\text{C}$.

III.3.2.5 Analyse de la composition de la surface par EDS

Le tableau III.19 présente les résultats EDS de la composition chimique de la surface en pourcentage atomique, pour des dépôts sur le matériau brut (B) revêtu par l'hydroxyapatite avec ou sans pré et post traitements [B-HA, B-HA(Pi), B-HA(PiPf)]. Dans tous les cas on relève la présence d'un dépôt de phosphate de calcium, mais seul l'échantillon ayant subi pré et post traitements [B-HA (PiPf)] s'approche du rapport $\text{Ca/P} = 1,67$ qui est celui de l'hydroxyapatite. La présence du sodium peut être attribuée aux traces de l'électrolyte utilisé en pré et post traitement. La présence du carbone peut être attribuée à la formation d'apatite carbonatée comme révélée par les analyses IR ou aux traces laissées par les joints en carbone du porte échantillon.

Tableau III.19 : Résultats de la composition chimique de la surface par analyse EDS du matériau de départ (B) revêtu par l'hydroxyapatite, avec et sans pré et post traitements : sans traitement (B-HA), avec prétraitement [B-HA (Pi)], pré + post traitements [B-HA (PiPf)].

	P	Ca	O	Na	C	Ca/P
B-HA	16,5	22,3	60,2	1	-	1,35
B-HA (Pi)	16,9	23,5	37,7	0,8	1	1,4
B-HA (PiPf)	13,2	22,2	55	5,7	3,9	1,68

III.3.2.6 Étude de la corrosion

La figure III.48 présente les courbes de polarisation enregistrées à une vitesse de balayage de $0,5 \text{ mV.s}^{-1}$ dans un milieu de DPBS, pour des échantillons (B, N, NC, C) revêtus par l'hydroxyapatite avec et sans pré et post traitements. Le tableau III.20 regroupe les résultats obtenus à partir des courbes de polarisation. Dans tous les cas, le dépôt d'hydroxyapatite sur le matériau de départ améliore les propriétés de corrosion en diminuant l'intensité du courant passivation conformément à la littérature [20]. Cette couche barrière poreuse est néanmoins moins efficace qu'une couche compacte (C). Les propriétés anticorrosion de l'échantillon (C) suivi d'un traitement de (HA) perd de son efficacité comme barrière à la corrosion, sans doute à cause de la teneur en ions chlorures, au pH élevé et à la température des bains de (HA). La résistance à la corrosion de tous ces dépôts reste néanmoins très satisfaisante.

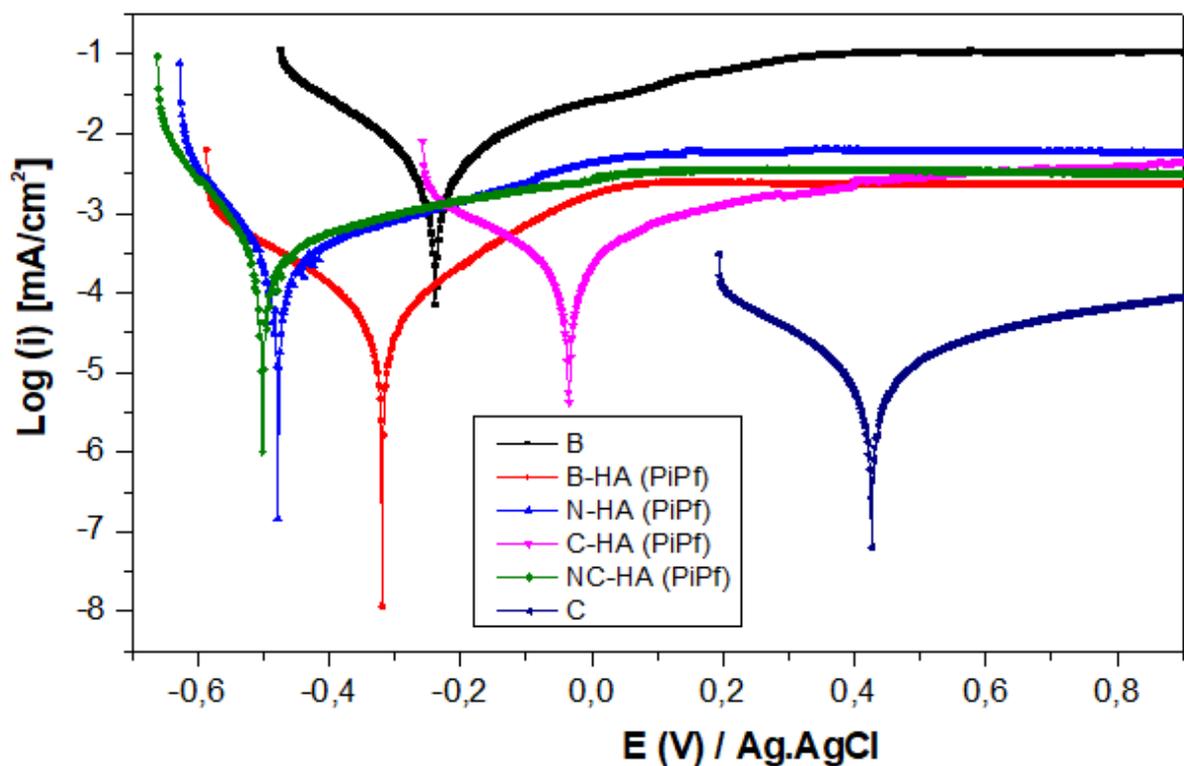


Figure III.48 : Courbes de polarisation des échantillons (B, N, NC, C) revêtus par l'hydroxyapatite avec prétraitement et posttraitement. Courbes de polarisation des échantillons (B, N, NC, C) revêtus par l'hydroxyapatite avec prétraitement et posttraitement, $V_b = 0,5 \text{ mV.s}^{-1}$ dans DPBS.

Tableau III.20 : Valeurs du potentiel de corrosion (E_{corr}) et courant de passivation (i_{pass} , 0,9V) pour des échantillons (B, N, NC, C) revêtus par l'hydroxyapatite avec prétraitement et posttraitement.

	E_{corr} (mV)	i_{pass} (mA·cm ⁻²)
B	-243	0,1
B-HA (PiPf)	-315	0,002
N-HA (PiPf)	-475	0,006
C-HA (PiPf)	-31	0,006
NC-HA (PiPf)	-502	0,003
N	-155	0,016
C	417	0,00008
NC	7	0,00001

III.3.2.7 Mouillabilité de la surface

Le tableau III.21 présente un histogramme de la mesure directe de l'angle de contact pour des échantillons (B, N, NC, C, Np, NpC, U, UC) revêtus par l'hydroxyapatite avec et sans pré et post traitements. Pour tous les échantillons, le dépôt d'hydroxyapatite rend la surface hydrophile en diminuant l'angle de contact. L'échantillon revêtu par l'hydroxyapatite sans traitement (B-HA) montre une valeur de 12°, supérieure à celle avec traitements sans doute à cause des larges cristaux observés sur la surface par MEB, qui limite l'étalement de la goutte d'eau. La diminution de l'épaisseur des plaquettes de phosphate de calcium pour l'échantillon [B-HA (Pi)] permet de réduire la valeur de l'angle de contact: les plaques fines sont plus bioactives [196]. La présence en surface d'hydroxyapatite dans le cas de [B-HA (PiPf)], permet d'obtenir une surface super hydrophile quelque soit le matériau de départ : les changements morphologiques comme la transformation de la brushite en hydroxyapatite permet d'offrir plus de ponts hydrogènes entre les groupements hydroxyles et l'eau.

Tableau III.21 : La mesure directe de l'angle de contact pour des échantillons (B, N, NC, C, Np, NpC, U, UC) revêtus par sans traitement (B-HA), avec prétraitement [B-HA (Pi)], et pré + post traitements [B-HA (PiPf)] : (Marge d'erreur 3%).

B	B-HA	B-HA (Pi)	B-HA (PiPf)	N-HA (PiPf)	C-HA (PiPf)
40	12	1	0,5	0,5	0,5
NC-HA (PiPf)	Np-HA (PiPf)	NpC-HA (PiPf)	U-HA (PiPf)	UC-HA (PiPf)	
0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	

III.3.2.8 Adhésion mécanique

La figure III.49 présente un histogramme des valeurs moyennes de la force maximale, de l'élongation, et du pourcentage de surface arrachée pour des couches revêtues par l'hydroxyapatite avec pré et post traitements. Le test d'adhésion de l'hydroxyapatite sur la surface brute est considéré comme le test à blanc. Les résultats obtenus sur les surfaces B et C ayant subi pré et post traitements [B-HA (PiPf), C-HA (PiPf)] montrent qu'aucun dépôt n'est arraché. La porosité de l'échantillon (NC) permet d'avoir une fixation de l'hydroxyapatite (voir la partie I.3.2.2). L'adhésion de l'hydroxyapatite sur la couche nanostructurée (N) permet de stabiliser partiellement les nanotubes puisque 50% seulement de la surface est arrachée contre 100% dans le cas de (N) seul.

Les analyses infrarouges effectuées après le test de traction (Figure III.51) sont similaires aux analyses infrarouges effectuées avant le test de traction, confirmant la présence de HA : le dépôt d'hydroxyapatite est adhérent. Une nouvelle vibration est apparue à 1500-1600 cm^{-1} , elle est attribuée à la vibration de la liaison C=O des cyanoacrylates (Figure III.50) provenant de la colle qui recouvre le dépôt.

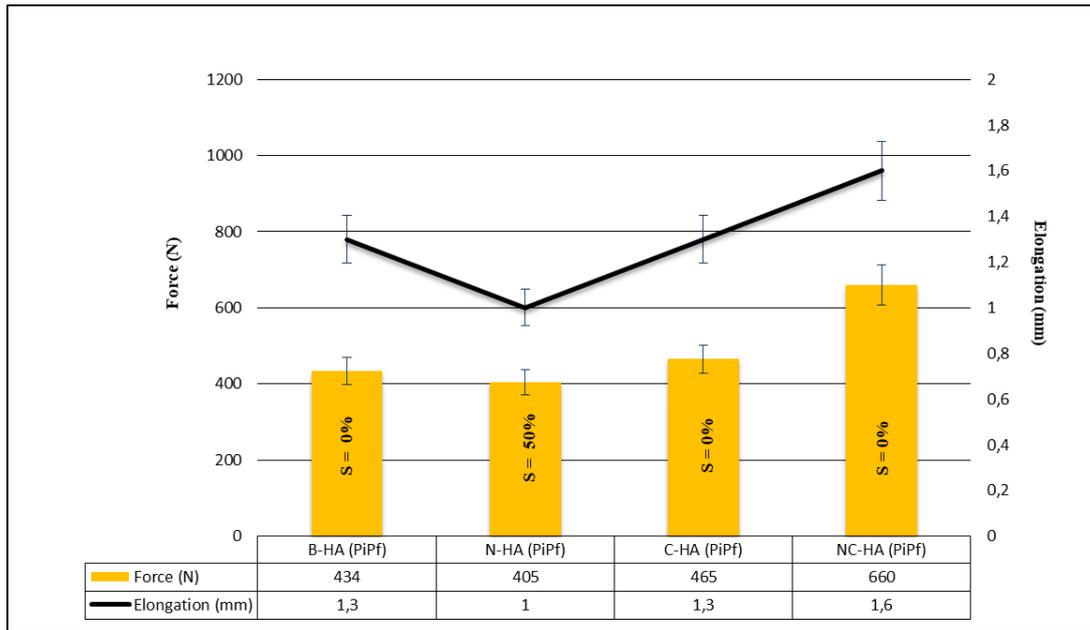


Figure III.49 : Histogramme représentant les valeurs moyennes de la force maximale, de l'élongation et le pourcentage de la surface arrachée pour des couches revêtues par l'hydroxyapatite. (Marge d'erreur 8%).

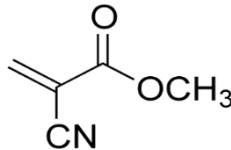


Figure III.50 : Cyanoacrylates.

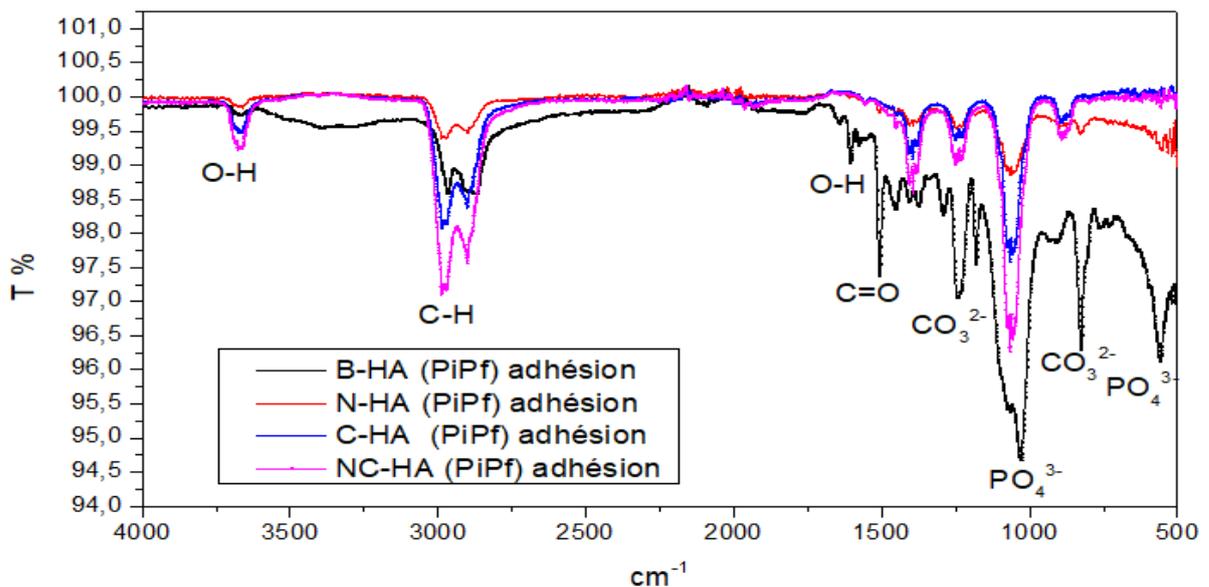
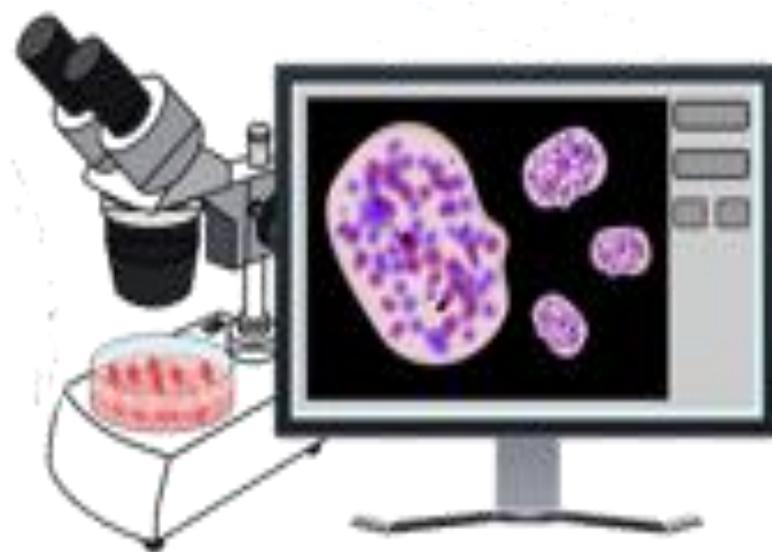


Figure III.51 : Spectres FTIR des substrats [B-HA (PiPf)], [N-HA (PiPf)], [C-HA (PiPf)], [NC-HA (PiPf)] après le test d'adhésion.

Culture cellulaire



III.4 Culture cellulaire

Le développement cellulaire de 40000 cellules de type U₂₅₆ sur des surfaces brutes et traitées électrochimiquement, a été évalué par microscopies optique et électronique à balayage. La cinétique de développement des cellules est analysée par un test MTT.

III.4.1 Caractérisation morphologique

Les figures III.52 et 53 présentent respectivement les images obtenues par microscopies optique et électronique des différentes surfaces (B, C, N, NC) après 5 jours de culture cellulaire. Les échantillons sont séchés sous flux d'air avant l'observation par microscopie.

