

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université 8 Mai 1945 Guelma



Faculté des Sciences et de la Technologie
Département de génie des procédés

THÈSE

EN VUE DE L'OBTENTION DU DIPLOME DE
DOCTORAT EN SCIENCE

Filière: Chimie industrielle

Présentée par

M^{me} BAHLOUL Abida

Intitulée

**Oxydation du titane sous l'action d'un rayonnement
électromagnétique: Etude des mécanismes d'insertion des
éléments chimiques**

Soutenue le: 07/ 4/ 2021

Devant le Jury composé de:

Mr. BENHAMZA Mohamed El Hocine	Prof.	Univ. 8 Mai 1945 Guelma	Président
Mr. OUMEDDOUR Rabah	Prof.	Univ. 8 Mai 1945 Guelma	Rapporteur
Mr. AFFOUNE Abed Mohamed	Prof.	Univ. 8 Mai 1945 Guelma	Examineur
Mr. BOUSSAHA El Hadi	M.C. A	Univ. 20 août 1955 Skikda	Examineur
Mme. KRID Férial	M.C. A	Univ. 20 août 1955 Skikda	Examineur
Mr. KEZZAR Mohamed	M.C. A	Univ. 20 août 1955 Skikda	Examineur

Année Universitaire: 2020 - 2021

REMERCIEMENTS

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

Je tiens particulièrement à exprimer toute ma gratitude à mon directeur de thèse, Monsieur OUMEDDOUR Rabah, Professeur à l'Université de Guelma.

Mes remerciements vont également à l'ensemble des membres de jury. Je suis très honorée de la participation de Monsieur BENHAMZA Mohamed El Hocine, Professeur et directeur du laboratoire d'Analyses Industrielles et Génie des Matériaux (LAIGM) en tant que président de jury de ma thèse.

Je tiens à exprimer mes plus vifs remerciements à Monsieur BOUSSAHA El Hadi, Madame KRID Ferial et Monsieur KEZZAR Mohamed, Maîtres de Conférences à l'université 20 août 1955 Skikda, d'avoir participé au jury de ma soutenance.

Je tiens également à remercier Monsieur AFFOUNE Abed Mohamed, Professeur à l'Université de Guelma de m'avoir fait l'honneur d'accepter de faire partie du jury et pour avoir évalué mon travail.

Je remercie en particulier Monsieur CHELAGHMIA Mohamed Lyamine, Maître de Conférences à l'Université de Guelma, Madame NACEF Mouna, Maître de Conférences à l'Université de Guelma, pour m'avoir aidé à réaliser les essais électrochimiques pour accomplir ma recherche et de m'avoir donné des orientations.

J'aimerais également remercier Madame NIGRI Soria, Professeur à l'Université de Guelma, pour son aide et ses conseils.

Mes remerciements vont aussi à toutes les personnes du laboratoire d'Analyses Industrielles et Génie des Matériaux de l'université de Guelma.

Enfin, un grand merci à tous ceux, et ils sont nombreux pour être cités, qui par leurs encouragements m'ont permis de finaliser ce travail.

Table des matières

Introduction générale.....	1
----------------------------	---

CHAPITRE I: Revue bibliographique sur le titane et les alliages de titane

I.1. Introduction.....	3
I.2. Le titane pur ³	
I.3. Composition chimique du titane commercialement pur (Ti-CP).....	5
I.4. Transformation allotropique.....	5
I.5. Rôle des constituants et alliages de titane.....	7
I.6. Aspect général de l'insertion.....	7
I.6.1. Cas du titane solide.....	8
I.6.2. Solubilités des éléments d'insertions.....	8
I.7. Les composés du titane.....	9
I.7.1. Les oxydes de titane.....	9
1.7.2. Les nitrures de titane.....	14
1.7.3. Les oxynitrures de titane.....	15
I.8. Stabilité thermodynamique des phases cristallines.....	16
I.9. Caractéristiques générales du titane.....	17
I.9.1. Propriétés physiques du titane.....	18
I.9.2. Propriétés mécaniques/Erosion.....	18
I.9.3. Résistance et ductilité.....	19
I.9.4. Usure et grippage.....	19
I.10. Biocompatibilité.....	20
I.10.1. La notion de biocompatibilité.....	20
I.10.2. Définition des biomatériaux.....	20
I.10.2. Propriétés recherchées pour la conception d'un biomatériau.....	20
I.10.3. Biocompatibilité du titane.....	21
I.11. Corrosion électrochimique.....	22
I.11.1. Définition de la corrosion.....	22
I.11.2. Nature électrochimique de la corrosion.....	22

I.11.3. Facteurs de corrosion	22
I.12. Classification de la corrosion	23
I.12.1. Corrosion sèche	23
I.12.2. Corrosion humide	23
I.13. Différents modes de corrosion	23
I.13.1. Corrosion chimique	23
I.13.2. Corrosion électrochimique	23
I.13.3. Corrosion biochimique (biocorrosion)	24
I.13.4. Corrosion en présence d'une sollicitation mécanique	24
I.14. Passivation	25
I.15. Paramètres influençant la corrosion	25
I.15.1. Influence du milieu basique	25
I.15.2. Influence du milieu acide	25
I.15.3. Influence du milieu biologique	26
I.15.4. Influence du pH : diagramme de Pourbaix	27
Références bibliographiques du chapitre I	31

CHAPITRE II: Traitement de surface par irradiation laser

II.1. Introduction	39
II.2. But du traitement de surface	39
II.3. Techniques de traitement de surface	39
II.4. Classification du traitement de surface	40
II.5. Généralités sur le laser	42
II.6. Avantages de traitement de surface par irradiation laser	42
II.7. Principe fondamental du laser	43
II.7.1. Interactions photon-électron	44
II.7.1.1. Absorption	44
II.7.1.2. Emission spontanée	44
II.7.1.3. Emission stimulée	44
II.8. Caractéristiques du rayonnement laser	45
II.8.1. La monochromaticité	45
II.8.2. La directivité	45

II.8.3. La cohérence	45
II.8.4. Cohérence spatiale	45
II.8.4. Le mode d'émission.....	46
II.8.5. La durée	46
II.8.6. La luminance.....	46
II.9. Principe de fonctionnement du laser.....	46
II.10. Description du procédé de traitement de surface par laser	48
II.11. Mécanismes d'interaction laser – matière.....	49
II.12. Paramètres caractéristiques du procédé laser.....	50
II.12.1. Paramètres géométriques	51
II.12.2. Distance focale de la lentille	51
II.12.3. Diamètre du faisceau avant focalisation	51
II.12.4. Répartition énergétique.....	52
II.13. Effet des traitements de surface	52
II.13.1. Effet thermique	52
II.13.2. Effet photochimique.....	52
II.13.3. Effet mécanique	52
II.14. Traitement thermique en phase liquide.....	52
II.15. Différents types de laser	54
II.16. Principes de quelques types de laser.....	54
II.16.1. Laser à CO ₂	54
II.16.2. Laser à solide (Nd : YAG).....	55
II.16.3. Laser à excimère	55
Références bibliographiques du chapitre II.....	57

CHAPITRE III: Matériaux et techniques expérimentales

III.1. Introduction	62
III.2. Matériau étudié.....	62
III.3. Caractérisations microstructurales.....	62
III.3.1. Diffraction des rayons X (DRX)	62
III.3.2. Microscopie électronique à balayage	64
III.3.3. Analyse par spectroscopie aux rayons X à dispersion d'énergie (EDS).....	66

III.4. Etude électrochimique	67
III.4.1. Montage expérimental	67
III.4.1.1. Les électrodes	67
III.4.1.2. La cellule électrochimique.....	68
III.4.2. Méthodes d'évaluation de la résistance à la corrosion	70
III.4.2.1. Mesure du potentiel de corrosion (Tracé des courbes de polarisation)	70
III.4.2.2. Courbes intensité/potentiel	71
III.5. Mesures de microdureté Vickers	73
III.6. Détermination du coefficient de frottement.....	74
III.7. Mesure de la rugosité.....	76
III.7.1.Critères de rugosité.....	76
III.8. Les paramètres de surface qui influencent l'intégration d'un implant	77
Référence bibliographiques du chapitre III	79

CHAPITRE IV: Discussions et interprétations des résultats

IV.1. Introduction	85
IV.2. Traitement au laser et obtention de couches d'oxydes.....	85
IV.3. Caractérisations des échantillons traités.....	88
IV.3.1. Résultats de l'analyse par diffraction des rayons (DRX).....	89
IV.3.2. Microscopie électronique à balayage (MEB).....	91
IV.3.3. Analyse par spectroscopie aux rayons X à dispersion d'énergie (EDS).....	92
IV.3.4. Résultats électrochimiques et discussions	95
IV.3.4.1. Techniques de mesures électrochimiques	96
IV.3.4.1.1. Préparation des électrodes de travaux	97
IV.3.4.1.2. Préparation de la solution corrosive (solution de Ringer).....	97
IV.3.4.2.Evolution du potentiel d'équilibre en fonction du temps	101
IV.3.4.3. Courbe de polarisation potentiodynamique.....	102
IV.3.5. Mesure de microdureté Vickers	105
IV.3.6. Coefficient de frottement.....	108
IV.3.7. Etude de la rugosité de surface.....	109
Références bibliographiques du chapitre IV	111
Conclusions générales	117
Annexes	123

Résumé	126
Abstract.....	128
ملخص.....	129

Liste des figures

Figure I.1	Mailles du titane α (a) et β (b)	4
Figure I.2	Cristallographie du titane pur en fonction de la température	4
Figure I. 3	Transformation allotropique du titane pur α (hc) \leftrightarrow β (cc)	6
Figure I. 4	Maille quadratique du TiO ₂ rutile	10
Figure I. 5	Maille quadratique du TiO ₂ anatase	11
Figure I.6	Les différentes formes de TiO ₂	11
Figure I.7	Diagramme de phase du système Ti-O entre la composition Ti pure et TiO ₂	13
Figure I.8	Maille cubique faces centrés du TiO et du TiN (sphères blanches: Ti, sphères noires: O ou N)	14
Figure I. 9	Diagramme de phase du système Ti-N entre la composition Ti pure et N	17
Figure I. 10	Structure cristalline : a) rutile ; b) de l'anatase. Les atomes Ti sont les sphères blanches et les atomes O les sphères grises	19
Figure I.11	Diagramme de Pourbaix du Titane	28
Figure I.12	Diagramme de Pourbaix du système Ti – H ₂ O, à 25 C (concentration totale de 10 ⁻⁶ M) des formes solubles du titane (la région hachurée correspond aux conditions de l'environnement biologique)	29
Figure II.1	Epaisseur de dépôt et température de substrat en fonction de la technique utilisée	41
Figure II.2	Illustration des processus d'interactions photon-électron	44
Figure II. 3	Principe de fonctionnement du laser	48
Figure II. 4	Schéma simplifié d'un laser	48
Figure II. 5	Réalisation du traitement de surface par irradiation laser	49
Figure II. 6	Représentation schématique des phénomènes induits lors du traitement par laser	50
Figure II.7	Représentation schématique d'un faisceau laser focalisé	51
Figure II.8	Fusion superficielle par irradiation laser	53
Figure II. 9	Différents types de laser et leurs longueurs d'onde	54
Figure III.1	Illustration de la loi de Bragg	63
Figure III.2	Dispositif de diffraction aux rayons X (DRX) montrant le principe de fonctionnement [2,12].	64
Figure III. 3	Schéma d'un microscope électronique à balayage (MEB)	65
Figure III.4	Représentation schématique de l'impact d'un faisceau d'électrons sur la surface d'un échantillon solide	66

Figure III. 5	Schéma d'une électrode au calomel	68
Figure III. 6	Schéma d'une cellule électrochimique à trois électrodes	69
Figure III.7	Variation du potentiel de corrosion avec le temps	71
Figure III. 8	Mesure du courant de corrosion par extrapolation des droites de Tafel	73
Figure III. 9	Principe de la mesure de la microdureté Vickers: indenteur type Vickers et son empreinte	74
Figure III.10	Schéma descriptif du tribomètre	75
Figure III.11	Paramètres caractéristiques de la rugosité calculés à partir d'un profil de rugosité d'une surface	77
Figure IV.1	Vue d'un impact laser	86
Figure IV.2	Technique de traitement par laser	87
Figure IV.3	Effets induits lors de traitement de surface par laser	87
Figure IV.4	Représentation schématique du procédé de traitement de surface par laser	88
Figure IV. 5	Diffractogramme (DRX) de (Ti-CP) non traité	89
Figure IV. 6	Diffractogramme (DRX) du titane traité à une fluence $F_1 = 14 \text{ J.cm}^{-2}$ (Echantillon LSA 3)	90
Figure IV.7	Micrographie MEB du titane non traité (grossissement X 1000)	91
Figure IV.8	Image réalisée au MEB du substrat de titane après traitement sous faisceau laser (grossissement X 2000)	92
Figure IV. 9	Micrographie MEB montrant la couleur et l'état de surface du titane à l'aide du traitement sous faisceau laser	93
Figure IV.10	Représentation schématique des phases formées sur les surfaces des échantillons obtenus	95
Figure IV.11	Effet de la fluence laser sur la concentration atomique en azote et en oxygène dans les échantillons obtenus	95
Figure IV.12	Montage expérimental pour la réalisation des essais de corrosion au laboratoire d'Analyses Industrielles et Génie des Matériaux (LAIGM) a) cellule électrochimique, b) Chaîne électrochimique	100
Figure IV.13	Evolution du potentiel à circuit ouvert en fonction du temps de (Ti- CP) non traité et des échantillons de (Ti- CP) traités dans la solution de Ringer à $37 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$, a) pH= 9 et b) pH= 4	102
Figure IV.14	Courbes potentiodynamiques de (Ti- CP) pur et des échantillons de (Ti- CP) traités dans la solution de Ringer à $37 \text{ }^\circ\text{C}$ à, a) pH= 9, b) pH= 4	104
Figure IV.15	Profil de dureté Vickers en fonction de la concentration atomique en azote dans les échantillons obtenus	107

Figure IV.16	Evolution de la dureté Vickers en fonction des fluences laser appliquées	107
Figure IV.17	Evolution du coefficient de frottement, μ , en fonction du nombre de cycles de fretting, N, de (Ti-CP) non traité et des échantillons obtenus après traitement par laser	108
Figure IV.18	Image 3D montrant la rugosité induite par traitement laser (échantillon LSA 3)	110
Figure IV.19	Profil de rugosité après traitement par laser (échantillon LSA 2)	110

Liste des tableaux

Tableau I.1	Les différents types du titane commercialement pur (Ti-CP)	5
Tableau I.2	Tailles des sites octaédriques et tétraédriques suivant la phase de titane considérée	8
Tableau I.3	Rayon covalent des éléments légers d'insertion	9
Tableau I.4	Enthalpies de formation des différents oxydes et nitrures de titane	14
Tableau I.5	Propriétés physiques du titane	18
Tableau I.6	Principaux facteurs de corrosion	23
Tableau I.7	Composition de milieux quasi-physiologiques	27
Tableau I.8	Potentiels normaux E° à 25°C/ ECS	30
Tableau IV.1	Composition élémentaire en fraction molaire du titane commercialement pur (Ti-CP)	85
Tableau IV.2	Les paramètres laser appliqués sur nos échantillons	88
Tableau IV.3	Résultats d'analyse chimique par EDS des régions ciblées dans la figure IV.8 de l'échantillon LSA 3	93
Tableau IV.4	Tableau récapitulatif de compositions chimiques obtenues par EDS des échantillons traités	94
Tableau IV.5	Produits chimiques utilisés pour la préparation de la solution de Ringer	97
Tableau IV.6	Référencement des produits chimiques utilisés pour la préparation de la solution de Ringer	98
Tableau IV.7	Valeurs moyennes de dureté Vickers du titane commercialement pur (Ti-CP) non traité et des échantillons de (Ti- CP) traités par laser	105
Tableau IV.8	Valeurs moyennes de dureté Vickers du titane commercialement pur (Ti-CP) non traité et des échantillons de (Ti- CP) traités par laser	106

INTRODUCTION

Introduction générale

Le titane et ses alliages sont des métaux largement utilisés dans les domaines aéronautique, aérospatial, chimique et médical. Ce matériau peut être utilisé comme implant grâce à sa biocompatibilité, c'est-à-dire qu'il résiste totalement aux fluides corporels. C'est un élément relativement léger, présentant un excellent module spécifique, comparable à celui de l'acier. Les films d'oxydes de titane présentent une gamme de couleurs qui leur permet d'être utilisés dans des applications décoratives des bijoux. Cependant, il présente un certain nombre d'inconvénients : sa réactivité avec l'environnement peut être forte et son comportement en frottement est médiocre,....

Pour remédier à certains de ces inconvénients, des couches superficielles sont largement mises en œuvre, éventuellement sous forme de nitrures et d'oxydes de titane.

Avec le développement des activités des sources de hautes énergies dans le domaine de traitement de surface, les phénomènes d'oxydation occupent une place indéniable dans la maîtrise des procédés mettant en jeu des sources d'énergie propres respectant ainsi des exigences environnementales de plus en plus contraignantes.

Il a été établi que des effets de durcissement par insertion d'éléments légers (oxygène, azote) dans la matrice de titane peuvent être obtenus et une grande variété potentielle d'oxydes à des degrés d'oxydations divers est accessible.

En s'appuyant sur une source d'énergie bien connue, le rayonnement laser Nd : YAG impulsif, nous avons cherché à comprendre les mécanismes élémentaires de diffusion des espèces réactives dans le substrat titane.

Les traitements par irradiation laser comportent de nombreux avantages, dont la possibilité d'insérer de l'azote dans le titane même en présence d'oxygène. Ainsi, contrairement aux traitements les plus courants dans l'industrie comme les traitements thermiques ou encore les dépôts sous vide nécessitant l'utilisation d'une chambre ou d'un four, le traitement par irradiation laser peut-être réalisé sous air, ce qui simplifie le traitement en plus de permettre le traitement de pièces volumineuses. De plus, du fait des effets localisés d'une irradiation laser.

Le premier objectif de ce travail a consisté à effectuer un traitement de surface au titane commercialement pur (Ti-CP) par irradiation laser dans le but d'obtenir des couches d'oxydes et de nitrures de titane Ti (O, N).

Le deuxième objectif était d'étudier le comportement électrochimique des échantillons obtenus pour contribuer à la conception de nouveaux biomatériaux à base de titane, en évaluant la résistance à la corrosion dans un milieu physiologique simulé au corps humain (solution de Ringer). A cet effet, nous avons déterminé les potentiels à l'abandon et nous avons tracé les courbes de polarisation par la méthode potentiodynamique.

Des caractérisations en surface des couches obtenues seront effectuées en utilisant le microscope électronique à balayage (MEB), la diffraction des rayons X (DRX), l'analyse par Spectroscopie Dispersive en Energie (EDS), la microdureté et la rugosité. Le comportement en frottement des échantillons obtenus à travers des essais en fretting seront aussi abordés.

Ce manuscrit est composé de quatre chapitres.

Le premier chapitre est consacré à la description du matériau utilisé, ses propriétés physiques, chimiques et cristallographiques. Les mécanismes d'oxydations de ce matériau sont également décrits ; il s'agit de la variété du titane commercialement pur (Ti-CP) grade 4. Le chapitre inclut aussi quelques notions de rappels sur les biomatériaux et la biocompatibilité du titane.

Dans le deuxième chapitre, l'intérêt portera plus particulièrement au traitement de surface des matériaux par irradiation laser.

Le troisième chapitre présente les principales techniques expérimentales utilisées dans ce travail dans le but de déterminer la composition, la morphologie et la structure des couches obtenues.

Enfin, le quatrième et dernier chapitre est consacré à la présentation de la méthode expérimentale et les différentes observations et analyses des résultats obtenus ainsi que la caractérisation électrochimique des échantillons obtenus dans un milieu physiologique simulé au corps humain (solution de Ringer).

CHAPITRE I

REVUE BIBLIORAPHIQUE SUR LE

TITANE ET LES ALLIAGES DE TITANE

I.1. Introduction

Le titane et ses alliages sont largement utilisés, en raison de leurs propriétés intéressantes, en particulier leur excellente résistance à la corrosion du fait d'une grande inertie chimique, associée à une faible densité comparativement à l'acier [1, 2]. Ils possèdent de plus de bonnes caractéristiques mécaniques ainsi que des températures de fusion relativement élevées. De ce fait, ce sont des matériaux qui trouvent de larges applications dans les domaines aéronautique et spatial ainsi que dans l'industrie automobile, spécialement l'alliage Ti6Al4V. Ils sont également utilisés dans le domaine biomédical en raison de leur biocompatibilité et de leur faible module d'Young [3, 4, 5-22].

De plus, grâce à leur biocompatibilité avec les tissus humains, les alliages de titane constituent des matériaux de choix en orthopédie et en implantologie (prothèse de la hanche, implants dentaires, visserie chirurgicale,...) [23-32].

L'objet de ce chapitre bibliographique est de présenter les caractéristiques et les applications du titane et ses alliages.

I.2. Le titane pur

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

Le titane est un élément de transition très présent dans l'écorce terrestre et fait partie des métaux de transition (de numéro atomique 22 et de symbole Ti).

Le corps pur titane est un métal léger, résistant, d'aspect blanc métallique, qui résiste à la corrosion. Il est principalement utilisé dans les alliages légers et résistants, et son oxyde est utilisé comme pigment blanc. Ces principaux minerais sont le titanate de fer FeTiO_3 et le dioxyde de titane TiO_2 .

A l'état solide, le titane possède deux variétés allotropiques. Ces deux variétés sont :

- Le titane α est stable aux basses températures et possède une phase hexagonale compacte dont les paramètres de maille sont $a = 0,295 \text{ nm}$ et $c = 0,468 \text{ nm}$.
- Le titane β est stable pour une température supérieure à la température de transition β , $T = 882^\circ\text{C}$, et possède une phase cubique centrée de paramètre de maille $a = 0,352 \text{ nm}$ (Figure I.1) [33-39].

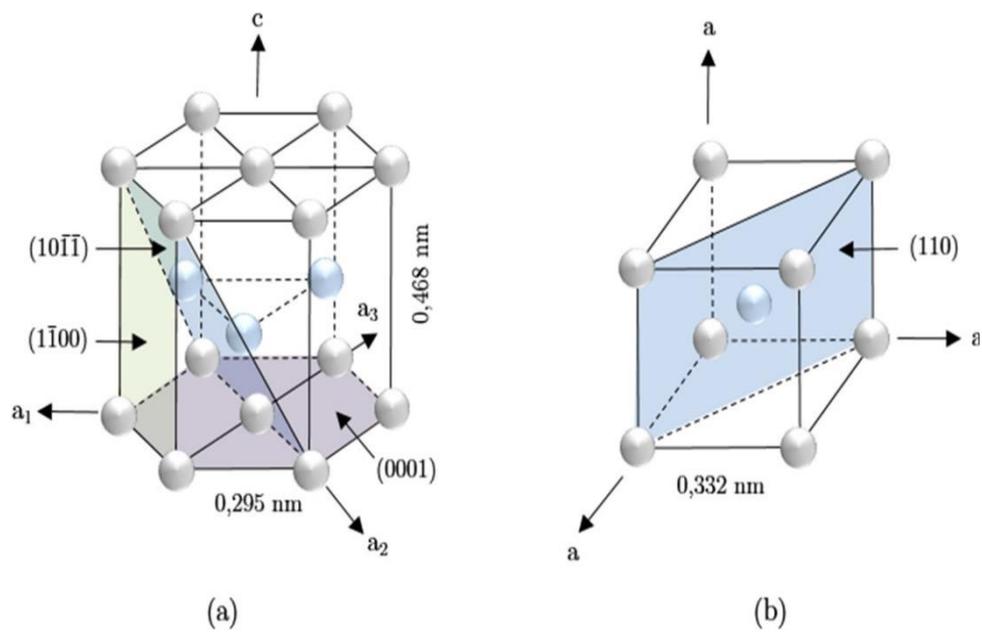


Figure I.1: Mailles du titane α (a) et β (b) [2].

Nous avons représenté sur la Figure I.2 un schéma du diagramme de phase pseudo-binaire du titane pur en fonction de la température.

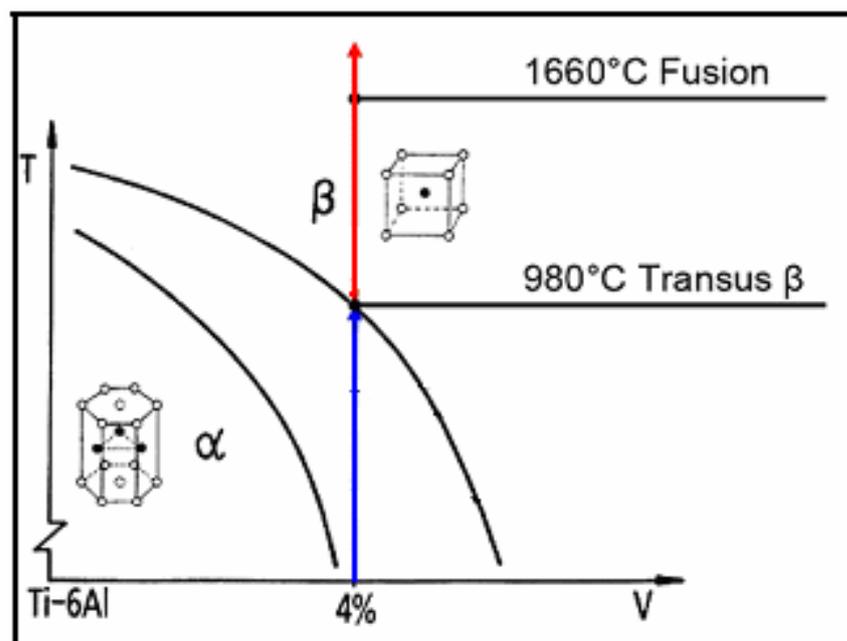


Figure I.2: Cristallographie du titane pur en fonction de la température [39].

I.3. Composition chimique du titane commercialement pur (Ti-CP)

Le titane dit pur ou non allié, ou plus exactement titane commercialement pur (Ti-CP), présente sur le plan chimique des éléments incorporés tels que l'oxygène, le fer, le carbone, l'azote et l'hydrogène. Le pourcentage d'oxygène dissous et contenu dans le métal conditionne le grade de titane [40]. En fonction du pourcentage de ces éléments, on distingue 4 types de Ti-CP (Tableau I.1). Le titane le plus pur et le plus fragile est le titane de grade 1. Le degré de pureté modifie les propriétés du titane.

D'autres éléments tels que l'aluminium, le vanadium, le palladium, le nickel ou même le cuivre peuvent être ajoutés au titane, en quantité plus importante, réalisant ainsi un alliage de titane dont les propriétés sont optimisées en fonction de l'application désirée (aéronautique, aérospatiale, armement, implantologie...).

