

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DES MINES ET METALLURGIE

ENSMM-Annaba-



DÉPARTEMENT SCIENCE ET GÉNIE DES MATÉRIAUX

Mémoire de fin d'études

MASTER : Ingénierie des Surfaces

**EFFET DU TEMPS D'ANODISATION  
SUR LES PROPRIETES  
STRUCTURALES DES NANOTUBES  
DE  $TiO_2$  A USAGE BIOMEDICAL.**

**Présenté par :** - Mohammed Cherif Nassim CHEKIREB

**Encadré par :** - Dr. Djamila ATMANI

**Co encadré par :** - Dr. Nedjoua MATOUGUI

**Membres du jury :** - Dr. Louiza BENDJEDOU

Présidente

- Dr. Yasmina TAIBI

Rapporteur

Juin 2016

*Je dédie ce modeste travail à :*  
*Mes très chers parents, pour leur soutien indéfectible et leurs innombrables sacrifices,*  
*Ma sœur, pour son aide et ses encouragements,*  
*Mes frères, pour leur humour et leur flegme,*  
*Ma famille, pour tous leurs encouragements,*  
*Mes camarades, en bonne et mauvaise fortune,*  
*Mes amis, qui se sont battus avec moi jusqu'à la toute fin de chapitre.*

Nassim CHEKIREB

## ***Remerciements***

Grace à dieu,

Ce travail s'est déroulé sous la cotutelle de l'école nationale supérieure des mines et métallurgie et du centre de développement de technologies avancées (CDTA).

J'exprime ma reconnaissance à Madame ***Djamila ATMANI***, attachée de recherche au Centre de Développement des Technologies Avancées, pour m'avoir donné la chance de réaliser ce travail. Je tiens à lui exprimer aussi toute ma gratitude pour avoir encadré ce travail durant toute la période du stage, et pour m'avoir fait profiter de son expérience au travers de tous ses conseils.

Je remercie tout particulièrement Madame ***Nedjoud MATOUGUI***, enseignante à l'école nationale supérieure des mines et métallurgie, Tutrice de ce travail, pour ses conseils, ses encouragements, son dynamisme et ses compétences scientifiques qui m'ont permis de mener à bien cette étude.

Je tiens à remercier les membres du jury, Madame ***Louiza BENDJEDOU*** et Madame ***Yasmina TAIBI***, enseignantes à l'école nationale supérieure des mines et métallurgie, Pour avoir examiné le présent document, et d'avoir eu l'honneur d'accepter de juger et de porter leurs suggestions sur ce modeste travail.

J'exprime également ma reconnaissance à Madame ***Nadia SAOULA*** maître de recherche du laboratoire plasma de décharge, du CDTA, pour m'avoir accueilli dans son laboratoire.

Un grand merci à Monsieur ***Nadir BENAMIRA***, pour les belles photos MEB prises sur les cristaux de  $\text{TiO}_2$ , toujours intéressantes, et pour la formation qu'il m'a donné sur la technique de caractérisation MEB.

J'adresse aussi mes chaleureux remerciements à l'ensemble du personnel du CRTSE, de m'avoir accueilli au sein du laboratoire et avec lesquels j'ai eu l'occasion d'échanger des informations scientifiques mais également culturelles

J'exprime ma gratitude à tous les enseignants du département science et génie des matériaux de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines et Métallurgie, pour leurs efforts, soutien, et sacrifices tout au long de notre cursus.

J'exprime ma très profonde reconnaissance à mes parents, qui m'ont toujours compris, encouragé et ont eu confiance en moi. Je vous remercie de tout mon cœur.

## **Liste des tableaux**

<b>Tableau 1.1</b> Propriétés mécaniques du titane allié (Ti-6Al-4V) .....	14
<b>Tableau 1.2</b> Paramètres cristallins et densité massique des variétés de TiO <sub>2</sub> .....	15
<b>Tableau 3.1</b> La variation d'angle de contact en fonction de temps.....	37
<b>Tableau 3.2</b> Variation de la dureté et du module de Young en fonction du temps d'anodisation .....	39
<b>Tableau 3.3</b> Variation de la rugosité en fonction du temps d'anodisation.....	41
<b>Tableau 3.4</b> Variation du potentiel d'équilibre en fonction du temps.....	43
<b>Tableau 3.5</b> Les paramètres électrochimiques des échantillons anodisés avec variation de temps .....	44

## Liste des figures

<b>Figure I.1</b> les structures d'équilibre typiques des différentes familles et leurs effets sur les principales propriétés d'emploi des alliages de titane.....	13
<b>Figure I.2</b> Dioxyde de titane de forme anatase .....	16
<b>Figure I.3</b> Description d'une cellule électrochimique dans laquelle l'échantillon TA6V4 est Anodisé	17
<b>Figure I.4</b> Etapes de formation de nanotubes de dioxyde de titane .....	18
<b>Figure II.1</b> Dispositif de l'Anodisation du titane.....	23
<b>Figure II.2</b> MEB de type « Quanta 250 ».....	24
<b>Figure II.3</b> Représentation schématique de différents phénomènes produits dans l'interaction d'un faisceau lumineux avec un milieu dense.....	25
<b>Figure II.4</b> Schéma d'un spectrophotomètre Raman .....	26
<b>Figure II.5</b> Schéma d'indenteur Berkovich avec les angles caractéristiques, et exemple d'empreinte pyramide triangulaire sur une couche de TiO <sub>2</sub> .....	27
<b>Figure II.6</b> Angle de mouillage d'un liquide sur une surface solide.....	27
<b>Figure II.7.</b> Equipement DIGIDROP Contact Angle Meter (GBX Scientific Instruments).....	28
<b>Figure II.8</b> Paramètres de mesure de rugosité.....	29
<b>Figure II.9</b> Principe du capteur scannant la pièce .....	30
<b>Figure II.10</b> Représentation schématique de la cellule utilisée pour les tracés de courbes de polarisation .....	30
<b>Figure II.11</b> Représentation schématique d'une courbe densité de courant - potentiel et des droites de Tafel .....	31
<b>Figure III.1</b> l'influence du temps d'anodisation sur la morphologie des couches minces de TiO <sub>2</sub> . ....	35
<b>Figure III.2</b> Spectres EDS des échantillons anodisés à 20v avec différents temps de maintien.....	35
<b>Figure III.3</b> Image des goutte d'eau sur les échantillons dans la solution A : .....	36
<b>Figure III.4</b> Variation d'angle de contact en fonction de la Variation du Temps.....	37
<b>Figure III.5</b> Spectres Raman des couches minces de TiO <sub>2</sub> obtenus à 20 V à différents temps de d'anodisation. ....	38
<b>Figure III.6</b> courbes de charge décharge des couches minces élaborées à différentes temps d'anodisation .....	39
<b>Figure III.7</b> Evolution de la dureté (H) et du module de Young (E) des couches de TiO <sub>2</sub> en fonction du temps .....	40
<b>Figure III.8</b> Evolution du rapport H <sup>3</sup> /E <sup>2</sup> en fonction de temps d'anodisation .....	41

<b>Figure III.9</b> la variation de la rugosité en fonction de la variation de temps .....	42
<b>Figure III.10</b> variation de l'angle de contact en fonction de la rugosité pour le couche de TiO <sub>2</sub> élaborés à différents temps de maintien. ....	42
<b>Figure III.11</b> Les courbes de l'évolution dans le temps du potentiel en circuit ouvert OCP.....	43
<b>Figure III.12</b> Evolution du potentiel de corrosion en fonction du temps.....	45

## **Table des matières**

I.	Le titane et ces alliages .....	12
I.1	Effet des éléments d'addition.....	12
I.2	L'alliage TiAl6V4 .....	14
I.3	Le dioxyde de titane : .....	14
I.3.1	Les 11 variétés de TiO <sub>2</sub> : .....	14
I.3.2	La phase anatase : .....	15
I.4	Elaboration des structures nanotubulaires .....	16
I.4.1	L'oxydation anodique .....	16
I.4.2	Etapes de formation de nanotubes de dioxyde de titane .....	17
I.4.3	Les facteurs influençant la croissance des couches nanotubulaires de TiO <sub>2</sub> .....	18
II.	Introduction .....	22
II.1	Préparation et traitement des échantillons .....	22
II.1.1	Anodisation électrochimique.....	22
II.1.2	Traitement thermique approprié.....	23
II.2	Méthodes de caractérisation .....	23
II.2.1	La microscopie électronique à balayage (MEB) .....	23
II.2.2	Spectroscopie RAMAN.....	24
II.2.3	La nano indentation.....	26
II.2.4	Mouillabilité et capillarité .....	27
II.2.5	Mesure de la rugosité .....	28
II.2.6	Essais électrochimiques.....	30
III.	Introduction .....	34
III.1	Caractérisations morphologiques des couches de TiO <sub>2</sub> .....	34
III.2	Mesure d'angle de contact.....	36

III.3	Analyse par spectroscopie Raman .....	38
III.4	Propriétés mécaniques : .....	38
III.5	Teste de rugosité .....	41
III.6	Relation entre la morphologie et la mouillabilité .....	42
III.7	Tracé des courbes de polarisation.....	43

## **Introduction générale**

De nos jours, l'utilisation des biomatériaux est quasi systématique quand on parle de dispositifs médicaux implantables. Ce qui illustre le poids que commence à prendre ces derniers dans le domaine de la santé.

Les biomatériaux sont d'origine diverses et variées. Ils peuvent être métallique, céramiques ou même de nature polymère comme les fils de suture biorésorbable. Parmi ces classes de matériaux, les métaux prennent le dessus, en particulier le Titane et ses alliages qui sont les plus couramment utilisés, en raison de leur résistance aux effets des liquides physiologiques, une grande résistance à la traction, une flexibilité remarquable et une résistance à la corrosion élevée. Cette combinaison de biocompatibilité et de propriétés mécaniques les rendent appropriés pour des applications médicales, mais pas aussi performants a longue durée.

Dans l'optique d'améliorer les lacunes de longévité des titanes, nous avons proposé ce travail ayant pour thème l'étude des couches minces de dioxyde de Titane déposées sur l'alliage de titane grade 5 par oxydation anodique. Cet oxyde possède de grandes potentialités technologiques grâce à ses propriétés spécifiques (grande stabilité chimique, aspect morphologique semblable à celui des os, et une grande résistance mécanique), qui font de lui un matériau de choix pour des applications dans le domaine biomédical.

Ce travail a été réalisé au sein du laboratoire de l'Equipe Plasma & Applications du Centre de Développement des Technologies Avancées (CDTA). Dans ce qui suit, nous allons nous intéresser à l'élaboration, ainsi qu'à l'effet d'un milieu biologique sur la surface des couches minces de  $TiO_2$ .

Notre mémoire s'organise en trois chapitres :

Dans le premier chapitre des généralités sont données sur le substrat utilisé, un alliage de titane grade 5, ainsi que la technique d'élaboration de la couche de  $TiO_2$  et le paramètre étudié qui influence cette méthode qui est le temps d'anodisation.

Le deuxième chapitre décrit minutieusement les étapes de préparation de nos échantillons ainsi que les différentes techniques de caractérisation utilisées à savoir la caractérisation morphologique (MEB),

Structurale (DRX et Raman), mécanique (nano-indentation), de surface (rugosité) et enfin électrochimique en se servant des tests de corrosion.

Le troisième chapitre est dédié aux discussions des résultats obtenus concernant la morphologie, la structure, les propriétés mécaniques et électrochimiques des couches de TiO<sub>2</sub> et l'influence du temps sur ces propriétés.