Par microscopie optique, les images obtenues sur les surfaces peu rugueuses B et C montrent que les cellules se propagent de façon non homogène, laissant apparaître de larges zones non recouvertes. A l'inverse, sur les surfaces rugueuses N et NC la capacité de colonisation est plus importante et les surfaces sont uniformément recouvertes.

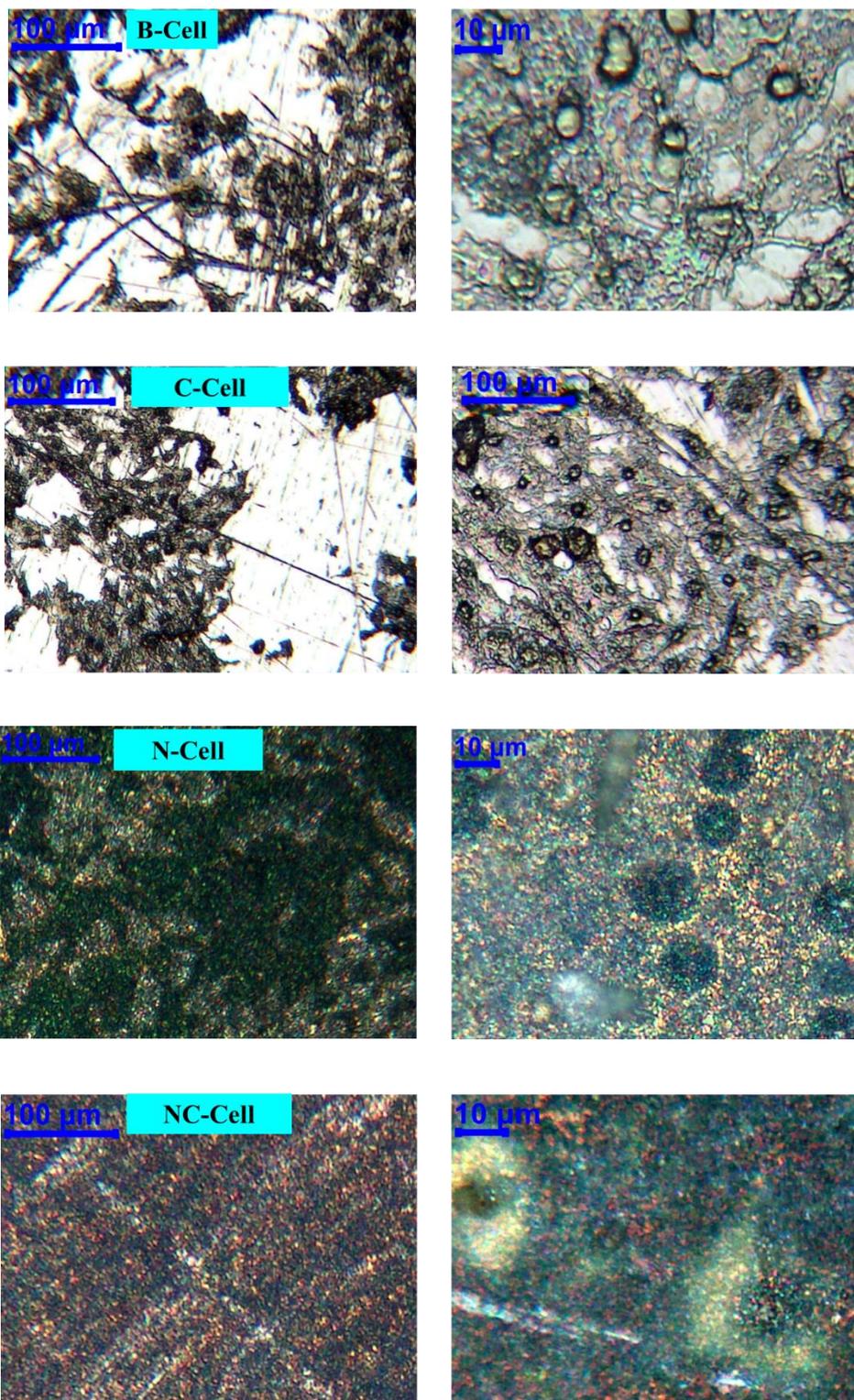


Figure III.52 : Observation par microscope optique après culture cellulaire de cellules de type U₂₅₆ sur : le matériau brut (B), oxydation compacte (C), nanostructuration (N), traitement combiné (NC), pour une incubation pendant 120h (37°C, 5% CO₂, humidité 80-85%).

Les résultats du microscope électronique à balayage nous confirment les résultats du microscope optique, montrant que les cellules ne recouvrent pas toute la surface du substrat de départ (B). Sur la surface rugueuse NC les cellules se propagent en recouvrant toute la surface de nanotubes.

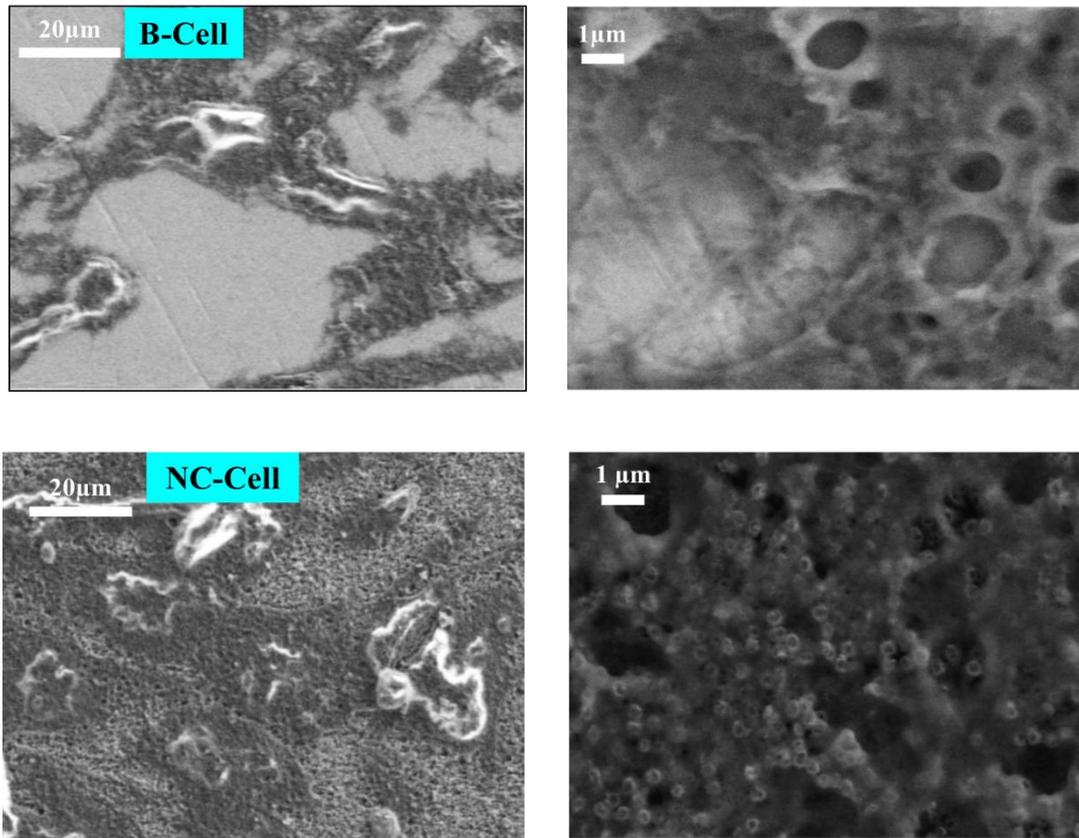


Figure III.53 : Images réalisées par MEB de la culture de cellules U_{256} sur le matériau de départ (B), le traitement combiné (NC) pour une incubation pendant 120h (37°C, 5% CO_2 , humidité 80-85%).

III.4.2 Test de viabilité

La figure III.54 présente les résultats cinétiques de développement cellulaire par essai MTT sur différentes topographies (B, N, C, NC). Rappelons que dans ce test, plus le développement cellulaire est important, plus le milieu contiendra de formazan, et plus l'absorbance sera grande. Le nombre de cellules est donc proportionnel au pourcentage d'absorption. L'échantillon (B) est la surface de référence considérée à 100 %. Afin d'obtenir le pourcentage de croissance par rapport au substrat brut, les absorbances obtenues sur les surfaces traitées ont été divisées par celle de (B). Les résultats montrent que le processus de croissance cellulaire est plus grand sur les surfaces nanostructurées N et NC que sur la surface C peu rugueuse, en accord avec leur propriété d'hydrophilie et avec les résultats prédits dans la littérature. Nous remarquons aussi

que les résultats sont améliorés sur NC par rapport à N, sans doute à cause du manque d'adhérence des nanotubes qui se détachent au cours des manipulations laissant apparaître la surface brute. On notera également que la croissance cellulaire est plus faible après 5 jours. Cela peut être dû au manque d'oxygène ou de nutriments.

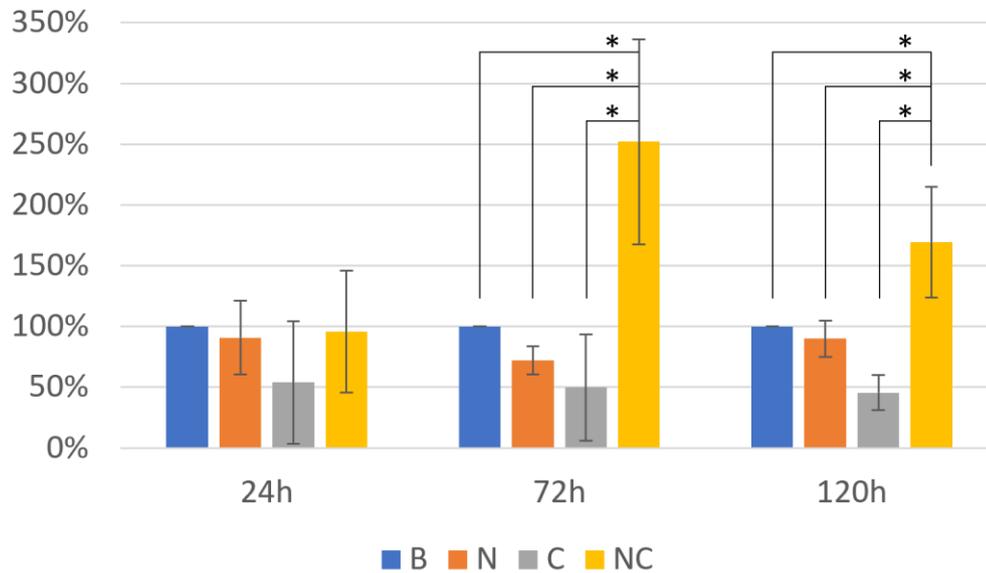
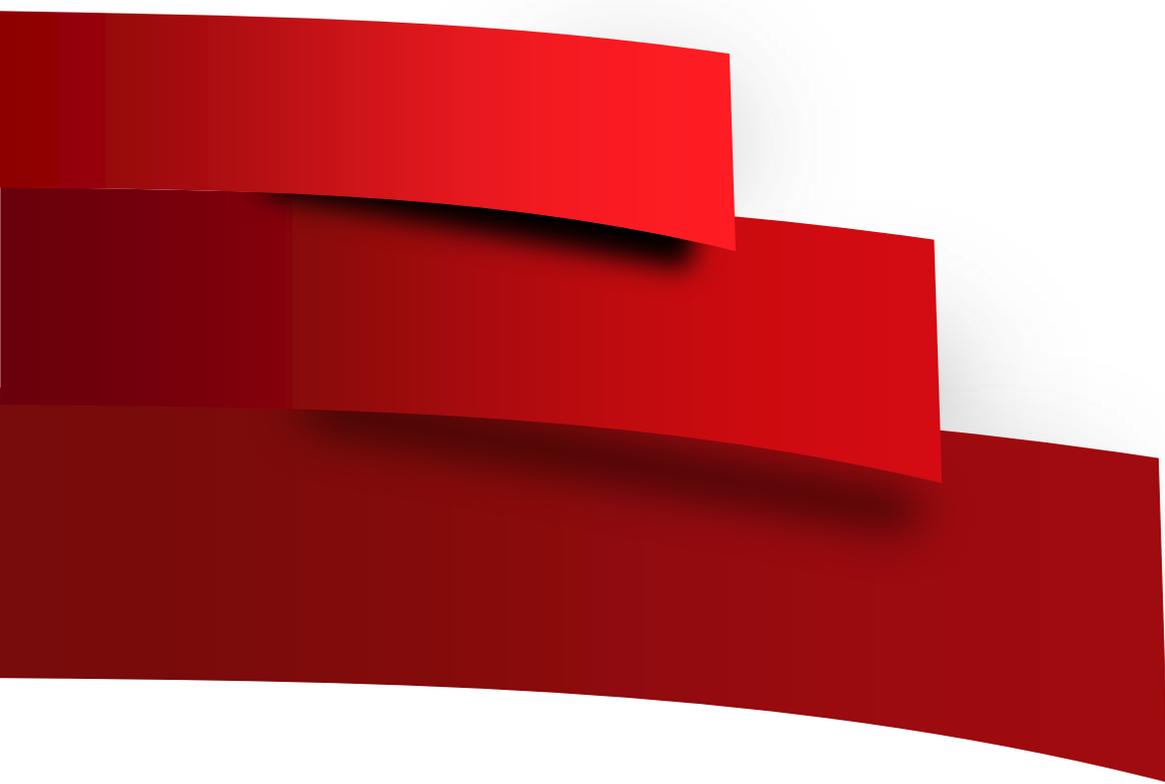


Figure III.54 : Cinétique de développement cellulaire (24h, 72h, 120h), par test MTT sur différentes topographies (B, N, C, NC).

Nous avons souhaité reproduire ces expériences en utilisant des ostéosarcomes (type U2-OS) [45] qui sont les cellules d'intérêts pour notre étude. Les cellules souches ont été commandées, mais nous n'avons pas réussi à obtenir des cultures viables et les expériences n'ont pas pu être poursuivies.

Conclusion et perspectives



Dans ce présent travail, nous avons étudié différents traitements de surface réalisés sur un alliage de titane : Ti-6Al-4V. Notre objectif était d'améliorer ses propriétés de résistance à la corrosion et d'ostéointégration, ce matériau étant utilisé comme implant dentaire et prothétique. Les revêtements ont tous été élaborés par électrochimie, qui semble la technique la mieux adaptée, facile à mettre en œuvre et bon marché.

Il est connu que la topographie et la chimie de la surface sont deux paramètres importants qui peuvent affecter les réactions biologiques. Pour cela, notre étude s'est orientée vers :

- Des surfaces rugueuses qui permettent un meilleur développement cellulaire autour des implants. Des films d'oxydes nanostructurés et nanoporeux (respectivement N et Np) ont été élaborés en milieu éthylène glycol en présence de fluorures d'ammonium. Suivant les conditions expérimentales, le réseau formé étant peu adhérent, son arrachement laisse l'empreinte du fond des nanotubes sur la surface donnant au substrat une rugosité intéressante en forme de « U ».
- Des revêtements de phosphate de calcium qui possèdent une composition identique à celle des os et peuvent ainsi permettre un meilleur développement des cellules osseuses. Nous nous sommes également intéressés à l'élaboration électrochimique de couches hydroxyapatites (HA).
- Afin d'augmenter la résistance à la corrosion, des films compacts d'oxydes (C) ont été réalisés en milieu acide sulfurique, pour différentes conditions expérimentales (voltages et durées).

Enfin, nous avons également combiné ces traitements de surface, pour améliorer à la fois les propriétés de résistance à la corrosion et de développement cellulaire, mais également pour stabiliser les couches nanostructurées.

La combinaison de différentes techniques de caractérisation, nous ont permis de dégager les principales propriétés de ces revêtements qui sont rappelées ci-après :

Couches nanostructurées (N, Np, U)

- Aucune phase cristalline d'anatase ou de rutile n'a pu être mise en évidence en l'absence de recuit thermique.
- Le diamètre, la longueur, et l'épaisseur des nanotubes augmentent avec le potentiel d'anodisation.