Tableau I.1: Les différents types du titane commercialement pur (Ti-CP)

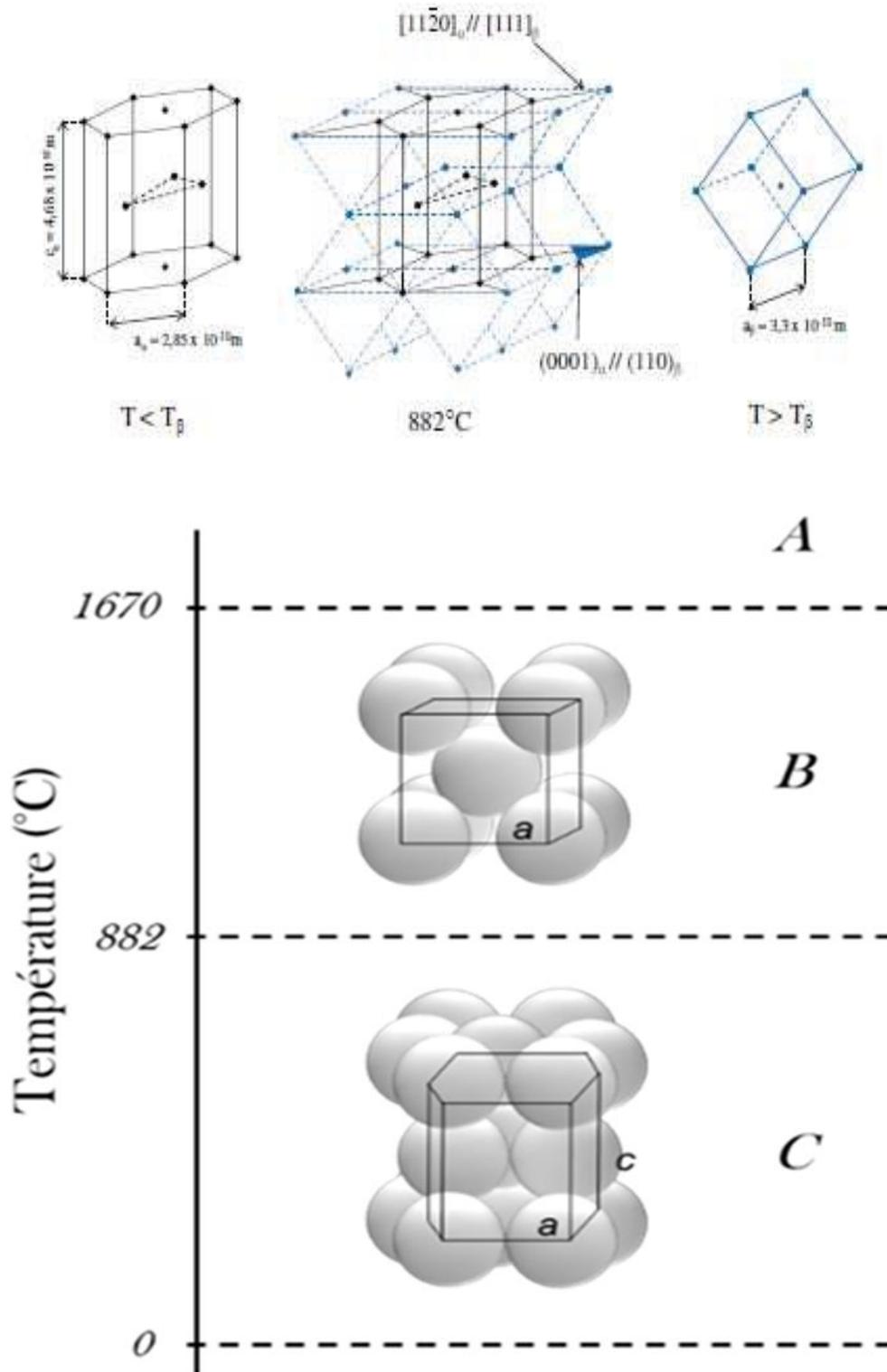
Composition chimique du titane commercialement pur (Ti- CP)						
	Fe _{max}	O _{max}	N _{max}	C _{max}	H _{max}	Ti
Grade 1	0,15	0,12	0,05	0,06	0,013	reste
Grade 2	0,20	0,18	0,05	0,06	0,013	reste
Grade 3	0,25	0,25	0,05	0,06	0,013	reste
Grade 4	0,30	0,35	0,05	0,06	0,013	reste

I.4. Transformation allotropique

Selon la température, le titane pur possède deux structures cristallines (Figure I.3):

Une structure hexagonale compacte, appelée phase α , stable à température ambiante jusqu'à 882°C ($a=2,950 \text{ \AA}$, $c=4,683 \text{ \AA}$, $c/a=1,587\text{\AA}$) ;

Une structure cubique centrée, appelée phase β , stable au-dessus de 882°C jusqu'à la température de fusion de 1670°C ($a=3,32 \text{ \AA}$). La température de transformation allotropique est appelée transus β (notée T_β).



A : Etat liquide, B : phase β cubique centrée ($a= 3.32\text{Å}$), C : phase α hexagonale compacte ($a=2.95\text{Å}$; $c=4.68\text{Å}$)

Figure 1.3: Transformation allotropique du titane pur α (hc) $\square \rightarrow \square\beta$ (cc) [38].

I.5. Rôle des constituants et alliages de titane

Le titane se présente sous deux formes allotropiques qui dépendent de la température. La température de transformation allotropique se situe entre 882° C et 890° C en fonction de la méthode d'obtention du titane (Figure I.3) :

- Au-dessous de 882,5° C, le titane se présente sous sa forme α , stable, de structure hexagonale. La phase α pure est dite résistante.
- Au-dessus de 882,5° C, le titane se présente sous une forme β , stable, de structure cubique centrée. La phase β pure est dite plastique et sensible aux traitements thermiques. La température de transition des deux phases est appelée transus $\alpha \rightarrow \beta$.

Les alliages de titane peuvent être constitués soit exclusivement de la phase α , soit exclusivement de la phase β , soit d'un mélange des deux : α et β . Il est ainsi possible de varier les proportions de chaque phase pour obtenir différents compromis [41].

Les différents constituants de l'alliage ont donc un rôle très important car ils vont modifier les propriétés mécaniques, physiques et corrosives de l'ensemble. Certains éléments vont être alphasènes, c'est-à-dire qu'ils vont être stabilisants pour la phase α . Certains éléments vont être bêtagènes, c'est-à-dire qu'ils vont être stabilisants pour la phase β . Les atomes solides d'insertions sont communs au Ti-CP et au TA6V. Les éléments d'addition se classent en 3 catégories:

- 1- Les éléments alphasènes qui élèvent la température de transformation allotropique et sont solubles dans la phase α . Ces éléments peuvent être des métaux comme l'aluminium ou des éléments comme l'oxygène, l'azote et le carbone [42].
- 2- Les éléments bêtagènes stabilisent la phase β et tendent donc à faire baisser la température de transformation $\beta \rightarrow \alpha$.
- 3- Les éléments qualifiés de neutre comme le zirconium et l'étain. L'addition de ces éléments permet de faire varier les caractéristiques des alliages (augmentation de la résistance au fluage par addition de Zr).

I.6. Aspect général de l'insertion

Le réseau hexagonal possède deux types de sites interstitiels : des sites interstitiels octaédriques, désignés par O et des sites interstitiels tétraédriques, désignés par T. Pour chaque maille hexagonale compacte (hc), on dénombre respectivement deux sites octaédriques et quatre sites tétraédriques. La connaissance de la taille de ces sites, ainsi que

leur position au sein du réseau est fondamentale pour pouvoir comprendre l'insertion d'atomes issus d'une atmosphère gazeuse.

I.6.1. Cas du titane solide

Nous pouvons déterminer le rayon correspondant à la sphère de l'atome pouvant occuper les sites octaédriques ou tétraédriques par des considérations purement géométriques.

Dans le cas du titane, le rayon R_i de la sphère pouvant s'insérer dans le site octaédrique est tel que:

$$R_i(O) = \frac{a}{\sqrt{2}} - r_s = a \left(\frac{1}{\sqrt{2}} - \frac{1}{2} \right) = 0,207a$$

r_s : La taille de l'atome hôte

a : Le paramètre du réseau en Å, si l'octaèdre est régulier

$a = 2,9505$ Å pour Ti (α)

$a = 3,283$ Å pour Ti (β)

Dans le cas d'un site tétraédrique, $R_i(T) = r_s \approx 0,124 a$. Le Tableau I.2 indique la taille des différents sites pour les deux structures possibles du titane, à savoir les phases α et β . On peut ainsi dire que pour un réseau cubique centré, les éléments vont préférentiellement s'insérer en sites tétraédriques, alors que pour le réseau hexagonal, ils vont plutôt dans les sites octaédriques [44].

Tableau I.2: Tailles des sites octaédriques et tétraédriques suivant la phase de titane considérée

	$R_{i\varphi}(T)$ en Å	$R_{i\varphi}(O)$ en Å
Ti(α)	0,37	0,61
Ti(β)	0,42	0,22

I.6.2. Solubilités des éléments d'insertions

On a vu que le site d'insertion présente une taille réduite qui en limite bien évidemment l'accès à des atomes trop encombrants. Aussi seuls les petits atomes vont pouvoir s'insérer

correctement et ce en quantités notables dans le réseau hôte si leur rayon ne représente qu'environ le dixième de celui du titane [44].

Ces éléments d'insertion sont essentiellement ceux qui se trouvent sur la droite du tableau périodique, et principalement ceux appartenant à la deuxième période, avec en plus évidemment l'hydrogène, d'où la valeur du rayon de ces éléments regroupés dans le Tableau I.3.

Tableau I.3: Rayon covalent des éléments légers d'insertion

Éléments	H	O	N	C	B
Rayon covalent (en Å)	0,30	0,66	0,70	0,77	0,80

L'azote et l'oxygène ont des valeurs assez proches de celles qui permettent une insertion dans les sites octaédriques du réseau hexagonal, mais cependant une taille trop grande pour pouvoir s'insérer en grande quantité dans le réseau cubique centré, d'où une solubilité beaucoup plus élevée en phase α (33%) qu'en phase β (8%). En sites octaédriques, ces deux hétéroatomes occasionnent le moins de déformation plastique possible au réseau hôte de titane. Cette valeur très élevée de la limite de solubilité de l'oxygène et de l'azote dans la phase α peut paraître surprenante puisque l'atome d'oxygène possède à priori un rayon plus grand que celui officiellement permis par la taille des sites octaédriques du réseau hexagonal [44].

I.7. Les composés du titane

Cette partie est consacrée aux caractéristiques physico-chimiques des différents composés de titane, rencontrés dans les couches obtenues par irradiation laser c'est à dire TiO_2 , TiO , Ti_2O_3 et TiN .

I.7.1. Les oxydes de titane

La formation de tel ou tel oxyde stable dépend avant tout des conditions de pression et température. Les principaux oxydes répertoriés sont :

- **Le dioxyde de titane (TiO_2).** Le dioxyde de titane TiO_2 se présente naturellement sous trois formes cristallines: brookite, anatase et rutile qui se forment en fonction des conditions de pression et de température du milieu [45-47].

La première est l'anatase qui cristallise dans un système quadratique avec un réseau de Bravais I. La maille de l'anatase contient quatre unités fondamentales TiO_2 . Ses paramètres de maille sont: $a = 0,378 \text{ nm}$ et $c = 0,951 \text{ nm}$ (Figure I.4).

L'anatase se transforme de façon irréversible en rutile à une température d'environ 610°C pour le matériau massif.

La deuxième est la brookite qui cristallise dans un système orthorombique avec un réseau de Bravais P. Ses paramètres de maille sont $a = 0,918 \text{ nm}$, $b = 0,5477 \text{ nm}$ et $c = 0,5145 \text{ nm}$ et elle possède une densité relative de $4,12 \text{ g/cm}^3$ à 20°C ,

La troisième est le rutile qui cristallise dans un système quadratique avec un réseau de Bravais P. Ses paramètres de maille sont : $a = 0,459 \text{ nm}$ et $c = 0,296 \text{ nm}$ et sa densité relative est de $4,23 \text{ g/cm}^3$ à 20°C . C'est une forme allotropique stable à partir de 700°C . Les atomes d'oxygène occupent les sites interstitiels et les atomes de titane les sites de la maille quadratique. C'est la forme la plus dense du dioxyde de titane, avec une densité très proche de celle du titane α ($4,23 \text{ g.cm}^{-3}$), ainsi que sa phase est plus stable à hautes températures et à hautes pressions (Figure I.5) [48].

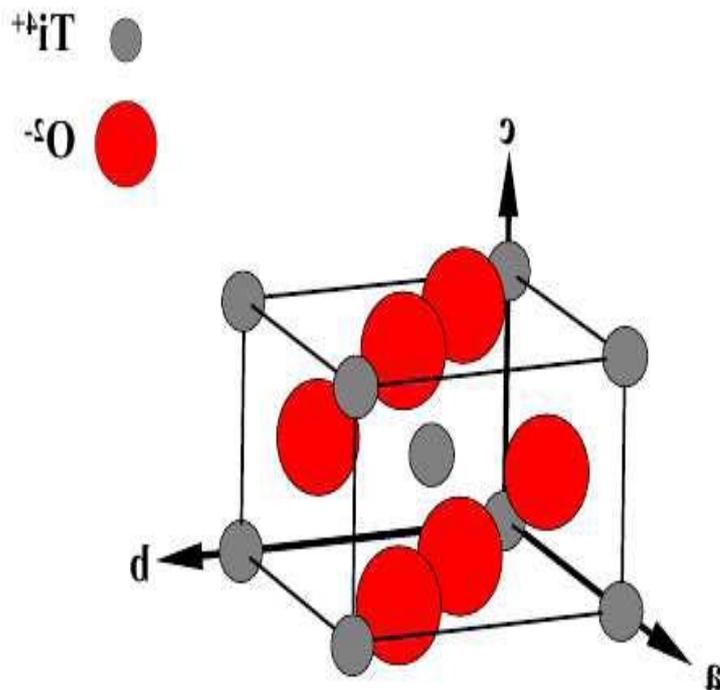


Figure I.4: Maille quadratique du TiO_2 rutile [2].

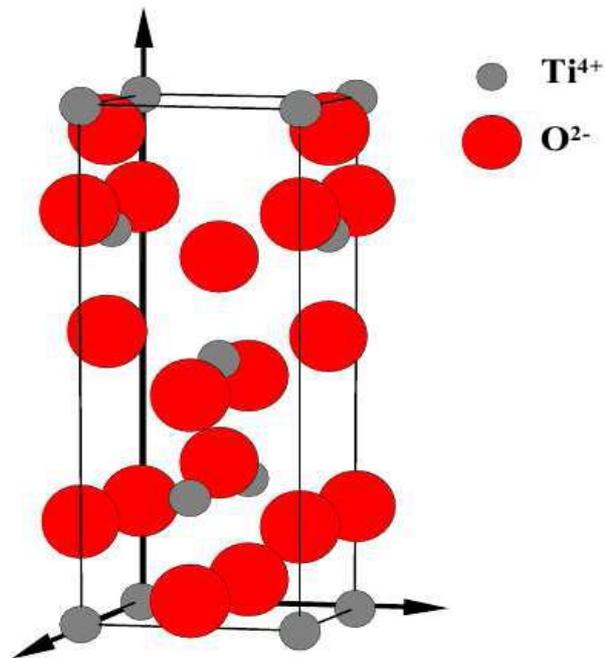


Figure I.5: Maille quadratique du TiO₂ anatase [2].

Enfin, lorsque la concentration en oxygène dépasse 65 at. %, plusieurs formes allotropiques du dioxyde de titane existent.

Le TiO₂ cristallise le plus souvent sous la phase cristallographique rutile, qui est la plus stable thermodynamiquement. Mais les phases anatase et brookite sont deux autres formes polymorphiques qui peuvent être rencontrées (Figure.I.6).

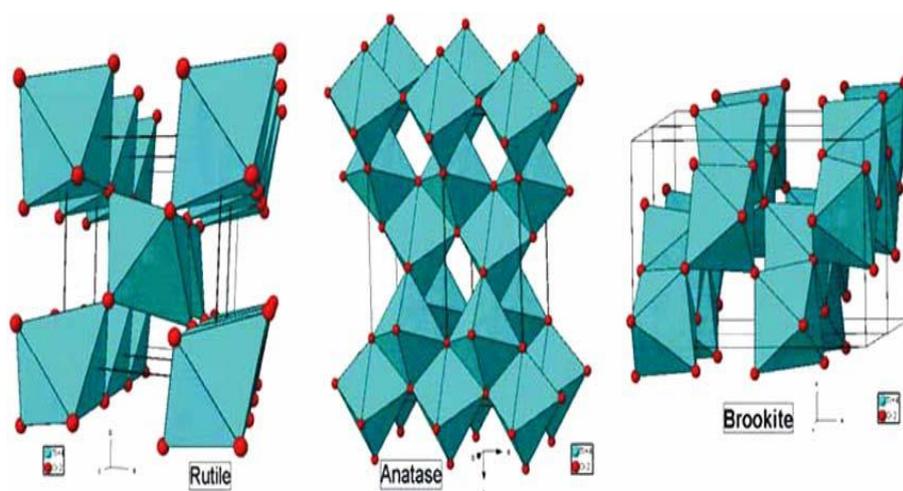


Figure I.6: Les différentes formes cristallographiques du TiO₂ [39].

- **Le monoxyde de titane (TiO)**

Il présente une structure non stœchiométrique en raison de lacunes dans le réseau de titane et d'oxygène. Il est estimé qu'environ 15% des sites de titane et d'oxygène sont vacants dans cet oxyde. Le α -TiO cristallise dans un système monoclinique (à basse température) et le β -TiO cristallise dans un système cubique à faces centrées (à haute température). C'est d'ailleurs pour cela qu'il est noté TiO_x ($0,4 < x < 0,55$) [49-51].

- **Le trioxyde de titane (Ti₂O₃)**. Il est moins stable que les autres et donc moins courant. Il cristallise selon un système trigonal et avec un réseau de Bravais R comme le corindon.

La Figure I.7 présente le diagramme d'équilibre Ti-O calculé sous 1 bar de pression d'oxygène :

Le diagramme de phase Ti-O [52] représente les différents oxydes de titane existants en fonction de la température du matériau et du pourcentage atomique de l'oxygène.

L'oxygène, comme l'azote, sont des éléments α -gènes et ont donc tendance à stabiliser d'avantage la phase α que la phase β , contrairement au carbone qui est γ -gène. Ceci a pour effet d'augmenter très sensiblement la température de transus α - β . Ainsi pour 10 % at. d'oxygène, elle est de 1200 °C au lieu de 882°C et de 1500 °C pour 12 % at. d'oxygène. La solubilité de l'oxygène dans le titane α est considérable, avec environ 33 % at. d'oxygène, ce qui correspond au composé Ti₂O.

Pour une composition en oxygène comprise entre 30 et 60 at.%, deux phases principales sont observées, TiO et Ti₂O₃. Le monoxyde de titane de type TiO est un oxyde dont les phases peuvent être obtenues à haute température, mais aussi à température ambiante, selon le diagramme de phase Ti-O [53].

Pour une composition en oxygène comprise entre 30 et 60 % at., deux phases principales sont observées, TiO et TiO₃. Le monoxyde de titane de type TiO est un oxyde dont les phases peuvent être obtenues à haute température, mais aussi à température ambiante, selon le diagramme de phase Ti-O.

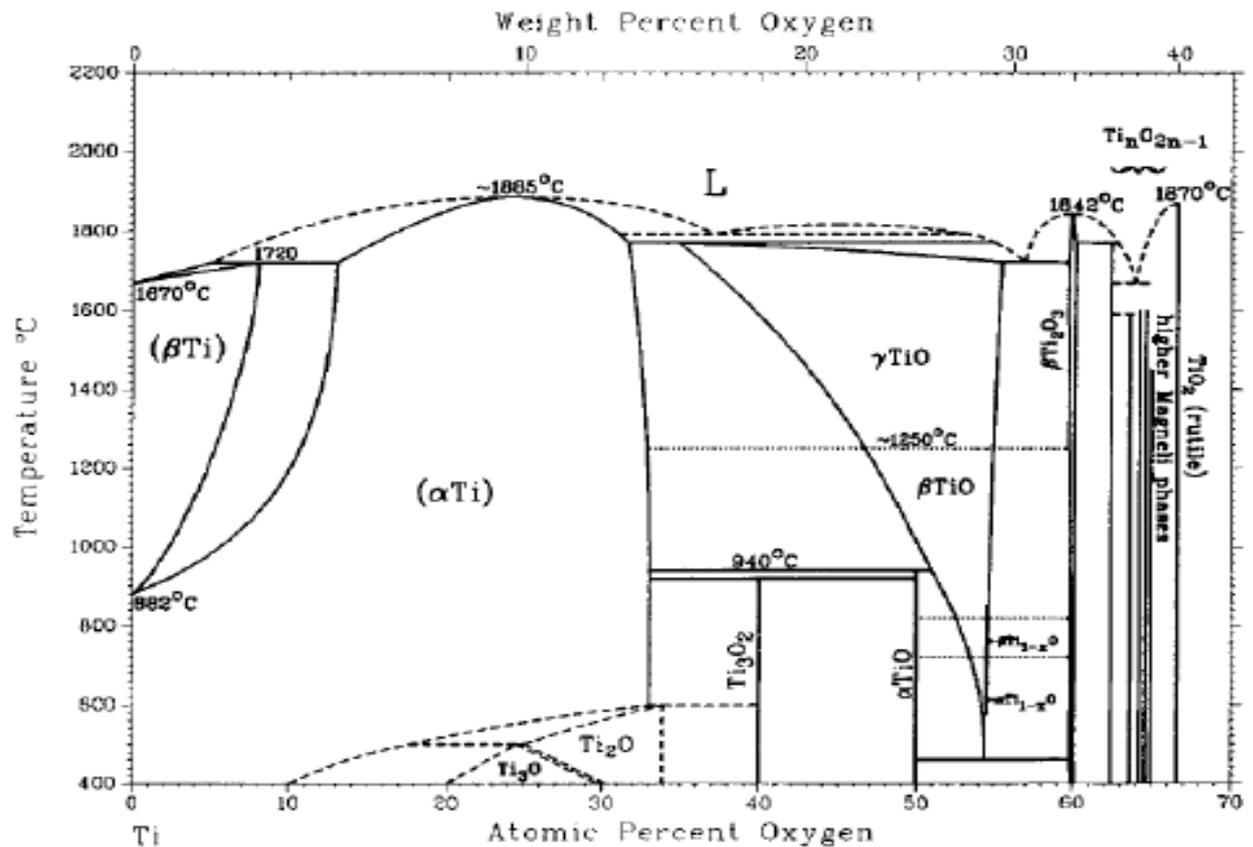


Figure I.7: Diagramme de phase du système Ti-O entre la composition Ti pure et O₂ [48].

Ce diagramme montre un grand nombre de composés pouvant être formés par insertion d'oxygène dans le titane en fonction de la température. Il est à remarquer que la dissolution d'oxygène est forte dans la phase α en comparaison avec la phase β (ceci est expliqué auparavant). Ceci laisse supposer un changement de comportement en oxydation haute température à la température de transition transus β . Les limites de solubilité d'oxygène sont d'environ 0,33 en fraction molaire dans α -Ti et d'environ 0,08 en fraction molaire dans β -Ti. Les phases formées deviennent fragiles. Il est aussi à noter la complexité des phases formées avec l'augmentation du % d'oxygène avant d'obtenir du rutile stable. La zone comprise entre 0,33 et 0,66 en fraction molaire montre un grand nombre de sous oxydes plus communément appelés phases de Magnelli [54].

1.7.2. Les nitrures de titane

La structure cristallographique du nitrure de titane TiN est cubique à faces centrées, de type NaCl (Figure I.8), identiques aux phases TiO. Le paramètre de maille du nitrure de titane stœchiométrique est de 0,424 nm à température ambiante.

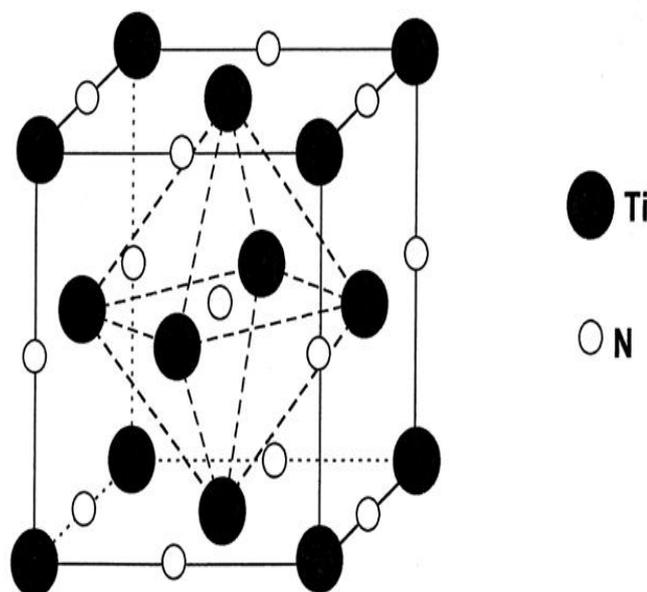


Figure I.8: Maille cubique faces centrés du TiN (sphères blanches : Ti, sphères noires : O ou N) [46].

Le Tableau I.4 indique l'enthalpie de formation des principaux oxydes et nitrures de titane. Celle des oxydes de titane est, en valeur absolue, beaucoup plus élevée que celle de TiN, ce qui montre leur stabilité.

Tableau I.4: Enthalpies de formation des différents oxydes et nitrures de titane

Composé	Ti ₂ O ₃	TiO ₂	TiO	TiN
Enthalpies de formation (kJ.mol ⁻¹)	-1521	-942	-520	-338

1.7.3. Les oxynitrides de titane

Malgré tous les travaux publiés sur les oxynitrides de titane, les résultats de la littérature montrent que la structure de TiN_xO_y reste plutôt méconnue et est généralement décrite comme un mélange plus ou moins complexe de TiN et de différents oxydes.

Les études cristallographiques révèlent dans la plupart des cas une phase cubique à faces centrées correspondant à une solution solide entre TiN et TiO, notée Ti (N,O).

La formation de tel ou tel nitrure stable dépend avant tout des conditions de pression et de température. Les principaux nitrures répertoriés sont [55]:

- Le nitrure δ -TiN: Ce nitrure présente une structure cristalline du type cubique à faces centrées (CFC) avec un paramètre de maille $a = 0,424$ nm et une densité de 5,22 à 20°C. Les atomes d'azote occupent les sites octaédriques. Ce composé est considéré comme matériau à liaison métallique mais présente aussi un degré de liaison covalente et ionique. La nature covalente provient de l'interaction entre l'état 2p de l'azote et l'état d du métal. La nature ionique provient du transfert d'électrons du métal vers l'azote.
- La phase de nitrure δ' correspond à un nitrure TiN mais avec une structure cristalline quadratique et un paramètre de maille $a = 0,414$ nm.
- Le nitrure Ti_2N : Ce nitrure présente une structure cristalline quadratique anti-rutile avec un paramètre de maille $a = 0,494$ nm (réseau de Bravais P). Dans cette structure, les atomes d'azote occupent les sites du réseau et les atomes de titane les sites interstitiels de la maille quadratique [56].