***Chapitre I***  
***Etat de l'Art***

## I. Le titane et ces alliages

Les avancées dans le domaine biomédical ont permis la mise au point de dispositifs synthétiques visant à substituer les parties biologiques endommagées soit sous l'effet du poids des charges (dents, omoplate) ou du corps (vertèbre, hanche). Le titane et ses alliages, qui sont les dispositifs synthétiques les plus utilisés, ont pris une place prépondérante car ce sont des matériaux susceptibles d'être à la fois biocompatibles et présentant de bonnes propriétés physiques et mécaniques. La combinaison chimique des alliages de titane varie selon les éléments d'ajout au métal pur, qui apportent une modification des caractéristiques chimiques et physiques de l'alliage. Le champ des applications médicales utilisant l'alliage titane est alors élargi. [1]

### I.1 Effet des éléments d'addition

Les additifs jouent un rôle dans la stabilisation des phases  $\alpha$  et  $\beta$  en faisant diminuer ou augmenter la température de transformation. Ces derniers, confèrent donc aux alliages de titane des propriétés extrêmement modulables liées à la quantité, ainsi qu'à la morphologie respective des phases  $\alpha$  et  $\beta$ . Suivant la tendance à augmenter la stabilité de l'une des phases ( $\alpha$  ou  $\beta$ ), en outre favoriser un certain type de microstructure, on distingue trois catégories d'éléments :

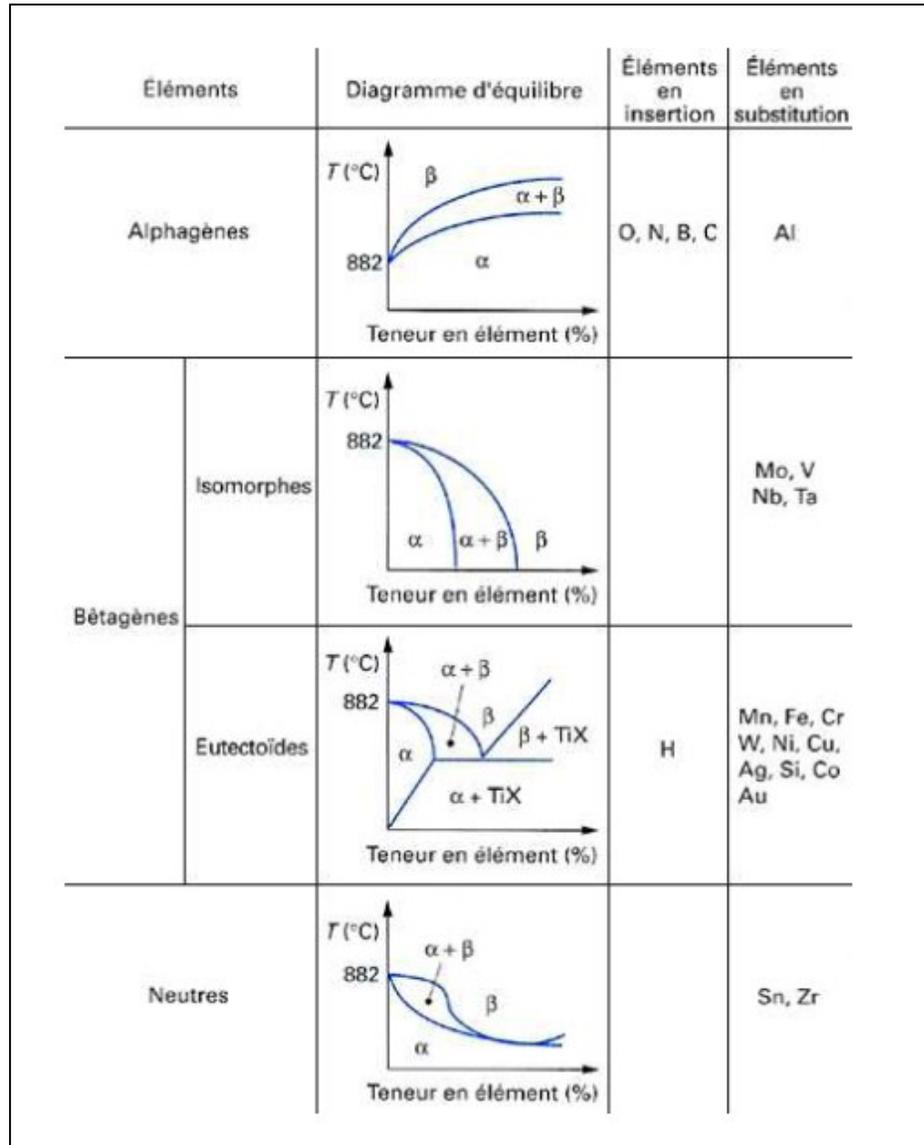
- Les alphagènes, qui stabilisent la phase  $\alpha$  en augmentant  $T_{\beta}$
- Les bétagènes, qui accroissent le domaine de stabilité de la phase  $\beta$  et diminuent  $T_{\beta}$ .
- Les neutres, qui apportent peu de modification à la température  $T_{\beta}$  mais permettent de varier les caractéristiques des alliages (exemple augmentation de la résistance au fluage par addition de zirconium) [2].

Il est alors possible de classer les différents alliages de titane en trois grandes familles selon leur proportion de phases  $\alpha$  et  $\beta$  retenues à température ambiante, en supposant les effets des éléments alphagènes et bétagènes additifs :

- Les alliages  $\alpha$  constitués exclusivement de phase  $\alpha$
- Les alliages  $\beta$  constitués de phase  $\beta$  uniquement ;
- Les alliages  $\alpha+\beta$  La classe de ces alliages étant extrêmement large, il est possible de distinguer trois sous-classes selon la proportion de phase  $\beta$  à l'équilibre [2] :
- Quasi  $\alpha$  : proches des alliages  $\alpha$ , ils possèdent de la phase  $\beta$  à une teneur inférieure à 5%.

- $\alpha+\beta$  : alliages dont la teneur en phase  $\beta$  est comprise entre 5 et 20%.
- Quasi  $\beta$  : alliages possédant peu de phase  $\alpha$ .

La figure 1.1 présente les structures d'équilibre typiques de ces différentes familles ainsi que leurs effets sur les principales propriétés d'emploi des alliages de titane.



**Figure I.1** les structures d'équilibre typiques des différentes familles et leurs effets sur les principales propriétés d'emploi des alliages de titane. [2]

## I.2 L'alliage TiAl6V4

L'alliage *TiAl6V4* représente, à lui seul, environ 50 % du marché du titane et de ses alliages. Il présente une structure biphasée :  $\alpha+\beta$ . La phase  $\beta$  étant stabilisée par le vanadium (4% en poids).

Ces caractéristiques mécaniques d'élasticité [1] (800- 1100 MPa) sont sensiblement supérieures à celles du titane pur (350 MPa). (Cf. **Tableau 1.1**)

D'autres éléments d'addition comme Al, Cr, Ni jouent un rôle capital vu leurs influencent à la fois sur les propriétés de résistance à la corrosion, mais aussi sur les propriétés mécaniques, soit par modification de la morphologie, soit par le biais de solutions solides d'insertion ou de substitution.

**Tableau I.1** Propriétés mécaniques du titane allié (Ti-6Al-4V)

Ti-6Al-4V	Limite élastique (MPa)	Limite de rupture (MPa)	Module d'élasticité (GPa)	Allongement (%)	Dureté (VHN)
	895	965	114	18	340

## I.3 Le dioxyde de titane :

### I.3.1 Les 11 variétés de TiO<sub>2</sub> :

A présent, onze variétés de dioxyde de titane sont répertoriées. Dont sept sont stables dans les conditions normales: la hollandite (TiO<sub>2</sub>(H)), le TiO<sub>2</sub>(B), la ramsdellite (TiO<sub>2</sub>(R)), l'anatase, la brookite, le rutile et la columbiteisotype à  $\alpha$ -PbO<sub>2</sub> (ou TiO<sub>2</sub>-II, columbite); et quatre qui ne sont stables qu'à haute pression : la baddeleyite(TiO<sub>2</sub>-III), le TiO<sub>2</sub> type OI, le TiO<sub>2</sub> type OII (cotunnite) et le c-TiO<sub>2</sub> (type CaF<sub>2</sub>) [3].

Le tableau 1.2 présente, les paramètres cristallins des variétés de TiO<sub>2</sub>.

**Tableau I.2** Paramètres cristallins et densité massique des variétés de TiO<sub>2</sub>. [3]

Type de TiO <sub>2</sub>	<i>a</i> (Å)	<i>b</i> (Å)	<i>c</i> (Å)	<i>β</i> (°)	<i>d</i>
<b>TiO<sub>2</sub>(H)</b>	10.182	10.182	2.966	90	3.45
<b>TiO<sub>2</sub>(B)</b>	12.163	3.735	6.513	107.29	3.76
<b>TiO<sub>2</sub>(R)</b>	4.9022	9.459	2.9583	90	3.87
<b>Anatase</b>	3.777	3.777	9.501	90	3.92
<b>Brookite</b>	9.174	5.449	5.138	90	4.13
<b>Rutile</b>	4.594	4.594	2.9586	90	4.25
<b>TiO<sub>2</sub>(II)</b>	4.531	5.498	4.9	90	4.35
<b>TiO<sub>2</sub>(III)</b>	4.606	4.986	4.933	99.17	4.75
<b>TiO<sub>2</sub> OI</b>	9.046	4.834	4.621	90	5.25
<b>TiO<sub>2</sub> OII</b>	5.163	2.9898	5.966	90	5.76
<b>c-TiO<sub>2</sub></b>	4.516	4.516	4.516	90	5.76

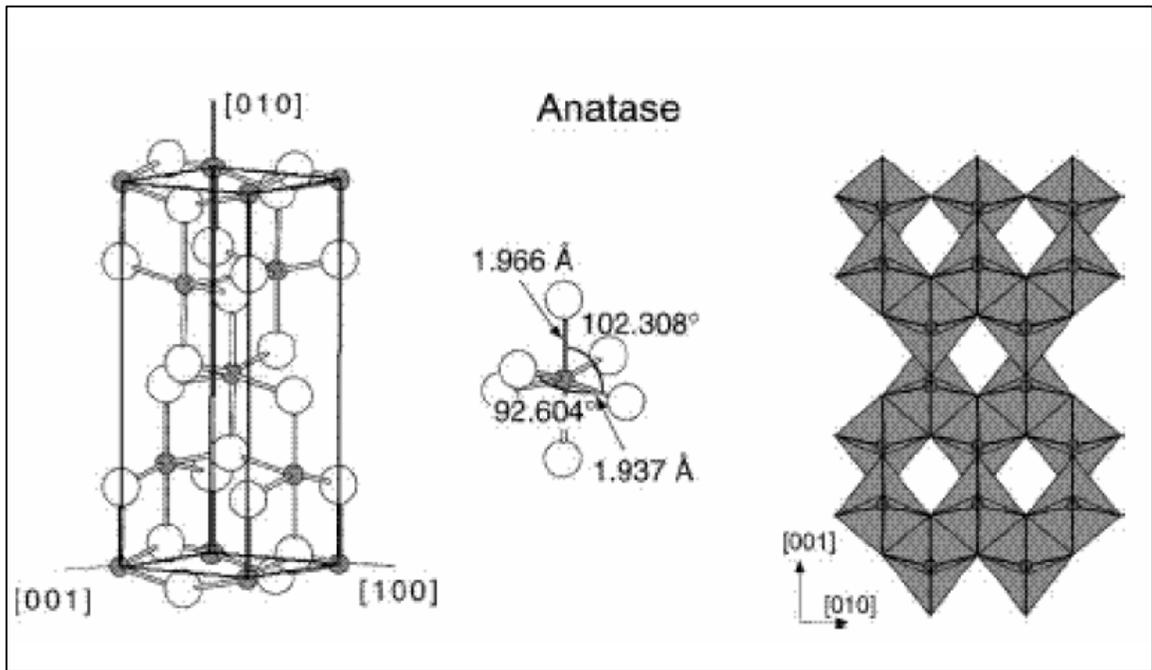
### I.3.2 La phase anatase :

L'anatase présente une structure tétraédrique (figure 1.2a) avec des octaèdres d'oxygène irrégulier (figure 1.2b), Les distances dans le cristal se présentent comme suit :

Quatre liaisons quasi-équatoriales courtes (1,937 Å) et deux liaisons apicales longues (1,966 Å) pour chaque atome de titane. [3]

Cette structure est formée à des températures plus basses que celles de la formation du rutile et encore de la brookite.

La phase anatase est surtout utilisée pour sa compatibilité avec les azurants optiques, mais aussi pour la vraie ressemblance entre sa structure et la structure osseuse. Ils sont également moins abrasifs que les rutiles.



**Figure I.2** Dioxyde de titane de forme anatase [4]

À une température supérieure à  $700^{\circ}\text{C}$ , la structure anatase subit une disparition totale suite à une transformation irréversible anatase-rutile. Cette transformation peut avoir lieu à des températures inférieures ou supérieures à  $700^{\circ}\text{C}$  suivant le type et le pourcentage d'impuretés que contient la matrice du  $\text{TiO}_2$ .

## I.4 Elaboration des structures nanotubulaires

Parmi les différentes méthodes de fabrication des nanotubes, l'anodisation électrochimique offre une bonne adhérence puisque la couche d'oxyde croît directement à partir du substrat métallique de titane [5]

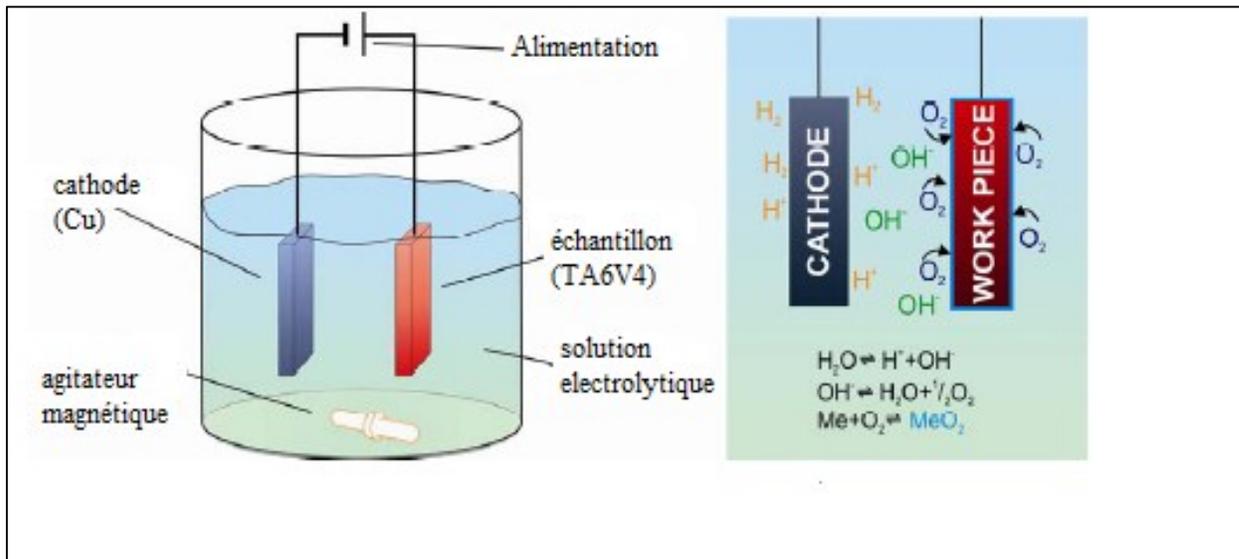
### I.4.1 L'oxydation anodique

L'anodisation est un procédé électrolytique de traitement de surface, elle confère aux matériaux une meilleure résistance à l'usure, à la corrosion et à la chaleur [5].