- De façon générale, elles ne permettent pas d'améliorer significativement la résistance à la corrosion, étant soit d'épaisseur très faible (couches U), ou laissant un accès au substrat à travers les porosités (Np) ou à travers les défauts d'ancrage (N)
- (N) et (Np) sont hydrophiles, ce qui laisse espérer un meilleur développement cellulaire que celui sur les surfaces de type (U), quasi hydrophobes. L'effet de vieillissement après un mois, augmente l'hydrophobicité par réaction de deshydroxylation et/ou contamination organique des surfaces. Une réactivation par irradiation UV ou immersion dans la soude, permet de récupérer les propriétés d'hydrophilie initiale. Nous préconiserons le traitement dans la soude, plus simple, plus rapide et moins dangereux.
- Pour nos conditions d'anodisation, les couches (N) ne sont pas adhérentes, les nanotubes étant peu liés entre eux et au substrat. Seul le réseau dense obtenu à faible potentiel (10V), composé de tubes courts, ne présente aucun arrachement de la surface.

Couches compactes (C)

- Les couches d'oxyde compactes sont amorphes. L'épaisseur des films augmente avec le potentiel, entraînant un changement de coloration visible à l'œil nu.
- A potentiel constant, l'augmentation du temps d'anodisation n'a pas d'influence sur la couleur et n'affecte que la brillance de la surface. Pour des temps courts, l'augmentation de la durée permet d'avoir une épaisseur homogène, le recouvrement de la surface étant total dès 15 min. Pour des durées supérieures, des défauts de claquage se développent menant à la rupture des films passifs et l'apparition de porosités.
- Excepté pour des temps longs, la résistance à la corrosion est nettement améliorée par la présence de cette couche barrière adhérente et isolante.
- Les couches (C) sont en revanche quasi hydrophobes ($\Theta \approx 80^\circ$), ce qui ne laisse pas espérer un bon développement cellulaire
- Une oxydation à 50V pendant 15 min est optimale pour obtenir un film adhérent, couvrant et compact qui présente un effet barrière efficace.

Anodisation combinée

- Sans surprise, les couches d'oxydes combinées restent amorphes.
- Dans le cas d'une anodisation successive compacte suivie d'une nanostructuration (CN), la couche (C) est dissoute par les ions fluorures contenus dans le deuxième bain de nanostructuration ; laissant au final simplement la couche nanostructurée (N).

- Dans le cas de la combinaison nanostructuration suivie d'une anodisation compacte (NC), un film barrière compact se développe sous les nanotubes, permettant une bonne adhérence de la couche nanostructurée. La surface des échantillons conserve ainsi sa morphologie et sa propriété d'hydrophilie. La résistance à la corrosion des films (NC) présente un comportement intermédiaire entre (N) et (C), l'effet barrière de (C) étant amoindri quand le film se construit sous les nanotubes. Les propriétés d'anticorrosion et d'adhérence sont améliorées pas à pas avec l'augmentation du voltage de la deuxième anodisation successive (NC_v). Des résultats prometteurs sont attendus avec la combinaison (NC_{50V}).
- La rugosité de surface initiale due à l'arrachement de N diminue pour la combinaison (UC) à cause de la diffusion de la couche passive (C). Ce traitement, à la base original, nous semble peu prometteur, car il reste assez hydrophobe comparé aux traitements combinés (NC).

Revêtement d'hydroxyapatite

L'étude voltamétrique a permis de mieux appréhender le mécanisme de formation de l'hydroxyapatite (HA) : les réactions de réduction de l'eau et des phosphates provoquent une augmentation locale du pH et la précipitation de dépôts de phosphate de calcium. Grace à cette étude nous avons choisi un potentiel de déposition de -1,5V. Le dépôt alors obtenu est composé d'un mélange de brushite et d'hydroxyapatite. La brushite est transformée en hydroxyapatite par un posttraitement dans la soude. Par ses propriétés isolantes, le dépôt de HA sur la surface de titane permet d'améliorer les propriétés anticorrosion. Nous avons également obtenu de bons résultats d'adhérence sur les différentes surfaces traitées qui présentent en plus une bonne hydrophilie.

Une étude de faisabilité de tests de développement cellulaire a pu être initiée. Les cellules étudiées U₂₅₆ sont des cellules de tumeurs cancéreuses du cerveau, dont la culture est sous contrôle au sein de l'IMBE, laboratoire partenaire. Les résultats préliminaires ont révélé que ces cellules se développent préférentiellement sur les surfaces rugueuses hydrophiles (N et NC) par rapport aux surfaces lisses et quasi hydrophobes (B, C). La culture des cellules ostéosarcome, cellules d'intérêt pour ce travail, a cependant été un échec. Par manque de temps nous n'avons pas pu continuer ce travail indispensable, qui fera, nous l'espérons, l'objet d'une collaboration future entre les laboratoires Madirel et l'IMBE.

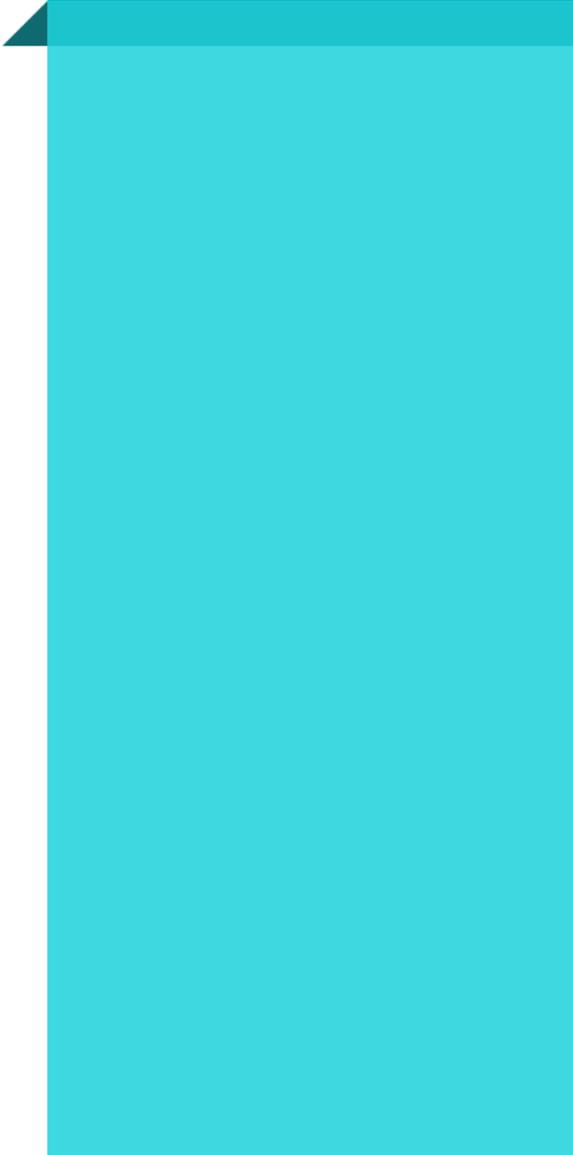
Outre l'étude in vivo de croissance cellulaire, d'autres caractérisations auraient également été précieuses. Dans le cadre d'une application médicale, la détermination par spectrométries de masse ou d'absorption atomique de la concentration en ions métalliques libérés en solution

après l'étude de corrosion, aurait été importante. En effet, l'alliage de titane grade 5, possède des éléments d'addition V et Al, ce dernier ayant une toxicité notable. Au-delà de 5 µg/l qui représente la teneur moyenne chez les patients sains, les effets toxiques portent essentiellement sur le système nerveux central (encéphalopathies, troubles psychomoteurs) et sur le tissu osseux.

L'évaluation des propriétés mécaniques par un test de friction, nous semble être une méthode très intéressante, tout comme l'étude de la rugosité. Cependant ; compte tenu de la dimension des nanotubes, l'utilisation d'un microscope à force atomique ou d'un rugosimètre classique n'aurait pas permis d'avoir accès à la rugosité des surfaces de type (N). L'utilisation de la porosimétrie par intrusion de mercure, aurait pu nous permettre d'avoir accès à la porosité des films. Cependant, il aurait été alors nécessaire de détacher les films du substrat afin de s'affranchir de la masse prépondérante de ce dernier. Or, nous l'avons vu, ces couches sont bien souvent adhérentes. Quand elles ne l'étaient pas, comme dans le cas des couches (N), il aurait fallu énormément d'expériences pour produire les quelques mg nécessaires à l'analyse. Enfin, l'approfondissement des études concernant le dépôt de l'hydroxyapatite auraient pu nous permettre de mieux cerner l'effet de différents paramètres tels que l'influence des pré- et post-traitements sur les propriétés de cette couche.

Cette thèse a débuté en avril 2021, en pleine période de troubles sanitaires liés au COVID-19. Son démarrage a été plus que compliqué. Les champs à explorer restent certes importants, mais néanmoins notre travail a déjà donné lieu à une publication parue et 7 communications orales.

Références bibliographiques



- [1] B.D. Ratner, A.S. Hoffman, F.J. Schoen, J.E. Lemons, Introduction - Biomaterials Science: An Evolving, Multidisciplinary Endeavor, *Biomater. Sci.* Third Ed. 1996 (2013) 1-8. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-087780-8.00153-4>.
- [2] D. Sgouras, R. Duncan, Methods for the evaluation of biocompatibility of soluble synthetic polymers which have potential for biomedical use: 1 - Use of the tetrazolium-based colorimetric assay (MTT) as a preliminary screen for evaluation of in vitro cytotoxicity, *J. Mater. Sci. Mater.* 1 (1990) 61-68. <https://doi.org/10.1007/BF00839070>.
- [3] M. Geetha, A.K. Singh, R. Asokamani, A.K. Gogia, Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopaedic implants - A review, *Prog. Mater. Sci.* 54 (2009) 397–425. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2008.06.004>.
- [4] I.H. Oh, N. Nomura, N. Masahashi, S. Hanada, Mechanical properties of porous titanium compacts prepared by powder sintering, *Scr. Mater.* 49 (2003) 1197–1202. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2003.08.018>.
- [5] L. Ghasemi-Mobarakeh, D. Kolahreez, S. Ramakrishna, D. Williams, Key terminology in biomaterials and biocompatibility, *Curr. Opin. Biomed. Eng.* 10 (2019) 45–50. <https://doi.org/10.1016/j.cobme.2019.02.004>.
- [6] E. Mohseni, E. Zalnezhad, A.R. Bushroa, Comparative investigation on the adhesion of hydroxyapatite coating on Ti-6Al-4V implant: A review paper, *Int. J. Adhes. Adhes.* 48 (2014) 238–257. <https://doi.org/10.1016/j.ijadhadh.2013.09.030>.
- [7] K.K.A. Mosas, A.R. Chandrasekar, A. Dasan, A. Pakseresht, D. Galusek, Recent Advancements in Materials and Coatings for Biomedical Implants, *Gels.* 8 (2022) 1–35. <https://doi.org/10.3390/gels8050323>.
- [8] A.W. Tan, B. Pinguang-Murphy, R. Ahmad, S.A. Akbar, Review of titania nanotubes: Fabrication and cellular response, *Ceram. Int.* 38 (2012) 4421–4435. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.03.002>.
- [9] Y. Parcharoen, P. Termsuksawad, S. Sirivisoot, Improved Bonding Strength of Hydroxyapatite on Titanium Dioxide Nanotube Arrays following Alkaline Pretreatment for Orthopedic Implants, *J. Nanomater.* 2016 (2016) 1-13. <https://doi.org/10.1155/2016/9143969>.

- [10] C.P. Charalambous, Calcium phosphate ceramics as hard tissue prosthetics, *Class. Pap. Orthop.* (2014) 419–421. https://doi.org/10.1007/978-1-4471-5451-8_106.
- [11] K.D. Johnson, K.E. Frierson, T.S. Keller, C. Cook, R. Scheinberg, J. Zerwekh, L. Meyers, M.F. Sciadini, Porous ceramics as bone graft substitutes in long bone defects: A biomechanical, histological, and radiographic analysis, *J. Orthop. Res.* 14 (1996) 351–369. <https://doi.org/10.1002/jor.1100140304>.
- [12] P.I. Branemark, Osseointegration and its experimental background, *J. Prosthet. Dent.* 50 (1983) 399–410. [https://doi.org/10.1016/S0022-3913\(83\)80101-2](https://doi.org/10.1016/S0022-3913(83)80101-2).
- [13] C.N. Elias, J.H.C. Lima, R. Valiev, M.A. Meyers, Biomedical applications of titanium and its alloys, *Jom.* 60 (2008) 46–49. <https://doi.org/10.1007/s11837-008-0031-1>.
- [14] A. Kurup, P. Dhattrak, N. Khasnis, Surface modification techniques of titanium and titanium alloys for biomedical dental applications: A review, *Mater. Today Proc.* 39 (2020) 84–90. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.06.163>.
- [15] M. Li, M.J. Mondrinos, X. Chen, M.R. Gandhi, F.K. Ko, P.I. Leikes, Elastin Blends for Tissue Engineering Scaffolds, *J. Biomed. Mater. Res. Part A.* 79 (2006) 963–73. <https://doi.org/10.1002/jbm.a>.
- [16] J.I. Dawson, R.O.C. Oreffo, Bridging the regeneration gap: Stem cells, biomaterials and clinical translation in bone tissue engineering, *Arch. Biochem. Biophys.* 473 (2008) 124–131. <https://doi.org/10.1016/j.abb.2008.03.024>.
- [17] L.C. Zhang, L.Y. Chen, L. Wang, Surface Modification of Titanium and Titanium Alloys: Technologies, Developments, and Future Interests, *Adv. Eng. Mater.* 22 (2020) 1–37. <https://doi.org/10.1002/adem.201901258>.
- [18] J. Wang, P. Layrolle, M. Stigter, K. De Groot, Biomimetic and electrolytic calcium phosphate coatings on titanium alloy: Physicochemical characteristics and cell attachment, *Biomaterials.* 25 (2004) 583–592. [https://doi.org/10.1016/S0142-9612\(03\)00559-3](https://doi.org/10.1016/S0142-9612(03)00559-3).

- [19] D.L. Cochran, R.K. Schenk, A. Lussi, F.L. Higginbottom, D. Buser, Bone response to unloaded and loaded titanium implants with a sandblasted and acid-etched surface: A histometric study in the canine mandible, *J. Biomed. Mater. Res.* 40 (1998) 1–11. [10.1002/\(sici\)1097-4636\(199804\)40:1<1::aid-jbm1>3.0.co;2-q](https://doi.org/10.1002/(sici)1097-4636(199804)40:1<1::aid-jbm1>3.0.co;2-q).
- [20] L. Fathyunes, J. Khalil-Allafi, Characterization and corrosion behavior of graphene oxide-hydroxyapatite composite coating applied by ultrasound-assisted pulse electrodeposition, *Ceram. Int.* 43 (2017) 13885–13894. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.07.113>.
- [21] A. Bandyopadhyay, A. Shivaram, I. Mitra, S. Bose, Electrically polarized TiO₂ nanotubes on Ti implants to enhance early-stage osseointegration, *Acta Biomater.* 96 (2019) 686–693. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2019.07.028>.
- [22] L. Mohan, C. Anandan, N. Rajendran, Electrochemical behaviour and bioactivity of self-organized TiO₂ nanotube arrays on Ti-6Al-4V in Hanks' solution for biomedical applications, *Electrochim. Acta.* 155 (2015) 411–420. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.12.032>.
- [23] M.F. López, J.A. Jiménez, A. Gutiérrez, Corrosion study of surface-modified vanadium-free titanium alloys, *Electrochim. Acta.* 48 (2003) 1395–1401. [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(03\)00006-9](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(03)00006-9).
- [24] K. Das, S. Bose, A. Bandyopadhyay, TiO₂ nanotubes on Ti: Influence of nanoscale morphology on bone cell-materials interaction, *J. Biomed. Mater. Res. - Part A.* 90 (2009) 225–237. <https://doi.org/10.1002/jbm.a.32088>.
- [25] J.M. Macak, H. Tsuchiya, L. Taveira, A. Ghicov, P. Schmuki, Self-organized nanotubular oxide layers on Ti-6Al-7Nb and Ti-6Al-4V formed by anodization in NH₄F solutions, *J. Biomed. Mater. Res. - Part A.* 75 (2005) 928–933. <https://doi.org/10.1002/jbm.a.30501>.
- [26] H.S. Kim, W.J. Kim, Annealing effects on the corrosion resistance of ultrafine-grained pure titanium, *Corros. Sci.* 89 (2014) 331–337. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2014.08.017>.