La Figure I.9 présente les principales formes polymorphiques des composés de nitrure de titane avec, de gauche à droite : δ -TiN et Ti_2N

L'azote ayant un rayon covalent légèrement supérieur à celui de l'oxygène (environ 70 pm), les sites d'insertions dans les structures α et β du titane seront les mêmes que pour l'oxygène. Le vaste domaine de solubilité de l'azote dans le titane alpha remarqué à partir du diagramme Ti-N (Figure I.9) montre une facilité de son insertion par rapport au titane bêta.

A haute température, la formation d'un nitrure ou d'un oxyde dépendra avant tout de la vitesse de diffusion de l'oxygène par rapport à l'azote dans l'oxyde et dans la matrice métallique, mais aussi du type de structure dans laquelle diffusent ces deux éléments.

I.8. Stabilité thermodynamique des phases cristallines

Le rutile est la phase stable à haute température, la phase anatase est majoritairement obtenue lors des synthèses par chimie douce. La phase anatase est stable dans les nanomatériaux. Ce renversement de stabilité est dû à l'énergie de surface des matériaux. En effet, une étude expérimentale a montré l'importance de la passivation de surface vis-à-vis du seuil de transformation de phase. Il a montré que le rutile est énergétiquement stable quand la taille de particule est supérieure à 35nm, et que la phase brookite est énergétiquement stable entre 11 et 35nm, et que l'anatase est énergétiquement favorisée pour les plus petites particules inférieure à 11nm.

3) Nitrures de titane

a) Diagramme de phase Ti-N

La Figure I.9 présente le diagramme d'équilibre Ti-N théorique sous 1 bar de pression. Les différents points apparaissant sur ce diagramme correspondent à une comparaison par rapport à des tracés antérieurs provenant de la littérature.

Ce diagramme est moins complexe que celui du système Ti-O présenté précédemment. Comme pour l'oxygène, la phase β -Ti est moins avide d'azote par rapport à la phase α -Ti. Les limites de solubilité d'azote sont d'environ 32 at. % dans α -Ti et d'environ 6 at. % dans β -Ti. La phase TiN présente un vaste domaine d'existence entre $\text{TiN}_{0,6}$ et $\text{TiN}_{1,1}$ [57,62].

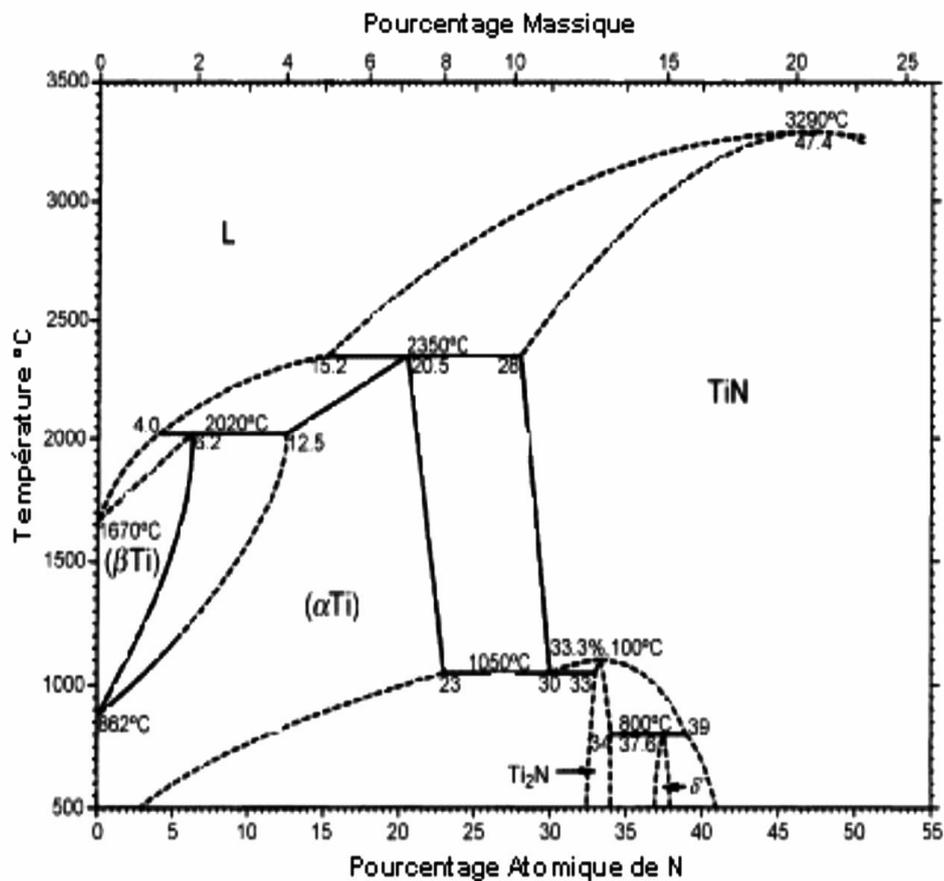


Figure I.9: Diagramme de phase du système Ti-N entre la composition Ti pure et N [46].

I.9. Caractéristiques générales du titane

Il est important de rappeler les propriétés thermiques, mécaniques et chimiques de base du matériau titane.

Les principales caractéristiques remarquables du titane et de ses alliages sont les suivantes :

- Faible masse volumique ($4,5 \text{ g/cm}^3$), soit environ 60 % de celle de l'acier,
- Excellente tenue à la corrosion, notamment dans l'eau de mer ou le corps humain par formation d'une couche naturelle autopassivante et autorégénérante d'oxyde de titane de quelques dizaines d'angströms d'épaisseur.

- Mise en œuvre et transformation à partir des techniques existantes de moulage; mise en forme et d'usinage, bien que nécessitant parfois des précautions particulières,
- Amagnétisme (pas d'interférence par les implants lors d'examen IRM et RMN), Coefficient de dilatation légèrement inférieur à celui de l'acier et égal à 50 % de celui de l'aluminium,
- Faible conductibilité thermique,
- Faible module d'Young (100 GPa,) assez proche de celui de l'os.
- Absence ou faible caractère allergique au contact de la peau.
- Propriété bactériostatique, par exemple sur implant dentaire.
- Biocompatibilité, notamment avec le titane pur.

I.9.1. Propriétés physiques du titane

Les propriétés physiques du titane sont résumées dans le Tableau I.5.

Tableau I.5 : Propriétés physiques du titane

État ordinaire	solide
Couleur	blanc argenté
Température de fusion	1720 °C
Volume molaire	$10,64 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3/\text{mol}$
Densité	$4,47 \text{ g/cm}^3$
Conductivité électrique	$2,34 \cdot 10^6 \text{ S/m}$
Conductivité thermique	$21,9 \text{ W}/(\text{m} \cdot ^\circ\text{K})$
Coefficient de dilatation thermique	$8,5 \cdot 10^{-6}/^\circ\text{C}$

I.9.2. Propriétés mécaniques/Erosion

La couche d'oxyde très adhérente et dure explique la longévité de pièces en titane soumises aux chocs de particules en suspension dans les fluides. Cet effet est amplifié par la capacité de cette couche de se régénérer.

I.9.3. Résistance et ductilité

Le titane est considéré comme un métal ayant une résistance mécanique importante et une bonne ductilité dans les conditions standard de température. Sa résistance spécifique (rapport résistance à la traction / densité) surclasse l'aluminium et l'acier.

I.9.4. Usure et grippage

Jusqu'à ce jour, aucune solution satisfaisante n'a encore été mise au point. Des tentatives ont porté principalement sur l'oxydation, la nitruration, la boruration et la carburation. On se heurte à de nombreuses difficultés technologiques de réalisation et d'adhérence. Ajoutons que les traitements de surface du titane, modifiant la nature ou la structure de la surface, ne sont à employer qu'avec la plus grande prudence et après une étude approfondie de leurs influences ; ils ont généralement un effet néfaste plus ou moins prononcé sur la résistance et la fatigue. Le rutile est la forme thermodynamiquement stable.

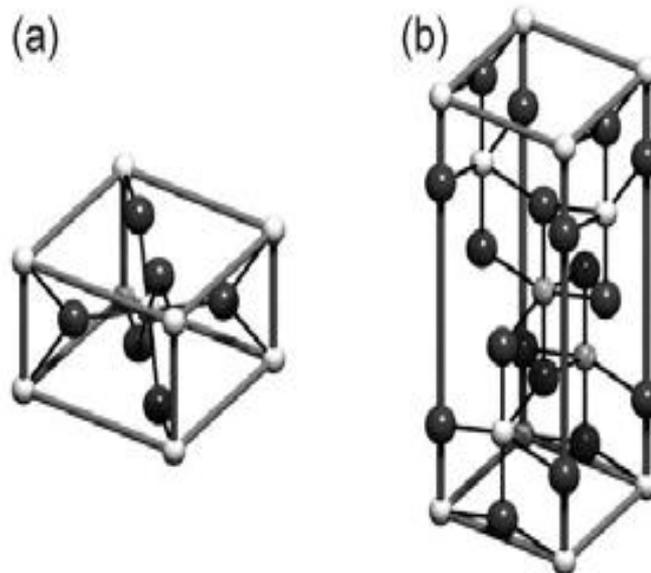


Figure 1.10: Structure cristalline : a) rutile ; b) de l'anatase. Les atomes Ti sont les sphères blanches et les atomes O les sphères grises [46].

Il a été montré que le film d'oxyde qui se forme naturellement à l'air ou en solution aqueuse sur le titane métallique est amorphe dans un premier temps. Le processus de cristallisation apparaît avec l'épaississement (Figure I.10) [63-68].

I.10. Biocompatibilité

I.10.1. La notion de biocompatibilité

Les matériaux classiquement utilisés pour la fabrication des implants et des prothèses sont le titane pur et l'alliage Ti-6Al-4V. Ils ont été choisis pour leurs propriétés de résistance mécanique, de résistance à la corrosion et de biocompatibilité.

I.10.2. Définition des biomatériaux

L'homme a utilisé à toutes les époques diverses sortes de matériaux afin de restaurer les parties de son corps affectées par les maladies ou les blessures (dentisterie en or, jambe de bois, œil de verre, etc.).

Bien que cette technologie ait des millénaires d'évolution, elle n'est toujours pas optimale. Il persiste encore certaines problématiques liées à l'écart entre les propriétés physiques et mécaniques des biomatériaux et les tissus du corps humain, telles que la biocompatibilité, la rigidité, la résistance à l'usure, etc. Une définition communément employée pour définir ce qu'est un biomatériau s'inscrit comme suit: tout matériau utilisé pour remplacer ou bien restaurer les fonctions d'un tissu de l'organisme et est continuellement ou de façon intermittente en contact avec les fluides de l'organisme [67-70].

À partir de cette définition, les bases concernant les conditions d'utilisation et les attentes envers ces matériaux sont posées. De plus, celle-ci exclut tous autres types d'appareils utilisés comme prothèses (appareil auditif, jambe artificielle, etc.) ou outils de chirurgie (scalpel, pince,...).

1.10.2. Propriétés recherchées pour la conception d'un biomatériau

Les biomatériaux sont introduits dans le corps humain. Ce faisant, il y aura une interaction continue entre ce nouvel élément et son environnement, dû au fait qu'il soit exposé aux fluides corporels. Cette condition implique de grandes restrictions au niveau de certains éléments cancérigènes ou toxiques.

Outre cette condition, un biomatériau utilisé comme implant dans le corps humain doit détenir plusieurs caractéristiques essentielles. Celles-ci sont énumérées dans la liste suivante [71-80] :

- 4- Une composition chimique biocompatible, de sorte qu'il n'ait pas une réaction de rejet par les tissus de l'organisme ;
- 5- Une excellente résistance à la dégradation (Résistance à la corrosion pour les métaux, résistance à la dégradation biologique des polymères);
- 6- Une résistance mécanique convenable ainsi qu'une endurance élevée aux chargements cycliques;
- 7- Une faible rigidité, de façon à éviter la résorption de la masse osseuse autour de l'implant ;
- 8- Une grande résistance à l'usure, pour éviter la formation de débris dans l'organisme.

Le titane détient plusieurs caractéristiques qui font de ce métal un très bon candidat pour les applications biomédicales. Premièrement, le titane est un métal à faible densité, soit équivalente à environ 60 % celle de l'acier. En plus de cette faible densité, ce métal bénéficie d'excellentes propriétés mécaniques lorsqu'il est allié avec d'autres éléments [81-89].

I.10.3. Biocompatibilité du titane

Le titane est l'un des métaux les plus biocompatibles connus. Sa grande résistance à la corrosion, sa résistance mécanique élevée ainsi que sa résistance à l'usure et à la fatigue en font un biomatériau par excellence. Les implants constitués de titane sont toutefois beaucoup plus rigides que l'os humain.

Parmi les biomatériaux, le titane est considéré comme ayant une biocompatibilité excellente, manifestée dans des applications diverses : dispositifs orthopédiques (articulation de hanche et de genou, plaques de fixation sur l'os, vis), implants dentaires, chirurgie maxillo-faciale, etc. Il possède une haute résistance mécanique et un module d'élasticité qui le rend compatible avec les structures osseuses. La propriété de surface essentielle est la capacité du titane à former spontanément à l'air une couche stable d'oxyde de passivation, épaisse de 4 à 6 nm, qui le protège contre la corrosion et ralentit la libération des ions titane. Cette couche d'oxydation se compose d'un mélange des oxydes TiO_2 , TiO , Ti_2O_3 , le plus stable étant le dioxyde de titane TiO_2 [90].

Comme tout solide métallique, un implant de titane peut libérer des ions métalliques nocifs dans le corps. La tenue à la corrosion est donc un aspect incontournable de la biocompatibilité d'un métal. Elle doit toujours être prise en considération dans l'évaluation du

comportement d'un biomatériau, en tenant bien compte des conditions dans lesquelles il doit remplir sa fonction.

I.11. Corrosion électrochimique

I.11.1. Définition de la corrosion

C'est un processus d'usure dominé par l'ensemble des phénomènes physicochimiques qui altèrent la surface des pièces métalliques placées dans des ambiances agressives qui, souvent sous des conditions mécaniques de contact éliminent la couche passive et provoquent ainsi la formation de piqûres et de crevasses. Ce phénomène dépend dans une large mesure de la nature du milieu environnant, des conditions mécaniques de contact et de la cinétique de passivation du matériau.

I.11.2. Nature électrochimique de la corrosion

Avant d'entrer dans les détails des aspects électrochimiques de la corrosion, il est utile de décrire théoriquement les processus qui interviennent lorsqu'un métal est mis en contact avec la solution aqueuse de l'un de ses sels.

La phase métallique solide comprend des ions métalliques Mn^+ disposés suivant un réseau cristallin et les électrons de conduction libres de se déplacer dans tout le volume du métal en assurant la neutralité électrique globale du cristal. A l'opposé, la phase aqueuse liquide, est constituée d'un empilement compact mobile, comprenant des molécules neutres (eau et composés divers non dissociés), des ions positifs et des ions négatifs.

A l'interface, lors des fluctuations aléatoires d'énergie liées à l'agitation thermique, un ion du réseau métallique peut quitter le métal et passer en solution ; inversement, un ion métallique en solution peut venir au contact du métal et rester piégé sur certains sites préférentiels. Ce transfert correspond à un transport de charges électriques d'une phase à l'autre [91].

I.11.3. Facteurs de corrosion

La tenue à la corrosion d'un matériau est en fait conditionnée par le comportement du système métal / environnement. Vu la diversité des facteurs de la corrosion on peut les résumer dans le Tableau I.6.

Tableau I.6: Principaux facteurs de corrosion

Facteurs du milieu corrosif	Facteurs métallurgiques	Facteurs définissant les conditions d'emploi	Facteurs dépendants du temps
<ul style="list-style-type: none"> • Concentration du réactif • Teneur en oxygène • PH du milieu • Température • Pression 	<ul style="list-style-type: none"> • Composition de l'alliage • Procèdes d'élaboration • Impuretés 	<ul style="list-style-type: none"> • Etat de surface • Forme des pièces • Emploi d'inhibiteur • Procèdes d'assemblage 	<ul style="list-style-type: none"> • Vieillessement • Tensions mécanique • Modification des revêtements protecteurs

I.12. Classification de la corrosion

La corrosion se développe selon deux processus :

- La corrosion sèche
- La corrosion humide

I.12.1. Corrosion sèche

La dégradation des matériaux existe lorsque ceux-ci sont en contact avec des gaz à des températures où toute trace d'humidité a disparu. Ce phénomène joue un rôle très important dans les appareils qui fonctionnent à haute température.

I.12.2. Corrosion humide

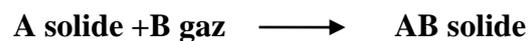
Contrairement à la corrosion sèche, le milieu corrosif est, dans ce cas, constitué par un liquide (électrolyte) où, dans certains cas, par des vapeurs humides. En effet, les pièces métalliques qui travaillent dans un environnement humide jouant le rôle d'électrolyte, font souvent l'objet d'une dégradation matérielle due principalement aux différences de potentiel qui peuvent s'établir entre le métal et son oxyde, où entre les métaux d'assemblage.

I.13. Différents modes de corrosion

Il existe plusieurs modes d'agressivité, parmi lesquels on distingue :

I.13.1. Corrosion chimique

La corrosion chimique est l'attaque directe du métal par son environnement. Ce type de corrosion se développe dans une solution non-électrolyte ou sur action des gazeux. Lorsque le réactif est gazeux, elle est alors appelée : Corrosion sèche ou corrosion à haute température [14].



I.13.2. Corrosion électrochimique

La corrosion électrochimique est essentiellement l'oxydation d'un métal sous forme d'ions ou d'oxydes. Elle se produit par des transferts électroniques entre un métal et une solution électrolytique à son contact (circulation d'un courant électrique). C'est le phénomène de corrosion le plus important et elle se manifeste lorsque le réactif est un liquide ou lorsqu'il existe une hétérogénéité soit dans le métal ou dans le réactif, présentant une dissymétrie de composition. Pour une corrosion électrochimique on a :



I.13.3. Corrosion biochimique (biocorrosion)

La corrosion biochimique peut être définie comme un phénomène dans lequel les bactéries jouent un rôle primordial, soit en accélérant un processus déjà établi, soit en créant un terrain favorable à son établissement.

En effet, on peut considérer que les bactéries ne jouent qu'un rôle d'accélérateur de la corrosion électrochimique en empêchant la polarisation de se produire par :

- Fixation de l'hydrogène cathodique (bactéries sulfato-réductrices).
- Transformation de sels ferreux en hydroxyde ferrique (ferro bactéries).

I.13.4. Corrosion en présence d'une sollicitation mécanique

Ce type de corrosion englobe les usures faisant intervenir les contraintes comme une caractéristique mécanique des matériaux. Elle a souvent lieu lorsque le matériau est en présence d'une sollicitation mécanique extérieure ou intérieure tels que les frottements, l'érosion, l'abrasion, les vibrations etc. [91].

I.14. Passivité du titane

La passivation des métaux et alliages est un phénomène qui peut être spontané (naturel) ou provoqué, induisant une protection efficace contre la corrosion. Au contact d'une solution aqueuse, la surface des matériaux métalliques se recouvre d'une couche adhérente constituée d'espèces oxydées et hydroxylées.

Le titane est l'un des métaux les plus biocompatibles, avec l'or et le platine, c'est à dire qu'il résiste totalement aux fluides corporels. De plus, il possède une haute résistance mécanique et un module d'élasticité très bas, ce qui le rend compatible avec les structures osseuses.

Le film d'épaisseur nanométrique est qualifié de « passif » lorsqu'il occasionne une diminution significative de la vitesse de corrosion ou encore de flux de matière transitant entre le matériau métallique et l'électrolyte. Le caractère protecteur des films dépend des propriétés des constituants qu'il importe, et donc de la nature du substrat et de l'électrolyte dans lequel il s'est édifié. Dans de nombreux cas (titane, aluminium, aciers), la formation d'une fine couche d'oxyde stable et adhérente (respectivement TiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3) conduit au ralentissement des cinétiques de corrosion parfois jusqu'à les rendre négligeables à l'échelle de vie des matériels, c'est la passivation.

Le titane est un métal hautement réactif, qui, lorsqu'il est exposé à l'atmosphère, forme en quelques microsecondes une couche d'oxyde à sa surface. C'est en raison d'une très forte affinité chimique entre le métal et l'oxygène qu'il se forme très facilement une couche compacte de TiO_2 , amorphe ou nanocristalline, de quelques nanomètres d'épaisseur (3-7 nm), assurant la protection du métal vis-à-vis de la corrosion. La couche d'oxyde ainsi formée est très adhérente au substrat Ti. La force de la liaison du TiO_2 au substrat Ti est d'environ 300 kcal/mol alors qu'elle est de 180 kcal/mol par exemple pour le couple $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Cr}$ et de 320 kcal/mol pour $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$. La forte adhésion de la couche de TiO_2 à son substrat Ti est un facteur expliquant l'excellente résistance à la corrosion du matériau [92].

I.15. Paramètres influençant la corrosion

I.15. 1. Influence du milieu basique

Vue la grande application des alliages de titane dans les stations de dessalement, la tuyauterie et les échangeurs de chaleur, de nombreux chercheurs ont étudié l'effet de la concentration en ions chlorures sur le comportement à la corrosion [84].

Il a été démontré [85-90], que l'influence de trois milieux : milieu acide, milieu marin et milieu industriel, sur le comportement à la corrosion de l'alliage à base de titane, est en fonction de la température. Il a été démontré aussi que, pour ces trois milieux, l'alliage développe une couche d'oxyde protectrice aux basses températures, ce qui n'est pas le cas pour les hautes températures. Les films passifs sur le titane consistent principalement en TiO_2 (une couche intérieure compacte et protectrice, et une couche externe poreuse et moins protectrice).

Les auteurs de la référence [91] s'intéressent aux comportements du Ti-CP dans une solution physiologique de calcium, de sodium et de potassium (liquide de Ringer) à des valeurs de pH (3, 7 et 9). Ils observent le synergisme du pH, des contraintes mécaniques et des interactions biochimiques agissent sur le comportement du titane (Ti-CP).

I.15. 2. Influence du milieu acide

L'acide sulfurique est l'un des principaux produits chimiques utilisés dans l'industrie et constitue l'objet de nombreuses études sur le plan électrochimique [92,93]. Quant à l'acide chlorhydrique, comme milieu agressif et piquant, il est généralement utilisé afin d'évaluer l'effet mixte des ions Cl^- et H^+ [94].

I.15.3. Influence du milieu biologique

L'application des alliages de titane dans le domaine médical comme implants ou prothèses entre autres utilisations, a conduit à définir pour les besoins de la recherche, des milieux biologiques simulés au corps humain avec des concentrations égales à celles des ions, à l'instar du plasma sanguin. La température est maintenue à 37 ± 2 °C et le pH avoisinant 7,4 ; 4 et 9. Ces milieux sont caractérisés par deux aspects tels que:

- La salinité qui influe sur les mécanismes électrochimiques de la corrosion et d'hydrolyse.
- L'existence de nombreuses molécules et espèces cellulaires dans les tissus qui ont la capacité de catalyser certaines réactions chimiques ou détruire rapidement certains composants identifiés comme étrangers.

Vu la grande complexité et l'impossibilité de présenter toute la composition chimique du plasma sanguin ou de l'os, plusieurs milieux physiologiques sont proposés et qui en contiennent les principaux éléments. Les deux milieux souvent rencontrés sont: la solution de Ringer et la solution de Hank. Leur composition est présentée dans le Tableau I.7 [94-95].

Tableau I.7: Composition du milieu quasi-physiologique

	Solution de Ringer (g/L)	Solution de Hank (g/L)
NaCl	9,0	8,0
KCl	0,2	0,4
CaCl ₂	0,1	0,14
NaHCO ₃	0,1	0,35
MgSO ₄ .7H ₂ O anhydre		0,1
MgCl ₂ .6H ₂ O		0,1
Na ₂ HPO ₄ 2H ₂ O		0,06
KH ₂ PO ₄		1,0
Glucose		1,0

D'autres chercheurs utilisent des solutions tampons de phosphate (PBS) de composition relativement variable. En fait, il n'y a pas encore véritablement de consensus sur la composition des différentes solutions physiologiques synthétiques pour les besoins de la recherche (plasma sanguin, salive, urine,...).

I.15.4. Influence du pH : diagramme de Pourbaix

Les diagrammes de Pourbaix sont des diagrammes d'équilibres tension-pH des systèmes métal-eau à 25°C. Le diagramme (Figure I.11) renseigne sur les circonstances de stabilité thermodynamique du titane et de ses dérivés qui peuvent exister en présence d'eau et de solutions aqueuses, exemptes de corps pouvant former avec le titane des complexes solubles

ou des sels insolubles. Les lignes a et b tracées en pointillé (rouge) sur le diagramme délimitent le domaine de stabilité de l'eau.

Le titane est un métal extrêmement réactif ($E^\circ (\text{Ti}^{2+}/\text{Ti}) = -1,63 \text{ V/ECS}$, à 25°C). Il n'est donc pas un métal noble, son domaine de stabilité thermodynamique ne présente, en effet, aucune partie commune avec le domaine de stabilité thermodynamique de l'eau et est situé fortement en dessous de ce dernier (Figure I.11). Sa grande réactivité lui confère l'aptitude à se passiver facilement, par formation d'un film protecteur de dioxyde de titane TiO_2 qui le protège contre une altération plus profonde.

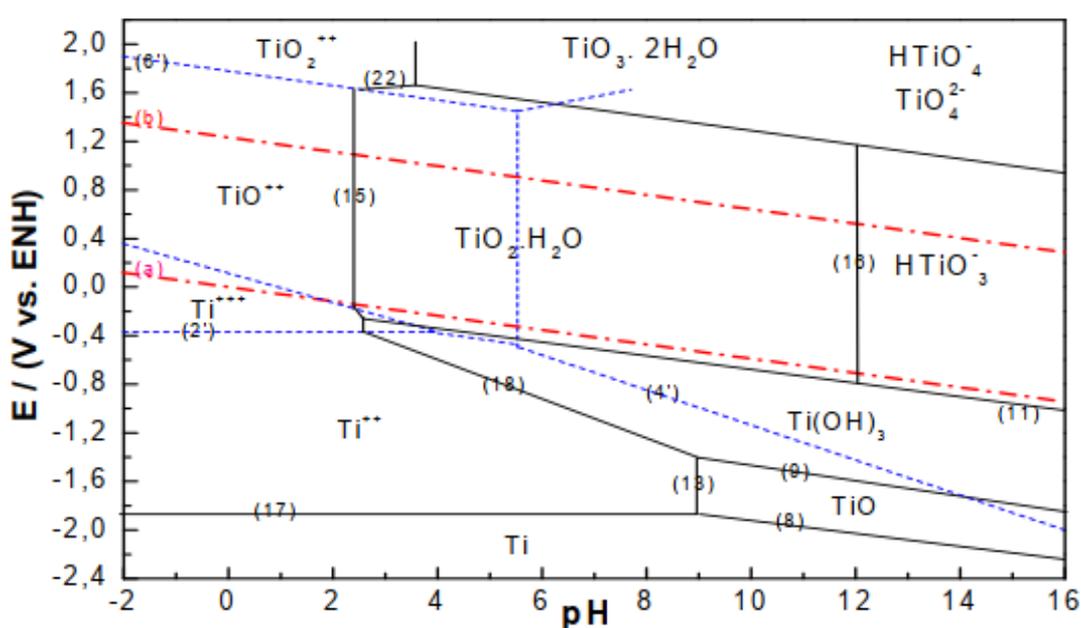


Figure I.11: Diagramme d'équilibre E-pH du système titane-eau, à 25°C (concentration totale de 10^{-6} M) [95].