Cette technique permet une croissance de film d'oxyde de quelques nm jusqu'à quelques dizaines de  $\mu\text{m}$  et peut modifier aussi la composition et la topographie du film d'oxyde (depuis une surface très lisse jusqu'à une surface très poreuse), suivant la composition de l'électrolyte, le potentiel appliqué, ainsi que le temps d'anodisation [6].

L'échantillon à anodiser est connecté à la borne positive d'une alimentation de courant continu et placé dans un électrolyte où il est considéré comme anode. La cathode est généralement une plaque ou une barre de platine, bien que des matériaux tels que le carbone, et le cuivre sont parfois utilisés.

La figure 1.3 illustre la cellule électrochimique utilisée lors de l'anodisation [5]



**Figure I.3** Description d'une cellule électrochimique dans laquelle l'échantillon TA6V4 est Anodisé [5]

## I.4.2 Etapes de formation de nanotubes de dioxyde de titane

Les nanotubes de  $\text{TiO}_2$  se forment par simple électrolyse dans une solution électrolytique contenant en général du fluor ou du chlore. On distingue principalement 4 étapes :

La première étape consiste en la formation d'une couche compacte (couche barrière) d'oxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ ) sur le substrat (Ti) et la nucléation de quelques pores individuels (*Cf. Figure 1.4.a*).

La deuxième étape consiste en la croissance aléatoire des pores et le début de formation d'une couche poreuse (*Cf. Figure 1.4.b*).

La troisième étape concerne la croissance continue de la couche poreuse avec formation de tubes ordonnés et présence de résidus de la couche poreuse (*Cf. Figure 1.4.c*).

La quatrième et dernière étape de formation consiste en la formation complète de nanotubes, et on distingue parfaitement un réseau nano-architecturé lorsque les conditions optimales sont réunies (*Cf. Figure 1.4.d*) [7].

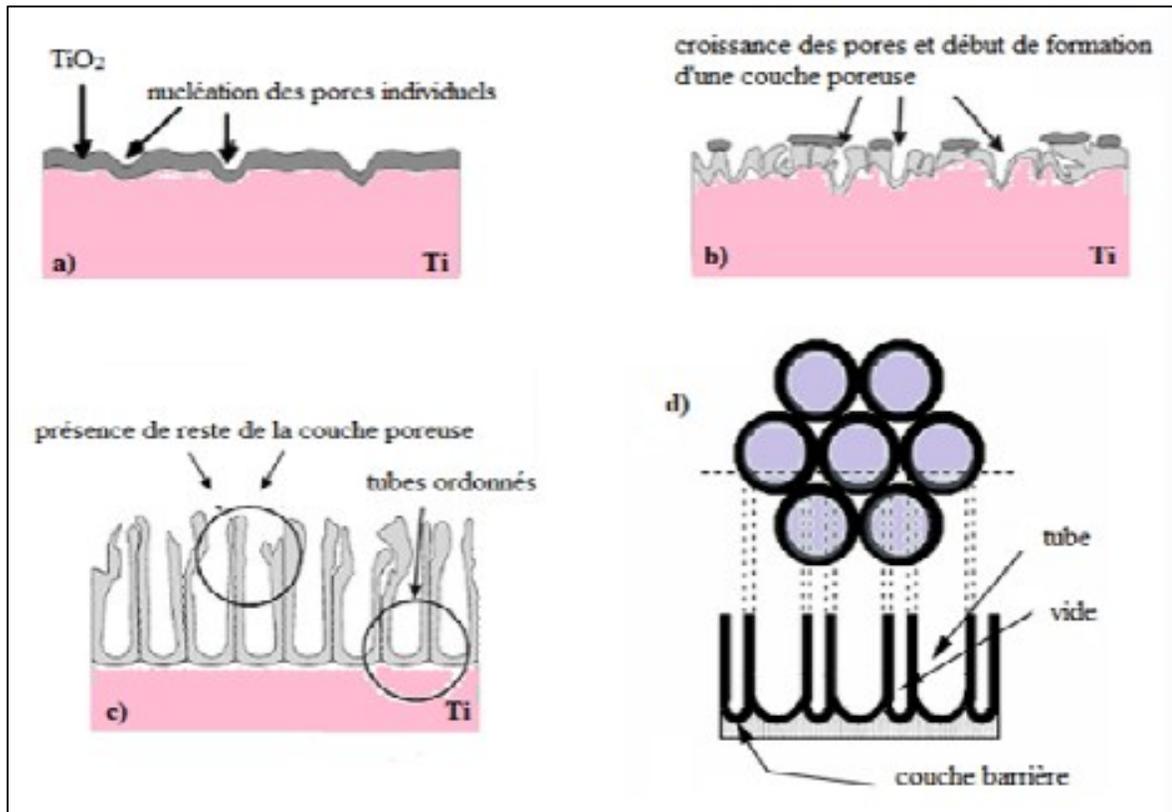


Figure I.4 Etapes de formation de nanotubes de dioxyde de titane [7]

### I.4.3 Les facteurs influençant la croissance des couches nanotubulaires de $\text{TiO}_2$

La croissance des couches nanotubulaires dépend de plusieurs facteurs. Dont on trouve principalement le potentiel d'anodisation, le pH, la température et la concentration des constituants du bain électrolytique. Dans notre travail on s'est intéressés à l'influence de temps d'anodisation sur la croissance des couches nanotubulaires de  $\text{TiO}_2$ .

#### **I.4.3.1 Influence du temps d'anodisation :**

Mise à part l'influence de potentiel d'anodisation et le pH et la concentration de l'électrolyte en fluorures et aussi la température d'anodisation, il existe un facteur primordiale à prendre en considération qui est le temps d'anodisation, selon l'observation pendant le processus de l'oxydation anodique, CHANDAN KUMAR [8], avait conclu que lorsque le temps de dépôt augmente, le taux de formation de film d'oxyde formé augment aussi. Cela influe sur la morphologie de la couche d'oxyde ainsi que sur son épaisseur et ces propriétés mécanique.

## **Bibliographie**

- [1] **A. Marlot**, «Synthèse par pulvérisation cathodique magnétron et caractérisation de revêtements d'oxydes biocompatibles pour application aux implants dentaires en alliage de titane », thèse de doctorat, l'université de lorraine, 2012
- [2] **X. Boidin**, « Contribution à l'étude expérimentale et numérique à l'échelle de la microstructure de l'écaillage d'un alliage de titane », thèse de doctorat, l'université Paul Verlaine de Metz, LPMM U.M.R. C.N.R.S. No7554.
- [3] **M. Benachour**, « Elaboration et caractérisation des couches minces de  $TiO_2$  dopées à l'erbium, à différentes températures et épaisseurs », thèse de magister, université de Constantine, 2011.
- [4] **F. Medjaldi**, « Préparation et caractérisation de couches minces d'oxyde de titane( $TiO_2$ ) et du couple d'oxydes ( $TiO_2/SnO_2$ ) », thèse de magister, université de Constantine, 2012.
- [5] **H. Fraoucene**, « Effet de la température (traitement thermique) sur les propriétés optoélectroniques et structurales de  $TiO_2$  nanotube. », thèse de magister, Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou.
- [6] **A. Simona**, « films minces de dioxyde de titane déposés sur titane par MOCVD : microstructure et biocompatibilité », thèse de doctorat, l'Institut National Polytechnique de Toulouse, 2008.
- [7] **S. Ait Ali Yahia**, « élaboration et caractérisation de nanotubes de  $TiO_2$  », thèse de doctorat, université mouloud Mammeri, Tizi-Ouzou, 2012.
- [8] **K. Chandan**, « surface modification of Ti-6Al-4V by electrochemical oxidation », bio-medical engineering, National Institute of Technology Rourkela

## ***Chapitre II***

# ***Préparation et caractérisation des films de TiO<sub>2</sub>***

## II. Introduction

Cette partie est consacrée aux différentes techniques utilisées, au cours de ce travail, pour l'élaboration et la caractérisation des couches nanotubulaires de dioxyde de titane. Nous verrons pour chacune d'elles son principe et l'intérêt qu'elle présente, nous ferons également une description des appareillages ainsi que des conditions expérimentales que nous avons adoptées.

### II.1 Préparation et traitement des échantillons

Les substrats utilisés au cours de cette étude sont des lames d'alliage de titane, grade 5 (Ti-6Al-4V) de composition de 6% en poids d'aluminium et 4% en poids de vanadium, et de dimensions d'environ (5 x 1 x 0.1) Cm<sup>3</sup>.

Les échantillons ont été soumis à un polissage mécanique sous eau avec des papiers abrasifs de granulométrie décroissante allant de 80 à 4000. Pour donner l'aspect miroir aux échantillons, l'opération a été suivie d'un polissage de finition à l'aide d'un tapis de feutre en rotation, imbibé d'alumine.

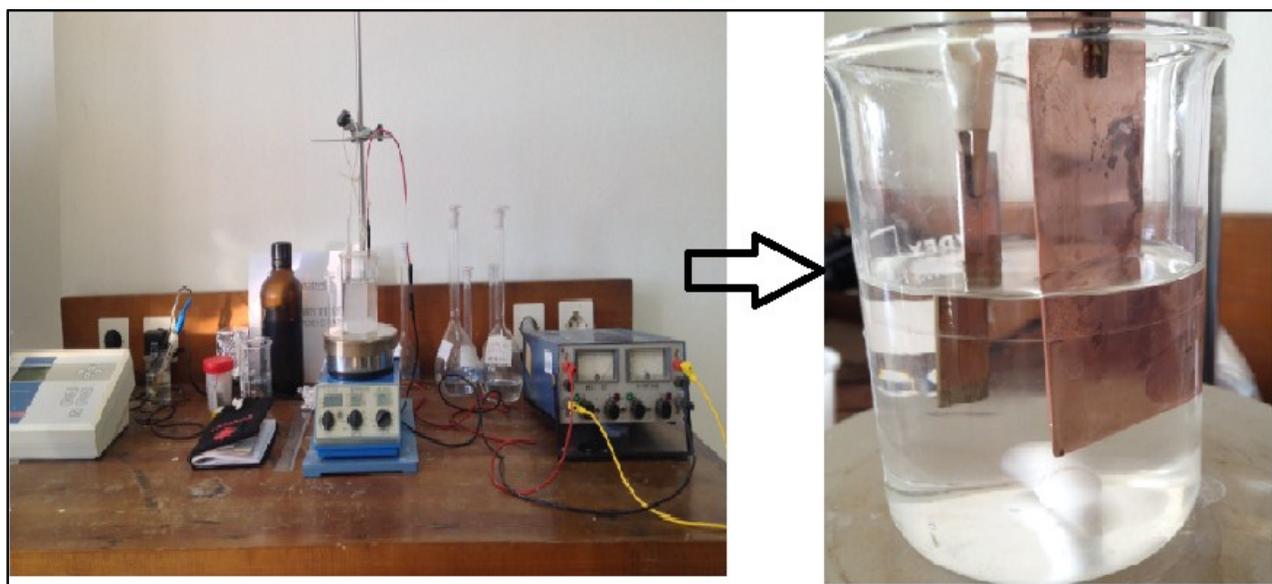
Afin d'en débarrasser les surfaces polis de toutes les matières étrangères ou d'impuretés provenant de l'étape de polissage. Les échantillons ont été dégraissés pendant 15 minutes, à température ambiante, dans un bain d'acétone sous ultrasons. Le traitement dans un bain à ultrasons consiste à conjuguer l'action de vibrations ultrasoniques à celle de solvants, afin de dégraisser la surface des échantillons. Enfin, ces derniers ont été rincés à l'eau distillée puis séchés à l'air.

#### II.1.1 Anodisation électrochimique

L'approche électrochimique constitue une technique très simple et des moins coûteuses permettant la formation de nanotubes de TiO<sub>2</sub>.