- [27] L. Chen, D. Han, L. Jiang, On improving blood compatibility: From bioinspired to synthetic design and fabrication of biointerfacial topography at micro/nano scales, *Colloids Surfaces B Biointerfaces*. 85 (2011) 2–7. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2010.10.034>.
- [28] D. Buser, N. Brogini, M. Wieland, R.K. Schenk, A.J. Denzer, D.L. Cochran, B. Hoffmann, A. Lussi, S.G. Steinemann, Enhanced bone apposition to a chemically modified SLA titanium surface, *J. Dent. Res.* 83 (2004) 529–533. <https://doi.org/10.1177/154405910408300704>.
- [29] R. Bhola, S.M. Bhola, B. Mishra, D.L. Olson, Corrosion in titanium dental implants/prostheses - A review, *Trends Biomater. Artif. Organs*. 25 (2011) 34–46.
- [30] T. Ghani, M. Mujahid, M. Mehmood, Q. Shahzad, Study of TiO₂ nano-tubes using electrochemical anodization method for applications in dye-sensitized solar cells, *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.* 146 (2016) 1-5. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/146/1/012015>.
- [31] H. Park, H.-G. Kim, W.-Y. Choi, Characterizations of Highly Ordered TiO₂ Nanotube Arrays Obtained by Anodic Oxidation, *Trans. Electr. Electron. Mater.* 11 (2010) 112–115. <https://doi.org/10.4313/teem.2010.11.3.112>.
- [32] C. Yao, T.J. Webster, Anodization: A promising nano-modification technique of titanium implants for orthopedic applications, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 6 (2006) 2682–2692. <https://doi.org/10.1166/jnn.2006.447>.
- [33] K. Suchanek, M. Hajdyła, A. Maximenko, A. Zarzycki, M. Marszałek, B.R. Jany, F. Krok, The influence of nanoporous anodic titanium oxide substrates on the growth of the crystalline hydroxyapatite coatings, *Mater. Chem. Phys.* 186 (2017) 167–178. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2016.10.042>.
- [34] Melis Yurddaskal, Metin Yurddaskal, Tuncay Dikici and Hulya Durmus. effect of annealing temperatures on the crystallization and photocatalytic activity of micro-nanoporous TiO₂ films produced by electrochemical, *JOTCSA*. 5 (2018) 85–92. [10.18596/jotcsa.370781](https://doi.org/10.18596/jotcsa.370781).

- [35] M. Jamesh, S. Kumar, T.S.N.S. Narayanan, P.K. Chu, Effect of thermal oxidation on the corrosion resistance of Ti6Al4V alloy in hydrochloric and nitric acid medium, *Mater. Corros.* 64 (2013) 902–907. <https://doi.org/10.1002/maco.201106321>.
- [36] S. Wang, Z. Liao, Y. Liu, W. Liu, Influence of thermal oxidation duration on the microstructure and fretting wear behavior of Ti6Al4V alloy, *Mater. Chem. Phys.* 159 (2015) 139–151. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2015.03.063>.
- [37] D. Velten, V. Biehl, F. Aubertin, B. Valeske, W. Possart, J. Breme, Preparation of TiO₂ layers on cp-Ti and Ti6Al4V by thermal and anodic oxidation and by sol-gel coating techniques and their characterization, *J. Biomed. Mater. Res.* 59 (2002) 18–28. <https://doi.org/10.1002/jbm.1212>.
- [38] M. Mohedano, E. Matykina, R. Arrabal, A. Pardo, M.C. Merino, Metal release from ceramic coatings for dental implants, *Dent. Mater.* 30 (2014) 28–40. <https://doi.org/10.1016/j.dental.2013.12.011>.
- [39] A. Mazare, G. Totea, C. Burnei, P. Schmuki, I. Demetrescu, D. Ionita, Corrosion, antibacterial activity and haemocompatibility of TiO₂ nanotubes as a function of their annealing temperature, *Corros. Sci.* 103 (2016) 215–222. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2015.11.021>.
- [40] O. Çomakli, M. Yazici, T. Yetim, A.F. Yetim, A. Çelik, The effect of calcination temperatures on structural and electrochemical properties of TiO₂ film deposited on commercial pure titanium, *Surf. Coatings Technol.* 285 (2016) 298–303. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2015.11.055>.
- [41] B. Munirathinam, H. Pydimukkala, N. Ramaswamy, L. Neelakantan, Influence of crystallite size and surface morphology on electrochemical properties of annealed TiO₂ nanotubes, *Appl. Surf. Sci.* 355 (2015) 1245–1253. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.08.017>.
- [42] D. Kowalski, D. Kim, P. Schmuki, TiO₂ nanotubes, nanochannels and mesosponge: Self-organized formation and applications, *Nano Today.* 8 (2013) 235–264. <https://doi.org/10.1016/j.nantod.2013.04.010>.

- [43] J.A.M. Chaves, R.F.M. dos Santos, V.P. Ricci, A. de Giovanni Rodrigues, C.R.M. Afonso, An exploratory study of TiO₂-based multicomponent nanotubes on TiFeNbSn ultrafine eutectic alloy, *Surf. Coatings Technol.* 407 (2021) 126765. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2020.126765>.
- [44] H. Liu, X. Hou, T. Sun, J. Yao, P. Wu, D. Li, J. Li, J. Han, Cytocompatibility and antibacterial property of N⁺ ions implanted TiO₂ nanotubes, *Surf. Coatings Technol.* 359 (2019) 468–475. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2018.12.108>.
- [45] A. Roguska, M. Pisarek, A. Belcarz, L. Marcon, M. Holdynski, M. Andrzejczuk, M. Janik-Czachor, Improvement of the bio-functional properties of TiO₂ nanotubes, *Appl. Surf. Sci.* 388 (2016) 775–785. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.03.128>.
- [46] S. Cao, W. Huang, S. Zhang, L. Wu, Y. Song, A simple strategy to increase the interfacial adhesion between TiO₂ nanotube layer and Ti substrate, *J. Alloys Compd.* 772 (2019) 173–177. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.09.028>.
- [47] W. Zhu, X. Liu, H. Liu, D. Tong, J. Yang, J. Peng, An efficient approach to control the morphology and the adhesion properties of anodized TiO₂ nanotube arrays for improved photoconversion efficiency, *Electrochim. Acta.* 56 (2011) 2618–2626. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2010.11.012>.
- [48] J. Kapusta-Kołodziej, O. Tynkevych, A. Pawlik, M. Jarosz, J. Mech, G.D. Sulka, Electrochemical growth of porous titanium dioxide in a glycerol-based electrolyte at different temperatures, *Electrochim. Acta.* 144 (2014) 127–135. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.08.055>.
- [49] S.Y. Park, H.C. Choe, Variations of nanotubes on the Ti–Nb–Hf alloys with applied voltages, *Thin Solid Films.* 620 (2016) 119–125. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2016.09.061>.
- [50] T. Sjöström, M.J. Dalby, A. Hart, R. Tare, R.O.C. Oreffo, B. Su, Fabrication of pillar-like titania nanostructures on titanium and their interactions with human skeletal stem cells, *Acta Biomater.* 5 (2009) 1433–1441. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2009.01.007>.

- [51] T. Ghani, M. Mujahid, M. Mehmood, G. Zhang, Fabrication of self-branched TiO₂ nanotubes by anodization method, ordering and crystallinity, *J. Porous Mater.* 26 (2019) 193–203. <https://doi.org/10.1007/s10934-018-0637-9>.
- [52] C. Zhao, X. Song, X. Lu, Directional osteo-differentiation effect of hadsacs on nanotopographical self-assembled polystyrene nanopit surfaces, *Int. J. Nanomedicine.* 15 (2020) 3281–3290. <https://doi.org/10.2147/IJN.S240300>.
- [53] Amanda Bartkowiak, Marta Marszalek, Arkadiusz Zarzycki, Slawomir Kac, Marcin Perzanowski and Marta Marszalek, Mechanical Properties of Different Nanopatterned TiO₂ Substrates and Their Effect on Hydrothermally Synthesized Bioactive Hydroxyapatite Coatings, *Materials.* 13 (2020) 5290. doi:10.3390/ma13225290 (2020).
- [54] I. Ratha, P. Datta, V.K. Balla, S.K. Nandi, B. Kundu, Effect of doping in hydroxyapatite as coating material on biomedical implants by plasma spraying method: A review, *Ceram. Int.* 47 (2021) 4426–4445. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.10.112>.
- [55] F. Schmidt-Stein, S. Thiemann, S. Berger, R. Hahn, P. Schmuki, Mechanical properties of anatase and semi-metallic TiO₂ nanotubes, *Acta Mater.* 58 (2010) 6317–6323. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2010.07.053>.
- [56] A. Jaroenworarluck, D. Regonini, C.R. Bowen, R. Stevens, A microscopy study of the effect of heat treatment on the structure and properties of anodised TiO₂ nanotubes, *Appl. Surf. Sci.* 256 (2010) 2672–2679. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2009.09.078>.
- [57] A. Mazare, M. Dilea, D. Ionita, I. Titorencu, V. Trusca, E. Vasile, Changing bioperformance of TiO₂ amorphous nanotubes as an effect of inducing crystallinity, *Bioelectrochemistry.* 87 (2012) 124–131. <https://doi.org/10.1016/j.bioelechem.2012.01.002>.
- [58] O.K. Varghese, Crystallization and high-temperature structural stability of titanium oxide nanotube arrays, *Mater. Res.* 18 (2003) 156-165. <https://doi.org/10.1557/JMR.2003.0022>.
- [59] J.M. Chaves, A.L.A. Escada, A.D. Rodrigues, A.P.R.A. Claro, Applied Surface Science Characterization of the structure, thermal stability and wettability of the TiO₂ nanotubes growth on the Ti–7.5Mo alloy surface, 370 (2016) 76–82.

- [60] S. Das, R. Zazpe, J. Prikryl, P. Knotek, M. Krbal, H. Sopha, V. Podzemna, J.M. Macak, Influence of annealing temperatures on the properties of low aspect-ratio TiO₂ nanotube layers, *Electrochimica Acta*, 213 (2016) 452–459. <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2016.07.135>.
- [61] S. Miraghaei, F. Ashrafizadeh, K. Raeissi, M. Santamaria, F. Di Quarto, An electrochemical investigation on the adhesion of As-formed anodic TiO₂ nanotubes grown in organic solvents, *Electrochem. Solid-State Lett.* 14 (2011) 8–11. <https://doi.org/10.1149/1.3509123>.
- [62] K. Lee, P. Schmuki, Electrochimica Acta Bottom sealing and photoelectrochemical properties of different types of anodic TiO₂ nanotubes, *Electrochim. Acta.* 100 (2013) 229–235. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2012.10.096>.
- [63] D. Yu, X. Zhu, Z. Xu, X. Zhong, Q. Gui, Y. Song, S. Zhang, X. Chen, D. Li, Facile method to enhance the adhesion of TiO₂ nanotube arrays to Ti substrate, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 6 (2014) 8001–8005. <https://doi.org/10.1021/am5015716>.
- [64] S. Kim, M. Jung, M. Kim, J. Choi, Bi-functional anodic TiO₂ oxide: Nanotubes for wettability control and barrier oxide for uniform coloring, *Appl. Surf. Sci.* 407 (2017) 353–360. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.02.166>.
- [65] S. Rossi, L. Volgare, C. Perrin-pellegrino, C. Chassigneux, E. Dousset, M. Eyraud, Dual Electrochemical Treatments to Improve Properties of Ti6Al4V Alloy, *Materials.* 13 (2020) 2479. doi:10.3390/ma13112479.
- [66] S. Sathiyavimal, S. Vasantharaj, F. LewisOscar, R. Selvaraj, K. Brindhadevi, A. Pugazhendhi, Natural organic and inorganic–hydroxyapatite biopolymer composite for biomedical applications, *Prog. Org. Coatings.* 147 (2020) 105858. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2020.105858>.
- [67] R. Schmidt, V. Hoffmann, A. Helth, P.F. Gostin, M. Calin, J. Eckert, A. Gebert, Electrochemical deposition of hydroxyapatite on beta-Ti-40Nb, *Surf. Coatings Technol.* 294 (2016) 186–193. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2016.03.063>.
- [68] Sabin Issa, thèse doctorat, université Paris-Est Créteil (UPEC), fonctionnalisation de la surface du titane pour les implants dentaires, (2015).

- [69] A. Szcześ, L. Hołysz, E. Chibowski, Synthesis of hydroxyapatite for biomedical applications, *Adv. Colloid Interface Sci.* 249 (2017) 321–330. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2017.04.007>.
- [70] M. Fraulob, thèse doctorat, université PARIS EST, biomechanical characterisation of the bone-implant interface, (2022).
- [71] A.A. White, S.M. Best, I.A. Kinloch, Hydroxyapatite-carbon nanotube composites for biomedical applications: A review, *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* 4 (2007) 1–13. <https://doi.org/10.1111/j.1744-7402.2007.02113.x>.
- [72] A.S. Posner, Crystal chemistry of bone mineral., *Physiol. Rev.* 49 (1969) 760–792. <https://doi.org/10.1152/physrev.1969.49.4.760>.
- [73] P. Fratzl, S. Schreiber, K. Klaushofer, Bone mineralization as studied by small-angle x-ray scattering, *Connect. Tissue Res.* 34 (1996) 247–254. <https://doi.org/10.3109/03008209609005268>.
- [74] A. Bonicelli, E.F. Kranioti, B. Xhemali, E. Arnold, P. Zioupos, Assessing bone maturity: Compositional and mechanical properties of rib cortical bone at different ages, *Bone*. 155 (2022) 116265. <https://doi.org/10.1016/j.bone.2021.116265>.
- [75] S. Ouizat, A. Barroug, A. Legrouri, C. Rey, Adsorption of bovine serum albumin on poorly crystalline apatite: influence of maturation, *Mater. Res. Bull.* 34 (1999) 2279–2289. [https://doi.org/10.1016/S0025-5408\(00\)00167-7](https://doi.org/10.1016/S0025-5408(00)00167-7).
- [76] S. V. Dorozhkin, Calcium orthophosphates, *J. Mater. Sci.* 42 (2007) 1061–1095. <https://doi.org/10.1007/s10853-006-1467-8>.
- [77] J. Gómez-Morales, M. Iafisco, J.M. Delgado-López, S. Sarda, C. Drouet, Progress on the preparation of nanocrystalline apatites and surface characterization : Overview of fundamental and applied aspects, *Prog. Cryst. Growth Charact. Mater.* 59 (2013) 1–46. <https://doi.org/10.1016/j.pcrysgrow.2012.11.001>.
- [78] K.A. Hing, Bone repair in the twenty-first century: Biology, chemistry or engineering?, *Philos. Trans. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.* 362 (2004) 2821–2850. <https://doi.org/10.1098/rsta.2004.1466>.

- [79] M. Maalouf, thèse doctorat de l'université de Lyon opérée au sein de l'université Jean Monnet Saint-Etienne, rôles de l'ostéopontine et de la sialoprotéine osseuse dans la réponse du squelette aux contraintes mécaniques, (2022).
- [80] N. Djebbar, B. Serier, B.B. Bouiadjra, S. Benbarek, A. Draï, Analysis of the effect of load direction on the stress distribution in dental implant, *Mater. Des.* 31 (2010) 2097–2101. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2009.10.042>.
- [81] S. Minagar, C.C. Berndt, J. Wang, E. Ivanova, C. Wen, A review of the application of anodization for the fabrication of nanotubes on metal implant surfaces, *Acta Biomater.* 8 (2012) 2875–2888. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2012.04.005>.
- [82] T. Lagorce, J. Buxeraud, X. Guillot, Comprendre l'arthrose, *Actual. Pharm.* 55 (2016) 18–22. <https://doi.org/10.1016/j.actpha.2016.02.005>.
- [83] D. Monnin, B. Winteler, Hips and knees osteoarthritis: Exercise interventions and patient beliefs examined, *Kinesither Rev.* 20 (2020) 18–19. <https://doi.org/10.1016/j.kine.2019.10.003>.
- [84] C. Daste, Q. Kirren, J. Akoum, M.M. Lefèvre-Colau, F. Rannou, C. Nguyen, Physical activity for osteoarthritis, *Rev. Du Rhum. Monogr.* 88 (2021) 134–138. <https://doi.org/10.1016/j.monrhu.2021.01.003>.
- [85] T. Battut, thèse de doctorat, faculté des sciences médicales et paramédicales de Marseille, fractures du fémur distal sur prothèse totale de genou traitées par ostéosynthèse par plaque ou par reprise de prothèse : comparaison de la morbi-mortalité et des résultats fonctionnels d'une série rétrospective de 52 cas, (2020).
- [86] A. Elmaataoui, S. Elmachtani Idrissi, A. Dami, S. Bouhsain, L. Chabraoui, Z. Ouzzif, Association between bone turnover markers, bone mineral density and vitamin D in Moroccan postmenopausal women, *Pathol. Biol.* 62 (2014) 49–54. <https://doi.org/10.1016/j.patbio.2013.11.001>.
- [87] C. Lequart, Oral hygiene advice at the pharmacy, *Actual. Pharm.* 61 (2022) 12–16. <https://doi.org/10.1016/j.actpha.2021.12.034>.