Concernant le domaine médical, Il a été démontré [97] que lorsque des biomatériaux à base de titane sont exposés en milieu physiologique (solution de Ringer) durant une longue durée d'immersion (10 000 heures), il ya une passivation spontanée dans la solution à différents $\text{pH} = 6,98, 4,35$ et $2,5$.

La Figure I.12 représente le diagramme d'équilibre E-pH du système titane - eau, à 25°C . Il est tracé pour une concentration totale des formes solubles du titane de 10^{-6} mol/L et pour les formes hydratées de Ti_2O_3 TiO_2 et TiO , à 25°C .

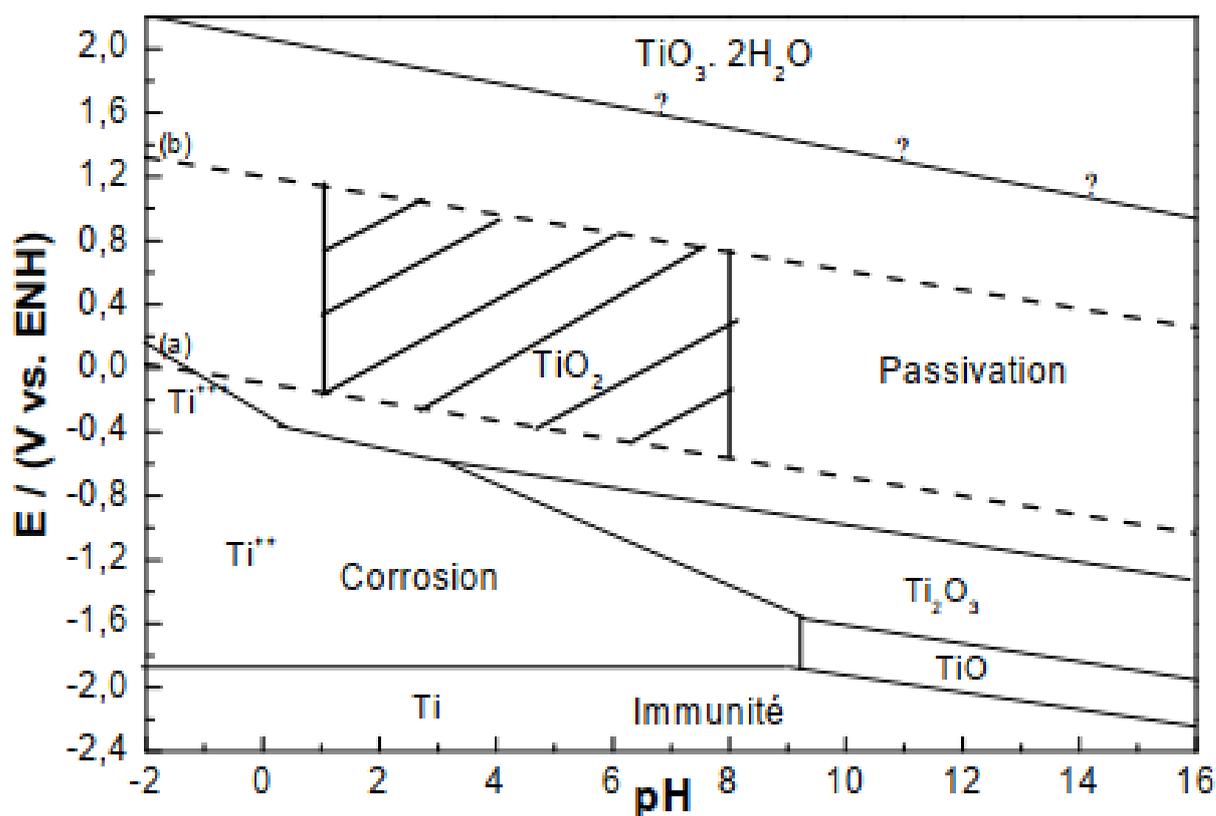


Figure I.12: Diagramme de Pourbaix du système Ti – H₂O, à 25 °C et pour une concentration totale de 10⁻⁶ M des formes solubles du titane (La région hachurée correspond aux conditions de l'environnement biologique) [95].

D'un point de vue chimique, l'interaction d'un corps étranger avec les tissus peut se manifester par différents phénomènes (réaction de corrosion, hydrolyse du produit de corrosion, formation de complexes organométalliques) dont la succession catastrophique peut conduire au rejet. Dans l'eau ou les liquides physiologiques, la corrosion intervient comme un processus électrochimique où une oxydation (une perte d'électrons par le métal Me) est couplée à une réduction (un gain d'électron par l'électrolyte) [98-100].

Chimiquement, ces échanges, qui n'ont lieu qu'à la surface du matériau, se traduisent par les équations d'oxydoréduction suivantes, la réaction de réduction impliquée (de l'oxygène ou du proton) dépendant des conditions de pH, de pression partielle d'oxygène et de potentiel électrique : $Me \rightarrow Me^{Z+} + z e^{-}$

Les potentiels normaux E° , correspondant aux valeurs du potentiel à courant nul, permettent de distinguer deux types de métaux (Tableau I.8) :

- Les métaux de transition susceptibles de s'oxyder spontanément car leurs potentiels E° sont négatifs et inférieurs à ceux des couples H_2/H^+ ou O_2/OH^- ,
- Les métaux nobles qui ne s'oxydent pas en présence des couples précités ($E^\circ \gg 0$).

Tableau I.8: Potentiels normaux E° à 25°C/ ECS

Couples	Potentiels normaux E° (V/ECS)
Ti/Ti ⁴⁺	-1,63
Cr/Cr ³⁺	-0,74
Co/Co ²⁺	-0,277
Ni/Ni ²⁺	-0,250
Ag/Ag ⁺	0,7991
Pt/Pt ⁺	1,2
Au/Au ⁺	1,7

Références bibliographiques du chapitre I

- [1] Combres Y., Propriétés du titane et de ses alliages - Techniques de l'ingénieur, M557, 1-16, 1999.
- [2] Torrent F., Fonctionnalisation de surfaces métalliques par des couches minces d'oxy-nitrures de titane obtenues par irradiation laser sous atmosphère contrôlée et par PVD, Thèse de Doctorat, Université de Bourgogne, 2013, France.
- [3] Lavisse L., Berger P., Cirisan M., Jouvard J.M., Bourgeois S. and Marcos de Lucas M.C. Influence of laser- target interaction regime on composition and properties of surface layers grown by laser treatment of Ti plates. *J Phys D: Appl Phys.*, 2009, 42: 245-303.
- [4] Combres Y. et Champin B., Traitements thermiques des alliages de titane, Techniques de l'Ingénieur, Traité des Matériaux Métalliques, M 1 335, vol. M4 ,1995.
- [5] Huang Y-Z., Blackwood D-J., Characterisation of titanium oxide film grown in 0.9% NaCl at 136 different sweep rates, *Electrochimica Acta*, 2005, 51,1099–1107.
- [6] Marino E.B C., Mascaro L-H, E.I.S. characterization of a Ti-dental implant in artificial saliva media- Dissolution process of the oxide barrier, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2004, 568,115–120.
- [7] Gurrappa I., Reddy D-V., Characterisation of titanium alloy, IMI-834 for corrosion resistance under different environmental conditions, *Journal of Alloys and Compounds*, 2005, 390, 270– 274.
- [8] Combres Y., Mise en forme des alliages de titane - Technique de l'ingénieur, 2010, M3160, 114, 2010.
- [9] Khelifaoui, Kerkar M., Bali Dalard A. F., Electrochemical characterisation of a PVD film of titanium on AISI 316L stainless steel, *Surface & Coatings Technology*, 2006, 200, 4523– 4529.
- [10] Habib K., Laser optical interferometry as NDT methods for cleaner and sustainable desalination plants pitting and crevice corrosion, *Desalination*, 2004, 166, 171-190.
- [11] Li M., Luo S., Wu P., Shen J., Photocathodic protection effect of TiO₂ films for carbon steel in 3% NaCl solutions, *Electrochimica Acta* 2005, 50, 3401–3406.
- [12] Monticelli C., Frignani A., Bellosi A., Brunoro G., Trabanelli G., The corrosion behaviour of titanium diboride in neutral chloride solution, *Corrosion Science*, 2001, 43, 979-992.
- [13] Almeida E., Costa M-R., Cristofaro N. D., Mora N., Catala R., Puente J. M., Bastidas J. M., Titanium passivated lacquered tinplate cans in contact with foods, *Corrosion Engineering, Science and Technology*, 2005, Vol. 40, N°2.
- [14] Xie Y, Liu X., Chu P- K., Zheng X., Ding C., Bioactive titanium-particle-containing dicalcium silicate coating, *Surface & Coatings Technology*, 2005, 200,1950-1953.

- [15] Ng B.S., Annergren I., Soutar A. M., Khor K.A., Jarfors A.E.W, Characterisation of a duplex TiO₂/CaP coating on Ti6Al4V for hard tissue replacement, *Biomaterials*, 2005, 26, 1087-1095.
- [16] Jaeggi C., Kern P., Michler J., Zehnder T., Siegenthaler H., Anodic thin films on titanium used as masks for surface micropatterning of biomedical devices, *Surface & Coatings Technology*, 2005, 200, 1913-1919.
- [17] Azumi K., Yasui N., Seo M., Changes in the properties of anodic oxide films formed on titanium during long-term immersion in deaerated neutral solutions, *Corrosion Science*, 2000, 42, 885-896.
- [18] Gueneau de Mussy J.P., Macpherson J. V., Delplancke J.L., Characterisation and behaviour of Ti/TiO₂/noble metal anodes, *Electrochimica Acta*, 48, 1131-1141.
- [19] Zhang W., Wang C., Liu, Characterization and tribological investigation of sol-gel ceramic films on Ti-6Al-4V, *Wear*, 2003, 260, 379-386.
- [20] Oliveira N.T., Ferreira E. A., Duarte L., Biaggio S.R., Rocha-Filho R-C., Bocchi N., Corrosion resistance of anodic oxides on the Ti-50Zr and Ti-13Nb-13Zr alloys, *Electrochimica Acta*, 2006, 51, 2068-2075.
- [21] Hodgson A.W.E., Mueller Y., Forster D., Virtanen S., Electrochemical characterisation of passive films on Ti alloys under simulated biological conditions, *Electrochimica Acta* 2002, 47, 1913-1923.
- [22] Lin C.M., S.K. Yen, Biomimetic growth of apatite on electrolytic TiO₂ coatings in simulated body fluid, *Materials Science and Engineering C*, 2006, 26, 54-64.
- [23] Ng B.S., Annergren I., Soutar A-M., Khor K-A., Jarfors, A-E.W., Characterisation of a duplex TiO₂/CaP coating on Ti6Al4V for hard tissue replacement, *Biomaterials*, 2005, 26, 1087-1095.
- [24] Jaeggi C., Kern P., Michler J., Zehnder T., Siegenthaler H., Anodic thin films on titanium used as masks for surface micropatterning of biomedical devices, *Surface & Coatings Technology*, 2005, 200, 1913-1919.
- [25] Azumi K., Yasui N., Seo M., Changes in the properties of anodic oxide films formed on titanium during long-term immersion in deaerated neutral solutions, *Corrosion Science*, 2000, 42, 885-896.
- [26] Gueneau de Mussy J.P., Macpherson J.V., Delplancke J-L., Characterisation and behaviour of Ti/TiO₂/noble metal anodes, *Electrochimica Acta*, 48 (2003) 1131-1141.
- [27] Zhang W., Wang C., Liu W., Characterization and tribological investigation of sol-gel ceramic films on Ti-6Al-4V, *Wear*, 2006, 260, 379-386.
- [28] Oliveira N-T.C, Ferreira E-A, Duarte L-T., Biaggio S-R., Rocha-Filho R-C., Bocchi N., Corrosion resistance of anodic oxides on the Ti-50Zr and Ti-13Nb-13Zr alloys, *Electrochimica Acta*, 2006, 51, 2068-2075.
- [29] Hodgson A.W.E., Mueller Y., Forster D., Virtanen S., Electrochemical characterisation of passive films on Ti alloys under simulated biological conditions, *Electrochimica Acta*, 2002, 47, 1913-1923.
- [30] Lin C.M., Yen S.K., Biomimetic growth of apatite on electrolytic TiO₂ coatings in simulated body fluid, *Materials Science and Engineering C*, 2006, 26, 2006 54-64.

- [31] W-Wei Hsu R., Yang C.C., Huang C.A., Chen Y.S., Electrochemical corrosion properties of Ti– 6Al–4V implant alloy in the biological environment, *Materials Science and Engineering*, 2004, A380 ,100-109.
- [32] Seraphin L., Titane, in *Encyclopaedia Universalis*, Corpus 22, 4^e édition: *Encyclopaedia Universalis*, 1995, p. 695-697, Paris, France.
- [33] Grmek M.D., Titane in Auger, *Encyclopédie Internationale des Sciences et des Techniques*, Tome 10, Presses de la cité, p. 511-515, 1973, France.
- [34] Brunette, Tengvall, Textor, Thomson, *Titanium in Medicine*, Berlin (Deutschland), Springer, 2001, p.1019.
- [35] Leyens C., Peters M., *Titanium and Titanium Alloys*, England: John Wiley, Son Inc. 2002, p.599.
- [36] Lütjering G., Williams J.C., *Titanium*, Springer, 2003, p 687, Berlin, Allemagne.
- [37] *Handbook titanium, Military handbook titanium and titanium alloys. MIL-DBK-697 A*, 1974.
- [38] Yannick Robert, *Simulation numérique du soudage du Ti6Al4V par laser YAG impulsif: Caractérisation expérimentale et modélisation des aspects thermomécanique associées à ce procédé*, Ecole des Mines de Paris, France, 2007.
- [39] Nouicer El Amine, *Comportement électrochimique et propriétés mécaniques de l'alliage de Titane Ti6Al4V: Effet des traitements de surface*, Thèse de Doctorat, Université Mentouri de Constantine, 2009, Algérie.
- [40] Pardis S., *Synthèse de nanoparticules d'oxydes de titane par pyrolyse laser: Etude des propriétés optiques et de la structure électroniques*, Thèse de Doctorat, Université Paris Sud XI, 2011, France.
- [41] Sourdot A., *La Corrosion du titane en milieu buccal. Sciences du Vivant*, Thèse de Doctorat, Université de Lorraine, 2007, France.
- [42] *Les Alliages dentaires : les alliages de titane. Dossier ADF*, p.63, 2004.
- [43] *La mise en œuvre du Titane. Recueil de conférences*, p.145, 1995.
- [44] Lavis L., *Elaboration, caractérisation physico-chimique et simulation thermocinétique de couche d'oxyde de titane sous faisceau laser Nd-YAG impulsif*, Thèse de Doctorat, Ecole Centrale de Lyon, 2002, France.
- [45] Wikipedia, Adresse URL: <http://fr.wikipedia.org/wiki/Titane>
- [46] Simona A., *Films minces de dioxyde de titane déposés sur titane par MOCVD : microstructure et biocompatibilité*, Thèse de Doctorat, l'Institut National Polytechnique de Toulouse, 2008, France.
- [47] Bosshardt D. D., Chappuis V., Buser D., *Osseointegration of titanium, titanium alloy and zirconia dental implants: Current knowledge and open questions*, *Periodontology*, 2017, 20073, no 1: 22- 40.
- [48] Murray J. L. and Wriedt H. A, *The O–Ti (oxygen-titanium) system*, *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, 1987, 8, 148.
- [49] Catherine Pighini, *Synthèses de nanocristaux de TiO₂ anatase à distribution de taille contrôlée: Influence de la taille des cristallites sur le spectre Raman et étude des propriétés de surface*, Thèse de Doctorat, Université de Bourgogne, 2006, France.

- [50] Madoui K., Etude des propriétés photophysiques de $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ en présence d'un colorant et son application, Thèse de Doctorat, Université Ferhat Abbas – SÉTIF 1, 2019, Algérie.
- [51] Esch T.R., Gadaczek I., Bredow T., Surface structures and thermodynamics of low-index of rutile, brookite and anatase-A comparative DFT study, *Applied Surface Science*, Vol. 288, p. 275-287, 2014.
- [52] Waldner P., ERIKSSON G., Thermodynamic modeling of the system titanium-oxygen, *Calphad*, 1999, Vol. 23, p. 189-218.
- [53] Perez del Pino A., Serra P., and Morenza J., Coloring of titanium by pulsed laser processing in air, *Thin Solid Films*, 2002, 415, 201.
- [55] Chaze A.M., Coddet C., The role of nitrogen in the oxidation behavior of titanium and some binary alloys, *Journal of the Less Common Metals*, 1986, Vol. 124, p. 73-84.
- [56] Weast R. C., Astle M. J., *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press, Boca-Raton, Florida, 63^{ème} édition, 1982-1983.
- [57] Granier B., Renard R., and Coutures J. P., Le diagramme de phase ternaire Ti-ON : Etude de la solution solide cubique TiO-TiN, *Revue internationale des hautes températures et des réfractaires*, 1980, 17, 235.
- [58] Dean J. A., *Lange's handbook of chemistry*, New York, 1992.
- [59] Ebrahimi A.R., Zarei F., Khosroshahi R.A., Effect of thermal oxidation process on fatigue behavior of Ti-4Al-2V alloy, *Surface & Coating Technology*, 2008, Vol.203, p. 199-203.
- [60] Unnam J., Shenoy R.N., Clark R.K., Oxidation of commercial purity titanium, *Oxidation of Metals*, 1986, Vol. 26, Nos. 3/4.
- [61] Deschamps M., Hadj Sassi B., Amélioration des caractéristiques de frottement de l'alliage de titane TAV6 par dissolution d'oxygène et durcissement superficielle contrôlés, *Journal of the Less Common Metals*, 1980, Vol. 69, p. 93-105.
- [62] Bertoti I., Mohai M., Sullivan J. L., and Saied S. O., Surface characterisation of plasmanitrided titanium: an XPS study, *Applied surface science*, 1995, 84, 375.
- [63] Delvat E., Contribution au développement de nouveaux alliages biocompatibles de base de titane, Thèse de Doctorat, Université de Rennes, France, 2006.
- [64] Szustakiewicz B., Djerbi N., Audrey G., Derki M., Anne Devulder S., Guy P., Rakotomalala H, Sergent O., Swead M., Tronet J., Comportement en milieu buccal, *Orthod. Fr. (EDP Sciences, SFODF)*, 2009.
- [65] *Metals handbook*, second printing, ASM international, 1992, Vol.2, 41.
- [66] <https://www.webelements.com/titanium/>
- [67] Mordn S. et al., Les quatre mécanismes d'interaction Laser-tissu vivants, centre des lasers et de l'optique de lille, France, 2000. ([http:// www.chirurgie –endo.asso.fr](http://www.chirurgie-endo.asso.fr)).
- [68] *Alloy finder 3rd edition*, ASM International, 2001, 40, 41, 116, 136.
- [69] Yoann Danlos, Etude de l'association laser-projection thermique pour l'optimisation de revêtements, Mécanique, Thèse de Doctorat, Université de Technologie de Belfort-Montbéliard, 2009, France.

- [70] Revil Baudard B., Simulation du comportement mécanique des alliages de titane pour les procédés de mise en forme à froid, Thèse de Doctorat, Ecole National des Mines de Paris, 2010, France.
- [71] Strafford K.N., Towel J.M., The interaction of titanium and titanium alloys with nitrogen at elevated temperatures. I. The kinetics and mechanism of the titanium-nitrogen reaction, *Oxidation of Metals*, 1976, Vol. 10, p. 41-67.
- [72] Wriedt H.A., Murray J.L., The N-Ti (Nitrogen-Titanium) System, *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, 1987, Vol. 8, p. 379-388.
- [73] Probst J., Gbureck U., Thull R., Binary nitride and oxynitride PVD coating on titanium for biomedical applications, *Surface and coatings technology*, 2001, 148, 226-233.
- [74] Agrawal, C., Reconstructing the human body using biomaterials, *JOM Journal of the Minerals, Metals and Materials Society*, 1998, vol. 50, no 1, p. 31-35.
- [75] Srivastav A., Anthony N. Overview of Metallic Biomaterials for bone support and replacement in Biomedical Engineering, *Trends in Materials Science, In Tech*, 2011, p. 153-168. Rijeka, Croatia.
- [76] Jérôme Guillot, Couches minces d'oxynitride de titane : la réactivité comme moyen original de caractérisation physico - chimique, Université de Bourgogne, 2002, France.
- [77] Jonathan Rivard, Fabrication, morphologie et propriétés mécaniques des mousses métalliques à base de titane et d'alliages de titane métastables pour des applications biomédicales, Ecole de Technologie Supérieure, Université de Québec, pp. 3 -10, 2014.
- [78] Hussein M., Mohammed A., Aqeeli N. Al, Wear characteristics of metallic biomaterials, *Materials*, 2015, vol. 8, no. 5, pp. 2749-2768.
- [79] Geetha M., A. K. Singh, R. Asokamani et. Gogia A. K., Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopaedic implants, *Progress in Materials Science*, 2009, vol. 54, p. 397-425.
- [90] Normand B., Pebere N, Richard C., Wery M., *Prevention et lutte contre la corrosion*, Presses Polytechniques et universitaires Romandes, Lausanne, 2004.
- [91] Abey S., Mathew M. T., Lee D. J., Knoernschild K. L., Wimmer M. A., Sukotjo C., Electrochemical behavior of titanium in artificial saliva: influence of pH , *The journal of oral implantology*, 2014, 40.
- [92] Mc Hugh K.P., Zheng M.H., Namba N., Lam J., Novack D., Mice lacking beta3 integrins are osteosclerotic because of dysfunctional osteoclasts. *J Clin. Invest.*, 2000, 105, p. 433-440.
- [93] Globus R.K., Doty S.B., Lull J.C., Holmuhamedov E., M.J. Humphries, Damsky C.H., Fibronectin is a survival factor for differentiated osteoblasts. *J. Cell. Sci.*, 1998, 111, p. 1385-1393.
- [94] www.aircraftmaterial.com, Titanium alloy, Site internet, 2014.
- [95] Bouchmel H., Passivation du titane et d'alliages de titane en milieu acide minéral et organique et au contact d'une solution biologique, Thèse de Doctorat, Université Houari Boumediene, 2014, Algérie.

- [96] Schmidt R., Comportement des matériaux dans les milieux biologiques. Traité des matériaux, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, 7, 1999.
- [97] Gurrappa I., Reddy D-V, Characterisation of titanium alloy, IMI-834 for corrosion resistance under different environmental conditions, Journal of Alloys and Compounds, 2005, 390, 270–274.
- [98] Huang Y-Z., Blackwood D-J., Characterisation of titanium oxide film grown in 0.9 % NaCl at different sweep rates, Electrochimica Acta, 2005, 51, 1099-1107.
- [99] Nowak W.B., Sun E.X., Electrochemical characteristics of Ti–6Al–4V alloy in 0.2 N NaCl solution: Kinetic behaviors and electric field in passive film, Corrosion Science, 2001, 43, 1817-1838.
- [100] Galerie A., Ligeon E., Dearnaley G., Influence de l'implantation ionique sur l'oxydation du titane par l'oxygène, Materials Chemistry and Physics, 1983, Vol.8, p. 217-232.

CHAPITRE II

TRAITEMENT DE SURFACE PAR

IRRADIATION LASER

II.1. Introduction

Ce chapitre présente d'abord les différentes techniques utilisées pour le traitement de surfaces des matériaux; y compris; le traitement sous faisceau laser conduisant à l'oxydation du titane. Ensuite, Il se focalise sur le traitement de surface par irradiation laser avec une description des phénomènes intervenant lors de l'interaction laser-matière.

Les différents paramètres de traitement laser ainsi que leur influence sur les caractéristiques de la couche formée à la surface du titane traité sont également présentés.

II.2. But du traitement de surface

Les traitements de surface sont des outils efficaces pour modifier les propriétés surfaciques des métaux. Ils sont utilisés dans de nombreuses applications, comme la protection contre l'usure et la corrosion [1], la décoration [2], la réalisation de revêtements à propriétés physiques spécifiques (électrique, magnétique, thermique, etc.) [3] ou encore la modification des propriétés comme la rugosité ou la mouillabilité [4, 5]. Il existe de nombreux traitements de surface différents. La Figure II.1 classe ces méthodes en fonction de l'épaisseur de dépôt et de la température du substrat lors du traitement. A la différence des autres traitements, lors du traitement de surface par irradiation laser, ce n'est pas le porte substrat qui augmente la température du substrat, mais le faisceau laser qui chauffe la surface. Ainsi, la température du substrat diminue dès que le faisceau se déplace.

II.3. Techniques de traitement de surface

Les diverses techniques de traitement et revêtement de surface peuvent être regroupées d'un point de vue logique en 4 grands groupes, chacun d'eux mettant en jeu un mécanisme fondamental différent.

- Les traitements superficiels avec transformation structurale (sans apport de matière),
- Les traitements thermochimiques avec diffusion,
- Les traitements par conversion chimique,
- Les revêtements (ou dépôts),

Les techniques peuvent être divisées en deux catégories.

La première catégorie regroupe les techniques faisant intervenir une insertion des éléments de l'atmosphère dans le matériau. Ce sont principalement les traitements

thermochimiques comme la nitruration ou bien le traitement par irradiation laser. Ces traitements de surface engendrent toujours un échauffement du substrat lors de leur réalisation et conduisent à la formation d'une couche située sous la surface initiale du substrat. Du fait des différents phénomènes d'insertion, la couche est composée d'un gradient de composition, permettant une bonne résistance au frottement. Ainsi, elle accommode le frottement sans provoquer de phénomènes d'écaillage, c'est à dire de décollement de la couche.

La deuxième catégorie regroupe les traitements de surface obtenus par un revêtement à la surface du substrat, comme les dépôts sous vide par exemple. Dans ce cas, il n'y a pas d'insertion des éléments dans le substrat. Une couche de composition généralement plus homogène est obtenue, avec une interface nette avec le substrat. Cette interface peut provoquer des problèmes d'adhérence lors de sollicitations en frottement.