L'anodisation du titane a été réalisée à une température ambiante dans une cellule d'électrolyse à deux électrodes, reliées à un générateur de courant continu. L'anode était constituée de l'échantillon de l'alliage de titane et la cathode d'une plaque de Cuivre de dimensions supérieures à celles de l'anode.

L'anodisation électrochimique a été réalisée, à température ambiante, sous une tension de 20 volts dans un bain acide (PH=3) contenant **0.1%** [NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>] et **0,2%** [NaF] et cela pour différents temps de maintien 1 heures, 2 heures, et 3 heures.



**Figure II.1** Dispositif de l'Anodisation du titane.

### II.1.2 Traitement thermique approprié

On rappelle que l'oxyde de titane possède plusieurs phases polymorphes, dont les plus communes sont l'anatase, le rutile et la brookite. L'objectif principal de notre travail est de synthétiser des nanotubes de TiO<sub>2</sub> sous forme anatase.

Les échantillons anodisés ont subis un recuit thermique à 500 C° avec un maintien de 2 heures dans un four de type « Carbolite» disponible au niveau de l'école supérieure naval d'Alger.

## II.2 Méthodes de caractérisation

### II.2.1 La microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) ou scanning electronic microscopy (SEM) est actuellement la technique la plus utilisée en matière de topographie à l'échelle microscopique. Son principe consiste à balayer la surface d'un échantillon par un faisceau d'électrons finement localisé. L'interaction du faisceau d'électrons avec l'échantillon provoque des émissions électroniques et électromagnétiques (électrons Auger, électrons secondaires, électrons rétrodiffusés et photons X). Les électrons secondaires sont sensibles à la topographie de la surface de l'échantillon, tandis que les électrons rétrodiffusés sont sensibles au contrastes chimiques (plus une région est claire, plus son numéro atomique moyen est élevé). [1]

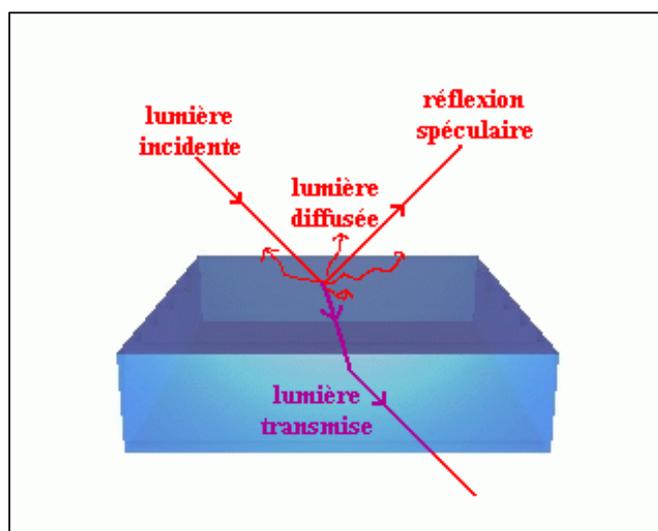
L'analyse MEB a été effectuée au sein de l'école nationale supérieur des mines et métallurgie (ENSMM) Annaba en utilisant un MEB de type « Quanta 250 »



**Figure II.2** MEB de type « Quanta 250 »

### II.2.2 Spectroscopie RAMAN

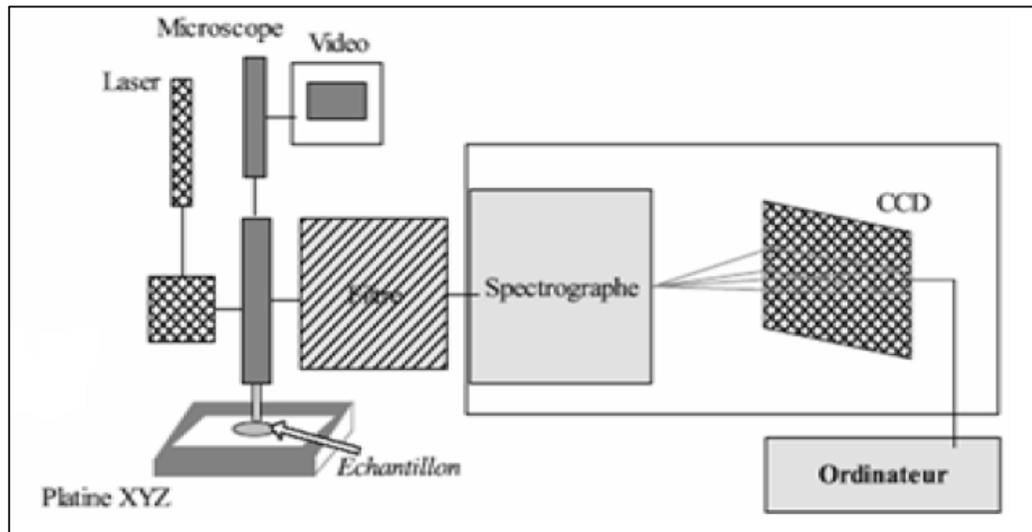
La spectrométrie Raman est une technique optique basée sur le phénomène de diffusion Raman. Lors de l'interaction d'un faisceau lumineux avec la matière, plusieurs phénomènes peuvent se produire. Une partie du faisceau lumineux est réfléchi, une partie est diffusée et une partie peut être transmise à travers l'échantillon (figure 2.3). Au cours de la propagation dans un milieu dense, différents phénomènes apparaissent : la réfraction, l'absorption, la diffusion, et éventuellement d'autres effets non-linéaires. L'absorption peut induire ensuite une photoluminescence ou des processus de désexcitation non-radiatifs [2].



**Figure II.3** Représentation schématique de différents phénomènes produits dans l'interaction d'un faisceau lumineux avec un milieu dense.

Les informations apportées par la spectroscopie Raman sont relativement étendues, partant de l'identification de phases ou de composés chimiques, la détermination de la structure moléculaire, jusqu'à l'étude de la cristallinité des systèmes. [2]

L'analyse spectroscopique RAMAN a été effectuée au sein du laboratoire du département physique à l'université de Constantine, en utilisant un spectrophotomètre Raman de type Jobin - Yvon muni d'un microscope Olympus DX40. Comme tout spectrophotomètre Raman, cet appareil est constitué d'une source de lumière monochromatique intense, un laser Hélium Néon (He-Ne Raman rouge) de longueur d'onde d'excitation  $\lambda = 632,8$  nm dont la puissance est de 6 mW et un laser à Argon (Raman vert) de longueur d'onde d'excitation  $\lambda = 514,5$  nm et de puissance égale à 10 mW, d'un compartiment échantillon pour études en mode macroscopique ou microscopique, d'un monochromateur, élément dispersif à haute résolution pour la séparation des fréquences Raman, d'un détecteur monocanal (photomultiplicateur) ou multicanal et d'un ordinateur de pilotage



**Figure II.4** Schéma d'un spectrophotomètre Raman [2]

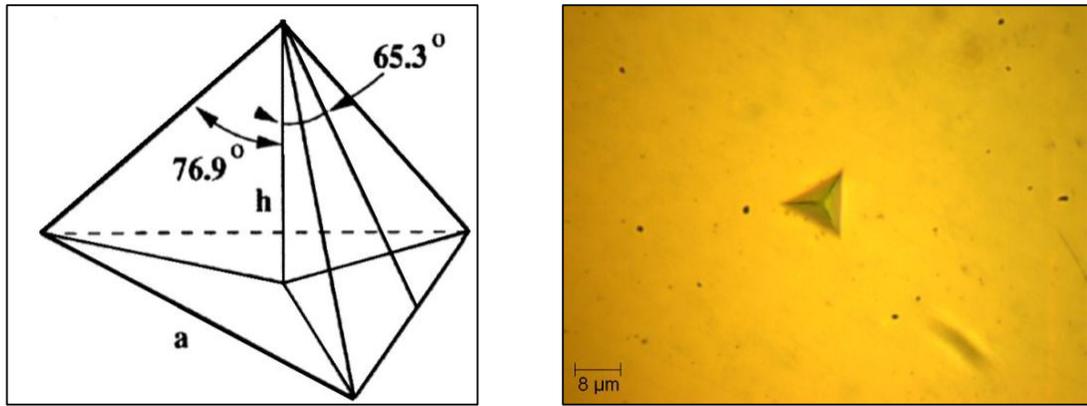
### II.2.3 La nano indentation.

La technique d'indentation des matériaux est utilisée pour caractériser les propriétés mécaniques des matériaux comme leur dureté, leur module d'élasticité ou encore leur résistance à la fissuration.

L'essai de la dureté repose sur l'application d'un pénétrateur à la surface du matériau à tester. Le pénétrateur ou l'indenteur peut se présenter sous différentes formes géométriques simples : sphère, pyramide ....etc. [3] Le principe de cette technique consiste à appliquer un indenteur de forme connue (bille, pyramide, cône...) à la surface du matériau à tester. Sous l'action de la charge plastique dans la zone de contact. Au retrait de l'indenteur, une empreinte résiduelle persiste. [3] La dureté est calculée par application du rapport entre la charge appliquée (P) sur la surface représentative de l'empreinte (A) :  $H = P/A$

On a utilisé un indenteur de type Berkovich de forme pyramidale à base triangulaire. Les angles qui caractérisent la géométrie de l'indenteur Berkovich sont d'une part l'angle entre la hauteur de la pyramide et l'une de ses faces (65,3°), et d'autre part l'angle entre la hauteur et l'une des arêtes de la pyramide (76,9°).

La dureté ainsi que le module de Young ont été déterminés en utilisant l'essai nano-indentation sur un indenteur de type Berkovich au sein du centre de développement des technologies avancées, (CDTA) Alger.

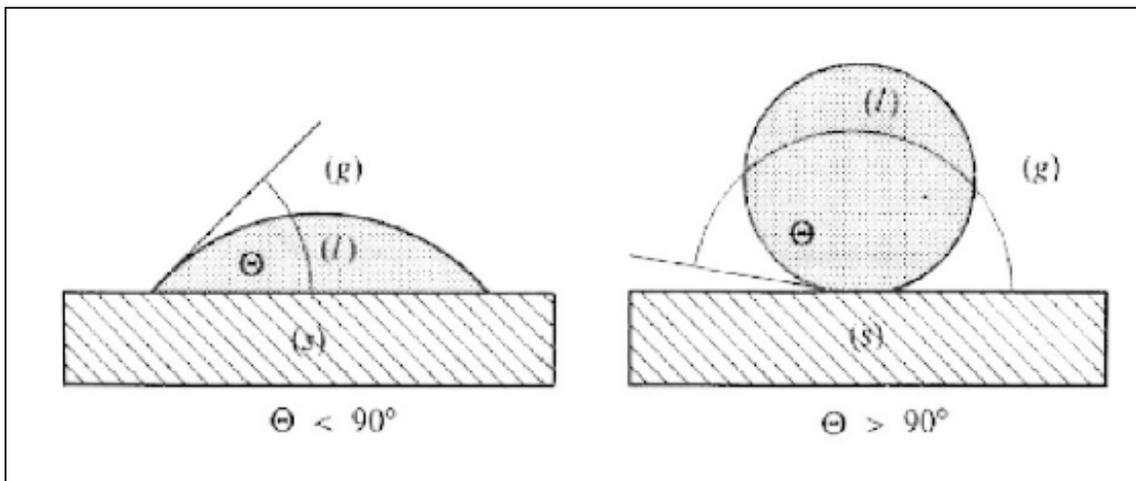


**Figure II.5** Schéma d'indenteur Berkovich avec les angles caractéristiques, et exemple d'empreinte pyramidale triangulaire sur une couche de TiO<sub>2</sub>. [3]

### II.2.4 Mouillabilité et capillarité

On peut définir la mouillabilité comme caractéristique avec laquelle une goutte de liquide s'étale sur une surface solide. Elle joue un rôle important en corrosion atmosphérique, en application de peintures ou d'autres revêtements. On caractérise la mouillabilité par l'angle de contact  $\theta$  (**Figure 2.6**) qui dépend des trois tensions interfaciales  $\gamma_{sg}$ ,  $\gamma_{gl}$ ,  $\gamma_{ls}$  agissant sur la ligne de contact entre les phases solide (s), liquide (l) et gazeuse (g). A l'équilibre, la somme des forces parallèles à la surface du solide est nulle. Il en résulte la relation : [4]