- [88] J. Dartus, T. Jacques, P. Martinot, G. Pasquier, A. Cotten, H. Migaud, V. Morel, S. Putman, The advantages of cone beam computerized topography (CT) in pain management following total knee arthroplasty, in comparison with conventional multi-detector CT, *Rev. Chir. Orthop. Traumatol.* 107 (2021) 358–365. <https://doi.org/10.1016/j.rcot.2021.02.027>.
- [89] T. Bauer, L. Maman, C. Matha, P. Mamoudy, Soins bucco-dentaires et prothèses articulaires, 93 (2007) 607–618. DOI : 10.1016/S0035-1040(07)92685-9.
- [90] H. Fell, M. Zingg, D. Hannouche, Return to work and sports after total hip replacement, *Rev. Du Rhum. Monogr.* 87 (2020) 69–74. <https://doi.org/10.1016/j.monrhu.2019.11.002>.
- [91] G. Raoul, J. Ferri, Specificity of prosthetic dental rehabilitation in cleft lip and palate sequels, *Rev. Stomatol. Chir. Maxillofac.* 108 (2007) 378–382. <https://doi.org/10.1016/j.stomax.2007.06.017>.
- [92] D. Pascual, J. Vaysse, Guided and computer-assisted implant surgery and prosthetic: The continuous digital workflow, *Rev. Stomatol. Chir. Maxillofac. Chir. Orale.* 117 (2016) 28–35. <https://doi.org/10.1016/j.revsto.2015.11.011>.
- [93] F. Pillon, G. Pillot, Role of the community pharmacist in the care of dental prostheses and braces, *Actual. Pharm.* 54 (2015) 47–50. <https://doi.org/10.1016/j.actpha.2015.03.011>.
- [94] S.R. Paital, N.B. Dahotre, Calcium phosphate coatings for bio-implant applications: Materials, performance factors, and methodologies, *Mater. Sci. Eng. R Reports.* 66 (2009) 1–70. <https://doi.org/10.1016/j.mser.2009.05.001>.
- [95] J.F. Kempf, Shoulder arthroplasties: Mid and long term results, *Bull. Acad. Natl. Med.* 202 (2018) 1087–1100. [https://doi.org/10.1016/s0001-4079\(19\)30275-4](https://doi.org/10.1016/s0001-4079(19)30275-4).
- [96] A. Justo, H. Vilette, M. Ehlinger, G. Pasquier, P. Laumonerie, É. Cavaignac, A retrospective comparison of central and posterior hinge joints in 53 total knee arthroplasties, *Rev. Chir. Orthop. Traumatol.* 107 (2021) 327–332. <https://doi.org/10.1016/j.rcot.2021.02.021>.

- [97] K.S. Katti, Biomaterials in total joint replacement, *Colloids Surfaces B Biointerfaces*. 39 (2004) 133–142. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2003.12.002>.
- [98] C.M. Agrawal, Reconstructing the human body using biomaterials, *Jom*. 50 (1998) 31–35. <https://doi.org/10.1007/s11837-998-0064-5>.
- [99] R. Quiñones, E.S. Gawalt, Polystyrene formation on monolayer-modified nitinol effectively controls corrosion, *Langmuir*. 24 (2008) 10858–10864. <https://doi.org/10.1021/la801906e>.
- [100] S. Desai, B. Bidanda, P. Bártolo, Metallic and ceramic biomaterials: Current and future developments, *Bio-Materials Prototyp. Appl. Med.* (2008) 1–14. https://doi.org/10.1007/978-0-387-47683-4_1.
- [101] I. Kulinets, *Biomaterials and their applications in medicine*, Woodhead Publishing Limited, (2015) 1-10. <https://doi.org/10.1533/9780857099204.1>.
- [102] N.Y. Iwata, S.I. Tanaka, Y. Fukushima, G. Jerkiewicz, Preparation of nanosized porous oxide layers on titanium by asymmetric AC electrolysis in sulfuric acid, *MRS Commun.* 9 (2019) 194–202. <https://doi.org/10.1557/mrc.2018.237>.
- [103] D. Khang, J. Lu, C. Yao, K.M. Haberstroh, T.J. Webster, The role of nanometer and sub-micron surface features on vascular and bone cell adhesion on titanium, *Biomaterials*. 29 (2008) 970–983. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2007.11.009>.
- [104] S.A. Alves, A.L. Rossi, A.R. Ribeiro, J. Werckmann, J.P. Celis, L.A. Rocha, T. Shokuhfar, A first insight on the bio-functionalization mechanisms of TiO₂ nanotubes with calcium, phosphorous and zinc by reverse polarization anodization, *Surf. Coatings Technol.* 324 (2017) 153–166. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2017.05.073>.
- [105] M.F. Mohd Yusoff, M.R. Abdul Kadir, N. Iqbal, M.A. Hassan, R. Hussain, Dipcoating of poly (ϵ -caprolactone)/hydroxyapatite composite coating on Ti6Al4V for enhanced corrosion protection, *Surf. Coatings Technol.* 245 (2014) 102–107. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2014.02.048>.

- [106] N. bo Li, S. jun Sun, H. ying Bai, W. hua Xu, G. yong Xiao, X. Chen, J. han Zhao, Y. lin Zhang, Y. peng Lu, Micro/nanoscale multistructures of oxide layers on Ti6Al4V achieved by acid etching and induction heating for high osteogenic activity in vitro, *Surf. Coatings Technol.* 393 (2020) 125816. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2020.125816>.
- [107] J.L. Woodman, J.J. Jacobs, J.O. Galante, R.M. Urban, Metal ion release from titanium-based prosthetic segmental replacements of long bones in baboons: A long-term study, *J. Orthop. Res.* 1 (1983) 421–430. <https://doi.org/10.1002/jor.1100010411>.
- [108] S. Prasad, M. Ehrensberger, M.P. Gibson, H. Kim, E.A. Monaco, Biomaterial properties of titanium in dentistry, *J. Oral Biosci.* 57 (2015) 192–199. <https://doi.org/10.1016/j.job.2015.08.001>.
- [109] M.A. Atieh, N.H.M. Alsabeeha, A.G.T. Payne, S. Ali, C.M.J. Faggion, M. Esposito, Interventions for replacing missing teeth: alveolar ridge preservation techniques for dental implant site development, *Cochrane Database Syst. Rev.* 26 (2021) 4. <https://doi.org/10.1002/14651858.CD010176.pub3>.
- [110] P. Bocchetta, L.Y. Chen, J.D.C. Tardelli, A.C. Dos Reis, F. Almeraya-Calderón, P. Leo, Passive layers and corrosion resistance of biomedical Ti-6Al-4V and β -ti alloys, *Coatings.* 11 (2021) 487. <https://doi.org/10.3390/coatings11050487>.
- [111] B. Szustakiewicz, N. Djerbi, A. Gondy, M. Derki, A. Devulder-Salana, G. Pindi, H. Rakotomalala, O. Sergent, M. Swead, J. Tronet, Comportement en milieu buccal., *Orthod. Fr.* 80 (2009) 99–135. <https://doi.org/10.1051/orthodfr/2009001>.
- [112] S.L. De Assis, S. Wolyneć, I. Costa, Corrosion characterization of titanium alloys by electrochemical techniques, *Electrochim. Acta.* 51 (2006) 1815–1819. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2005.02.121>.
- [113] H. Li, W. Huang, Y. Zhang, M. Zhong, Biomimetic synthesis of enamel-like hydroxyapatite on self-assembled monolayers, *Mater. Sci. Eng. C.* 27 (2007) 756–761. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2006.08.002>.
- [114] I.S. Ronc̃evic, Z. Grubac̃, M. Metikos̃-Hukovic̃, Electrodeposition of hydroxyapatite coating on AZ91D alloy for biodegradable implant application, *Int. J. Electrochem. Sci.* 9 (2014) 5907–5923. [https://doi.org/10.1016/S1452-3981\(23\)10858-3](https://doi.org/10.1016/S1452-3981(23)10858-3).

- [115] M.C. Advincula, D. Petersen, F. Rahemtulla, R. Advincula, J.E. Lemons, Surface analysis and biocorrosion properties of nanostructured surface sol-gel coatings on Ti6Al4V titanium alloy implants, *J. Biomed. Mater. Res. - Part B Appl. Biomater.* 80 (2007) 107–120. <https://doi.org/10.1002/jbm.b.30575>.
- [116] Y. Si, H. Liu, H. Yu, X. Jiang, D. Sun, A heterogeneous TiO₂/SrTiO₃ coating on titanium alloy with excellent photocatalytic antibacterial, osteogenesis and tribocorrosion properties, *Surf. Coatings Technol.* 431 (2022) 128008. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2021.128008>.
- [117] S.M. Kurtz, K.L. Ong, J. Schmier, K. Zhao, F. Mowat, E. Lau, Primary and Revision Arthroplasty Surgery Caseloads in the United States from 1990 to 2004, *J. Arthroplasty.* 24 (2009) 195–203. <https://doi.org/10.1016/j.arth.2007.11.015>.
- [118] M. Metikoš-Huković, A. Kwokal, J. Piljac, The influence of niobium and vanadium on passivity of titanium-based implants in physiological solution, *Biomaterials.* 24 (2003) 3765–3775. [https://doi.org/10.1016/S0142-9612\(03\)00252-7](https://doi.org/10.1016/S0142-9612(03)00252-7).
- [119] E.S. Kim, Y.H. Jeong, H.C. Choe, W.A. Brantley, Formation of titanium dioxide nanotubes on Ti-30Nb-xTa alloys by anodizing, *Thin Solid Films.* 549 (2013) 141–146. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2013.08.058>.
- [120] E.J. Sutow, D.W. Jones, E.L. Milne, In vitro Crevice Corrosion Behavior of Implant Materials, *J. Dent. Res.* 64 (1985) 842–847. <https://doi.org/10.1177/00220345850640051201>.
- [121] C. Tan, J.L. Howard, L. Bondy, Prosthetic joint infection after total hip arthroplasty caused by *Lactobacillus paracasei*, *Cmaj.* 192 (2020) 1357–1360. <https://doi.org/10.1503/cmaj.201106>.
- [122] S. Barrere, N. Reina, O.A. Peters, L. Rapp, J.N. Vergnes, D. Maret, Dental assessment prior to orthopedic surgery: A systematic review, *Rev. Chir. Orthop. Traumatol.* 105 (2019) 506–517. <https://doi.org/10.1016/j.rcot.2019.04.020>.

- [123] C. Béal, V. Zeller, Y. Kerroumi, V. Meyssonier, B. Heym, P. Chazerain, S. Marmor, Infections récidivantes de prothèses articulaires à germes différents : étude de cohorte observationnelle de 61 patients, *Rev. Du Rhum.* 89 (2022) 396–404. <https://doi.org/10.1016/j.rhum.2022.05.004>.
- [124] T. Stévignon, A. Mouton, V. Meyssonier, Y. Kerroumi, A. Yazigi, T. Aubert, L. Lhotellier, V. Le Strat, D. Passeron, W. Graff, V. Zeller, B. Heym, S. Marmor, Haematogenous prosthetic knee infections: Prospective cohort study of 58 patients, *Rev. Chir. Orthop. Traumatol.* 105 (2019) 440–444. <https://doi.org/10.1016/j.rcot.2019.04.015>.
- [125] G. Coiffier, G. Bart, Arthroplasty hip infection: The physician point of view, *Rev. Du Rhum. Monogr.* 86 (2019) 341–346. <https://doi.org/10.1016/j.monrhu.2019.05.002>.
- [126] M. Ahariz, I. Loeb, P. Courtois, Candidoses orales et prothèses dentaires, *Rev. Stomatol. Chir. Maxillofac.* 111 (2010) 74–78. <https://doi.org/10.1016/j.stomax.2009.10.007>.
- [127] S. Akshaya, P.K. Rowlo, A. Dukle, A.J. Nathanael, Antibacterial Coatings for Titanium Implants: Recent Trends and Future Perspectives, *Antibiotics.* 11 (2022) 1719. <https://doi.org/10.3390/antibiotics11121719>.
- [128] E. Michel, Thèse doctorat en cotutelle (université Laval Québec, Canada / université Paris XIII Villetaneuse, France), recouvrements à base de dextrane pour applications médicales, (2019).
- [129] J.C.M. Souza, K. Apaza-Bedoya, C.A.M. Benfatti, F.S. Silva, B. Henriques, A comprehensive review on the corrosion pathways of titanium dental implants and their biological adverse effects, *Metals (Basel).* 10 (2020) 1–14. <https://doi.org/10.3390/met10091272>.
- [130] S. Sobieszczyk, Self-Organized Nanotubular Oxide Layers on Ti and Ti Alloys, *Adv. Mater. Sci.* 9 (2009) 14–17. <https://doi.org/10.2478/v10077-009-0008-y>.
- [131] E.M. Szesz, B.L. Pereira, N.K. Kuromoto, C.E.B. Marino, G.B. De Souza, P. Soares, Electrochemical and morphological analyses on the titanium surface modified by shot blasting and anodic oxidation processes, *Thin Solid Films.* 528 (2013) 163–166. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2012.09.096>.

- [132] J. Grotberg, A. Hamlekhan, A. Butt, S. Patel, D. Royhman, T. Shokuhfar, C. Sukotjo, C. Takoudis, M.T. Mathew, Thermally oxidized titania nanotubes enhance the corrosion resistance of Ti6Al4V, *Mater. Sci. Eng. C.* 59 (2016) 677–689. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2015.10.056>.
- [133] E. Matykina, R. Arrabal, R.Z. Valiev, J.M. Molina-Aldareguia, P. Belov, I. Sabirov, Electrochemical Anisotropy of Nanostructured Titanium for Biomedical Implants, *Electrochim. Acta.* 176 (2015) 1221–1232. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.07.128>.
- [134] Y. Shin, J.Y. Kim, C. Wang, J.F. Bonnet, K. Scott Weil, Controlled deposition of covalently bonded tantalum oxide on carbon supports by solvent evaporation sol-gel process, *Surf. Sci.* 603 (2009) 2290–2293. <https://doi.org/10.1016/j.susc.2009.05.006>.
- [135] E.D. Spoerke, S.I. Stupp, Synthesis of a poly(L-lysine)-calcium phosphate hybrid on titanium surfaces for enhanced bioactivity, *Biomaterials.* 26 (2005) 5120–5129. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2005.01.039>.
- [136] S. Awasthi, A review on hydroxyapatite coatings for the biomedical applications : experimental and theoretical perspectives, *Journal of Materials Chemistry B*, 9 (2021) 228–249. <https://doi.org/10.1039/d0tb02407d>.
- [137] P.M. Brett, J. Harle, V. Salih, R. Mihoc, I. Olsen, F.H. Jones, M. Tonetti, Roughness response genes in osteoblasts, *Bone.* 35 (2004) 124–133. <https://doi.org/10.1016/j.bone.2004.03.009>.
- [138] S. Sobieszczyk, Hydroxyapatite coatings on porous ti and ti alloys, *Adv. Mater. Sci.* 10 (2010) 19-28. <https://doi.org/10.2478/v10077-010-0002-4>.
- [139] N.A. El-Wassefy, F.M. Reicha, N.S. Aref, Electro-chemical deposition of nano hydroxyapatite-zinc coating on titanium metal substrate, *Int. J. Implant Dent.* 3 (2017) 1–8. <https://doi.org/10.1186/s40729-017-0095-1>.
- [140] Y. Bai, I.S. Park, H.H. Park, M.H. Lee, T.S. Bae, W. Duncan, M. Swain, The effect of annealing temperatures on surface properties, hydroxyapatite growth and cell behaviors of TiO₂ nanotubes, *Surf. Interface Anal.* 43 (2011) 998–1005. <https://doi.org/10.1002/sia.3683>.