II.4. Classification de traitement de surface

Les traitements de surface peuvent être classés suivant leur réaction avec le substrat comme suit :

- Les revêtements, dans lesquels le matériau d'apport ne réagit pas avec le substrat et n'y diffuse pas ou très peu.
- Les traitements de conversion, dans lesquels le matériau d'apport réagit superficiellement avec le substrat.
- Les traitements de diffusion dans lesquels le matériau d'apport diffuse dans le substrat et réagit plus ou moins avec lui.
- Les traitements par transformation structurale, sans matériau d'apport: la structure métallurgique superficielle du substrat est modifiée.

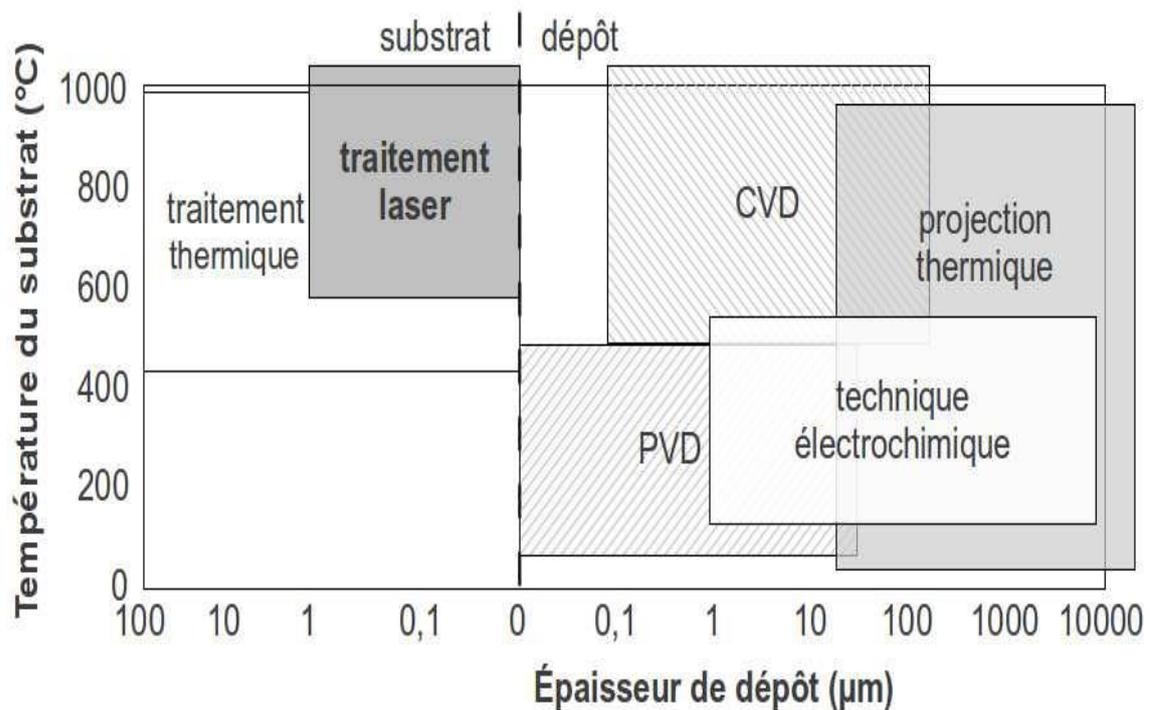


Figure II.1: Epaisseur de dépôt et température de substrat en fonction de la technique utilisée [3].

Les traitements de surface destinés au titane sont nombreux et se différencient principalement par leur technique, leur température de mise en œuvre, la profondeur traitée et la nature de l'apport réalisé. Ces différents traitements de surface permettent tous d'augmenter plus ou moins efficacement les caractéristiques de résistance de l'extrême surface ou de la sous-couche, de réduire le coefficient de frottement, de diminuer la tendance au transfert de matière et à l'usure adhésive. Ces techniques présentent tous leurs propres avantages mais aucune ne peut répondre à tous les besoins industriels.

Afin d'améliorer à la fois la tenue au frottement et la résistance à l'usure de la couche, il peut être intéressant d'utiliser des traitements de surface permettant de réaliser une couche composée d'oxynitrides de titane. En effet, l'insertion d'oxygène réduit la dureté des couches de TiN [6], ce qui permet d'accommoder le frottement. De plus, un gradient de composition est souhaitable afin d'augmenter l'adhérence de la couche au substrat. Pour cela, le traitement de surface par irradiation laser peut se révéler un outil plus adapté.

II.5. Généralités sur le laser

Le mot LASER est formé par les initiales de light amplification by stimulated emission of radiation, ce qui correspond en français à une amplification lumineuse par l'émission stimulée des rayonnements électromagnétiques, c'est à dire une sorte de focalisateur de photons. L'histoire du laser remonte à l'année 1917 où tout a commencé avec Albert Einstein qui a exploré l'interaction lumière matière, il a décrit pour la première fois le phénomène d'émission stimulée, mais ces études restent au niveau théorique sans applications expérimentales, il faudra attendre les années soixante pour voir la réalisation du premier laser à rubis par Théodor Maiman.

II.6. Avantages de traitement de surface par irradiation laser

Parmi les nombreuses techniques déjà existantes, le traitement superficiel par laser apparaît comme un procédé dont les spécificités offrent d'intéressantes perspectives (traitements localisés, temps de traitement réduits, déformations faibles, possibilités d'automatisation du procédé...).

- Le traitement d'un matériau par laser dépend de la source laser, du matériau lui-même et de l'interaction laser- matériau.
- Le laser est un outil utilisé de manière industrielle dans de nombreux domaines. Le choix de la source laser peut s'effectuer en considérant les mécanismes d'interaction entre le faisceau laser et le matériau traité. Ces derniers dépendent des paramètres du rayonnement laser (durée d'impulsion, longueur d'onde, irradiancance) ainsi que des propriétés physiques et chimiques du matériau (coefficient d'absorption et de diffusion thermique, composition, microstructure, état de surface).
- L'utilisation du laser dans le domaine de traitement de surface comporte plusieurs avantages. Des études réalisées sur l'insertion d'azote dans des atmosphères riches en cet élément [13-16] ont montré qu'il est possible d'insérer de l'azote en présence d'oxygène de l'air [17-20], ce qui peut s'avérer intéressant au niveau industriel.
- Le traitement de surface par irradiation laser engendre à la surface des cibles irradiées des couches dont l'épaisseur varie du micromètre à la dizaine de micromètres. Leur composition et leur microstructure dépendent alors des conditions d'irradiation, de la nature et de la composition de l'atmosphère et des propriétés thermiques et physiques du matériau [8-12].

- A la différence des autres traitements, lors du traitement de surface par irradiation laser, ce n'est pas le porte substrat qui augmente la température du substrat, mais le faisceau laser qui chauffe la surface. Ainsi, la température du substrat diminue dès que le faisceau se déplace.

Ces avantages du laser doivent cependant être quelques peu pondérés parce qu'il vrai que les propriétés du substrat ne sont pas affectées et que les déformations mécaniques de la pièce traitée par laser sont limitées, l'effet de trempe du laser peut créer des tensions dans la zone du matériau traité par faisceau laser. Une certaine microfissuration superficielle peut en résulter qui peut devenir un problème, surtout dans le cas des applications du traitement laser en vue de modifier les propriétés de surface des matériaux.

II.7. Principe fondamental du laser

Les atomes sont constitués d'un noyau et d'un ou plusieurs électrons qui gravitent sur des orbites stables. Le principe du laser repose sur le phénomène de pompage par excitation. Ce pompage s'effectue par le passage d'un électron d'une orbite de niveau d'énergie E_1 à une autre orbite d'énergie supérieure E_2 et se fait par absorption d'une quantité d'énergie parfaitement définie. Celle-ci peut provenir d'une excitation électrique, ou d'un flash optique [1]. L'entretien de l'émission stimulée nécessite une inversion de population en peuplant constamment les niveaux d'énergie supérieurs par pompage.

Pour bien comprendre les mécanismes et le phénomène du laser, il faut connaître la différence entre l'absorption, l'émission stimulée et l'émission induite.

II.7.1. Interactions photon-électron

Les photons peuvent réagir avec la matière de trois manières l'absorption l'émission spontanée l'émission stimulée. Les interactions photon-électron assurent le passage d'un électron d'une orbite de niveau d'énergie E_1 à une autre orbite d'énergie supérieure E_2 .

L'énergie d'un photon est donnée par la formule: $E = h\nu = h c / \lambda$

avec:

E : énergie exprimée en J ou en eV (1 eV= $1,6 \cdot 10^{-19}$ J)

λ : La longueur d'onde (mm ou Å)

C : vitesse de la lumière ($c = 3 \cdot 10^8$ m/s)

h : constante de Plack ($h = 6,62 \cdot 10^{-34}$ J.s)

ν : fréquence en Hz

II.7.1.1. Absorption

En présence d'un champ électromagnétique, un atome peut effectuer une transition d'un état fondamental d'énergie E_1 vers un état excité d'énergie E_2 (Figure II.2).

Selon la théorie de Bohr cette transition n'est possible que lorsque la différence d'énergie entre ces deux états atomique est composée par l'énergie du photon absorbée $h\nu$, on peut écrire alors que: $h\nu = E_2 - E_1$

II.7.1.2. Emission spontanée

Dans ce processus, l'atome transite spontanément du niveau excité E_2 vers un niveau d'énergie inférieur E_1 , en émettant un photon d'énergie $h\nu_{21}$ (Figure II.2).

II.7.1.3. Emission stimulée

Si le photon incident rencontre l'atome dans un état excité, l'interaction induit la désexcitation de cet atome et provoquera l'émission d'un second photon, l'émission de ce second photon sera de même énergie et de même caractéristique que le premier (direction, polarisation et phase, etc.) [21]. Pour que l'émission stimulée puisse avoir lieu, il faut qu'il y ait plus d'atomes excités que d'atomes dans le niveau de base. On parle alors d'une inversion de population.

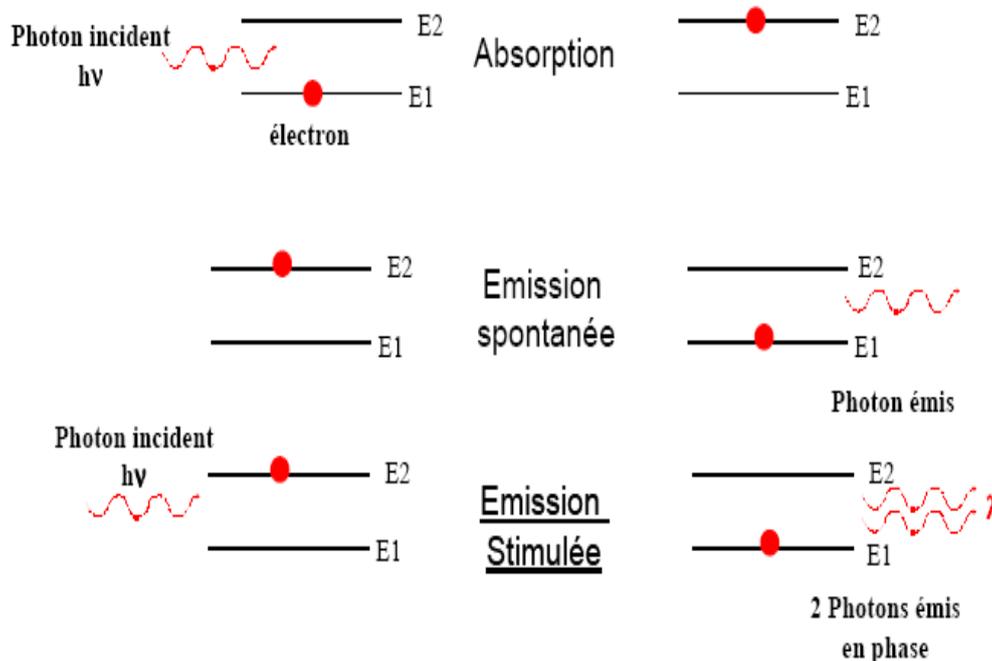


Figure II.2: Illustration des processus d'interactions photon-électron [21].

II.8. Caractéristiques du rayonnement laser

II.8.1. La monochromaticité

Contrairement à la lumière blanche émit par une ampoule ou par les rayons du soleil, le laser n'émet qu'une seule couleur (monochromatique ou d'une seule longueur d'onde), cela est dû à l'émission stimulée qui produit des photons identiques (même phase, même fréquence).

II.8.2. La directivité

L'émission de lumière sous un faisceau parallèle permet de transmettre cette lumière sans grande divergence du rayonnement, pour un angle de divergence de l'ordre de 1mrad, le diamètre du faisceau augmente d'environ 1mm par mètre de parcours, la limite théorique de la divergence d'un faisceau laser est donnée par [7]:

$$\theta = R\lambda/d$$

λ : la longueur d'onde du faisceau laser

d : le diamètre du faisceau laser

R : le facteur de proportionnalité qui dépend de la forme géométrique du faisceau laser

II.8.3. La cohérence

II.8.3. La cohérence

La source laser est dite cohérente parce qu'elle émet des fronts d'ondes dont les amplitudes et les phases sont identiques, alors la cohérence se présente sous deux aspects

II.8.4. Cohérence spatiale

La lumière est dite spatialement cohérente, si à un instant donné, l'onde possède la même phase aux différents points de son front d'onde.

II.8.5. Cohérence temporelle

La lumière est considérée cohérente temporellement, si la phase à un instant donné, le long d'un front d'onde en mouvement est identique à celle que possède l'onde après avoir traversée une distance L , en un temps L/c (c : la vitesse de la lumière).

II.8.6. Le mode d'émission

Un laser donné fonctionnera en mode continu ou par impulsions dépendamment de la nature même du milieu considéré ou bien du mode d'alimentation utilisé pour exciter les espèces. Dans certains cas, on pourra obtenir les deux modes de fonctionnement et dans d'autres cas le mode de fonctionnement par impulsions est imposé par le milieu lui-même. Il existe trois types [8] :

- Mode continu : la puissance délivrée est constante pendant toute la durée du tir.
- Mode pulsé ou super pulsé : l'énergie délivrée dont la puissance et la fréquence sont modulable.
- Mode ultra pulsé : les ondes ont une durée et une puissance fixe (puissance considérable et durée très brèves).

II.8.7. La durée

La durée d'exposition correspond au temps pendant lequel le tissu est exposé, pour une impulsion déclenchée, elle varie de quelques femtosecondes ($1\text{fs}=10^{-16}\text{ s}$) à quelques centaines de microsecondes. Pour une impulsion relaxée, elle varie de quelques microsecondes à quelques dizaines de millisecondes et pour une émission continue, elle est supérieure à 0,25 s.

II.8.8. La luminance

C'est la concentration d'énergie par unité de surface (J/cm^2) et elle est plus grande que celle des sources classiques à cause de l'émission cohérente de la lumière laser. Cette propriété lui permet d'agir sur la matière de façon très ponctuelle.

II. 9. Principe de fonctionnement du laser

Le matériau actif est placé dans une cavité résonnante (chambre à gaz ou barre en verre spécial). Il peut s'agir d'un gaz, d'un matériau liquide ou solide, pouvant amplifier un faisceau lumineux le traversant, grâce à l'émission de l'énergie emmagasinée dans ses atomes ou molécules.

En fournissant au matériau actif une énergie électromagnétique à partir d'une source de courant, on obtient un processus d'amplification continue.

La cavité a normalement la forme d'un long cylindre placé dans un résonateur optique consistant en deux miroirs face à face. Une partie de l'énergie est émise spontanément sous

forme de lumière qui se propage dans la cavité, amorçant ainsi un phénomène d'amplification dans toutes les directions. Toutefois la lumière propagée le long de la ligne médiane du résonateur est réfléchiée dans la cavité par les miroirs du résonateur et il se forme une onde permanente entre les deux miroirs (Figure II.3) [22]. Les paramètres de traitement ainsi que le contrôle du laser sont gérés à partir de différents ordinateurs dans une salle annexe afin d'éviter tout risque de rayonnements néfastes pour les yeux. Les paramètres qui vont alors entrer en jeu pour un traitement optimal sont:

1- Energie du laser : C'est l'énergie délivrée directement par le laser, elle s'exprime en joule. Cette énergie dépend du type de laser mais aussi du nombre de lasers utilisé. Avec certains lasers, il est possible d'obtenir une énergie de faisceau pour un impact pouvant atteindre jusque 15 joules,

2- Irradiance (flux optique): C'est la quantification de la puissance du rayonnement électromagnétique (ici la lumière) frappant une unité de surface. Elle s'exprime en W/cm^2 voire en GW/cm^2 au vu des niveaux atteints. Elle tient compte de la durée d'irradiation, durée d'impulsion, τ_l , exprimée en s.

3- Faisceau: Le faisceau laser est caractérisé par son diamètre exprimé en centimètres, sa surface exprimée en cm^2 , sa distribution surfacique d'énergie (mode laser) et sa longueur d'onde λ (λ exprimée en m).

4- Vitesse d'avance : La vitesse d'avance correspond à la vitesse du déplacement relatif de l'échantillon par rapport au faisceau laser au cours du traitement. Celle-ci est exprimée en m/s (ici mm/s).

5- Taux de recouvrement: Afin d'exprimer l'énergie surfacique globale reçue par la plaque au cours de son irradiation par le faisceau laser, on utilise un facteur multiplicatif qu'on nomme taux de recouvrement laser. Il correspond au recouvrement entre deux impacts, c'est à dire à la valeur moyenne des aires communes d'un impact à l'autre, exprimée en pourcentage. Plus ce paramètre sera proche de zéro plus les impacts seront distants les uns des autres. Ce paramètre découle de la vitesse d'avance ainsi que de la taille du faisceau utilisé durant le traitement.

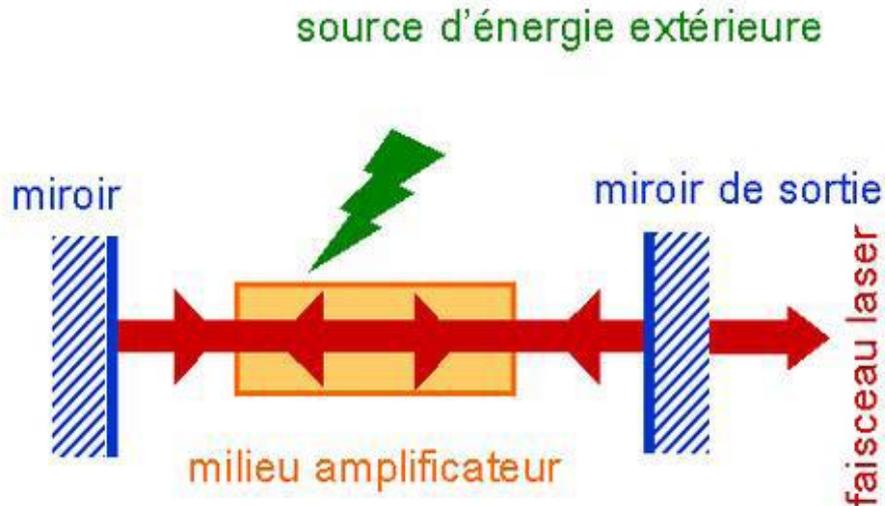


Figure II.3: Principe de fonctionnement du laser [3].

II.10. Description du procédé de traitement de surface par laser

Afin de traiter l'ensemble de la surface d'une cible, il est nécessaire d'effectuer une succession d'impacts en réalisant un déplacement relatif du faisceau laser par rapport à la cible. En général, il est plus facile de déplacer le faisceau laser à l'aide d'un système de deux miroirs mobiles en rotation qui commandent le mouvement du faisceau à la surface de la cible. Pour cela, le faisceau laser est en général focalisé à la surface de l'échantillon. Il est alors déplacé suivant des lignes parallèles en contrôlant la distance entre deux lignes successives de manière à irradier complètement la zone à traiter, comme le montre la Figure II.4.

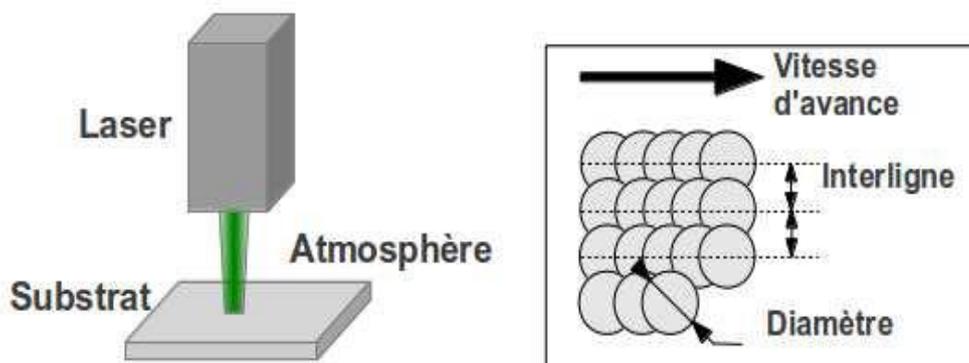


Figure II.4: Schéma simplifié d'un laser [3].

II.11. Mécanismes d'interaction laser - matière

L'interaction du rayonnement électromagnétique du laser avec la matière au cours de toutes les applications des lasers pour le traitement des matériaux représente la base des phénomènes physiques mis en jeu. Selon que l'irradiation sera effectuée sur un matériau métallique, semi-conducteur ou isolant, la réponse en termes d'énergie absorbée sera différente.

L'énergie électromagnétique transmise à la matière est convertie en chaleur, laquelle engendre des changements d'état et des transformations métallurgiques dans le matériau irradié.

Au cours de l'irradiation laser du titane avec un laser impulsionnel nanoseconde, plusieurs phénomènes successifs se produisent [23]. Au début de l'irradiation d'une cible, le substrat commence par s'échauffer, ce qui s'accompagne d'une élévation de la température, jusqu'à sa fusion entraînant la création d'un bain liquide. Ensuite, si l'irradiance est suffisante, il se produit une vaporisation qui, si elle est intense, conduit à la formation d'un plasma. Ces différents mécanismes sont décrits en détail dans cette partie, en commençant par l'interaction laser-matériau (Figure II.5).

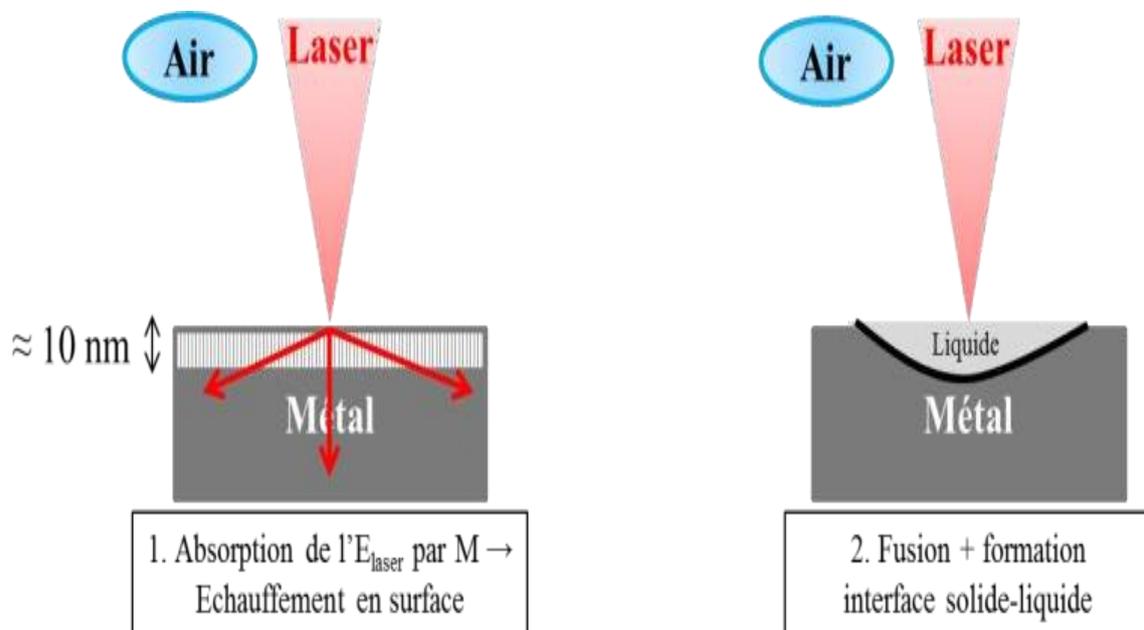


Figure II.5: Réalisation du traitement de surface par irradiation laser [23].

Ainsi l'insertion des éléments présents dans l'atmosphère est possible sur l'ensemble de la surface de la cible, ce qui permet la création d'une couche de diffusion. Du fait du transport latéral de matière par effet de piston intervenant à chaque impact, la rugosité (R_a) de ses couches peut être comprise entre 0,2 et 1,5 μm .

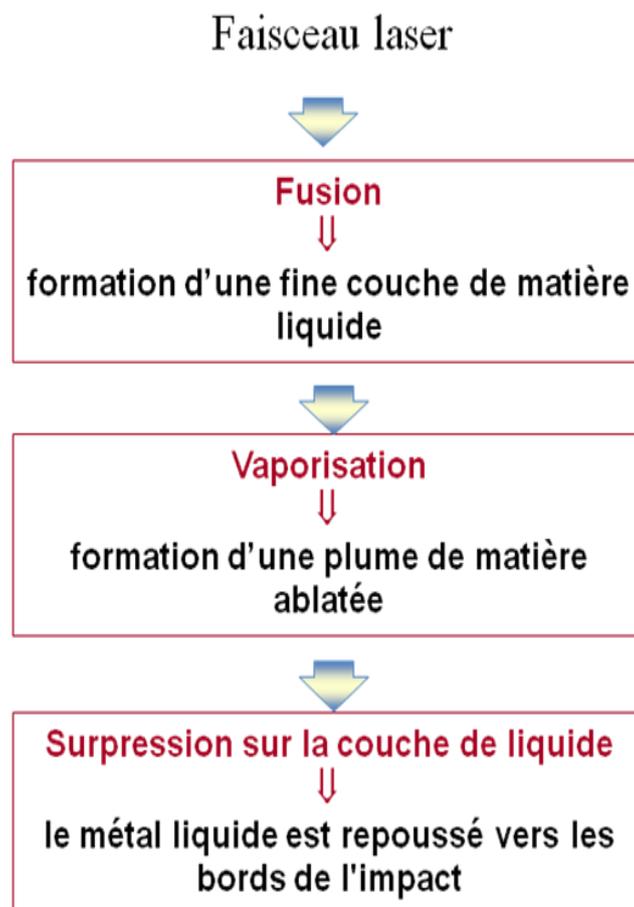


Figure II.6: Représentation schématique des phénomènes induits lors du traitement par laser

II.12. Paramètres caractéristiques du procédé laser

Le traitement laser engendre différents phénomènes à la surface des cibles, qui dépendent des différents paramètres du traitement. Une étude de leur rôle est donc indispensable afin de déterminer lesquels sont les plus adaptés pour une application donnée. Les différents paramètres liés au laser, au substrat ainsi qu'à l'atmosphère sont donc abordés dans cette partie ainsi que leur influence sur la composition et la structure de la couche.