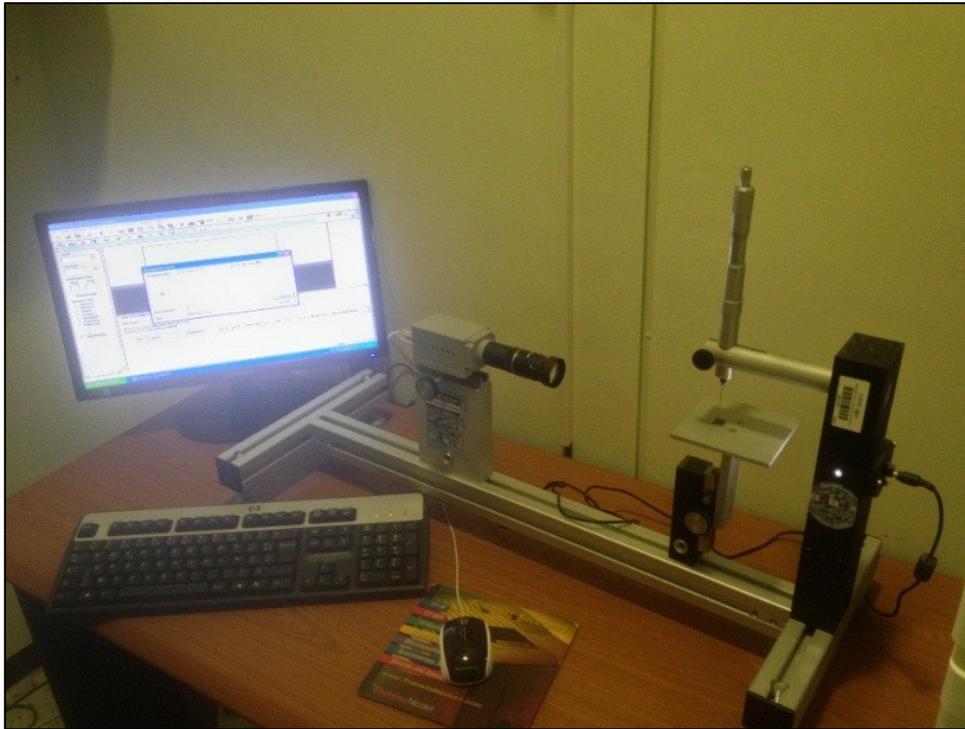
$$\cos \theta = \frac{\gamma_{sg} - \gamma_{ls}}{\gamma_{gl}}$$



**Figure II.6** Angle de mouillage d'un liquide sur une surface solide.

L'angle de contact a été mesuré au sein du laboratoire du (CRTSE), Alger, on utilisant un équipement DIGIDROP Contact Angle Meter (GBX Scientific Instruments). Pour chaque échantillon,

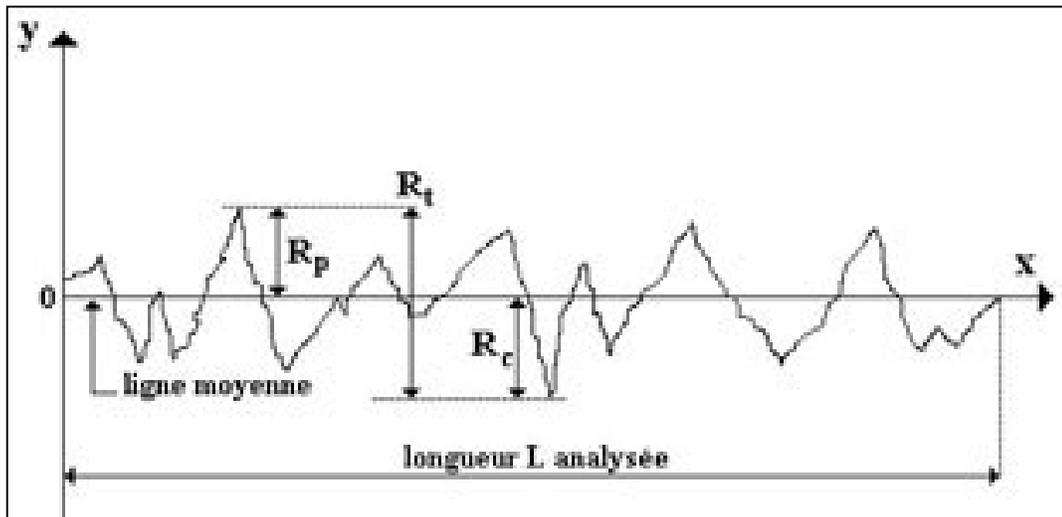
l'angle de goutte a été mesuré en trois points de la surface, en y déposant 10 µl d'eau distillée. L'angle a été mesuré juste après le dépôt de la goutte, en utilisant un objectif Nikon et le logiciel Windrop.



**Figure II.7.** Equipement DIGIDROP Contact Angle Meter (GBX Scientific Instruments)

### II.2.5 Mesure de la rugosité

Une surface, quel que soit son procédé de fabrication, n'est pas une surface parfaitement lisse, elle présente de nombreuses irrégularités, micro-géométriques ou macro-géométriques. Ces irrégularités sont définies par comparaison avec une ligne "moyenne" et sont classées en deux catégories : des aspérités ou "pics", et des cavités ou "creux". L'ensemble de ces défauts de surface constitue la rugosité



**Figure II.8** Paramètres de mesure de rugosité

**R<sub>p</sub>** : Pic maximal observé sur la longueur analysée. Si l'on pose un repère cartésien dont l'axe des abscisses est aligné sur la ligne centrale de la surface à mesurer, le pic maximal, lu sur l'axe des ordonnées.

**R<sub>c</sub>** : Creux maximal observé sur la longueur analysée.

**R<sub>t</sub>** : Rugosité totale. Elle correspond à la somme du pic maximal et du creux maximal observé sur la longueur analysée.  $R_t = R_p + R_c$

**R<sub>a</sub>** : Écart moyen, ou moyenne arithmétique des distances entre pics et creux successifs. "Ra" correspond à la différence entre cette distance moyenne et la "ligne centrale". Ce paramètre "moyen" permet de donner une indication générale résumant les autres paramètres de rugosité d'une surface donnée, et est par conséquent fréquemment utilisé.

Les mesures de rugosité ont été effectuées au sein du laboratoire de l'école nationale supérieure des mines et métallurgie en utilisant un rugosimètre portatif de type TR220. Le rugosimètre TR-220 fonctionne avec un capteur inductif ayant une pointe en diamant. Les tensions sont générées lorsque le capteur est dévié par les anfractuosités du matériau à tester et sont converties dans les différents paramètres de rugosité. Une courbe de l'essai est affichée directement sur le rugosimètre ce qui permet d'avoir un aperçu rapide de l'essai réalisé.

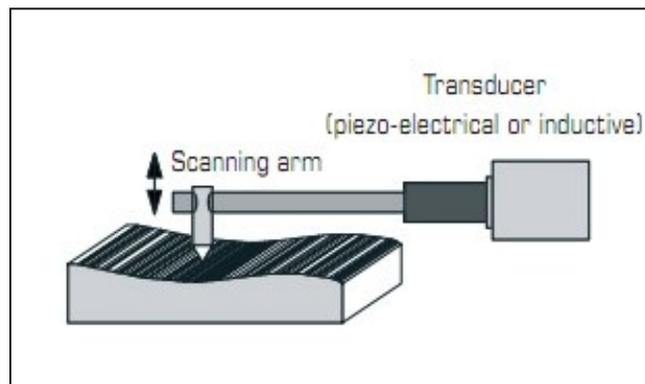


Figure II.9 Principe du capteur scannant la pièce

### II.2.6 Essais électrochimiques

L'étude de la résistance à la corrosion a été effectuée au sein du laboratoire de l'école nationale supérieure des mines et métallurgie (ENSMM) Annaba. Ces essais électrochimiques ont été réalisés à l'aide d'un potentiostat-galvanostat de type EG&G283 piloté par un micro-ordinateur, connecté à une cellule à trois électrodes

- Electrode de travail : échantillon en titane grade 5 anodisé.
- Electrode de référence : électrode au calomel saturé (ECS).
- Electrode auxiliaire en platine ou contre électrode.

Cette cellule présentée dans la figure 2.10 est conçue de façon à maintenir une distance fixe entre les trois électrodes. Le passage du courant dans la cellule est réalisé à travers la contre électrode.

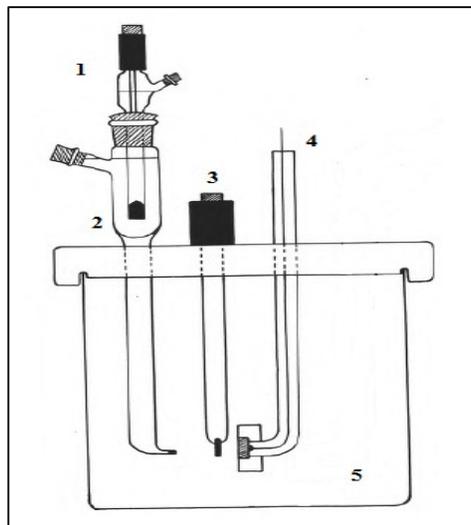


Figure II.10 Représentation schématique de la cellule utilisée pour les tracés de courbes de polarisation

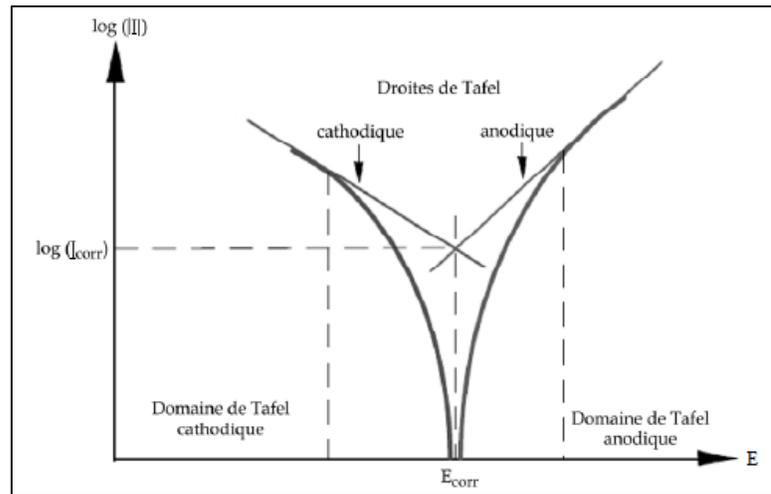
- 1 : Electrode au calomel saturé
- 2 : Sonde
- 3 : Contre-électrode en platine
- 4 : Echantillon métallique
- 5 : solution de Hank

### II.2.6.1 Potentiel d'électrode en circuit ouvert (OCP)

La potentiometrie est une méthode qui nous permet de suivre l'évolution du potentiel à l'abandon (ou potentiel de corrosion :  $E_{\text{corr}}$ ) en fonction du temps. Elle peut être aussi définie par la tension d'un métal ou d'un alliage métallique mesurée par rapport à une électrode de référence lorsqu'aucun courant n'est appliqué [5].

### II.2.6.2 Potentiel de corrosion (ou de dissolution) :

Cette technique consiste à imposer, entre l'électrode de travail et celle de référence, une variation de potentiel  $E(t)$  linéaire et à enregistrer l'évolution de la densité de courant qui circule entre l'électrode de travail et la contre électrode. Cela nous permet d'avoir la courbe de polarisation, l'intersection des droites dites de Tafel anodique et cathodique permet donc de déterminer la densité de courant de corrosion  $I_{\text{corr}}$  (figure ci-dessous) [5].



**Figure II.11** Représentation schématique d'une courbe densité de courant - potentiel et des droites de Tafel

## **Bibliographie**

- [1]. S. Ait Ali Yahia, « élaboration et caractérisation de nanotubes de TiO<sub>2</sub> », thèse de doctorat, université mouloud Mammeri, Tizi-Ouzou, 2012.
- [2]. S. K. Freeman, « Applications of Laser Raman Spectroscopy », Wiley (1974).
- [3]. A. lahcene, « l'effet de la polarisation du substrat sur les propriétés physico-chimiques des couches de tio2 déposées par pulvérisation magnétron », Magister, université d'Alger.
- [4]. H.J. Mathieu, E. Bergmann, R. Gras, « Analyse et technologie des surfaces », Traité des matériaux vol 4, 2008.
- [5]. Mahmoudi.S, « Etude comparative entre deux métaux passifs en milieux neutre, alcalin et acide : un acier inoxydable 304L et un alliage de titane Ti6Al4V », Magister, Université de Constantine, 2008

## ***Chapitre III***

### ***Résultats et discussions***

### III. Introduction

On a observé que dans l'oxydation anodique, la nature morphologique de l'oxyde développé sur la surface du substrat dépend des paramètres en temps réel tels que la tension d'anodisation, temps de réaction, et densité de courant. Dans ce travail, on s'est intéressé à l'étude de l'influence du temps d'anodisation sur le mécanisme de croissance des nanotubes de  $\text{TiO}_2$ .