- [141] M. Motola, J. Capek, R. Zazpe, J. Bacova, L. Hromadko, L. Bruckova, S. Ng, J. Handl, Z. Spotz, P. Knotek, K. Baishya, P. Majtnerova, J. Prikryl, H. Sopha, T. Rousar, J.M. Macak, Thin TiO₂ Coatings by ALD Enhance the Cell Growth on TiO₂Nanotubular and Flat Substrates, *ACS Appl. Bio Mater.* 3 (2020) 6447–6456. <https://doi.org/10.1021/acsabm.0c00871>.
- [142] C.M. Cotrut, A. Vladescu, M. Dinu, D.M. Vranceanu, Influence of deposition temperature on the properties of hydroxyapatite obtained by electrochemical assisted deposition, *Ceram. Int.* 44 (2018) 669–677. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.09.227>.
- [143] D. Wei, Q. Du, S. Guo, D. Jia, Y. Wang, B. Li, Y. Zhou, Structures, bonding strength and in vitro bioactivity and cytotoxicity of electrochemically deposited bioactive nano-brushite coating/TiO₂ nanotubes composited films on titanium, *Surf. Coatings Technol.* 340 (2018) 93–102. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2018.02.023>.
- [144] D. Khudhair, A. Bhatti, Y. Li, H.A. Hamedani, H. Garmestani, P. Hodgson, S. Nahavandi, Anodization parameters influencing the morphology and electrical properties of TiO₂ nanotubes for living cell interfacing and investigations, *Mater. Sci. Eng. C.* 59 (2016) 1125–1142. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2015.10.042>.
- [145] K. De Grootl, J.G.C. Wolke, J.A. Jansen, Calcium phosphate coatings for medical implants, *Proc. Inst. Mech. Eng. Part H J. Eng. Med.* 212 (1998) 137–147. <https://doi.org/10.1243/0954411981533917>.
- [146] S. Sirivisoot, C. Yao, X. Xiao, B.W. Sheldon, T.J. Webster, Greater osteoblast functions on multiwalled carbon nanotubes grown from anodized nanotubular titanium for orthopedic applications, *Nanotechnology.* 18 (2007) 365102. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/18/36/365102>.
- [147] D. Krupa, J. Baszkiewicz, J.W. Sobczak, A. Biliński, A. Barcz, Modifying the properties of titanium surface with the aim of improving its bioactivity and corrosion resistance, *J. Mater. Process. Technol.* 143–144 (2003) 158–163. [https://doi.org/10.1016/S0924-0136\(03\)00398-4](https://doi.org/10.1016/S0924-0136(03)00398-4).

- [148] P. Taddei, A. Tinti, M. Reggiani, P. Monti, C. Fagnano, In vivo bioactivity of titanium and fluorinated apatite coatings for orthopaedic implants: A vibrational study, *J. Mol. Struct.* 651–653 (2003) 427–431. [https://doi.org/10.1016/S0022-2860\(02\)00662-2](https://doi.org/10.1016/S0022-2860(02)00662-2).
- [149] C. Arnould, J. Delhalle, Z. Mekhalif, Multifunctional hybrid coating on titanium towards hydroxyapatite growth: Electrodeposition of tantalum and its molecular functionalization with organophosphonic acids films, *Electrochim. Acta.* 53 (2008) 5632–5638. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2008.03.003>.
- [150] K. Onuma, A. Oyane, T. Kokubo, G.T.N. Kanzaki, A. Itot, Nucleation of Calcium Phosphate on 11-Mercaptoundecanoic Acid Self-assembled Monolayer in a Pseudophysiological Solution, *J. Phys. Chem. B.* 104 (2000) 11950–11956. <https://doi.org/10.1021/jp002015p>.
- [151] H. Roussière, G. Montavon, S. Laïb, P. Janvier, B. Alonso, F. Fayon, M. Petit, D. Massiot, J.M. Bouler, B. Bujoli, Hybrid materials applied to biotechnologies: Coating of calcium phosphates for the design of implants active against bone resorption disorders, *J. Mater. Chem.* 15 (2005) 3869–3875. <https://doi.org/10.1039/b503680a>.
- [152] J. Thanner, The acetabular component in total hip arthroplasty, *Acta Orthop. Scand.* 70 (1999) 41. <https://doi.org/10.1080/17453674.1999.11744830>.
- [153] S. Kumar, T.S.N.S. Narayanan, S.G.S. Raman, S.K. Seshadri, Thermal oxidation of CP-Ti: Evaluation of characteristics and corrosion resistance as a function of treatment time, *Mater. Sci. Eng. C.* 29 (2009) 1942–1949. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2009.03.007>.
- [154] V. Barranco, M.L. Escudero, M.C. García-Alonso, 3D, chemical and electrochemical characterization of blasted Ti6Al4V surfaces: Its influence on the corrosion behaviour, *Electrochim. Acta.* 52 (2007) 4374–4384. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2006.12.031>.
- [155] S. Ferraris, A. Bobbio, M. Miola, S. Spriano, Micro- and nano-textured, hydrophilic and bioactive titanium dental implants, *Surf. Coatings Technol.* 276 (2015) 374–383. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2015.06.042>.

- [156] X. Liu, P.K. Chu, C. Ding, Surface modification of titanium, titanium alloys, and related materials for biomedical applications, *Mater. Sci. Eng. R Reports*. 47 (2004) 49–121. <https://doi.org/10.1016/j.mser.2004.11.001>.
- [157] A. Arsiwala, P. Desai, V. Patravale, Recent advances in micro/nanoscale biomedical implants, *J. Control. Release*. 189 (2014) 25–45. <https://doi.org/10.1016/j.jconrel.2014.06.021>.
- [158] A.R. Luz, L.S. Santos, C.M. Lepienski, P.B. Kuroda, N.K. Kuromoto, Characterization of the morphology, structure and wettability of phase dependent lamellar and nanotube oxides on anodized Ti-10Nb alloy, *Appl. Surf. Sci.* 448 (2018) 30–40. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.04.079>.
- [159] H. Performance, C. Empa, S.F. Laboratories, M. Science, A review of growth mechanism, structure and crystallinity of anodized TiO₂ nanotubes, *Mater. Sci. Eng. R Reports*. 74 (2013) 377–406. <https://doi.org/10.1016/j.mser.2013.10.001>
- [160] G. Liu, K. Wang, N. Hoivik, H. Jakobsen, Progress on free-standing and flow-through TiO₂ nanotube membranes, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*. 98 (2012) 24–38. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2011.11.004>.
- [161] J.L. Rosa, R.Z. Nakazato, S.G. Scheneider, A. Paula, R. Alves, M. Cristina, R. Alves, Wettability behavior of nanotubular TiO₂ intended for biomedical applications, *Arch. Heal. Investig.* 3 (2014) 43–47. <https://archhealthinvestigation.com.br/ArcHI/article/view/658>.
- [162] D. Regonini, C.R. Bowen, A. Jaroenworaluck, R. Stevens, A review of growth mechanism, structure and crystallinity of anodized TiO₂ nanotubes, *Mater. Sci. Eng. R Reports*. 74 (2013) 377–406. <https://doi.org/10.1016/j.mser.2013.10.001>.
- [163] M. Stancheva, M. Bojinov, Influence of fluoride content on the barrier layer formation and titanium dissolution in ethylene glycol-water electrolytes, *Electrochim. Acta*. 78 (2012) 65–74. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2012.05.093>.

- [164] A.R. Rafieerad, E. Zalnezhad, A.R. Bushroa, A.M.S. Hamouda, M. Sarraf, B. Nasiri-Tabrizi, Self-organized TiO₂ nanotube layer on Ti-6Al-7Nb for biomedical application, *Surf. Coatings Technol.* 265 (2015) 24–31. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2015.01.067>.
- [165] D. Regonini, C.R. Bowen, A. Jaroenworuluck, R. Stevens, A review of growth mechanism, structure and crystallinity of anodized TiO₂ nanotubes, *Mater. Sci. Eng. R Reports.* 74 (2013) 377–406. <https://doi.org/10.1016/j.mser.2013.10.001>.
- [166] L. Lin, H. Wang, M. Ni, Y. Rui, T.Y. Cheng, C.K. Cheng, X. Pan, G. Li, C. Lin, Enhanced osteointegration of medical titanium implant with surface modifications in micro/nanoscale structures, *J. Orthop. Transl.* 2 (2014) 35–42. <https://doi.org/10.1016/j.jot.2013.08.001>.
- [167] H. Yun, C. Lin, J. Li, J. Wang, H. Chen, Low-temperature hydrothermal formation of a net-like structured TiO₂ film and its performance of photogenerated cathode protection, *Appl. Surf. Sci.* 255 (2008) 2113–2117. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2008.06.194>.
- [168] E. Zalnezhad, E. Maleki, S.M. Banihashemian, J.W. Park, Y.B. Kim, M. Sarraf, A.A.D.M. Sarhan, S. Ramesh, Wettability, structural and optical properties investigation of TiO₂ nanotubular arrays, *Mater. Res. Bull.* 78 (2016) 179–185. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2016.01.035>.
- [169] C.C. Ting, S.Y. Chen, D.M. Liu, Preferential growth of thin rutile TiO₂ films upon thermal oxidation of sputtered Ti films, *Thin Solid Films.* 402 (2002) 290–295. [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(01\)01675-3](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(01)01675-3).
- [170] L. Yang, M. Zhang, S. Shi, J. Lv, X. Song, G. He, Z. Sun, Effect of annealing temperature on wettability of TiO₂ nanotube array films, *Nanoscale Res. Lett.* 9 (2014) 621. <https://doi.org/10.1186/1556-276X-9-621>.
- [171] J.M. Chaves, A.L.A. Escada, A.D. Rodrigues, A.P.R. Alves Claro, Characterization of the structure, thermal stability and wettability of the TiO₂ nanotubes growth on the Ti-7.5Mo alloy surface, *Appl. Surf. Sci.* 370 (2016) 76–82. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.02.017>.

- [172] M.F. Kunrath, R. Hubler, R.S.A. Shinkai, E.R. Teixeira, Application of TiO₂ Nanotubes as a Drug Delivery System for Biomedical Implants: A Critical Overview, *ChemistrySelect*. 3 (2018) 11180–11189. <https://doi.org/10.1002/slct.201801459>.
- [173] G. Zhao, Z. Schwartz, M. Wieland, F. Rupp, J. Geis-Gerstorfer, D.L. Cochran, B.D. Boyan, High surface energy enhances cell response to titanium substrate microstructure, *J. Biomed. Mater. Res. - Part A*. 74 (2005) 49–58. <https://doi.org/10.1002/jbm.a.30320>.
- [174] Y. Sun, S. Sun, X. Liao, J. Wen, G. Yin, X. Pu, Y. Yao, Z. Huang, Effect of heat treatment on surface hydrophilicity-retaining ability of titanium dioxide nanotubes, *Appl. Surf. Sci.* 440 (2018) 440–447. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.01.136>.
- [175] Y. Yan, X. Zhang, Y. Huang, Q. Ding, X. Pang, Antibacterial and bioactivity of silver substituted hydroxyapatite/TiO₂ nanotube composite coatings on titanium, *Appl. Surf. Sci.* 314 (2014) 348–357. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.07.027>.
- [176] C. Giordano, E. Saino, L. Rimondini, M.P. Pedefferri, L. Visai, A. Cigada, R. Chiesa, Electrochemically induced anatase inhibits bacterial colonization on Titanium Grade 2 and Ti6Al4V alloy for dental and orthopedic devices, *Colloids Surfaces B Biointerfaces*. 88 (2011) 648–655. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2011.07.054>.
- [177] G. Liu, K. Du, K. Wang, Surface wettability of TiO₂ nanotube arrays prepared by electrochemical anodization, *Appl. Surf. Sci.* 388 (2016) 313–320. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.01.010>.
- [178] O. Khatim, M. Amamra, K. Chhor, A.M.T. Bell, D. Novikov, D. Vrel, A. Kanaev, Amorphous-anatase phase transition in single immobilized TiO₂ nanoparticles, *Chem. Phys. Lett.* 558 (2013) 53–56. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2012.12.019>.
- [179] B. Munirathinam, L. Neelakantan, Titania nanotubes from weak organic acid electrolyte: Fabrication, characterization and oxide film properties, *Mater. Sci. Eng. C*. 49 (2015) 567–578. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2015.01.045>.
- [180] A. Rodriguez-Contreras, D. Guadarrama Bello, A. Nanci, Surface nanoporosity has a greater influence on osteogenic and bacterial cell adhesion than crystallinity and wettability, *Appl. Surf. Sci.* 445 (2018) 255–261. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.03.150>.

- [181] G. Graziani, M. Boi, M. Bianchi, A review on ionic substitutions in hydroxyapatite thin films: Towards complete biomimetism, *Coatings*. 8 (2018) 269. <https://doi.org/10.3390/coatings8080269>.
- [182] B. Feng, Æ.X. Chu, Æ.J. Chen, J. Wang, Æ.X. Lu, Æ.J. Weng, Hydroxyapatite coating on titanium surface with titania nanotube layer and its bond strength to substrate, 17 (2010) 453–458. <https://doi.org/10.1007/s10934-009-9307-2>.
- [183] C. Wen, S. Guan, L. Peng, C. Ren, X. Wang, Z. Hu, Characterization and degradation behavior of AZ31 alloy surface modified by bone-like hydroxyapatite for implant applications, *Appl. Surf. Sci.* 255 (2009) 6433–6438. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2008.09.078>.
- [184] S. Balhuc, R. Campian, A. Labunet, M. Negucioiu, S. Buduru, A. Kui, Dental applications of systems based on hydroxyapatite nanoparticles—an evidence-based update, *Crystals*. 11 (2021) 1–19. <https://doi.org/10.3390/cryst11060674>.
- [185] J. Chen, Y. Yang, I.P. Etim, L. Tan, K. Yang, R.D.K. Misra, J. Wang, X. Su, Recent advances on development of hydroxyapatite coating on biodegradable magnesium alloys: A review, *Materials (Basel)*. 14 (2021) 5550. <https://doi.org/10.3390/ma14195550>.
- [186] H. Farnoush, G. Aldiç, H. Çimenoglu, Functionally graded HA-TiO₂ nanostructured composite coating on Ti-6Al-4V substrate via electrophoretic deposition, *Surf. Coatings Technol.* 265 (2015) 7–15. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2015.01.069>.
- [187] K.Y. Hung, S.C. Lo, C.S. Shih, Y.C. Yang, H.P. Feng, Y.C. Lin, Titanium surface modified by hydroxyapatite coating for dental implants, *Surf. Coatings Technol.* 231 (2013) 337–345. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2012.03.037>.
- [188] G.S. Kaliaraj, T. Siva, A. Ramadoss, Surface functionalized bioceramics coated on metallic implants for biomedical and anticorrosion performance-a review, *J. Mater. Chem. B*. 9 (2021) 9433–9460. <https://doi.org/10.1039/d1tb01301g>.