II.12.1. Paramètres géométriques

Pour pouvoir atteindre, avec le laser utilisé des puissances surfaciques suffisantes, il est souvent nécessaire, en utilisant des lentilles convergentes ou des miroirs sphériques. Ainsi, la grandeur qui caractérise le faisceau laser est définie en tant qu'irradiance :

$$Q = \frac{4p}{\pi d^2}$$

P: puissance du laser

d: diamètre du faisceau dans le plan considéré

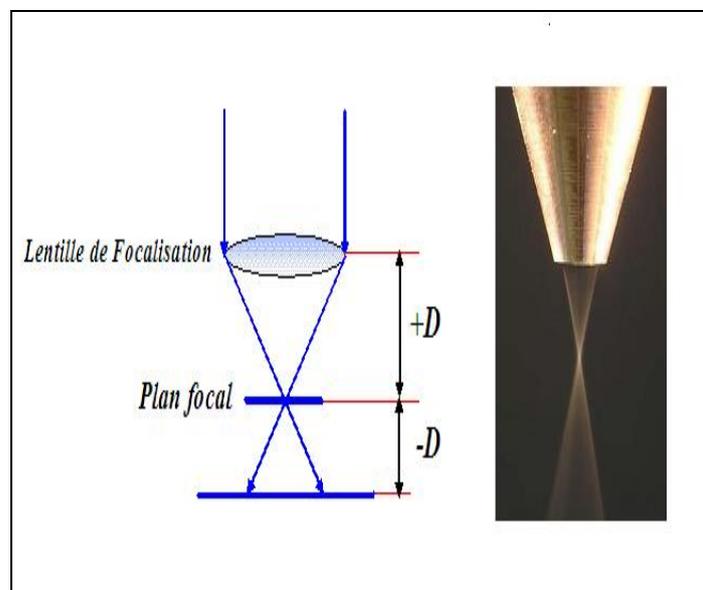


Figure II.7: Représentation schématique d'un faisceau laser focalisé [23].

II.12.2. Distance focale de la lentille

C'est la distance entre la lentille et la tache focale (une distance focale courte entraîne une diminution du diamètre de la tache focale).

II.12.3. Diamètre du faisceau avant focalisation

Pour pouvoir atteindre des puissances surfaciques suffisantes, il est souvent nécessaire de focaliser le faisceau incident en utilisant de lentilles convergentes, ou des miroirs sphériques. Un plus grand diamètre avant focalisation se traduit par une diminution du diamètre de la tache focale.

II.12.4. Répartition énergétique

L'émission du faisceau laser se fait selon trois modes principaux qui sont : l'émission continue, l'émission pulsée (relaxée) et l'émission pulsée (déclenchée) [7].

II.13. Effet des traitements de surface

L'interaction laser-matière a pour conséquence l'excitation des électrons au voisinage de la surface du matériau par absorption des photons incidents suivie de la relaxation en un temps très court (10^{-12} s) de ces électrons induisant trois effets [9]:

II.13.1. Effet thermique

La propagation de la chaleur dans le matériau conduit au chauffage, à la fusion ou à la vaporisation du matériau selon la densité de puissance (10^2 à 10^8 W/cm²) pour des temps d'interaction variant de la microseconde à la seconde. Ces effets thermiques sont utilisés pour les traitements de surface réalisés en phase solide ou liquide (durcissement, formation d'alliage), la découpe, le soudage, le perçage.

Dans le cas où l'énergie est très localisée en surface et imposée en un temps très court (inférieur à la microseconde), on peut avoir liquéfaction et vaporisation quasi instantanée du matériau induisant les phénomènes d'ablation et la formation d'un plasma sur la cible.

II.13.2. Effet photochimique

Les perturbations des liaisons interatomiques peuvent altérer les propriétés chimiques du solide, du gaz ou l'interface solide-gaz. Dans le cas où l'énergie des photons est de l'ordre de l'énergie de liaison du solide, le traitement pourra induire des ruptures de liaison en surface.

II.13.3. Effet mécanique

Lorsque les durées d'impulsion sont de l'ordre de la dizaine de nanosecondes et des intensités sur la cible de quelques GW/cm². Le plasma formé lors de l'interaction est intense et se détend dans l'espace en exerçant une pression sur la surface. Une onde de choc alors se forme et se propage dans le matériau et induit une déformation plastique et une mise en contrainte de la matière impactée (amélioration de la tenue en fatigue du matériau).

II.14. Traitement thermique en phase liquide

Le traitement thermique avec refusion superficielle est un procédé qui a pour but d'améliorer les propriétés de surface (propriétés mécaniques, tenue à la corrosion, ...) suite à

une modification de la structure cristalline du matériau sans pour autant modifier la composition chimique [24]. C'est le traitement, au cours duquel la température de la surface doit rester comprise entre la température de fusion et la température de vaporisation, il conduit à la formation d'un bain liquide dont la profondeur est typiquement de quelques centaines de micromètres.

La fusion induite par laser est souvent accompagnée de vaporisation de la matière. Cette vaporisation dépend de la pression de vapeur saturante de chaque élément contenu dans le matériau. Celle-ci peut varier de plusieurs ordres de grandeur selon les matériaux et augmente aussi avec la température. L'évaporation doit alors être prise en compte et davantage en ce qui concerne l'interaction avec les alliages que les métaux purs car ils contiennent des éléments plus ou moins volatiles en fonction de la pression de vapeur saturante.

Lorsque la puissance du faisceau laser atteint un seuil, un cratère peut se former sous l'effet de la pression de recul induite par l'interaction laser-matière. Lorsque l'intensité du faisceau laser est plus importante, l'hydrodynamique du métal liquide affecte aussi la géométrie de l'impact.

Une modification de la nature des phases initiales (apparition des phases métastables), leur taille, leur morphologie (structure cellulaire ou dendritique) et leur distribution apparaît au cours de la resolidification rapide de la matière ; c'est à dire après le passage du faisceau laser (Figure II.8).

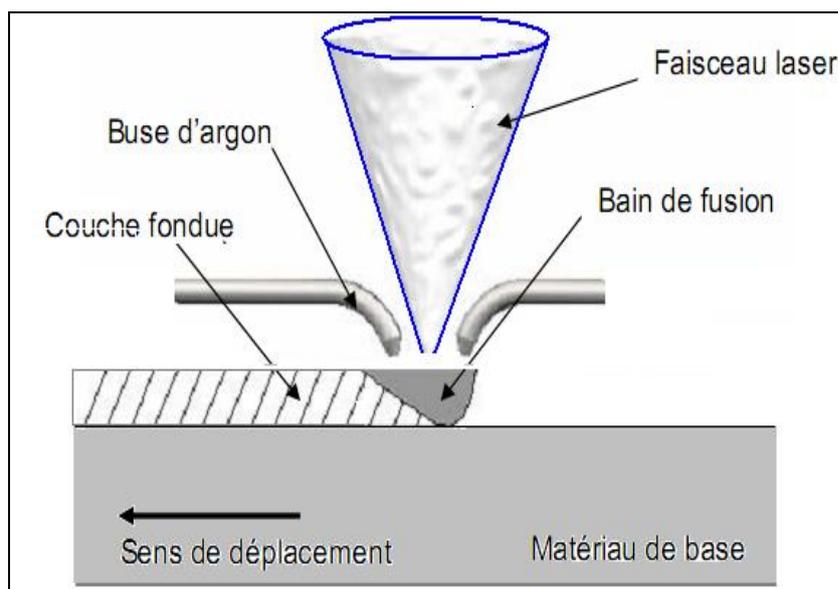


Figure. II.8: Fusion superficielle par irradiation laser [25].

Dans certains cas, on peut même obtenir une amorphisation de la surface dont les propriétés mécaniques et la tenue à la corrosion sont excellentes [25,26].

La vitesse de refroidissement, le gradient thermique dans le bain relié à la densité de puissance absorbée et au temps d'interaction sont des facteurs qui ont une grande influence sur la vitesse de resolidification. L'homogénéité de la zone refondue résulte de l'existence des mouvements de convection et des forts gradients de température dans le bain liquide (effet Marangoni).

II.15. Différents types de laser

On peut classer les lasers en trois catégories :

- les lasers solides
- les lasers à gaz
- les lasers à liquide

Les différents types de lasers ainsi que leurs longueurs d'onde respectives sont résumés dans la figure II.7.

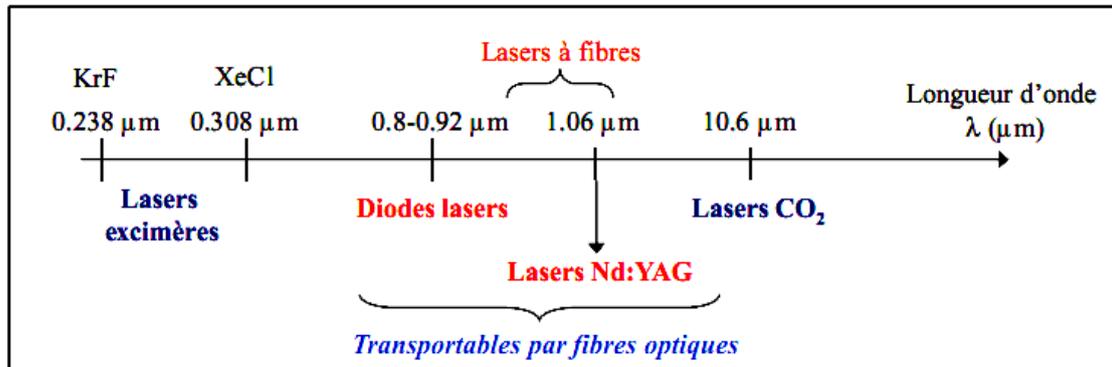


Figure II.9: Différents types de laser et leurs longueurs d'onde [21]

II.16. Principes de quelques types de laser

II.16.1. Laser à CO₂

C'est un laser où le milieu émetteur est un mélange de gaz (CO₂, azote et hélium) et où l'énergie est fournie par une décharge électrique dans le gaz. Ces lasers peuvent produire des faisceaux à ondes continues et pulsées avec une puissance moyenne supérieure à 20 kW, par conséquent, les lasers CO₂ sont couramment utilisés dans divers procédés de soudage et de

découpage. La longueur d'onde du laser CO₂ continu est de l'ordre de (10,6 μm); une onde plus courte entraîne une diminution du diamètre de la tache focale. Ces sources ont atteint une maturité technologique, on peut les considérer aujourd'hui comme des outils industriels. On les utilise dans de nombreuses applications de transformation des matériaux (traitements superficiels, soudage, découpe...).

II.16.2. Laser à solide (Nd : YAG)

Le laser Nd-YAG (Yttrium Aluminium Garnet) est un laser à solide qui émet dans le proche infrarouge ($\lambda = 1,06 \mu\text{m}$) le plus souvent en mode impulsionnel. Le milieu actif à l'état solide est l'ion Nd³⁺ (néodyme) placé comme élément de dopage dans un barreau amplificateur de grenat d'aluminium et d'yttrium (Y₃Al₅O₁₂). Le pompage est optique, classiquement assuré par lampe flash (les recherches s'orientent sur le pompage par diode laser qui offre de nombreux avantages. Il fonctionne, soit en mode déclenché (Q-switched) (impulsions : 15 à 700 ns, puissance instantanée très élevée (jusqu'à 10¹² W)), soit en mode relaxé (quelques joules, durée d'impulsions de 0,1 à 20 ms, cadence de répétition des impulsions pouvant atteindre plusieurs centaines de hertz).

Des lasers YAG fonctionnant en mode continu ou quasi continu et pouvant délivrer plus de 2 kW sont apparus récemment. Cette augmentation de la puissance disponible, alliée à un encombrement réduit, à un meilleur couplage avec les matériaux et à la possibilité de transport du faisceau par fibre optique, en fait un outil bien adapté aux exigences industrielles et certainement promis à un développement important [27].

II.16.3. Laser à excimère

Le laser à excimère (ou à exciplexe) est un laser à gaz qui émet en mode impulsionnel dans l'ultraviolet entre 193 et 351 nm selon le mélange gazeux utilisé. Le milieu gazeux est composé d'un gaz rare G (Ar, Xe, Kr) et d'un composé halogéné X (F₂, HCl). Les énergies délivrées sont de l'ordre du joule et les durées d'impulsions varient de 10 à 150 ns ; les fréquences pouvant atteindre le kHz. Sont apparues en 1992 des sources excimères de forte puissance (P_{moyenne} : 500 à 1 000 W) laissant présager un développement de leur utilisation en vue du traitement de surface. Le laser excimère présente des avantages spécifiques : une énergie importante des photons (plusieurs eV) permettant d'accéder à des effets photochimiques, des traitements avec une résolution spatiale submicronique et des effets

thermiques très limités, un couplage laser-matière plus efficace dans l'ultraviolet que dans l'infrarouge. Au-dessus de 300 nm, le transport par fibre optique apparaît possible.

Il faut aussi signaler l'existence des diodes laser qui émettent dans un domaine de longueur d'onde compris entre 780 et 830 nm. Leur assemblage sous forme de barrette ou d'empilement ainsi que leur multiplexage par lentille ou fibre optique permettent aujourd'hui d'atteindre des densités de puissance de quelques dizaines de kW/cm^2 , valeurs compatibles avec les traitements thermiques de type durcissement superficiel ou la découpe. L'intérêt de cet outil réside dans son encombrement très réduit, sa durée de vie importante et l'absence de maintenance de la source [28].

Références bibliographiques du chapitre II

- [1] Taveira L. V., Frank G., Strunk H. P., and Dick L. F. P., The influence of surface treatments in hot acid solutions on the corrosion resistance and oxide structure of stainless steels, *Corrosion Science*, 2005, 47, 757.
- [2] Vannes A. B., *laser et industries de transformation*, Ed. Technique et documentation Lavoisier, Paris, 1986.
- [3] Franck Torrent, *Fonctionnalisation de surfaces métalliques par des couches minces d'oxynitrures de titane obtenues par irradiation laser sous atmosphère contrôlée et par PVD*, Thèse de Doctorat, Université de Bourgogne, 2013, France.
- [4] Bizi Bandoki P., Benayoun S., Valette S., Beaugiraud B., and Audouard E., Modifications of roughness and wettability properties of metals induced by femtosecond laser treatment, *Applied Surface Science*, 2011, 257, 5213.
- [5] Normand B., Fervel V., Coddet C., and Nikitine V., Tribological properties of plasma sprayed alumina-titania coating: role and control of microstructure, *Surface and Coatings Technology*, 2000, 123, 278.
- [6] Vadiraj A., Kamaraj M., Characterization of fretting fatigue damage of PVD TiN coated biomedical titanium alloys, *Surface and Coatings Technology*, 2006, 200, 4538–4542.
- [7] Vannes A. B., *laser et industries de transformation*, Ed. Technique et documentation Lavoisier, Paris, 1986.
- [8] Prenel J.P., *Physique du laser-Historique et principes de base*, Techniques de l'ingénieur, Référence AF3270, 1999.
- [9] optique-ingenieur.org/OPI_fr_M01_C01/co/Grain_OPI_fr_M01_C01.html.
- [10] Hirth A., *Lasers à solides*, Techniques de l'ingénieur, Référence AF3272, 10 avril 2001.
- [11] <http://fr.Wikipedia.org/Wiki/laser-60k>
- [12] <http://fr.Wikipedia.org/Wiki/laser-Nd-Yag-31k>
- [13] <http://www.assemble-nationale.fr/12/dossiers/030769-osp-12k>
- [14] <http://fr.Wikipedia.org/Wiki/laser-co2-9k>
- [15] Maillet H., *le laser principes et techniques d'ablation*, Ed. Techniques et Documentation, Lavoisier, Paris, 1986.

- [16] Vadiraj A. and Kamaraj M., Characterization of fretting fatigue damage of PVD TiN coated biomedical titanium alloys,” *Surface and Coatings Technology*, 2006, 200, 4538–4542.
- [17] Ceschini L., Lanzoni E., Martini C., Prandstraller D., and Sambogna G., Comparison of dry sliding friction and wear of Ti6Al4V alloy treated by plasma electrolytic oxidation and PVD coating, 2008, *Wear* 264, 86.
- [18] Bansal D., Eryilmaz O., and Blau P., Surface engineering to improve the durability and lubricity of Ti–6Al–4V alloy, *Wear*, 2011, 271, 206.
- [19] Bars J. P., Etchessahar E., Debuigne J., Etude cinétique, diffusionnelle et morphologique de la nitruration du titane par l’azote à haute température : Propriétés mécaniques et structurales des solutions solides $Ti\alpha$ -azote, *Journal of the Less Common Metals*, 1977, 52, 5.
- [20] Bailey R., Sun Y., Unlubricated sliding friction and wear characteristics of thermally oxidized commercially pure titanium, *Wear*, 2013, 308, 61.
- [21] Brihmat Farida, Etude expérimentale et théorique du marquage couleur par laser à fibre, Thèse de Doctorat, Université Houari Boumediene, Algérie, 2018.
- [22] Hoche D., Schaaf P., Laser nitriding: investigations on the model system TiN. A review, *Heat Mass Transfer*, 2011, 47, 519.
- [23] Girault Marie, Etude d’un plasma généré lors d’un traitement de Surface métallique par Ablation Laser dans l’Air : Caractérisations du rayonnement et des nanoparticules induits, Thèse de Doctorat, Université de Bourgogne, France, 2015.
- [24] Carpena E., Shinn M., and Schaaf P., Synthesis of highly oriented TiN_x coatings by free-electron laser processing of titanium in nitrogen gas, *Applied Physics A: Materials Science and Processing*, 2005, 80, 1707.
- [25] Lavis L., Jouvard J. M., Imhoff L., Heintz O., Korntheuer J., Langlade C., Bourgeois S., and Marco de Lucas M. C., Pulsed laser growth and characterization of thin films on titanium substrates, *Applied Surface Science*, 2007, 253, 8226.
- [26] Lavis L., Berger P., Cirisan M., Jouvard J. M., Bourgeois S., and M. Marco de Lucas M.C., Influence of laser–target interaction regime on composition and properties of surface layers grown by laser treatment of Ti plates, *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2009, 42, 245303.
- [27] Ohtsu N., Yamane M., Kodama K., and Wagatsuma K., X-ray photoelectron spectroscopic study on surface reaction on titanium by laser irradiation in nitrogen atmosphere, *Applied Surface Science*, 2010, 257, 691.
- [28] Man H., Bai M., and Cheng F., Laser diffusion nitriding of Ti–6Al–4V for improving hardness and wear resistance, *Applied Surface Science*, 2011, 258, 436.

- [25] H. Maillet H., Le laser : Principes et Techniques d'ablation, Ed. Techniques et Documentation Lavoisier, Paris ,1986.
- [26] Yoon G. et al., The thermal effete of laser light scattering in a biological Medium.L.L.A, 2011, vol.5 , pp.105-111.
- [27] <http://fr.Wikipedia.org/Wiki/laser-60k>
- [28] <http://fr.Wikipedia.org/Wiki/laser-Nd-Yag-31k>
- [29] <http://fr.Wikipedia.org/Wiki/laser-co2-9k>

CHAPITRE III
MATERIAUX ET TECHNIQUES
EXPERIMENTALES

III.1. Introduction

Dans ce chapitre nous allons d'abord présenter le dispositif expérimental puis décrire le mode opératoire suivi dans le prochain chapitre. Ce chapitre décrit l'ensemble des techniques et caractérisations qui ont permis de déterminer les microstructures, les phases en présence et certaines propriétés tribologiques, et électrochimiques des échantillons étudiés dans ce présent travail telles que: le microscope électronique à balayage (MEB), la diffraction des rayons X (DRX), l'analyse par Spectroscopie Dispersive en Energie (EDS), les techniques électrochimiques, la microdureté et enfin la rugosité en deux (2D) et trois dimensions (3D).

III.2. Matériau étudié

Le matériau utilisé dans notre travail est le titane commercialement pur (Ti- CP) grade 4, sous forme de plaque, découpé ensuite aux dimensions souhaitées. La préparation des échantillons en vue de l'analyse sera abordée dans le chapitre IV.

III.3. Caractérisations microstructurales

L'étude de la microstructure des échantillons étudiés, a nécessité l'utilisation de diverses techniques de caractérisation. Celles-ci ont été corrélées entre elles. Pour l'analyse quantitative de la microstructure et la morphologie, on a utilisé un microscope électronique à balayage et l'analyse par Spectroscopie Dispersive en Energie (EDS). Les phases formées ont été identifiées par diffraction des rayons X (DRX).

III.3.1. Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X (DRX) est une technique qui permet d'accéder à des informations relatives aux phases en présence dans un matériau.

Un cristal peut être défini comme un arrangement d'atomes avec un motif particulier qui se répète périodiquement. Le principe consiste à bombarder un échantillon cristallin avec des rayons X puis à analyser l'intensité des rayons X qui est diffusée dans l'espace. Les distances inter-réticulaires sont du même ordre de grandeur que la longueur d'onde des rayonnements X qui est de l'ordre de l'Angström. L'interaction des rayons X avec la matière entraîne une diffusion cohérente qui est caractérisée par le fait que :

- Le champ électromagnétique des RX incidents fait vibrer les électrons des atomes du cristal.

- Chaque atome devient alors une source de rayons de même longueur d'onde que les RX incidents.
- La diffraction du faisceau diffracté est donnée par la loi de Bragg (équation III.1) (Figure III.1).

$$2 d_{(hkl)} \sin\theta = n \lambda \quad \text{III.1}$$

avec :

$d_{(hkl)}$: distance interréticulaire, c'est-à-dire distance séparant les plans d'indice (hkl).

θ : angle d'incidence des rayons X sur la surface du matériau étudié.

n : ordre de la réflexion.

λ : longueur d'onde du faisceau de rayons X

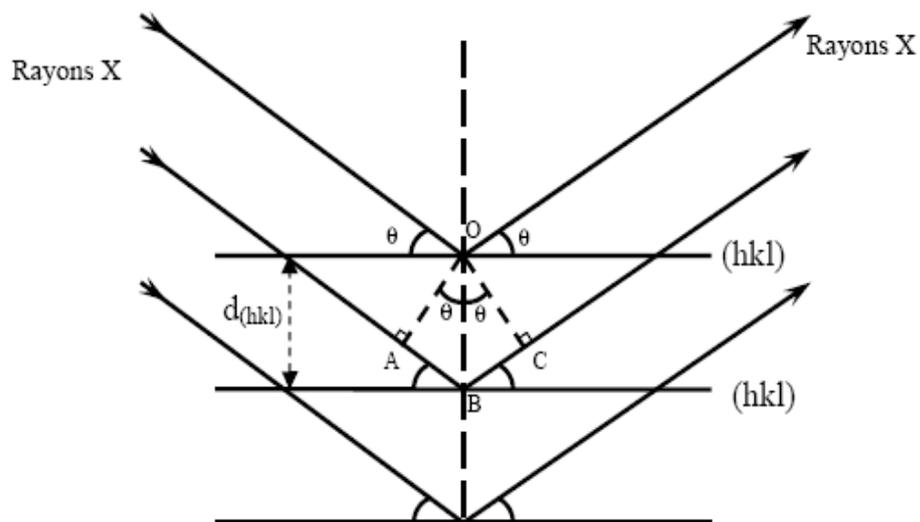


Figure III.1: Illustration de la loi de Bragg [1, 6].

La diffraction des rayons X par un réseau atomique périodique révèle la position des atomes à l'intérieur de la structure. Il en résulte un diffractogramme représentant une intensité diffractée en fonction de l'angle θ . Chaque pic obtenu sur le diffractogramme correspond à la diffraction d'une famille de plans. L'intensité du pic dépend du nombre d'atomes diffractant.

L'identification des pics peut se faire de manière automatique grâce à un logiciel qui compare les pics expérimentaux à une base de données. A partir de cette identification, les phases en présence sont identifiées et la connaissance des angles diffractant permet de calculer le paramètre de maille.

L'anticathode (source de rayons X) utilisée est en cuivre $\text{CuK}\alpha$ ($K\alpha = 0,154 \text{ nm}$). L'identification des différentes phases a été faite grâce à la base de données ASTM (American Society for Testing and Materials) (PDF, ICDD) qui recense la position et l'intensité relative de chacun des pics émis par un composé. La position des pics dans l'espace angulaire et leur intensité permet d'identifier les différentes phases en présence dans l'échantillon.

Les diffractogrammes ont été enregistrés pour des valeurs de 2θ variant de $0,5^\circ$ à 8° afin d'observer les pics les plus significatifs. La vitesse de balayage a été fixée à $0,005^\circ/\text{s}$.

L'identification de phase des échantillons de titane non traités et traités a été réalisée en utilisant la diffractométrie aux rayons X (XRD) (Figure III.2) [1-6].

Les échantillons ont été nettoyés à l'acétone et rincés à l'eau déionisée avant chaque analyse.

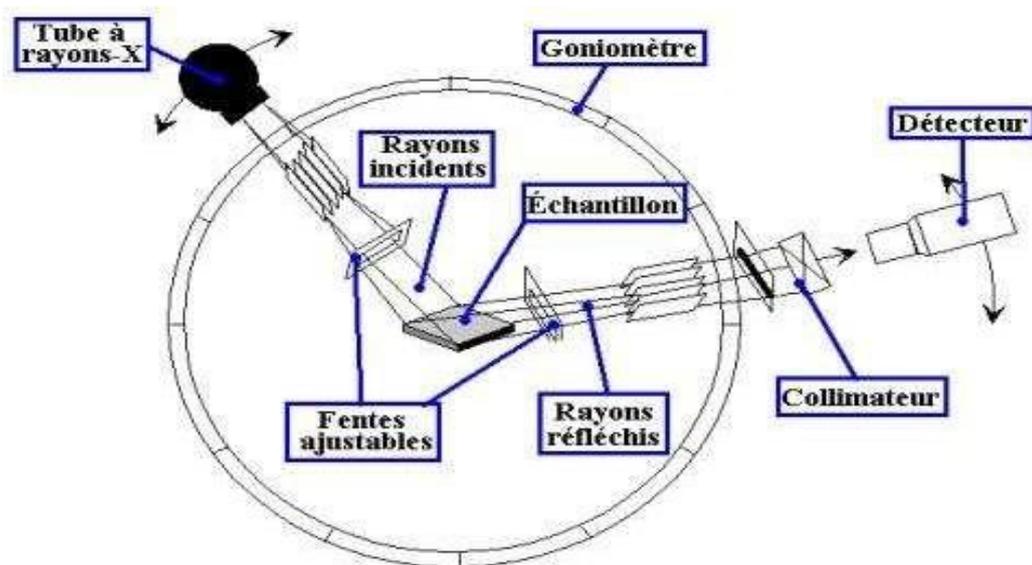


Figure III. 2 : Dispositif de diffraction aux rayons X (DRX) montrant le principe de fonctionnement [2].