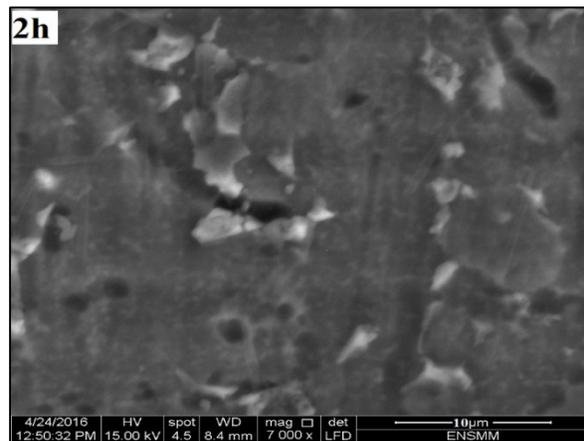
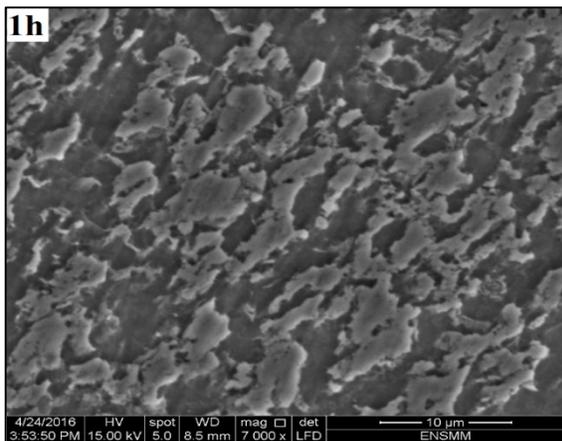
#### III.1 Caractérisations morphologiques des couches de $\text{TiO}_2$

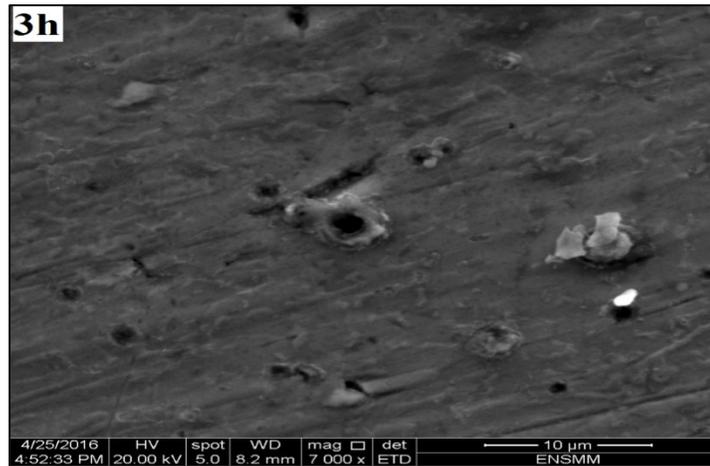
On a observé que dans l'oxydation anodique, la nature morphologique de l'oxyde développé sur la surface dépend de plusieurs paramètres, notre étude c'est porté sur l'influence du temps d'anodisation.

L'anodisation électrochimique a été réalisée, à température ambiante, sous une tension de 20 volts dans un bain acide (pH=3) contenant 0.1%  $[\text{NaH}_2\text{PO}_4]$  et 0,2%  $[\text{NaF}]$  et cela pour différents temps de maintien 1 heures, 2 heures, et 3 heures.

La (**figure 3.1**), représente des images MEB obtenues à partir d'un signal d'électrons rétrodiffusés (BSE) sur des échantillons du titane grade 5 ayant subis une anodisation.

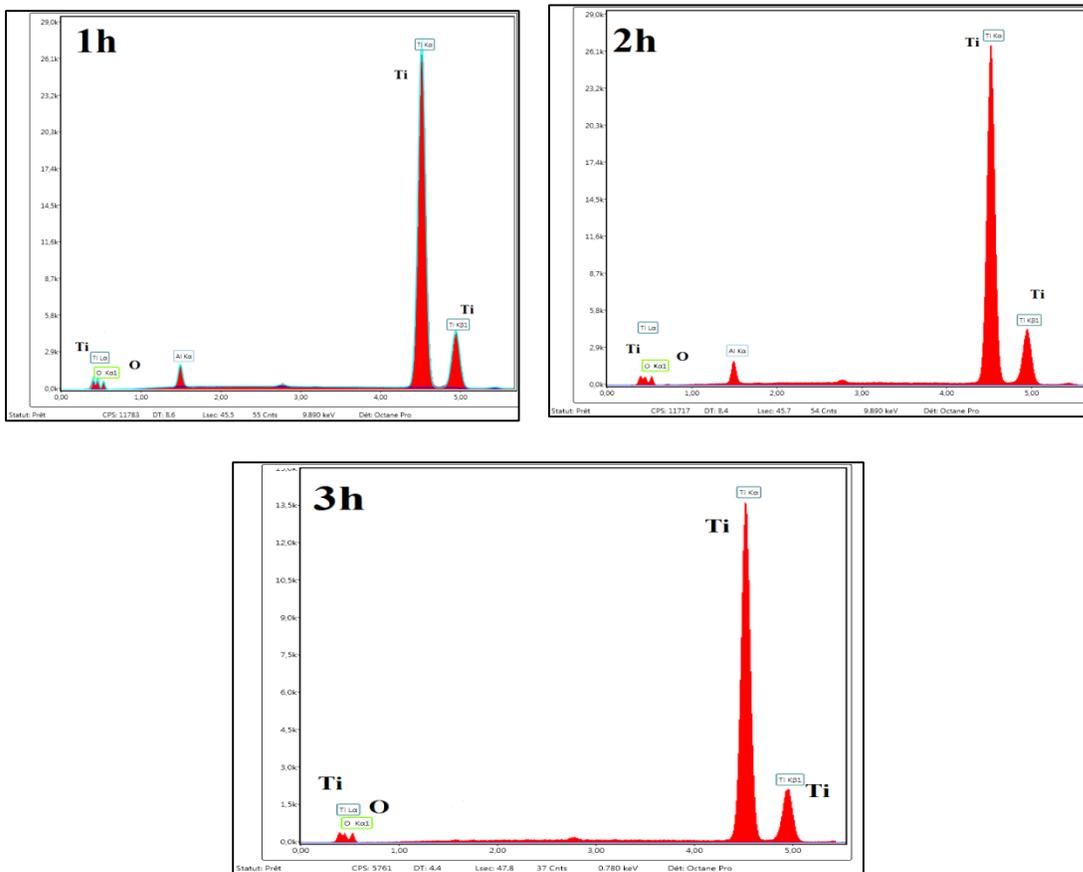
L'analyse morphologique obtenue pour une heure de temps d'anodisation met bien en évidence le début de formation d'une couche d'oxyde compacte. Avec l'augmentation de temps pour l'échantillon élaboré pendant deux heures, on remarque une couche d'oxyde compacte avec l'apparition des premiers pores. L'image MEB de l'échantillon élaboré pendant trois heures montre bien l'augmentation de la porosité et la distinction des pores formés et le début de croissance des parois de certains pores.





**Figure III.1** l'influence du temps d'anodisation sur la morphologie des couches minces de  $\text{TiO}_2$ .

L'analyse EDS réalisée relative à la micrographie MEB des échantillons anodisés à 20 V, pendant 1h, 2h, et 3h, met en évidence des pics correspondants au titane (pic le plus intense), et oxygène ce qui explique la formation d'oxyde de titane.



**Figure III.2** Spectres EDS des échantillons anodisés à 20v avec différents temps de maintien.

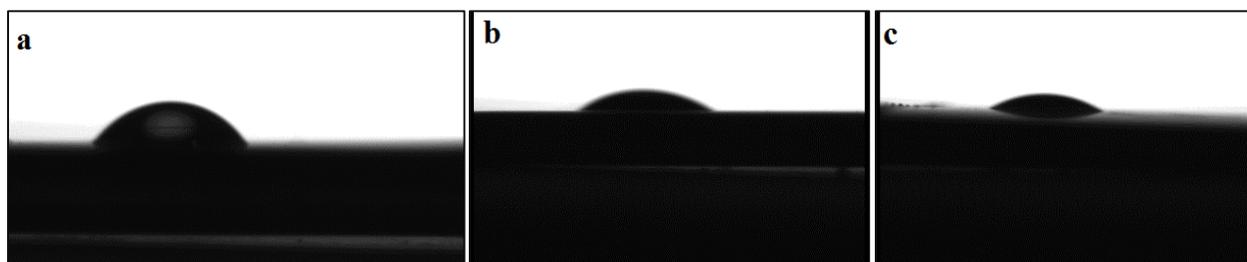
### III.2 Mesure d'angle de contact

L'anodisation s'est fait à une concentration de 0,2% de NaF dans la solution électrolytique, sous un courant continu de 20 volts :

Premier temps d'anodisation : t= 1 heure					
Nb	Liquide	Substrat.	L'angle	RAngle	moyenne
1	Eau	TiO2	59.0	59.0	59.0
2	Eau	TiO2	57.1	56.6	56.9

Deuxième temps d'anodisation : t= 2 heure					
Nb	Liquide	Substrat.	L'angle	RAngle	moyenne
1	Eau	TiO2	38.2	38.2	38.2
2	Eau	TiO2	35.4	35.4	35.4

Troisième temps d'anodisation : t= 3 heure					
Nb	Liquide	Substrat.	L'angle	RAngle	moyenne
1	Eau	TiO2	29.0	28.7	28.9
2	Eau	TiO2	29.9	29.7	29.8

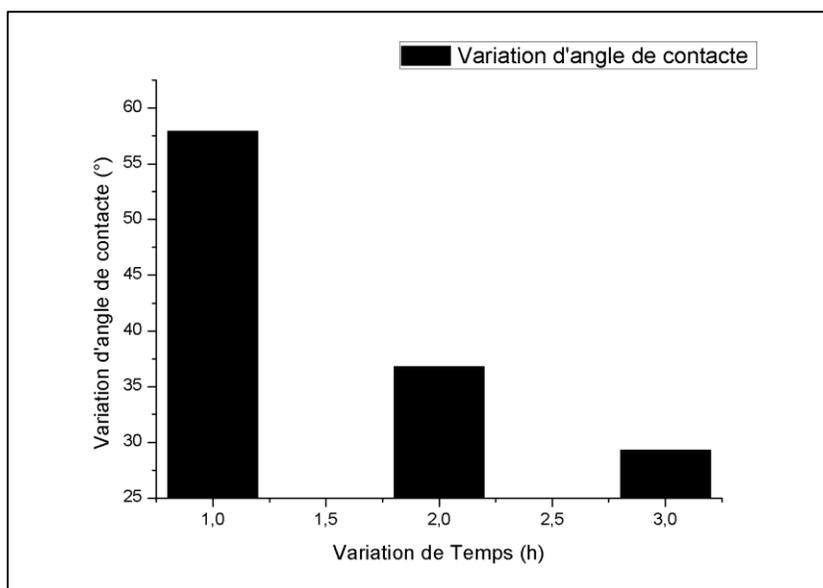


**Figure III.3** Image des goutte d'eau sur les échantillons dans la solution A :

a) 1H, b) 2H, c) 3H

**Tableau III.1** La variation d'angle de contact en fonction de temps

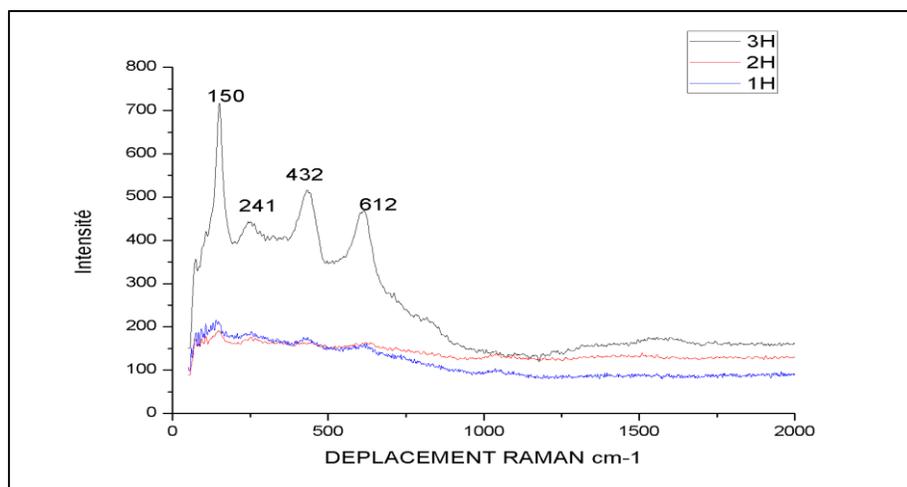
Variation de Temps (h)	Variation d'angle de contact (°)
1	57,95
2	36,80
3	29,35

**Figure III.4** Variation d'angle de contact en fonction de la Variation du Temps

L'analyse de mouillabilité a été effectuée par la mesure d'angle de contact en employant l'eau distillée sur la surface des couches d'oxyde. L'angle de contact montre une tendance claire à diminuer avec la variation de temps. Cela peut être expliqué par l'augmentation de la rugosité dû à la croissance de la couche d'oxyde et l'apparition des pores.

### III.3 Analyse par spectroscopie Raman

La (figure 3.5), illustre le spectre RAMAN des couches anodiques élaborées à 20V et à différents temps d'anodisation.