- [189] A. Bral, M.Y. Mommaerts, In vivo biofunctionalization of titanium patient-specific implants with nano hydroxyapatite and other nano calcium phosphate coatings: A systematic review, *J. Cranio-Maxillofacial Surg.* 44 (2016) 400–412. <https://doi.org/10.1016/j.jcms.2015.12.004>.
- [190] Y. qin WANG, J. TAO, L. WANG, P. ting HE, T. WANG, HA coating on titanium with nanotubular anodized TiO₂ intermediate layer via electrochemical deposition, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China (English Ed.)* 18 (2008) 631–635. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(08\)60110-7](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(08)60110-7).
- [191] S. Erakovic, A. Jankovic, G.C.P. Tsui, C.Y. Tang, V. Miskovic-Stankovic, T. Stevanovic, Novel Bioactive Antimicrobial Lignin Containing Coatings on Titanium Obtained by Electrophoretic Deposition, *Int. J. Mol. Sci.* 15 (2014) 12294–12322. <https://doi.org/10.3390/ijms150712294>.
- [192] D. He, X. Zhang, P. Liu, X. Liu, X. Chen, F. Ma, W. Li, K. Zhang, H. Zhou, Effect of hydrothermal treatment temperature on the hydroxyapatite coatings deposited by electrochemical method, *Surf. Coatings Technol.* 406 (2021) 126656. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2020.126656>.
- [193] N. Eliaz, T.M. Sridh, Electrocrystallization of hydroxyapatite and its dependence on solution conditions, *Cryst. Growth Des.* 8 (2008) 3965–3977. <https://doi.org/10.1021/cg800016h>.
- [194] Y. Huang, M. Hao, X. Nian, H. Qiao, X. Zhang, X. Zhang, G. Song, J. Guo, X. Pang, H. Zhang, Strontium and copper co-substituted hydroxyapatite-based coatings with improved antibacterial activity and cytocompatibility fabricated by electrodeposition, *Ceram. Int.* 42 (2016) 11876–11888. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.04.110>.
- [195] S.M. George, C. Nayak, I. Singh, K. Balani, Multifunctional Hydroxyapatite Composites for Orthopedic Applications: A Review, *ACS Biomater. Sci. Eng.* 8 (2022) 3162–3186. <https://doi.org/10.1021/acsbiomaterials.2c00140>.
- [196] M. Poorraeisi, A. Afshar, The study of electrodeposition of hydroxyapatite-ZrO₂-TiO₂ nanocomposite coatings on 316 stainless steel, *Surf. Coatings Technol.* 339 (2018) 199–207. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2018.02.030>.

- [197] W.S.W. Harun, R.I.M. Asri, J. Alias, F.H. Zulkifli, K. Kadirgama, S.A.C. Ghani, J.H.M. Shariffuddin, A comprehensive review of hydroxyapatite-based coatings adhesion on metallic biomaterials, *Ceram. Int.* 44 (2018) 1250–1268. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.10.162>.
- [198] R.G. Guan, I. Johnson, T. Cui, T. Zhao, Z.Y. Zhao, X. Li, H. Liu, Electrodeposition of hydroxyapatite coating on Mg-4.0Zn-1.0Ca-0.6Zr alloy and in vitro evaluation of degradation, hemolysis, and cytotoxicity, *J. Biomed. Mater. Res. - Part A*. 100 A (2012) 999–1015. <https://doi.org/10.1002/jbm.a.34042>.
- [199] F. Hanna, Z.A. Hamid, Contributed paper Electrodeposition of biomedical hydroxyapatite coatings on titanium alloy substrate, 32 (2003) 319–325. <https://doi.org/10.1108/03699420310497463>.
- [200] B. Bozzini, A. Barca, F. Bogani, M. Boniardi, P. Carlino, C. Mele, T. Verri, A. Romano, Electrodeposition of nanostructured bioactive hydroxyapatite-heparin composite coatings on titanium for dental implant applications, *J. Mater. Sci. Mater. Med.* 25 (2014) 1425–1434. <https://doi.org/10.1007/s10856-014-5186-4>.
- [201] S. Panda, C.K. Biswas, S. Paul, A comprehensive review on the preparation and application of calcium hydroxyapatite: A special focus on atomic doping methods for bone tissue engineering, *Ceram. Int.* 47 (2021) 28122–28144. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.07.100>.
- [202] L. Benea, E. Danaila, P. Ponthiaux, Effect of titania anodic formation and hydroxyapatite electrodeposition on electrochemical behaviour of Ti-6Al-4V alloy under fretting conditions for biomedical applications, *Corr Sci*, 91 (2015) 262–27. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2014.11.026>.
- [203] B. Beig, U. Liaqat, M.F.K. Niazi, I. Douna, M. Zahoor, M.B.K. Niazi, Current challenges and innovative developments in hydroxyapatite-based coatings on metallic materials for bone implantation: A review, *Coatings*. 10 (2020) 1–29. <https://doi.org/10.3390/coatings10121249>.
- [204] A. Kar, K.S. Raja, M. Misra, Electrodeposition of hydroxyapatite onto nanotubular TiO₂ for implant applications, *Surf. Coatings Technol.* 201 (2006) 3723–3731. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2006.09.008>.

- [205] Y. Wang, H. Yu, C. Chen, Z. Zhao, Review of the biocompatibility of micro-arc oxidation coated titanium alloys, *Mater. Des.* 85 (2015) 640–652. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2015.07.086>.
- [206] D.Y. Lin, X.X. Wang, Electrodeposition of hydroxyapatite coating on CoNiCrMo substrate in dilute solution, *Surf. Coatings Technol.* 204 (2010) 3205–3213. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2010.03.020>.
- [207] A.M. Zhang, P. Lenin, R.C. Zeng, M.B. Kannan, Advances in hydroxyapatite coatings on biodegradable magnesium and its alloys, *J. Magnes. Alloy.* 10 (2022) 1154–1170. <https://doi.org/10.1016/j.jma.2022.01.001>.
- [208] R. Ghosh, S. Das, S.P. Mallick, Z. Beyene, A review on the antimicrobial and antibiofilm activity of doped hydroxyapatite and its composites for biomedical applications, *Mater. Today Commun.* 31 (2022) 103311. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2022.103311>.
- [209] K. Kuroda, M. Okido, Hydroxyapatite coating of titanium implants using hydroprocessing and evaluation of their osteoconductivity, *Bioinorg. Chem. Appl.* 2012 (2012) 7. <https://doi.org/10.1155/2012/730693>.
- [210] W. Suchanek, M. Yoshimura, Processing and properties of hydroxyapatite-based biomaterials for use as hard tissue replacement implants, *J. Mater. Res.* 13 (1998) 94–117. <https://doi.org/10.1557/JMR.1998.0015>.
- [211] K. Pajor, L. Pajchel, J. Kolmas, Hydroxyapatite and fluorapatite in conservative dentistry and oral implantology-a review, *Materials (Basel)*. 12 (2019) 2683. <https://doi.org/10.3390/ma12172683>.
- [212] R.I.M. Asri, W.S.W. Harun, M.A. Hassan, S.A.C. Ghani, Z. Buyong, A review of hydroxyapatite-based coating techniques: Sol-gel and electrochemical depositions on biocompatible metals, *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.* 57 (2016) 95–108. <https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2015.11.031>.
- [213] H. Shi, Z. Zhou, W. Li, Y. Fan, Z. Li, J. Wei, Hydroxyapatite based materials for bone tissue engineering: A brief and comprehensive introduction, *Crystals*. 11 (2021) 1–18. <https://doi.org/10.3390/cryst11020149>.

- [214] N.F. Mohammad, R.N. Ahmad, N.L. Mohd Rosli, M.S. Abdul Manan, M. Marzuki, A. Wahi, Sol gel deposited hydroxyapatite-based coating technique on porous titanium niobium for biomedical applications: A mini review, *Mater. Today Proc.* 41 (2020) 127–135. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.11.1023>.
- [215] S. Awasthi, S.K. Pandey, E. Arunan, C. Srivastava, A review on hydroxyapatite coatings for the biomedical applications: Experimental and theoretical perspectives, *J. Mater. Chem. B.* 9 (2021) 228–249. <https://doi.org/10.1039/d0tb02407d>.
- [216] M.S. Safavi, M. Etminanfar, A review on the prevalent fabrication methods, microstructural, mechanical properties, and corrosion resistance of nanostructured hydroxyapatite containing bilayer and multilayer coatings used in biomedical applications, *J. Ultrafine Grained Nanostructured Mater.* 52 (2019) 1–17. <https://doi.org/10.22059/JUFGNSM.2019.01.01>.
- [217] E. Fiume, G. Magnaterra, A. Rahdar, E. Verné, F. Baino, Hydroxyapatite for biomedical applications: A short overview, *Ceramics.* 4 (2021) 542–563. <https://doi.org/10.3390/ceramics4040039>.
- [218] Q. Yao, Y. Jiang, S. Tan, X. Fu, B. Li, L. Liu, Composition and bioactivity of calcium phosphate coatings on anodic oxide nanotubes formed on pure Ti and Ti-6Al-4V alloy substrates, *Mater. Sci. Eng. C.* 110 (2020) 1–10. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2020.110687>.
- [219] K. Fox, P.A. Tran, N. Tran, Recent advances in research applications of nanophase hydroxyapatite, *ChemPhysChem.* 13 (2012) 2495–2506. <https://doi.org/10.1002/cphc.201200080>.
- [220] Y. Parcharoen, P. Kajitvichyanukul, S. Sirivisoot, P. Termsuksawad, Hydroxyapatite electrodeposition on anodized titanium nanotubes for orthopedic applications, *Appl. Surf. Sci.* 311 (2014) 54–61. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.04.207>.
- [221] C. Wu, Z. Chen, Q. Wu, D. Yi, T. Friis, X. Zheng, J. Chang, X. Jiang, Y. Xiao, Clinoenstatite coatings have high bonding strength, bioactive ion release, and osteoimmunomodulatory effects that enhance in vivo osseointegration, *Biomaterials.* 71 (2015) 35–47. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2015.08.027>.

- [222] K.H. Park, S.J. Kim, M.J. Hwang, H.J. Song, Y.J. Park, Pulse electrodeposition of hydroxyapatite/chitosan coatings on titanium substrate for dental implant, *Colloid Polym. Sci.* 295 (2017) 1843–1849. <https://doi.org/10.1007/s00396-017-4166-x>.
- [223] D. Gopi, V. Collins Arun Prakash, L. Kavitha, S. Kannan, P.R. Bhalaji, E. Shinyjoy, J.M.F. Ferreira, A facile electrodeposition of hydroxyapatite onto borate passivated surgical grade stainless steel, *Corros. Sci.* 53 (2011) 2328–2334. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2011.03.018>.
- [224] M. Jamesh, S. Kumar, T.S.N.S. Narayanan, Electrodeposition of hydroxyapatite coating on magnesium for biomedical applications, *J. Coatings Technol. Res.* 9 (2012) 495–502. <https://doi.org/10.1007/s11998-011-9382-6>.
- [225] D. Villegas, L. Veleza, Electrochemical assisted deposition of calcium phosphate coatings for orthopaedic applications, 24 (2008) 18–23. <https://doi.org/10.1179/174329407X232574>.
- [226] M. Manso, C. Jiménez, C. Morant, P. Herrero, J. Martínez-Duart, Electrodeposition of hydroxyapatite coatings in basic conditions, *Biomaterials.* 21 (2000) 1755–1761. [https://doi.org/10.1016/S0142-9612\(00\)00061-2](https://doi.org/10.1016/S0142-9612(00)00061-2).
- [227] A. Jaafar, C. Hecker, P. Árki, Y. Joseph, Sol-gel derived hydroxyapatite coatings for titanium implants: A review, *Bioengineering.* 7 (2020) 1–23. <https://doi.org/10.3390/bioengineering7040127>.
- [228] H. Singh, R. Kumar, C. Prakash, S. Singh, HA-based coating by plasma spray techniques on titanium alloy for orthopedic applications, *Mater. Today Proc.* 50 (2021) 612–628. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.03.165>.
- [229] A. Kodama, S. Bauer, A. Komatsu, H. Asoh, S. Ono, P. Schmuki, Bioactivation of titanium surfaces using coatings of TiO₂ nanotubes rapidly pre-loaded with synthetic hydroxyapatite, *Acta Biomater.* 5 (2009) 2322–2330. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2009.02.032>.
- [230] A.M. Schmidt, D.S. Azambuja, E.M.A. Martini, Semiconductive properties of titanium anodic oxide films in McIlvaine buffer solution, *Corros. Sci.* 48 (2006) 2901–2912. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2005.10.013>.

- [231] R. Yazdi, H.M. Ghasemi, C. Wang, A. Neville, Bio-corrosion behaviour of oxygen diffusion layer on Ti-6Al-4V during tribocorrosion, *Corros. Sci.* 128 (2017) 23–32. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2017.08.031>.
- [232] E. Gaul, Coloring titanium and related metals by electrochemical oxidation, *J. Chem. Educ.* 70 (1993) 176–178. <https://doi.org/10.1021/ed070p176>.
- [233] R.S. Williamson, J. Disegi, J.A. Griggs, M.D. Roach, Nanopore formation on the surface oxide of commercially pure titanium grade 4 using a pulsed anodization method in sulfuric acid, *J. Mater. Sci. Mater. Med.* 24 (2013) 2327–2335. <https://doi.org/10.1007/s10856-013-4985-3>.
- [234] M. V. Diamanti, M.P. Pedferri, Effect of anodic oxidation parameters on the titanium oxides formation, *Corros. Sci.* 49 (2007) 939–948. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2006.04.002>.
- [235] M. V. Diamanti, S. Codeluppi, A. Cordioli, M.P. Pedferri, Effect of thermal oxidation on titanium oxides' characteristics, *J. Exp. Nanosci.* 4 (2009) 365–372. <https://doi.org/10.1080/17458080902769937>.
- [236] D. Veselinov, H. Skulev, Anodic oxide layer formation mechanism on Ti-6Al-7Nb in sulfuric acid, *UPB Sci. Bull. Ser. B Chem. Mater. Sci.* 82 (2020) 51–62.
- [237] A. Karambakhsh, A. Afshar, S. Ghahramani, P. Malekinejad, Pure commercial titanium color anodizing and corrosion resistance, *J. Mater. Eng. Perform.* 20 (2011) 1690–1696. <https://doi.org/10.1007/s11665-011-9860-0>.
- [238] Z.X. Chen, W.X. Wang, Y. Takao, T. Matsubara, L.M. Ren, Characterization and fatigue damage of TiO₂ layer on spark-anodized titanium before and after hot water treatment, *Appl. Surf. Sci.* 262 (2012) 2–7. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2011.11.111>.
- [239] L.M. Bjursten, L. Rasmusson, S. Oh, G.C. Smith, K.S. Brammer, S. Jin, Titanium dioxide nanotubes enhance bone bonding in vivo, *J. Biomed. Mater. Res. - Part A.* 92 (2010) 1218–1224. <https://doi.org/10.1002/jbm.a.32463>.
- [240] G. Wang, S. Wang, X. Yang, X. Yu, D. Wen, Z. Chang, M. Zhang, Fretting wear and mechanical properties of surface-nanostructural titanium alloy bone plate, *Surf. Coatings Technol.* 405 (2021) 126512. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2020.126512>.

- [241] H.J. Rønold, J.E. Ellingsen, S.P. Lyngstadaas, Tensile force testing of optimized coin-shaped titanium implant attachment kinetics in the rabbit tibiae, *J. Mater. Sci. Mater. Med.* 14 (2003) 843–849. <https://doi.org/10.1023/A:1025622407727>.
- [242] M. Vayer, T.H. Nguyen, D. Grosso, C. Boissiere, M.A. Hillmyer, C. Sinturel, Characterization of nanoporous polystyrene thin films by environmental ellipsometric porosimetry, *Macromolecules*. 44 (2011) 8892–8897. <https://doi.org/10.1021/ma201497z>.
- [243] E. Marchezini, F.P. Oliveira, R. Lopes, T. Almeida, P.L. Gastelois, M.D. Martins, Controlling morphological parameters of a nanotubular TiO₂ coating layer prepared by anodic oxidation, *Mater. Res. Express*. 7 (2020) 25017. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab6f35>.
- [244] ASTM F2129-08, Revision of Standard Test Method for Conducting Cyclic Potentiodynamic Polarization Measurements to Determine the Corrosion Susceptibility of Small Implant Devices, 2014.
- [245] S. Kumar, T.S.N. Sankara Narayanan, S. Ganesh Sundara Raman, S.K. Seshadri, Thermal oxidation of Ti6Al4V alloy: Microstructural and electrochemical characterization, *Mater. Chem. Phys.* 119 (2010) 337–346. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2009.09.007>.
- [246] L.C. Trincă, D. Mareci, C. Solcan, M. Fântânariu, L. Burtan, L. Hrițcu, C. Chiruță, L. Fernández-Mérida, R. Rodríguez-Raposo, J.J. Santana, R.M. Souto, New Ti-6Al-2Nb-2Ta-1Mo alloy as implant biomaterial: In vitro corrosion and in vivo osseointegration evaluations, *Mater. Chem. Phys.* 240 (2020) 1–10. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.122229>.
- [247] J. Dong, X. Ouyang, J. Han, W. Qiu, W. Gao, Superhydrophobic surface of TiO₂ hierarchical nanostructures fabricated by Ti anodization, *J. Colloid Interface Sci.* 420 (2014) 97–100. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2014.01.014>.
- [248] K. Liu, M. Cao, A. Fujishima, L. Jiang, Bio-inspired titanium dioxide materials with special wettability and their applications, *Chem. Rev.* 114 (2014) 10044–10094. <https://doi.org/10.1021/cr4006796>.