III.3.2. Microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique d'imagerie qui repose sur les interactions électrons-matière. Le microscope électronique à balayage est équipé principalement par (Figure III.3) :

- Une colonne,
- Un ensemble électronique,
- Un système d'analyse et de traitement des données.

Un fin pinceau d'électrons balaye la surface ligne après ligne et la détection des signaux électroniques permet de reconstruire une image. Différents signaux électroniques peuvent être analysés afin d'obtenir des informations sur la topographie, la composition chimique et les caractéristiques cristallographiques d'un échantillon.

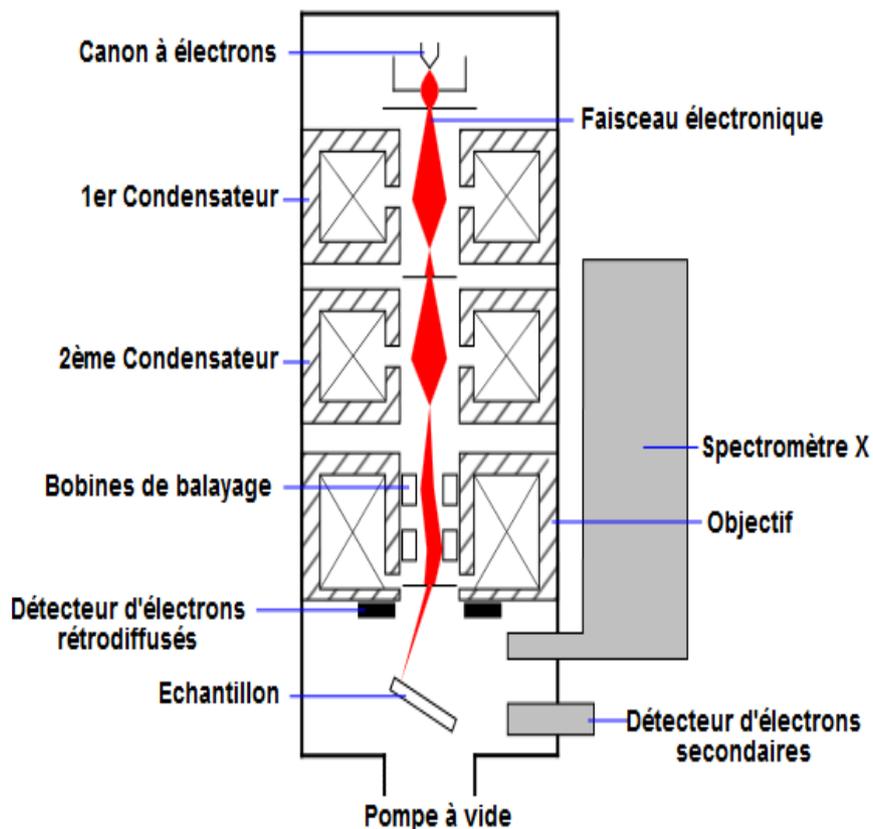


Figure III.3 : Schéma d'un microscope électronique à balayage (MEB) [2].

Différents aspects peuvent alors être étudiés selon la nature du signal analysé, émis par l'échantillon. Les électrons secondaires émergent de la surface sous l'impact du pinceau d'électrons qui la balaye. Ils ont une énergie faible et permettent d'obtenir des images avec un contraste topographique. Les électrons rétrodiffusés émergent de la surface avec une énergie proche de E_0 , ils ont subi peu de chocs dans la matière. Leur détection permet d'obtenir des images avec un contraste chimique et cristallographique. Les émissions de photons (rayonnements X) sont caractéristiques de chaque espèce d'atomes présents et permettent ainsi l'analyse chimique des échantillons étudiés (Figure III.4).

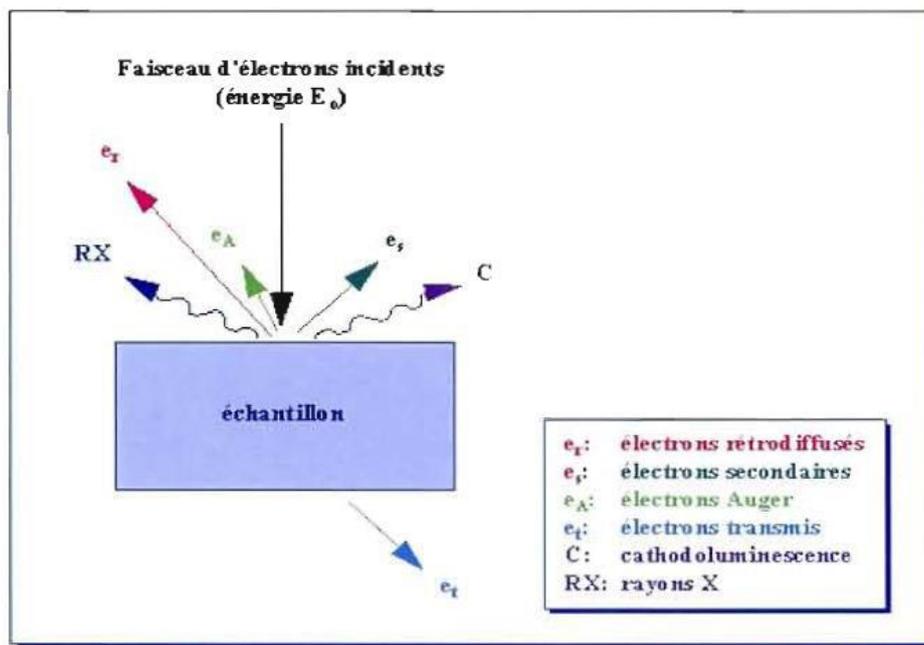


Figure III.4: Représentation schématique de l'impact d'un faisceau d'électrons sur la surface d'un échantillon solide [2].

III.3.3. Analyse par Spectroscopie aux rayons X à dispersion d'énergie (EDS)

La spectroscopie aux rayons X à dispersion d'énergie (EDS) est une technique d'identification et de quantification de la composition élémentaire en un point précis de la surface d'un échantillon.

Dans ce travail, la composition chimique des régions non traitées et traitées au laser a été analysée à l'aide d'un spectromètre à rayon X à dispersion d'énergie (EDS) intégré au microscope électronique à balayage (MEB) de type GEOL, JSM-6360LV.

III.4. Etude électrochimique

Les manipulations électrochimiques comme toute autre manipulation chimique nécessitent une exacte préparation des solutions. En plus, elles demandent des protocoles rigoureux quant à l'utilisation du matériel électrochimique.

Cette partie décrit le mode opératoire suivi pour la préparation des manipulations chimiques et l'électrolyte utilisée dans le cadre de ce travail de thèse.

III.4.1. Montage expérimental

Les mesures électrochimiques de nos échantillons ont été effectuées dans une cellule en verre, à trois électrodes.

Les électrodes sont des conducteurs électroniques qui ont la propriété d'échanger des électrons dans un milieu liquide. Le montage à deux électrodes, une électrode de travail appelée également électrode indicatrice et une électrode de référence, est utilisé quand on veut effectuer des mesures à courant non nul. Le passage du courant est assuré par la présence de la troisième électrode, électrode auxiliaire. Le montage à trois électrodes peut éviter, dans la majorité des cas, les inconvénients liés au passage de courant dans un montage à deux électrodes. L'électrode de référence est placée dans l'ouverture centrale du couvercle, alors que l'électrode de travail et l'auxiliaire sont placés de part et d'autre par rapport à l'électrode de référence.

III.4.1.1. Les électrodes

Les électrodes utilisées au cours de toutes les manipulations électrochimiques de ce travail sont:

- Une électrode de référence : L'électrode de référence doit être stockée de manière appropriée pour éviter sa détérioration. L'électrode de référence choisie dans ce travail est au calomel saturé (ECS) $\text{Cl}^-/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}$ (Figure III .5). Ce type d'électrode offre une meilleure stabilité en fonction du temps par rapport à l'électrode d'argent (Ag/AgCl), ce qui se traduit par une fidèle reproductibilité des résultats. Le potentiel de l'électrode au calomel par rapport à l'électrode normale à hydrogène est égal à 0,245 V. Toutes les valeurs de potentiel, présentée dans cette thèse sont exprimées par rapport à l'ECS.

- Une électrode de travail : L'électrode de travail est l'électrode où se déroule la réaction ou l'équilibre à explorer. L'électrode de travail c'est l'échantillon qu'on veut le caractériser. Dans le cas de notre étude, les échantillons à caractériser sont : le titane Ti-CP non traité (en tant que référence) ainsi que les échantillons de titane traités (LSA 1, LSA 2 et LSA 3). La caractérisation électrochimique se fait en présence d'une seule électrode de travail.
- Electrode contre électrode (auxiliaire): Cette électrode assure le passage du courant électrique dans la solution et sa mesure. Au cours des manipulations électrochimiques, la contre électrode utilisée est un fil de platine de 0.5 cm², obtenu de chez Radiometer Analytical.

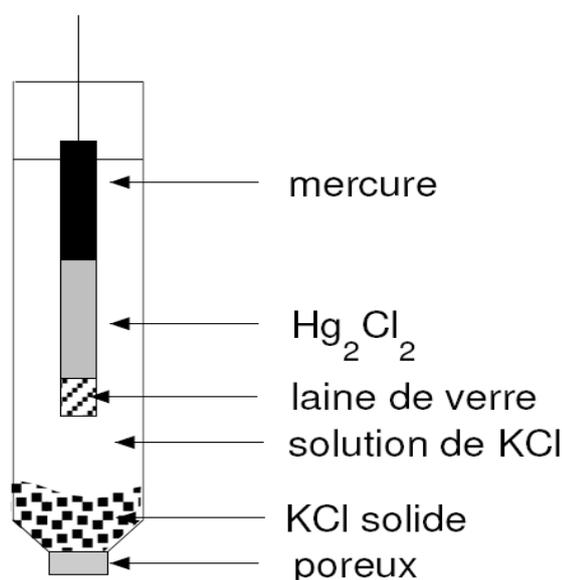


Figure III.5. Schéma d'une électrode au calomel saturé [2].

III.4.1.2. La cellule électrochimique

Nous avons utilisé dans toutes les manipulations de ce travail une cellule électrochimique d'une capacité de 150 mL. Cette cellule est en verre. Elle est munie d'un couvercle qui contient cinq ouvertures. Trois d'entre elles permettent l'insertion des trois électrodes énumérées ci-dessous.

La cellule, contenant la solution de Ringer (simulé au liquide physiologique), est reliée à un potentiostat/galvanostat 273A EG&G PAR de la société Princeton Applied Research, piloté par un micro-ordinateur combiné à un analyseur (Figure III.6).

Les essais ont été réalisés à une température de 37 ± 2 °C. La cellule présentée dans la figure III.6, 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.

Dans le cadre des manipulations liées à ce travail, l'étude électrochimique est évaluée par deux techniques à savoir : les mesures du potentiel d'équilibre en fonction du temps et les courbes de polarisation potentiodynamique linéaire.

La technique du potentiel en fonction du temps a permis d'évaluer l'évolution du potentiel pendant une heure (3600s) d'immersion.

La technique de polarisation potentiodynamique a été mise à profit pour déterminer le comportement général à la corrosion du titane commercialement pur (Ti-CP) non traité et du titane (Ti-CP) traité par laser. Les courbes potentiodynamiques sont tracées dans la plage de surtension entre (-1 et 1 V/SCE), avec une vitesse de balayage de 1mV/s. Le potentiel de corrosion (E_{corr}) et la densité de courant de corrosion (i_{corr}), ont été obtenus par l'extrapolation des droites de Tafel [11-14].

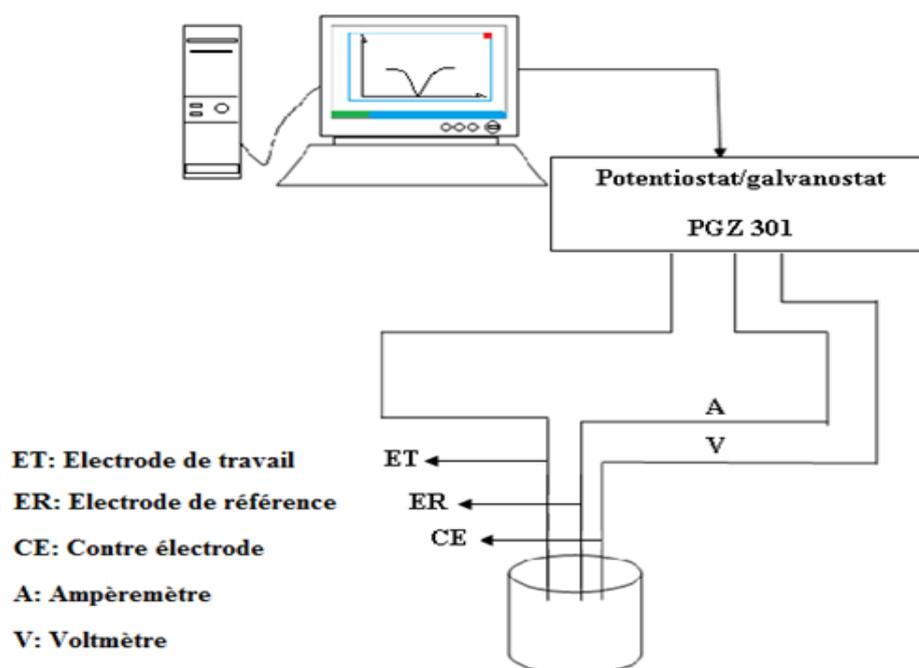


Figure III.6: Schéma d'une cellule électrochimique à trois électrodes [15].

III.4.2. Méthodes d'évaluation de la résistance à la corrosion

L'évaluation de la résistance à la corrosion des matériaux est réalisée au moyen de plusieurs méthodes qui apportent des informations complémentaires. Les principales sont les méthodes électrochimiques, elles sont souvent associées à des analyses de surface et à des mesures du relargage ionique dans les milieux.

Il existe différents types de corrosion. Pour les biomatériaux métalliques, la forme la plus commune est la corrosion aqueuse. Il se produit deux réactions :

- une réaction anodique avec oxydation du métal : ainsi le métal se solubilise
- une réaction cathodique où un élément gagne un ou plusieurs électrons.

Les vitesses des deux réactions doivent être égales.

La stabilité du métal dépendra du pH et du potentiel électrique de la pièce en métal par rapport à la solution, qui détermine la capacité des électrons à quitter le métal [7-10].

III.4.2.1. Mesure du potentiel de corrosion (Tracé des courbes de polarisation)

Le potentiel de repos (E_{corr}) est une grandeur thermodynamique qui dépend de l'élément métallique et des paramètres du milieu corrosif. Il est aussi appelé potentiel de référence, potentiel en circuit ouvert ou potentiel à l'abandon. Un métal se corrode d'autant plus facilement que son potentiel de corrosion est faible [15-21]. Cette manipulation permet d'obtenir la courbe du potentiel en fonction du temps ($E = f(t)$) qui renseigne sur les changements se produisant à la surface de l'électrode. Durant l'enregistrement, le potentiel de corrosion n'atteint pas une valeur stationnaire immédiatement. Quatre situations peuvent se produire :

- Le potentiel augmente puis se stabilise (Figure.III.7, courbe a).

Ce phénomène peut traduire l'apparition d'un phénomène de passivation d'un métal par une couche protectrice isolant le matériau de l'électrolyte. Ce comportement traduit généralement une évolution favorable.

- Le potentiel diminue puis se stabilise (Figure III.7, courbe b). Le potentiel diminue dans un premier temps puis augmente et se stabilise (Figure III.7, courbe c).

Il peut s'agir de la destruction d'une couche de passivation préexistante suivie d'une nouvelle passivation du métal par un agent oxydant de la solution.

- Le potentiel augmente puis diminue et se stabilise (Figure III.7, courbe d).

Dans ce cas, il y a une formation d'une couche protectrice au premier contact de l'électrode suivie d'une destruction de la même couche par un phénomène de piqûre.

Un dernier cas de figure théorique est à envisager : si le potentiel reste constant dans le temps et est très élevé, le métal ne subit aucune altération. La valeur de (E) et ses variations dans le temps donne les informations sur l'état électrochimique de l'alliage (état actif ou état passif) et permet l'identification de l'espèce oxydante réactive quand plusieurs espèces oxydantes sont présentes dans l'électrolyte.

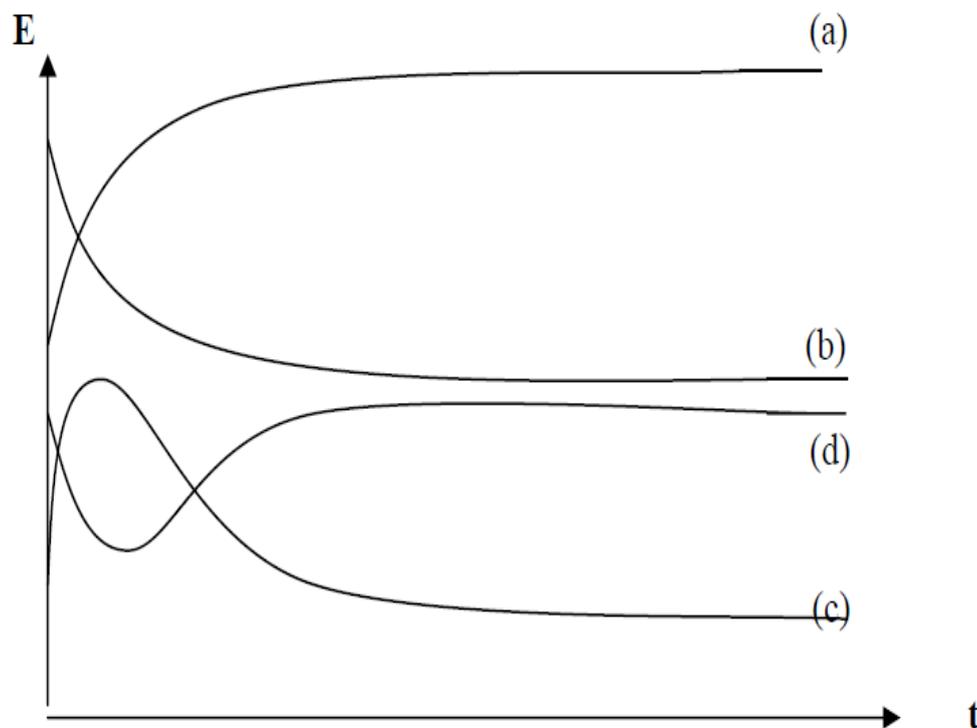


Figure III.7: Variation du potentiel de corrosion avec le temps [21].

III.4.2.2. Courbes intensité-potentiel

La variation du potentiel d'un matériau peut traduire une modification de la réactivité de l'interface métal-solution. Pour cela, on peut suivre l'évolution de l'intensité en fonction du potentiel par voltampérométrie linéaire, qui est une méthode stationnaire destructive consistant à balayer une gamme de potentiel et mesurer le courant qui en résulte. Les courbes intensité-potentiel traduisent le comportement électrochimique d'un métal ou d'un alliage dans un électrolyte. Dans le cas d'un métal plongé dans un milieu

corrosif et en l'absence d'une forte concentration d'ions dans le milieu, la réaction d'oxydation du métal s'écrit comme suit:

- Réaction anodique: $M \rightarrow Mn^+ + ne^-$
- Réaction cathodique: $Mn^+ + ne^- \rightarrow M$

Le tracé de la courbe courant-tension d'un système est appelé courbe de polarisation. Cette courbe permet la détermination du potentiel et courant de corrosion global circulant dans un système de corrosion donné qui découle de la sommation des courants anodiques et cathodiques partiels du système.

La Figure III.8 donne l'allure caractéristique de la courbe $i = f(E)$ d'un système actif, subissant de la corrosion généralisée où deux réactions électrochimiques différentes, se déroulent simultanément sur l'électrode (électrode mixte) : une réaction anodique et une réaction cathodique. Un tel système est régi par la relation suivante, déduite de la loi de ButlerVolmer.

$$i = i_a + i_c = i_{\text{corr}} [\exp(\beta/\eta_a) - \exp(\beta/\eta_c)] \quad \text{III.2}$$

Où i est la densité de courant totale mesurée, i_a est le courant anodique, i_c est le courant cathodique, η est la surtension ($\eta = E - E_{\text{corr}}$) et β_a et β_c sont les coefficients de Tafel anodique et cathodique.

- Pour $\eta \gg 0$,

$$i = i_a = i_{\text{corr}} [\exp(\beta/\eta_a)] \quad \text{III. 3}$$

- Pour $\eta \ll 0$,

$$i = i_c = i_{\text{corr}} [\exp(\beta/\eta_c)] \quad \text{III.4}$$

Les pentes des droites de Tafel sont égales aux coefficients β_a et β_c , qui sont respectivement reliés aux cinétiques des réactions d'oxydation et de réduction. D'autre part, les deux droites de Tafel, ainsi que la droite de potentiel constant égal au potentiel d'équilibre, se coupent toutes les trois au point de coordonnées $(E_{\text{corr}}, i_{\text{corr}})$ [22-24].

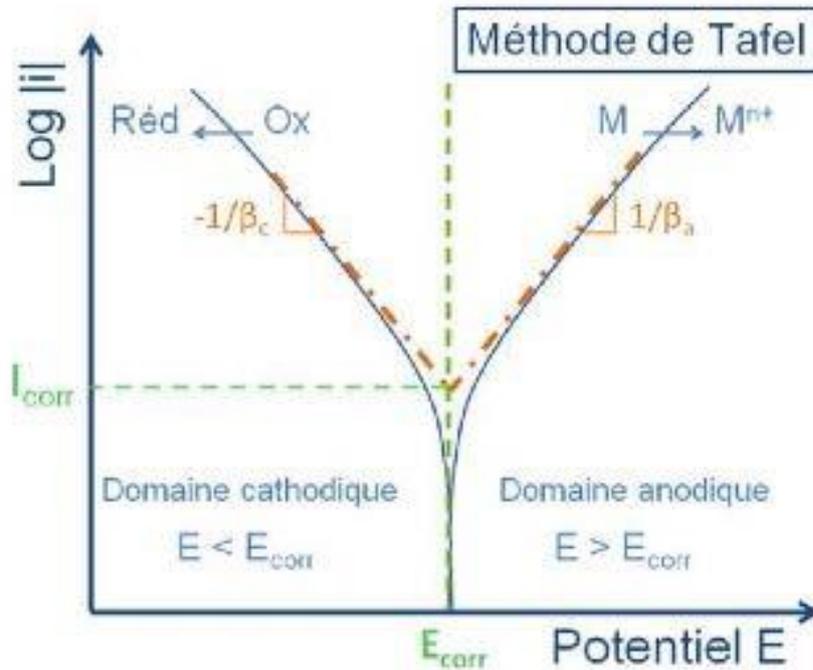


Figure III.8: Mesure du courant de corrosion par extrapolation des droites de Tafel [23].

La Figure III.8 montre la relation de Tafel. Chaque courbe est une droite correspondante aux droites de Tafel. En extrapolant ces droites, on obtient un point d'intersection correspondant à la valeur du potentiel de corrosion (E_{corr}) et du courant de corrosion (I_{corr}). Cette loi n'est valide que pour des valeurs de surtensions finies, positives ou négatives.

III.5. Mesures de microdureté Vickers

Les mesures de microdureté Vickers H_v sont effectuées à l'aide d'un microduromètre Vickers de marque AFFRI, modèle DM2-D390 dont le fonctionnement est fondé sur le principe de pénétration d'un corps en diamant de forme pyramidale d'un angle de surface de 136° dans le matériau d'essai (Figure III.9). La dureté Vickers (H_v) est liée à la longueur de la diagonale de l'empreinte (d) et à la charge appliquée (P) par la relation :

$$H_v = 1,854.P/d^2$$

avec :

P: la charge appliquée (kgf), (p= 50g)

d: moyenne de la diagonale de l'empreinte (μm)

Pour chaque échantillon, la valeur de la micro-dureté correspondante représente la moyenne de cinq empreintes réparties sur toute la surface.

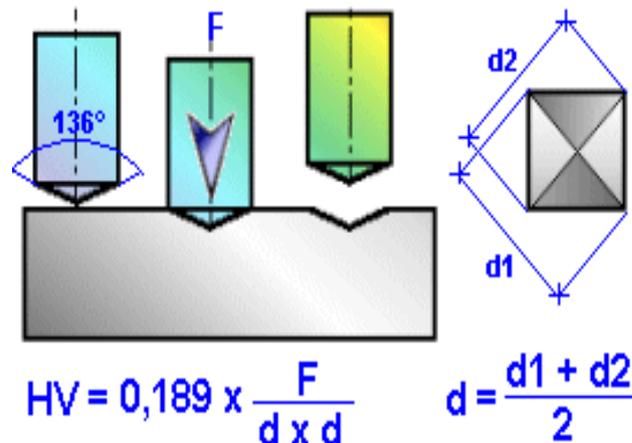


Figure III.9 : Principe de la mesure de la microdureté Vickers : indenteur type Vickers et son empreinte [23].

III.6. Détermination du coefficient de frottement

La résistance à l'usure et à la corrosion du biomatériau métallique est cliniquement importante, elle joue un rôle important dans le bon fonctionnement du matériau. Plusieurs études ont été réalisées pour étudier les propriétés tribologiques des biomatériaux développés.

Dans de nombreux cas, une réduction de l'usure est recherchée, ainsi qu'une minimisation du frottement. Il existe différentes méthodes d'acquisition de résultats relatifs à la qualification et à la quantification de la résistance à l'usure. Parmi ces méthodes, la mesure du coefficient de frottement et du taux d'usure ou la détermination des mécanismes d'endommagement des surfaces en contact.

Les principaux mécanismes d'usure connus sont : l'usure par adhésion, l'usure par abrasion, l'usure par érosion, l'usure par fatigue et l'usure par corrosion. Notons qu'un couple de tribologie peut être le siège de plusieurs mécanismes d'usure successifs ou simultanés. Les essais d'usure par glissement à sec ont été effectués à l'aide d'un tribomètre (Figure III.10).

Les valeurs instantanées de la charge normale appliquée (F_n) et de la charge tangentielle (F_t) ont été mesurées et enregistrées en continu à l'aide d'un système d'acquisition de données Tribbox.

Les données permettent de calculer automatiquement la variation du coefficient de frottement (μ) en fonction du temps, du parcours et du nombre de cycle (N). Etant donné que le coefficient de frottement est défini comme le rapport de la force tangentielle et de la force normale ($\mu = F_t/F_n$), les résultats de mesures dépendent des conditions d'essais à savoir : la charge appliquée, l'état de surface des échantillons, la vitesse de glissement, les conditions d'aérogologie (humidité) et la température [25-27].

Dans notre étude, tous les essais ont été réalisés à une température d'environ 20°C. La force normale exercée sur la bille est de 18 ± 2 N, ce qui correspond pour ces essais à une pression de contact de 120 ± 10 MPa. La fréquence des essais a été maintenue à une valeur de 20 HZ pour une amplitude de débattement de 90 μm . Les tests de fretting ont été effectués avec un nombre fini de cycles variant de $3 \cdot 10^3$ à $2 \cdot 10^4$ cycles. Le cylindre est fabriqué en acier 100 Cr6, avec une dureté de HRC60.