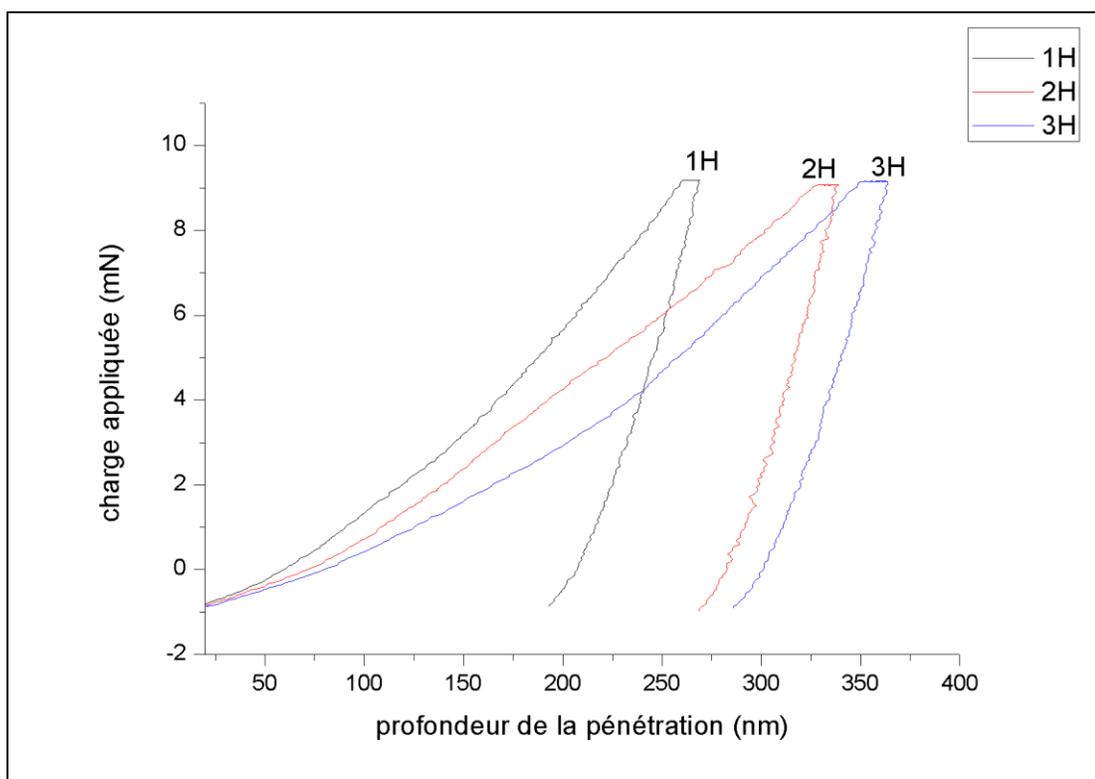


**Figure III.5** Spectres Raman des couches minces de TiO<sub>2</sub> obtenus à 20 V à différents temps de d'anodisation.

D'après ce tracé, on observe l'apparition des pics représentant la phase anatase, obtenus après un recuit à 500°C pendant 2h. Ces pics illustrent les bandes des photons obtenus après excitation de la couche d'oxyde, selon M. Lubas and al les pics qui caractérisent l'anatase sont les suivants : 144Cm<sup>-1</sup> (E<sub>g</sub>), 197 Cm<sup>-1</sup> (E<sub>g</sub>), 399 Cm<sup>-1</sup> (B<sub>1g</sub>), 519 Cm<sup>-1</sup> (B<sub>1g</sub>) et 639 Cm<sup>-1</sup> [1]. Le déplacement des pics vers les hautes fréquences peut s'expliquer par la présence de compression des mailles constituant la phase d'anatase. Cette compression est due probablement à la taille des cristallites.

### III.4 Propriétés mécaniques :

Les caractéristiques mécaniques des couches ont été déterminées par un nanoindentation de marque CSM sous une charge de 10 mN avec un coefficient de poisson de 0.3. Le pénétrateur utilisé est une pointe diamantée de type BERKOVICH et de géométrie pyramidale à base triangulaire. Durant un test d'indentation un système d'acquisition enregistre la force appliquée en fonction de la profondeur de pénétration de la pointe. Ces deux paramètres sont continuellement mesurés lors d'une phase de charge et d'une phase de décharge. Le résultat est une courbe charge-déplacement (Force- pénétration).



**Figure III.6** courbes de charge décharge des couches minces élaborées à différents temps d'anodisation

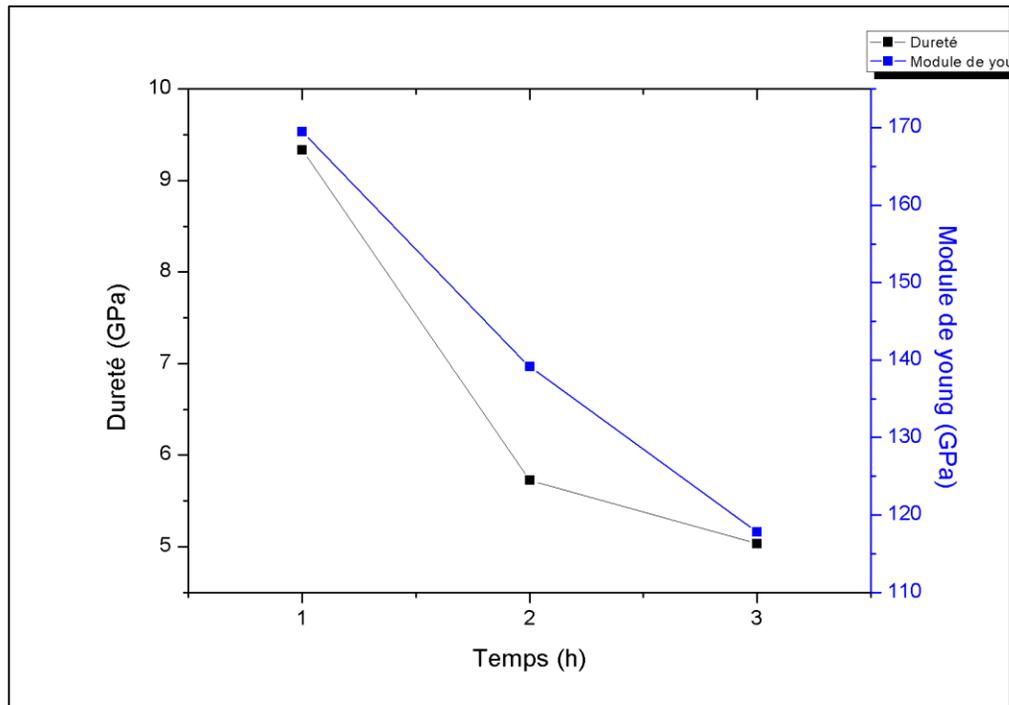
La figure 3.6, présente les courbes des échantillons élaborés dans la solution à 0.2% de NaF, on remarque bien que la profondeur de la pénétration augmente avec l'augmentation du temps de l'anodisation, cela peut être expliqué par l'apparition progressive des pores qui font diminuer la dureté de la surface. Le tableau 3.2 Présente les résultats de la dureté et du module de Young en fonction de temps d'anodisation.

**Tableau III.2** Variation de la dureté et du module de Young en fonction du temps d'anodisation

Temps d'anodisation (H)	Dureté (GPa)	Module de young (GPa)
1	9.3307	169.45
2	5.7257	139.14
3	5.0340	117.8

Ces résultats sont représentés graphiquement sur la figure 3.6, on remarque bien que la dureté et le module de Young diminuent avec le temps pour atteindre une valeur minimale pour l'échantillon anodisé durant 3 heures, cela est dû à l'apparition et le début de croissance des pores.

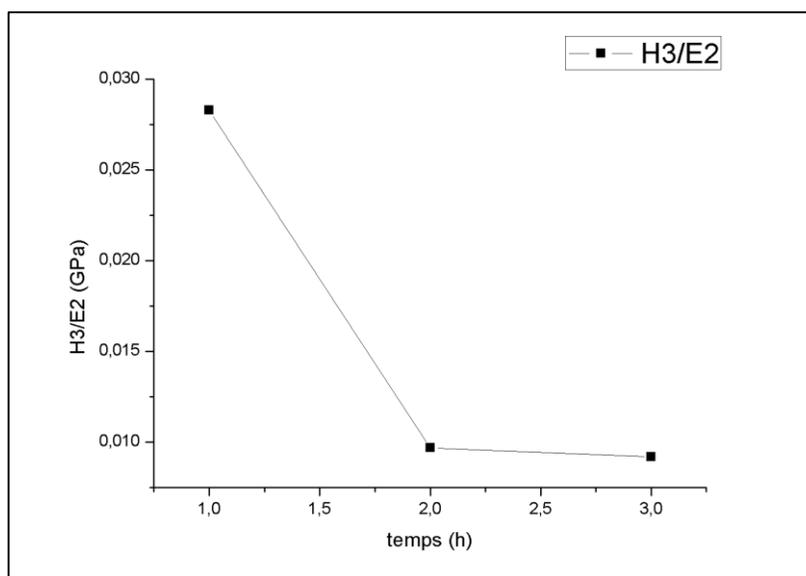
La variation de ces paramètres est illustrée sur la figure 3.7.



**Figure III.7** Evolution de la dureté (H) et du module de Young (E) des couches de TiO<sub>2</sub> en fonction du temps

On s'est intéressé au rapport  $H^3/E^2$ , qui nous permet d'avoir la résistance à la déformation plastique, la (figure 3.8), donne l'évolution de cette résistance à la déformation plastique en fonction de temps d'anodisation appliqué aux couches de TiO<sub>2</sub>.

On remarque que la résistance à l'usure diminue avec l'augmentation de temps d'anodisation, cela est causé par la présence et la croissance des pores sur la surface des échantillons.



**Figure III.8** Evolution du rapport  $H^3/E^2$  en fonction de temps d'anodisation

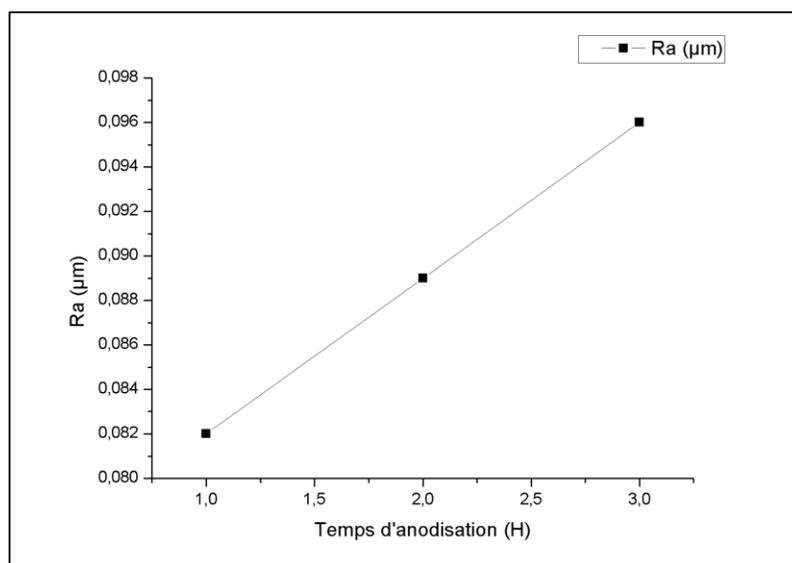
### III.5 Teste de rugosité

Les tests de rugosité obtenus sur les échantillons anodisés sous 20V à différents temps d'anodisation sont illustrés sur le tableau 3.3.

**Tableau III.3** Variation de la rugosité en fonction du temps d'anodisation

Temps d'anodisation (H)	Ra ( $\mu\text{m}$ )
1	0.082
2	0.089
3	0.096

**NB :** les valeurs de **Ra** sont la moyenne de trois essais sur trois points différents de la surface de l'échantillon

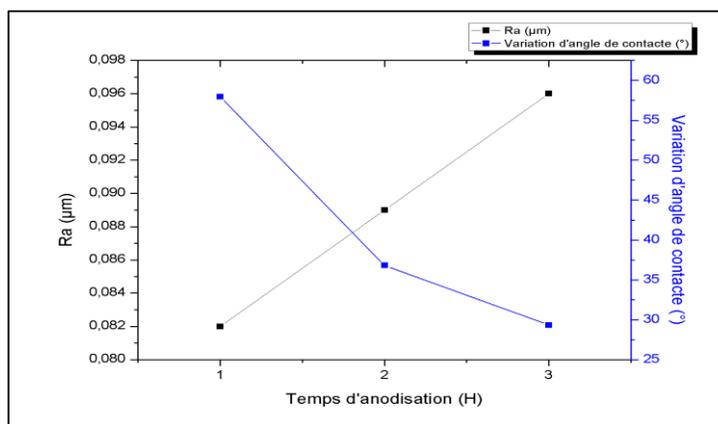


**Figure III.9** la variation de la rugosité en fonction de la variation de temps

On remarque bien sur la figure 3.9 que la rugosité augmente en fonction du temps d'anodisation, cela est dû au développement de l'état de surface, en outre l'apparition progressive de la porosité sur la surface. L'examen de la littérature montre que les surfaces utilisées pour la croissance des cellules ont une rugosité située entre 0,02 et 6 μm [2]. La rugosité des films élaborés dans ce travail se situe dans ce domaine.

### III.6 Relation entre la morphologie et la mouillabilité

La figure 3.10 présente, la variation de l'angle de contact en fonction de la rugosité pour la couche de TiO<sub>2</sub> élaborés à différents temps de maintien.