- [249] C.G.J. Prakash, C.C. Raj, R. Prasanth, Journal of Colloid and Interface Science Fabrication of zero contact angle ultra-super hydrophilic surfaces, *J. Colloid Interface Sci.* 496 (2017) 300–310. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2017.01.007>.
- [250] P. Roy, S. Berger, P. Schmuki, TiO₂ nanotubes: Synthesis and applications, *Angew. Chemie - Int. Ed.* 50 (2011) 2904–2939. <https://doi.org/10.1002/anie.201001374>.
- [251] D. Fang, Z. Luo, K. Huang, D.C. Lagoudas, Effect of heat treatment on morphology, crystalline structure and photocatalysis properties of TiO₂ nanotubes on Ti substrate and freestanding membrane, *Appl. Surf. Sci.* 257 (2011) 6451–6461. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2011.02.037>.
- [252] N. Hu, Y. Wu, L. Xie, S.M. Yusuf, N. Gao, M.J. Starink, L. Tong, P.K. Chu, H. Wang, Enhanced interfacial adhesion and osseointegration of anodic TiO₂ nanotube arrays on ultra-fine-grained titanium and underlying mechanisms, *Acta Biomater.* 106 (2020) 360–375. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2020.02.009>.
- [253] U.F. Gunpath, H. Le, R.D. Handy, C. Tredwin, Anodised TiO₂ nanotubes as a scaffold for antibacterial silver nanoparticles on titanium implants, *Mater. Sci. Eng. C* 91 (2018) 638–644. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2018.05.074>.
- [254] D. Decha-umphai, H. Chunate, T. Phetrattanarangsi, T. Boonchuduang, M. Choosri, C. Puncreobutr, B. Lohwongwatana, J. Khamwannah, Effects of post-processing on microstructure and adhesion strength of TiO₂ nanotubes on 3D-printed Ti-6Al-4V alloy, *Surf. Coatings Technol.* 421 (2021) 127431. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2021.127431>.
- [255] M.R. Rubin, D.W. Dempster, T. Kohler, M. Stauber, H. Zhou, E. Shane, T. Nickolas, E. Stein, J. Sliney, S.J. Silverberg, J.P. Bilezikian, R. Müller, Three dimensional cancellous bone structure in hypoparathyroidism, *Bone* 46 (2010) 190–195. <https://doi.org/10.1016/j.bone.2009.09.020>.
- [256] C. Song, L. Liu, Z. Deng, H. Lei, Research progress on the design and performance of porous titanium alloy bone implants, *J. Mater. Res. Technol.* 23 (2023) 2626–2641. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2023.01.155>.

- [257] X. Rao, J. Li, X. Feng, C. Chu, Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials Bone-like apatite growth on controllable macroporous titanium scaffolds coated with microporous titania, *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.* 77 (2018) 225–233. <https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2017.09.014>.
- [258] J. He, J. Fang, P. Wei, Y. Li, H. Guo, Q. Mei, F. Ren, Acta Biomaterialia Cancellous bone-like porous Fe @ Zn scaffolds with core-shell-structured skeletons for biodegradable bone implants, *Acta Biomater.* 121 (2021) 665–681. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2020.11.032>.
- [259] B. Zhang, J. Li, L. He, H. Huang, J. Weng, Acta Biomaterialia Bio-surface coated titanium scaffolds with cancellous bone-like biomimetic structure for enhanced bone tissue regeneration, *Acta Biomater.* 114 (2020) 431–448. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2020.07.024>.
- [260] A. Syahrom, M. Rafiq, A. Kadir, M. Nor, A. Öchsner, Medical Engineering & Physics Permeability study of cancellous bone and its idealised structures, *Med. Eng. Phys.* 37 (2015) 77–86. <https://doi.org/10.1016/j.medengphy.2014.11.001>.
- [261] S. Minagar, C.C. Berndt, J. Wang, E. Ivanova, C. Wen, A review of the application of anodization for the fabrication of nanotubes on metal implant surfaces, *Acta Biomater.* 8 (2012) 2875–2888. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2012.04.005>.
- [262] M. Sarraf, A. Dabbagh, B. Abdul Razak, R. Mahmoodian, B. Nasiri-Tabrizi, H.R.M. Hosseini, S. Saber-Samandari, N.H. Abu Kasim, H. Abdullah, N.L. Sukiman, Highly-ordered TiO₂ nanotubes decorated with Ag₂O nanoparticles for improved biofunctionality of Ti6Al4V, *Surf. Coatings Technol.* 349 (2018) 1008–1017. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2018.06.054>.
- [263] S.P. Albu, A. Ghicov, S. Aldabergenova, P. Drechsel, D. LeClere, G.E. Thompson, J.M. Macak, P. Schmuki, Formation of double-walled TiO₂ nanotubes and robust anatase membranes, *Adv. Mater.* 20 (2008) 4135–4139. <https://doi.org/10.1002/adma.200801189>.

- [264] Y. Yang, Y. Lai, Q. Zhang, K. Wu, L. Zhang, C. Lin, P. Tang, A novel electrochemical strategy for improving blood compatibility of titanium-based biomaterials, *Colloids Surfaces B Biointerfaces*. 79 (2010) 309–313. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2010.04.013>.
- [265] J. Lario, V. Fombuena, Á. Vicente, V. Amigó, Influence of heat treatment and UV irradiation on the wettability of Ti35Nb10Ta nanotubes, *Metals (Basel)*. 8 (2018) 37. <https://doi.org/10.3390/met8010037>.
- [266] J.C.M. Souza, M.B. Sordi, M. Kanazawa, S. Ravindran, B. Henriques, F.S. Silva, C. Aparicio, L.F. Cooper, Nano-scale modification of titanium implant surfaces to enhance osseointegration, *Acta Biomater*. 94 (2019) 112–131. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2019.05.045>.
- [267] V.C. Anitha, J.H. Lee, J. Lee, A. Narayan Banerjee, S. Woo Joo, B. Ki Min, Biofilm formation on a TiO₂ nanotube with controlled pore diameter and surface wettability, *Nanotechnology*. 26 (2015) 065102. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/26/6/065102>.
- [268] J.H. Park, N.R. Aluru, Temperature-dependent wettability on a titanium dioxide surface, *Mol. Simul*. 35 (2009) 31–37. <https://doi.org/10.1080/08927020802398884>.
- [269] L. Wermuth, M. Kolb, T. Mertens, T. Strobl, D. Raps, Superhydrophobic surfaces based on self-organized TiO₂-nanotubes, *Prog. Org. Coatings*. 87 (2015) 242–249. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2015.05.010>.
- [270] D.H. Shin, T. Shokuhfar, C.K. Choi, S.H. Lee, C. Friedrich, Wettability changes of TiO₂ nanotube surfaces, *Nanotechnology*. 22 (2011) 1-7. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/22/31/315704>.
- [271] J. Lu, T. Huang, Z. Liu, X. Zhang, R. Xiao, Long-term wettability of titanium surfaces by combined femtosecond laser micro/nano structuring and chemical treatments, *Appl. Surf. Sci*. 459 (2018) 257–262. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.08.004>.
- [272] S.C. Vanithakumari, R.P. George, U. Kamachi Mudali, Influence of silanes on the wettability of anodized titanium, *Appl. Surf. Sci*. 292 (2014) 650–657. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.12.027>.

- [273] S.C. Vanithakumari, R.P. George, U.K. Mudali, Enhancement of corrosion performance of titanium by micro-nano texturing, *Corrosion*. 69 (2013) 804–812. <https://doi.org/10.5006/0902>.
- [274] Z.J. Liu, X. Zhong, J. Walton, G.E. Thompson, Anodic Film Growth of Titanium Oxide Using the 3-Electrode Electrochemical Technique: Effects of Oxygen Evolution and Morphological Characterizations, *J. Electrochem. Soc.* 163 (2016) 75–82. <https://doi.org/10.1149/2.0181603jes>.
- [275] S.A. Fadi-allah, Q. Mohsen, Characterization of native and anodic oxide films formed on commercial pure titanium using electrochemical properties and morphology techniques, *Appl. Surf. Sci.* 256 (2010) 5849–5855. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.03.058>.
- [276] K.H. Cheung, M.B. Pabbruwe, W.F. Chen, P. Koshy, C.C. Sorrell, Thermodynamic and microstructural analyses of photocatalytic TiO₂ from the anodization of biomedical-grade Ti6Al4V in phosphoric acid or sulfuric acid, *Ceram. Int.* 47 (2021) 1609–1624. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.08.277>.
- [277] A. Djendel, N.A. Ahmed, P. Knauth, M. Eyraud, Improved corrosion and adhesion properties of titanium alloy for endoprotheses applications using a two-step anodization method, *Surf. Coat. Technol.* 461 (2023) 129437. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2023.129437>.
- [278] R. Narayanan, S.K. Seshadri, T.Y. Kwon, K.H. Kim, Calcium phosphate-based coatings on titanium and its alloys, *J. Biomed. Mater. Res. - Part B Appl. Biomater.* 85 (2008) 279–299. <https://doi.org/10.1002/jbm.b.30932>.
- [279] ZHANG Yuan-yuan, TAO Jie, PANG Ying-chun, WANG We, WANG Tao, Electrochemical deposition of hydroxyapatite coatings on titanium, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*. 16 (2006) 633–637. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(06\)60112-X](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(06)60112-X).
- [280] C. Wang, F. Wang, Y. Han, The structure, bond strength and apatite-inducing ability of micro-arc oxidized tantalum and their response to annealing, *Appl. Surf. Sci.* 361 (2016) 190–198. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.11.133>.

- [281] D. Ionita, D. Bajenaru-Georgescu, G. Totea, A. Mazare, P. Schmuki, I. Demetrescu, Activity of vancomycin release from bioinspired coatings of hydroxyapatite or TiO₂ nanotubes, *Int. J. Pharm.* 517 (2017) 296–302. <https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2016.11.062>.
<https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2016.11.062>.
- [282] P. Habibovic, F. Barrère, C.A. Van Blitterswijk, K. De Groot, P. Layrolle, Biomimetic hydroxyapatite coating on metal implants, *J. Am. Ceram. Soc.* 85 (2002) 517–522. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2002.tb00126.x>.

Publication et communications scientifiques



Publication

A.Djendel et al, Improved corrosion and adhesion properties of titanium alloy for endoprostheses applications using a two-step anodization method, surf and coat Tech, 461, 2023, p 129437.

Communications orales

-18-19/12/2021 (Istanbul, Turkey): 7th international Istanbul scientific research congress “Use of electrochemical methods to elaborate on titanium surface nanostructured layer coupled with a compact oxide film for medical applications”.

-15-16/01/2022 (New York, USA): 4th international New York academic research congress "influence on corrosion resistance properties of bulk TiO₂ underlayers grown below TiO₂ nanotubes by annealing or electrochemical methods".

-22-23/02/2022 (Ouargla, Algeria): 1st International Conference on Chemical Maters and Environment Preservation IC-CMEP’22 “electrochemical surface treatments made on electrochemical TiO₂ nanotubes grown on Ti substrate: comparison of corrosion resistance and interfacial adhesion properties".

-16-17/03/2022 (Medea, Algeria): second conference of Algerian Symposium on Renewable Energy and Materials (Asrem2022) "Use of electrochemical methods to elaborate on titanium surface nanostructured layer coupled with a compact oxide film for medical applications".

-06-07/03/2023 (Bordj Bou Arreridj, Algeria): national seminar of physics, chemistry and their applications “coating of the TA6V surface produced by electrochemical anodization to recover bone tissue functionality via prosthetic applications”.

-28th May – 2nd june 2023 (Boston, USA): 243th ECS Meeting “Improvement of adhesion and corrosion resistance of TiO₂ nanotubes on TA6V alloy”.

-21-22/06/2023 (Bejaia, Algérie): journées nationales des Sciences de la Matière, JNSM’2023 “Advanced nano-biotechnology on the Titanium surface”.



Résumé

Résumé :

L'alliage Ti-6Al-4V est utilisé comme implant orthopédique et dentaire. Il présente une bonne biocompatibilité liée à la formation spontanée d'un film passif de TiO_2 . Cependant, ce film étant de faible épaisseur (2-5nm), peut être détruit facilement et libérer des ions toxiques. Un autre inconvénient est lié au faible développement des cellules osseuses sur les surfaces lisses. Il est alors apparu nécessaire d'augmenter conjointement la résistance à la corrosion en élaborant des films compacts (C) et la rugosité des surfaces en formant des couches nanostructurées (N). Pour atteindre ces objectifs, des traitements électrochimiques ont été testés seuls ou combinés, pour différentes conditions expérimentales. Un revêtement d'hydroxyapatite (HA) a été également ajouté aux traitements précédents, afin de renforcer l'ostéointégration. Les surfaces obtenues ont été évaluées par : MEB, MEB-FIB, DRX, IR, EDS, ellipsométrie, corrosion, hydrophobicité, adhérence, culture cellulaire (U_{256}). En termes de développement cellulaire, d'adhérence et de résistance à la corrosion, plusieurs traitements peuvent être proposés pour optimiser les propriétés de Ti-6Al-4V pour une application dentaire ou orthopédique: le traitement électrochimique combiné NC semble être le traitement optimal.

Mots clés : Ti-6Al-4V, anodisation, TiO_2 (nanotubes, compacte), électrodéposition, hydroxyapatite, corrosion, adhérence, culture cellulaire.

Abstract :

The biocompatibility of Ti-6Al-4V is linked to the formation of a spontaneous passive film (TiO_2 , 2-5nm) that can be easily destroyed with a release of harmful ions. Bonds between bone cells and its smooth surface are difficult to create. It therefore appears necessary to increase the corrosion resistance of such alloys with the formation of thick and compact layers (C), and its roughness using nanostructured layers (N). To reach these goals, different single or combined electrochemical treatments were produced using several experimental conditions. Hydroxyapatite (HA) coating was also tested with the previous treatments, as it can enhanced osseointegration properties. The surfaces obtained were evaluated by: SEM, SEM-FIB, XRD, IR, EDS, ellipsometry, corrosion, hydrophobicity, adhesion, cell culture (U_{256}). In terms of cell development, adhesion and corrosion resistance, if several treatments can be proposed to optimize the properties of Ti-6Al-4V for dental or orthopedic application, the NC electrochemical combined treatment seems to be the optimal treatment.

Keywords: Ti-6Al-4V, anodization, TiO_2 (nanotubes, compacte), electrodeposition, hydroxyapatite, corrosion, adhesion, cell culture.

ملخص:

يرتبط التوافق الحيوي لـ Ti-6Al-4V بتكوين طبقة سلبية تلقائية من (TiO_2 , 2-5nm) يمكن تدميرها بسهولة، تحرر أيونات ضارة، ومن الصعب إنشاء روابط بين الخلايا العظمية وسطحها الأملس. ولذلك يبدو من الضروري زيادة مقاومة التآكل لهذه السبائك بتكوين طبقات سمكية (C) وزيادة خشونتها باستخدام البنية النانوية (N). للوصول إلى هذه الأهداف، تم إنتاج معالجات كهروكيميائية مختلفة منفردة أو مجتمعة باستخدام عدة ظروف تجريبية. تم أيضاً اختبار طلاء الهيدروكسيباتيت (HA) مع المعالجات السابقة، لأنه يمكن أن يحفز خصائص التكامل العظمي. تم تقييم الأسطح التي تم الحصول عليها عن طريق: MEB, MEB-FIB, DRX, IR, EDS, قياس القطع الناقص، التآكل، الكارهة للماء، الالتصاق، زراعة الخلايا (U_{256}). فيما يتعلق بتطور الخلايا والالتصاق ومقاومة التآكل، من الممكن اقتراح عدة علاجات لتحسين خصائص Ti-6Al-4V لتطبيق طب الأسنان أو العظام، يبدو أن العلاج الكهروكيميائي المركب (NC) هو العلاج الأمثل.

الكلمات الدالة: Ti-6Al-4V، أنودة TiO_2 (أنابيب نانوية، طبقات سمكية)، الترسيب الكهربائي، الهيدروكسيباتيت، التآكل، الالتصاق، زراعة الخلايا.