**Figure III.10** variation de l'angle de contact en fonction de la rugosité pour le couche de TiO<sub>2</sub> élaborés à différents temps de maintien.

Sur la figure 3.10, on observe l'augmentation de la rugosité avec l'augmentation du temps d'anodisation. Du point de vue angle de contact on remarque une diminution, cela vient confirmer les résultats morphologiques représentés préalablement par des images MEB.

### III.7 Tracé des courbes de polarisation

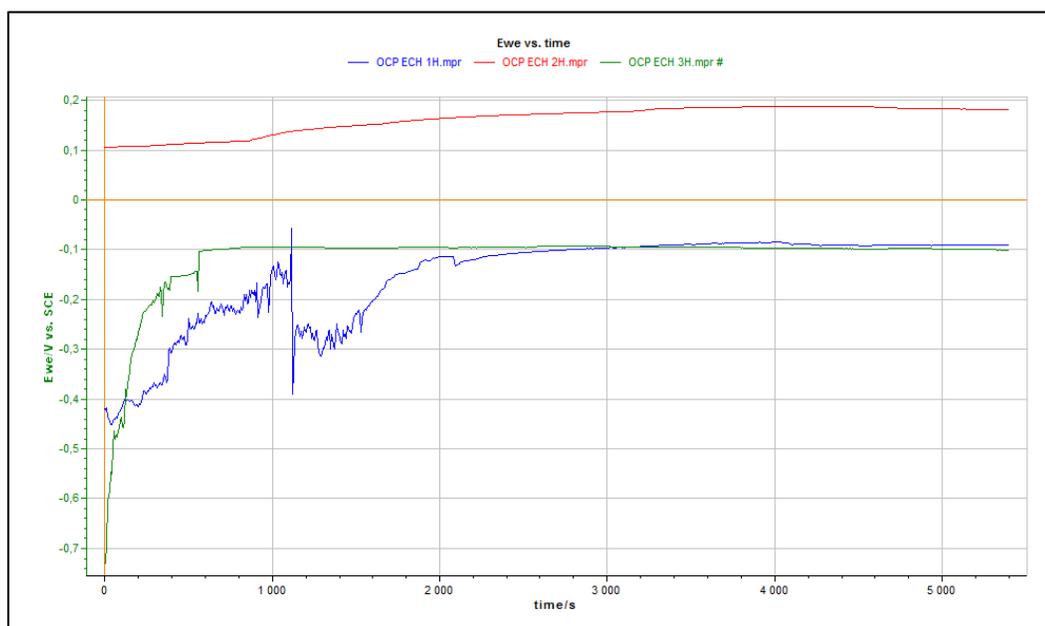
Le comportement électrochimique des couches de  $\text{TiO}_2$ , a été étudié en milieu physiologique (Solution Hank) à une température ambiante pendant 90 minutes.

Les graphes tracés de potentiel à circuit ouvert nous ont permis de déterminer le potentiel d'abandon  $E_0$  pour pouvoir tracer par la suite les courbes de polarisation.

**Tableau III.4** Variation du potentiel d'équilibre en fonction du temps

Temps d'anodisation (h)	Potentiel de corrosion $E_c$ (V/ECS)
1	-0.091
2	0.182
3	-0.102

La figure suivante représente les courbes de l'évolution dans le temps du potentiel en circuit ouvert OCP des trois échantillons.



**Figure III.11** Les courbes de l'évolution dans le temps du potentiel en circuit ouvert OCP

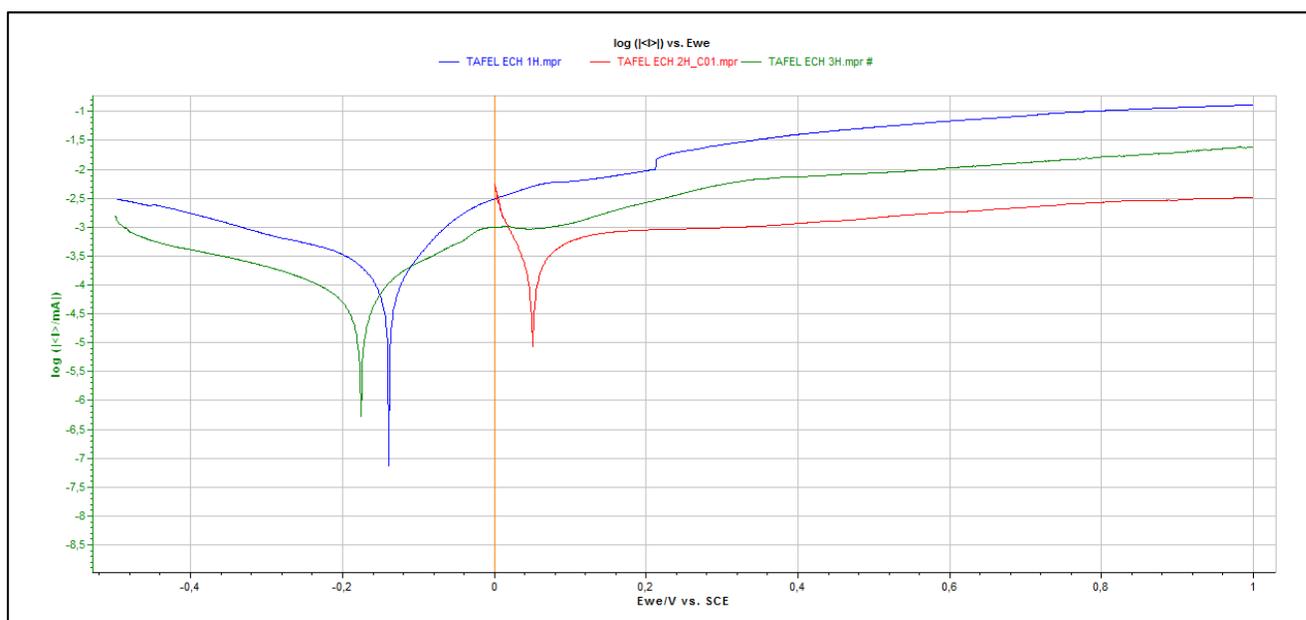
On remarque sur la figure 3.11, que le tracé de l'échantillon élaboré pendant une heure commence à se stabiliser à partir de 2000s, pour l'échantillon élaboré pendant trois heures, la stabilisation est observable à partir de 500s, cela peut-être expliqué dans le premier cas par la non homogénéité de la couche compacte de l'oxyde primaire qui été en phase de formation, pour l'échantillon élaboré pendant trois heures, le temps de stabilisation et du a la présence de la porosité sur la couche d'oxyde, en outre la transformation de la couche d'oxyde compacte en couche poreuse.

Ce qu'on peut retenir c'est que l'échantillon élaborés pendant deux heures, semble se comporter mieux durant toute la période de traitement par rapport aux deux autres qui s'anoblissent puis se stabilisent, cela est dû à la formation complète de la couche d'oxyde compacte qui ne contient presque pas de pores c'est ce qui lui acquière un comportement très noble. Ces résultats confirment nos constatations pour la caractérisation morphologique des couches d'oxyde obtenus par MEB.

Les paramètres électrochimiques ont été obtenus par extrapolation des droites de Tafel pour chaque courbe de la figure 3.12, Le potentiel de corrosion  $E_{corr}$  et la densité de courant de corrosion  $I_{corr}$  représentent le point d'intersection de la pente cathodique ( $\beta_c$ ) et la pente anodique ( $\beta_a$ ). Les paramètres électrochimiques obtenus sont regroupés dans le tableau III.5.

**Tableau III.5** Les paramètres électrochimiques des échantillons anodisés avec variation de temps

<b>Temps d'anodisation(h)</b>	<b>E<sub>corr</sub> (mv)</b>	<b>I<sub>corr</sub> (μA)</b>	<b>V<sub>corr</sub> (mm/ans)</b>	<b>Résistance polarisation Rp (Ohm)</b>
1	-141,405	0,253	4,301 04e-3	151 707
2	17,626	0,293	4,981 05e-3	51 166
3	-185,495	0,068	1,156 01e-3	586 160



**Figure III.12** Evolution du potentiel de corrosion en fonction du temps

La figure 3.12 illustre le comportement des échantillons dans un milieu biologique, l'échantillon élaboré pendant deux heures montre une résistance avec la valeur du potentiel de 0.1 Volts qui est une valeur des matériaux noble. Pour l'échantillon élaboré pendant trois heures on remarque bien qu'il présente un comportement moins noble à celui élaboré pendant une heure, cela peut être expliqué par le début de formation de la porosité sur l'échantillon élaboré pendant trois heures contrairement à celui anodisé pendant une heure qui représente une couche d'oxyde compacte non uniforme.

## **Bibliographies**

[1]. M. Lubas and al, «Raman spectroscopy of TiO<sub>2</sub> thin films formed by hybrid treatment for biomedical applications », *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2014

[2]. A. Simona, « films minces de dioxyde de titane déposés sur titane par MOCVD : microstructure et biocompatibilité », thèse de doctorat, l'Institut National Polytechnique de Toulouse, 2008.

## Conclusion générale

Ce travail a été axé sur l'influence du temps d'anodisation sur le mécanisme de croissance des nanotubes de TiO<sub>2</sub>.

L'évolution morphologique des couches formées a été observée par le MEB, qui nous a permis de conclure que l'évolution des couches de TiO<sub>2</sub> varie en fonction du temps d'anodisation. Les échantillons élaborés pendant trois heures mettent en évidence les pores formés ainsi que le début de croissance des parois de certains d'entre eux. Contrairement aux autres échantillons anodisés pendant une heure et deux heures, qui ont donné une couche d'oxyde compacte légèrement poreuse.

Les couches d'oxydes présentent une légère variation de rugosité ( $R_a = 0.082 \mu\text{m}$  pour les plus lisses et  $0.096 \mu\text{m}$  pour le plus rugueux). Ils présentent une morphologie qui évolue progressivement de compacte à colonnaire à partir de l'interface TiO<sub>2</sub>/substrat. Les résultats de mouillabilité confirment les résultats de la rugosité, les couches d'oxydes sont hydrophiles ( $10^\circ < \theta < 35^\circ$ ), soit modérément hydrophiles ( $35^\circ < \theta < 60^\circ$ ), donc on peut conclure que la rugosité augmente en fonction du temps, contrairement à la mouillabilité.

La rugosité des films élaborés dans ce travail se situe dans le domaine de la rugosité des os.

Les résultats de la nano indentation, présentés par les valeurs de la dureté et le module de Young, montrent une diminution avec le temps jusqu'à atteindre une valeur minimale pour l'échantillon anodisé. Cela est dû à l'apparition et le début de croissance des pores. Ces valeurs présentent un résultat plus élevé que celui des os. On peut donc en conclure que le temps d'anodisation à une tension de 20V n'a été pas suffisant pour avoir une couche d'oxyde épaisse et semblable à celle des os.

Les résultats des tests de corrosion révèlent que le temps d'anodisation n'était pas suffisant pour apporter aux échantillons une protection convenable contre la corrosion. Néanmoins, l'échantillon élaborés pendant deux heures semble se comporter mieux durant toute la période de traitement par rapport aux deux autres qui s'anoblissent puis se stabilisent. Cela est dû à la formation complète de la couche d'oxyde compacte qui ne contient presque pas de pores et qui ne répond pas aux objectifs visés, à savoir une couche de structure nanotubulaire.

## Résumé

Des films de TiO<sub>2</sub> variant par leur porosité, par la rugosité, par la mouillabilité, par la dureté ainsi que par leur morphologie, ont été élaborés en utilisant la technique d'anodisation électrolytique sur des substrats en titane grade 5 afin d'avoir une structure nanotubulaire de TiO<sub>2</sub> semblable à celle des os. Dans ce contexte nous avons optimisé un paramètre de synthèse qui est le temps d'anodisation.

**Mots clés :** Porosité, Titane grade 5, TiO<sub>2</sub>, anodisation électrolytique, nanotube de TiO<sub>2</sub>.

## Abstract

TiO<sub>2</sub> films are distinguished by their porosity, roughness, wettability, hardness and by their morphology; they were elaborated by using the electrolytic technique of anodization on titanium substrates rank 5 in order to have a nanotubular structure of TiO<sub>2</sub> similar to that of the bones. In this context, we optimized a parameter of synthesis, which is the time of anodization.

**Key words:** porosity, titanium rank 5, TiO<sub>2</sub>, electrolytic anodization, nanotubue of TiO<sub>2</sub>.

## المخلص:

شرائط من ثنائي اكسيد التيتانيوم، متعددة من حيث: خشونة السطح، البلل، الصلابة، المرفولوجية، تمت معالجاتها باستعمال تقنية الاكسدة الانودية على قواعد من تيتان الدرجة 5 بهدف الحصول على هيكل نانو انبوبي من ثنائي اكسيد التيتان المشابه لهيكل العظام.

في هذا السياق تمت دراسة تأثير عامل اساسي والمتمثل في مدة تطبيق شدة التيار على المحلول الاكتروليتي.

**الكلمات المفتاحية:** مادة حيوية، تيتان الدرجة 5، ثنائي اكسيد التيتان، الاكسدة الانودية، نانو انبوبي