Dans le cadre de ce travail, nous avons analysé l'évolution du coefficient de frottement (μ) en fonction du nombre de cycles (N) des échantillons traités après immersion pendant 1500 heures dans la solution de Ringer à 37 ± 2 °C.

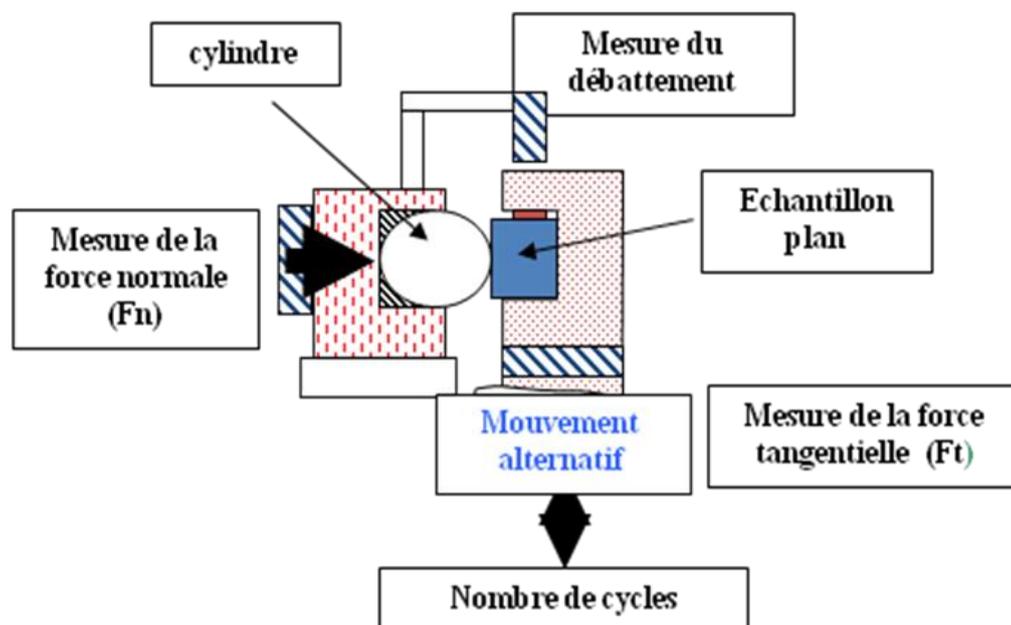


Figure III.10: Schéma descriptif du tribomètre [25].

III.7. Mesure de la rugosité

La rugosité de surface est une caractéristique importante à étudier. Elle peut expliquer la sensibilité à la corrosion, à l'usure, ainsi que les propriétés d'adhérence du matériau. En effet, la rugosité est une donnée statistique. Il existe donc plusieurs méthodes d'interprétation, suivant le profil que l'on choisit et les aspérités qui nous intéressent, il est possible d'obtenir toutes sortes de résultats. Il convient donc de choisir les paramètres analysés en fonction de l'application souhaitée.

En général, un profil d'état de surface peut être décomposé en écarts géométriques de 3 ordres : écart de forme, d'ondulation et de rugosité [28-33]. Les paramètres d'état de surface des alliages étudiés avant et après usure sont obtenus au moyen d'un profilomètre de marque Cyber Technology CT100 qui permet généralement de déterminer les paramètres de rugosité et d'établir la cartographie en 2D et 3D.

III.7.1. Critères de rugosité

Parmi la cinquantaine de paramètres permettant de définir un état de surface, tous ne sont pas normalisés, certains ont même disparu. La norme ISO 4287 définit différents critères de rugosité en les classant en quatre familles : paramètres d'amplitude, paramètres d'espacement, paramètres hybrides et paramètres associés.

Les mesures quantitatives effectuées à partir des profils enregistrés permettent de calculer deux paramètres d'amplitude différents (R_a , R_t):

- R_a : Ecart moyen arithmétique du profil évalué sur une longueur de base L .
 - R_t : la hauteur moyenne de profil est la moyenne des amplitudes entre les hauteurs de saillie (R_p) et les profondeurs de creux (R_c), (Figure III.11).
- R_z : (rugosité maximale) est la somme de la plus grande hauteur de saillie et de la plus grande profondeur de creux à l'intérieur de la longueur de base, sur le profil de rugosité,
- R_{Sm} : est la largeur moyenne des éléments du profil de rugosité, sur une longueur de base (Figure III.11) [34].

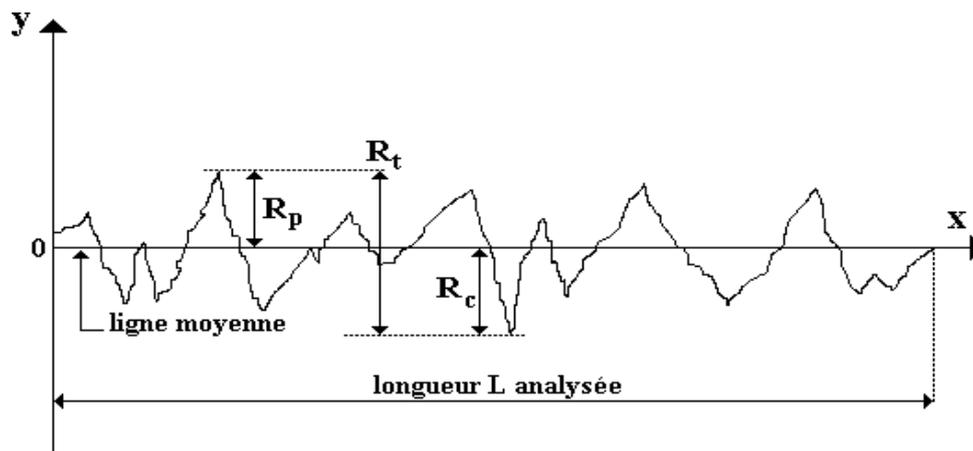


Figure III.11: Paramètres caractéristiques de la rugosité calculés à partir d'un profil de rugosité d'une surface [33].

III.8. Les paramètres de surface qui influencent l'intégration d'un implant

Le comportement des cellules et des tissus à l'interface d'un implant peut être influencé par la topographie, aussi bien macroscopique que microscopique, de la surface. La topographie de surface joue un rôle fondamental dans la régulation du comportement des cellules (morphologie, orientation et adhésion, prolifération et différenciation).

Dans toutes les caractéristiques d'un matériau, il semble que la topographie de surface est la plus étudiée. La réaction des cellules à la surface sur laquelle elles adhèrent est un des premiers phénomènes observés dans la culture du tissu et joue un rôle majeur sur l'évolution et les propriétés de l'interface implant-tissu (ostéointégration). La topographie d'une surface a deux composantes : sa rugosité et sa morphologie.

La surface d'un implant de titane peut être considérée lisse, si la rugosité moyenne (R_a) est inférieure à $1\mu\text{m}$, et rugueuse dans le cas contraire. Les études réalisées dans ce domaine [34] ont suggéré que la surface est lisse si la rugosité est comprise entre $0,5$ et $1\mu\text{m}$, moyennement rugueuse si elle est comprise entre 1 et $2\mu\text{m}$, et rugueuse si elle est supérieure à $2\mu\text{m}$.

Il a été démontré ; [35-41] que la réponse des cellules à la surface du titane varie selon le type et l'état de maturation des cellules. Des tests réalisés sur des tissus de l'organisme ont amené plusieurs auteurs à conclure que l'attachement des ostéoblastes est renforcé par le caractère rugueux de la surface. Au contraire, des cellules épithéliales et des fibroblastes

adhérents mieux et prolifèrent davantage sur des surfaces lisses que sur des surfaces rugueuses.

Les macrophages sont les premières cellules qui viennent à l'interface tissu/implant et les expériences ont montré qu'ils préfèrent les surfaces rugueuses aux surfaces lisses [40]. D'autres études ont essayé d'analyser le comportement de cellules fibroblastes et de cellules ostéoblastes sur des surfaces identiques [41-46]. Les deux types cellulaires prolifèrent de manière semblable lorsque la rugosité est comprise entre 0,4 et 1,15 μm . L'effet de la rugosité sur l'adhésion cellulaire résulte probablement du fait que les surfaces rugueuses sont capables d'absorber plus de fibronectine (une protéine présente dans le sérum) que les surfaces lisses [47].

La grande majorité des études concernant l'influence de la rugosité sur l'interaction entre les tissus et les cellules de l'organisme avec les surfaces d'implants a été réalisée sur des surfaces micro structurées.

Références bibliographiques du chapitre III

- [1] Abdellah Moustaghfir, Elaboration et caractérisation de couches minces d'oxyde de zinc. Application à la photoprotection du polycarbonate, Thèse de Doctorat, Université Blaise Pascal Clermont-Ferrand II, 2004, France.
- [2] <https://sites.google.com/site/projetdestageakram/programme/etapes>
- [3] Cofino B., Analyse des contraintes résiduelles au voisinage des interfaces titane/hydroxyapatite réalisées par torche plasma pour applications implantaires, Thèse de Doctorat, Université de Reims, 2001, France.
- [4] Combres Y. et Champin B., Traitements thermiques des alliages de titane, Techniques de l'Ingénieur, Traité des Matériaux Métalliques, 1995, M 1335, vol. M4.
- [5] Combres Y., Mise en forme des alliages de titane - Technique de l'ingénieur 2010, M3160, 114.
- [6] Sandrine Sureau, Quantification de la cinétique d'oxydation cyclique d'alliage aluminoferrure : Modélisation Monte Carlo de l'écaillage et mise au point d'un nouvel appareil de Thermogravimétrie cyclique, Thèse de doctorat, Institut national polytechnique de Toulouse, 2006, France.
- [7] Schmidt R., Comportement des matériaux dans les milieux biologiques. Traité des matériaux, 1999, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes.
- [8] Landolt D., Traité des matériaux: Corrosion et chimie de surfaces des métaux, vol.12, 1993, Lausanne, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes.
- [9] Crolet J.L., Interfaces et surfaces en métallurgie, Trans. Tech. Publ., 1975, 455.
- [10] Adda Y., Dupouy J.M., Éléments de métallurgie physique. Corrosion, Oxydation, Applications, Tome 6, 1991, Lausanne, Presses polytechniques et universitaires Romandes.
- [11] Meddah Soumaya, Etude électrochimique comparative d'un alliage (TiNi) élaboré, avec un implant dentaire en milieu simulé, Thèse de Doctorat, Université Badji Mokhtar, Annaba, Algérie, 2018.
- [12] Ben Jaber Nader, Elaboration de revêtements prothétiques : Caractérisation physico-chimique, structurale et mécanique, Thèse de Doctorat, Université de Reims Champagne-Ardenne, 2016, France.
- [13] Cheruvu N.S., Chan K.S., Leverant G.R., Cyclic Oxidation Behavior of Aluminide, Platinum Modified Aluminide, and MCrAlY Coatings on GTD-11, Transactions of the ASME, 2000, 122:50.
- [14] Tchana Nkonta Daniella Vashti, Caractérisation de l'effet d'un traitement de nanocristallisation superficielle (SMAT) sur un alliage Co Cr Mo, Thèse de Doctorat, Université de Technologie de Troyes, 2017, France.
- [15] Sourdout Alexandra, La corrosion du titane en milieu buccal, Thèse de Doctorat, Université de Lorraine, France, 2007.

- [16] Echsler H., Martinez E.A., Singheiser L., Quadackers W. J., Residual stresses in alumina scales grown on different types of Fe–Cr–Al alloys: effect of specimen geometry and cooling rate. *Materials Science and Engineering A*, 2004, 384 :1–11.
- [17] Coelho P.G., De assis S.L., Costa I., Thompson V.P., Corrosion resistance evaluation of a Ca- and P-based bioceramic thin coating in Ti-6Al-4V - *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 2009, 20, 215-222.
- [18] Huntz A.M., Stresses in NiO, CrO oxide scales, *Materials Science and Engineering A*, 1995 201:211. [19] Grosgeat B., Brugirard J., Les essais de corrosion des biomatériaux : leurs usages, leurs limites, leurs fondements, *Matériaux et Techniques* 5-6, 2001, 15-27.
- [20] Rochaix C., *Electrochimie : thermodynamique – cinétique*, Fernand Nathan, 1996.
- [21] Emeline Haux, Corrosion d'un type de minivis d'ancrage orthodontique en Ti6 Al 4, Thèse de Doctorat, Université de Lorraine, 2014, p. 42-43.
- [22] Girault H.H., *Electrochimie physique et analytique*, Deuxième édition, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, 2007.
- [23] Nouicer El Amine, Comportement électrochimique et propriétés mécaniques de l'alliage de Titane Ti6Al4V: Effet des traitements de surface, Université Mentouri de Constantine, Thèse de Doctorat, 2009.
- [24] Normand B., Pebere N., Richard C., Wery M., *Prevention et lutte contre la corrosion*, 2004, Lausanne, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes.
- [24] Fanny Hilario, Synthèse et caractérisations de nanotubes de TiO₂ pour applications biomédicales : Propriétés électrochimiques et bioactivité, Thèse de Doctorat, Université de Grenoble, 2017, France.
- [25] Marco de Lucas M.C., Lavis L., and Pillon G., Microstructural and tribological study of Nd :YAG laser treated titanium plate, *Tribology International*, 2008, 41, 985.
- [26] Fouvry S., Liskiewicz T., Kapsa P., S. Hannel, and E. Sauger, An energy description of wear mechanisms and its applications to oscillating sliding contacts, *Wear*, 2003, 255, 287.
- [27] Audebert F., Colaco R., Vilar R. and Sirkin S., Production of Glassy Metallic Layers by Laser Surface Treatment, *Scripta Materialia*, 2003, 48 ,3, pp. 281-6.
- [28] Inoue A., Stabilization of Metallic Supercooled Liquid and Bulk Amorphous Alloys, *Acta Materialia*, 2000, 48 ,1, pp. 279-306.
- [29] Malakondaiah G., Nicholas T., The Influence of Laser Glazing on Fatigue Crack Growth in Ti-24Al-11Nb, *Metallurgical and Materials Transactions A, Physical Metallurgy and Materials Science*, 1994, 25A ,1, pp. 183-92.
- [30] Bizi-Bandoki P., Structuration multi-échelle d'alliages métalliques au moyen d'un laser Femtoseconde, thèse de Doctorat, Ecole Centrale de Lyon, 2012, France.
- [31] Bandyopadhyay A., Balla V., Roy M. and Bose S., Laser Surface Modification of Metallic Biomaterials, *JOM Journal of the Minerals, Metals and Materials Society*, 2011, 63 6, pp. 94-99.
- [32] K. X. Xi, D. Q. Zhao, M. X. Pan, W. H. Wang, Y. Wu and Lewandowski J. J., Fracture of Brittle Metallic Glasses, Brittleness or Plasticity, *Physical Review Letters*, 2005, 94, 12, pp. 125510.

- [33] <https://www.mesurez.com/mesure-rugosite-principe-application-solution.html>
- [34] Ronold H.J., Lyngstadaas S.P., Ellingsen J.E., Analysing the optimal value for titanium implant roughness in bone attachment using a tensile test, *Biomaterials*, 2003, 24, p. 4559–4564.
- [35] Feng B., Weng J., Yang B.C., Qu S.X., Zhang X.D., Characterization of surface oxide films on titanium and adhesion of osteoblast, *Biomaterials*, 2003, 24: p. 4663–4670.
- [36] Boyan B.D., Lossdörfer S., Wang L., Zhao G., Lohmann C.H., Cochran D.L., Schwartz Z., Osteoblasts generate an osteogenic microenvironment when grown on surfaces with rough microtopographies, *European Cell and Materials* 2003, 6, p. 22-27.
- [37] Rosa A.L., Beloti M.M., Effect of cpTi Surface Roughness on Human Bone Marrow Cell Attachment, Proliferation, and Differentiation. *Braz Dent J.* 2003, 14(1): p. 16-21.
- [38] Boyan B.D., Hummert T.W., Dean D.D., Schwartz Z., Role of material surfaces in regulating bone and cartilage cell response, *Biomaterials*, 1996, 17, p. 137-146.
- [39] Billi F., Benya P., Ebramzadeh E., Campbell P., Chan F., McKellop H. A., Metal wear particles: what we know, what we do not know, and why, *SAS journal* 2009, 3, 133-42.
- [40] Macak J.M., Sirotka K., Schmuki P., Self-organized porous titanium oxide prepared in Na₂SO₄/NaF electrolytes, *Electrochim. Acta.*, 2005, 50, 3679.
- [41] Brogini, N., Manus L. M., Hermann J. S., Medina R., Schenk R. K., Buser D., Cochran D. L., Peri-implant inflammation defined by the implant-abutment interface, *Journal of dental research* , 2006, 85, 5.
- [42] Park B.S., S.J. Heo, C.S. Kim, J.-E. Oh, J.-M. Kim, G. Lee, W. H. Park, C.-P. Chung, B.-M. Min, Effects of adhesion molecules on the behavior of osteoblast-like cells and normal human fibroblasts on different titanium surfaces, *J Biomed Mater Res*, 2005, 74A: p. 640-651.
- [43] Jayaraman M., U. Meyer, M. Bühner, U. Joos, H.P. Wiesmann Influence of titanium surfaces on attachment of osteoblast-like cells in vitro, *Biomaterials*, 2004, 25: p. 625-631.
- [44] Schwartz Z., Lohmann C.H., Oefinger J., Bonewald L.F., Dean D.D., Boyan B.D., Implant surface characteristics modulate differentiation behavior of cells in The Osteoblastic Lineage, *Adv. Dent. Res.*, 1999, 13: p. 38-48.
- [45] Zhao G., Schwartz Z., Wieland M., Rupp F., Geis-Gerstorfer J., Cochran D. L., Boyan B. D., High surface energy enhances cell response to titanium substrate microstructure, *J. Biomed Mater Res*, 2005 , 74A: p. 49-58.
- [46] Weiss R.E., Redd A.H., Appearance of fibronectin during the differentiation of cartilage, bone and bone marrow, *J Cell Biol*, 1988, 88: p. 630-636, 1981.
- [47] Chandar S., Kotian R., Madhyastha P., Kabekkodu S. P., et Rao P., In vitro evaluation of cytotoxicity and corrosion behavior of commercially pure titanium and Ti-6Al-4V alloy for dental implants, *Journal of Indian Prosthodontic society* 17, no 1, 2017, 35-40. <https://doi.org/10.4103/0972-4052.197936>.

CHAPITRE IV
DISCUSSIONS ET INTERPRETATIONS
DES RESULTATS

IV.1. Introduction

Ce chapitre présente les détails et les informations nécessaires sur le travail expérimental effectué. En premier, nous présentons le processus de traitement de surface du titane commercialement pur (Ti-CP). Après, nous exposerons les résultats obtenus des différentes caractérisations, à savoir : le microscope électronique à balayage (MEB), la diffraction des rayons X (DRX), l'analyse par Spectroscopie Dispersive en Energie (EDS), les techniques électrochimiques, la microdureté et la rugosité en deux (2D) et trois dimensions (3D).

IV.2. Traitement au laser et obtention de couches d'oxydes

Nous avons choisi de limiter notre étude à l'insertion des l'oxygène et de l'azote dans le titane commercialement pur (Ti- CP) grade 4, dont la composition est indiquée dans le Tableau IV.1.

Tableau IV.1: Composition élémentaire en fraction molaire du titane commercialement pur (Ti-CP)

Eléments	Fe	O	C	H	N
% molaire	< 0,25	< 0,15	< 0,08	< 0,0125	< 0,06

Les échantillons à traiter sont découpés en forme parallélépipédique de dimensions 15 mm x 10 mm x 1,2 mm. Ils sont ensuite dégraissés au chloroforme, avant d'être polis mécaniquement jusqu'à un papier abrasif de grade 1200 avant de subir un second polissage électrochimique afin d'obtenir une surface polie avec une rugosité très faible ($R_a < 0,4\mu\text{m}$).

Les paramètres opératoires du traitement sous faisceau laser sont:

- Laser Nd:YAG avec Q-switched (Brillant B)
- Vitesse de balayage: $v = 300 \text{ mm / min}$
- Lentille de focalisation : $f = 1 \text{ m}$
- Longueur d'onde: $\lambda = 1064 \text{ nm}$ ($1,064\mu\text{m}$)
- Diamètre du faisceau laser focalisé: $d = 1,6 \text{ mm}$
- Puissance moyenne: 10 W
- Interligne $d = 0,4 \text{ mm}$
- Fréquence des impulsions: $f = 10\text{Hz}$

Pour un laser utilisé en mode impulsif, comme c'est le cas pour notre étude, une des caractéristiques essentielles du faisceau est sa fluence F qui est la puissance lumineuse déposée par unité de surface.

$$F = P_m / f \tau_p (\pi r^2)$$

Avec:

P_m : La puissance moyenne déposée par le faisceau laser au cours du traitement (W)

f : la fréquence des impulsions (Hz)

τ_p : La durée du pulse laser (s)

r : Le rayon du faisceau laser (m)

Les traitements par laser ont été réalisés sous air à l'aide d'un laser pulsé Nd : YAG déclenché (Quantel Brillant B) de longueur d'onde $\lambda = 1,064 \mu\text{m}$, de fréquence $f = 10 \text{ HZ}$ et de durée d'impulsion $\tau = 5 \text{ ns}$. Pour pouvoir atteindre, avec ce type de laser, des fluences suffisantes, il est nécessaire de focaliser le faisceau incident en utilisant une lentille convergente de focale égale à un mètre (Figure IV.1). L'impact laser, avec un diamètre de 1,6 mm environ, possède une forme circulaire comme le montre la Figure IV.2.

Au cours du traitement, le faisceau laser focalisé parcourt la surface du substrat selon des aller-retours. L'irradiation de la surface est telle que les impacts laser forment des séries de points alignés suivant des segments de droite, dont la longueur est égale à celle de l'échantillon. A la fin du traitement, la surface de la cible sera entièrement recouverte par les impacts lasers [1]. La technique de traitement par laser est représentée par la Figure IV.1.

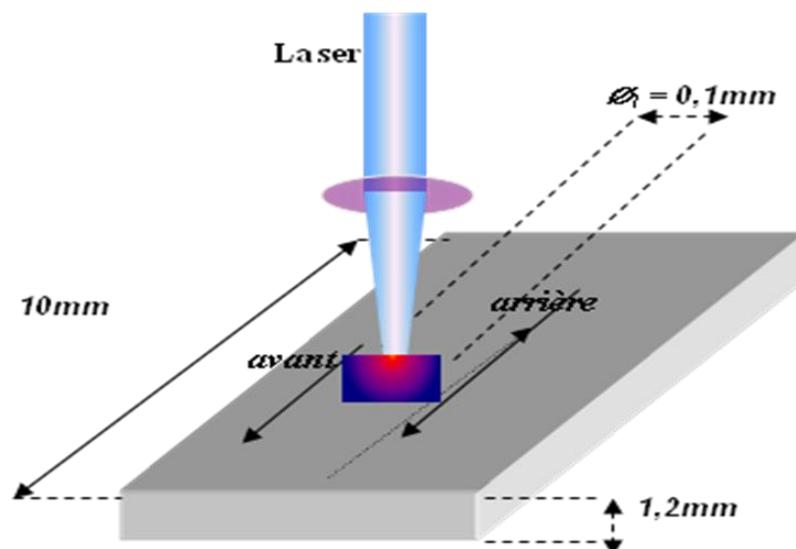


Figure IV.1: Technique de traitement par laser

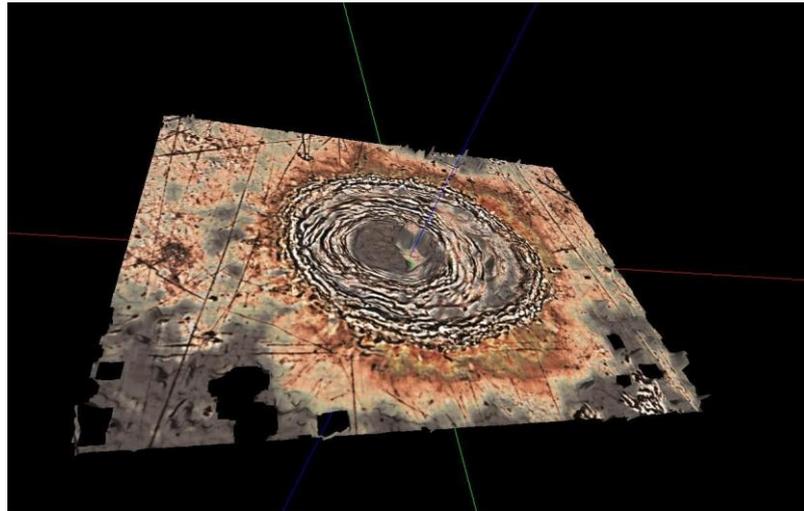


Figure IV.2: Vue d'un impact laser

L'insertion des éléments présents dans l'atmosphère (O_2 , N_2 ,...) est possible sur l'ensemble de la surface de la cible, ce qui permet la création d'une couche de diffusion (Figure IV. 3). Du fait du transport latéral de matière par effet de piston intervenant à chaque impact, la rugosité (R_a) des couches obtenues peut être comprise entre $0,2 \mu m$ et $1,5 \mu m$.

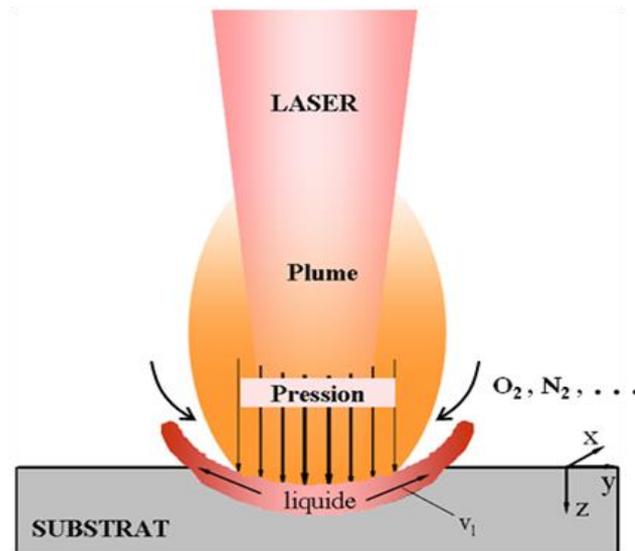


Figure IV. 3: Effets induits lors de traitement de surface par laser

Le Tableau IV.2 montre les paramètres opératoires appliqués par le faisceau laser sur les échantillons à traiter. La figure IV.4 représente un schéma de la méthodologie de ce travail.

Tableau IV.2: Les paramètres laser appliqués sur nos échantillons

Echantillons	LSA 1	LSA 2	LSA 3
P_1 (W)	1	2	2,90
F_{1p} ($J\text{ cm}^{-2}$)	8	10	14

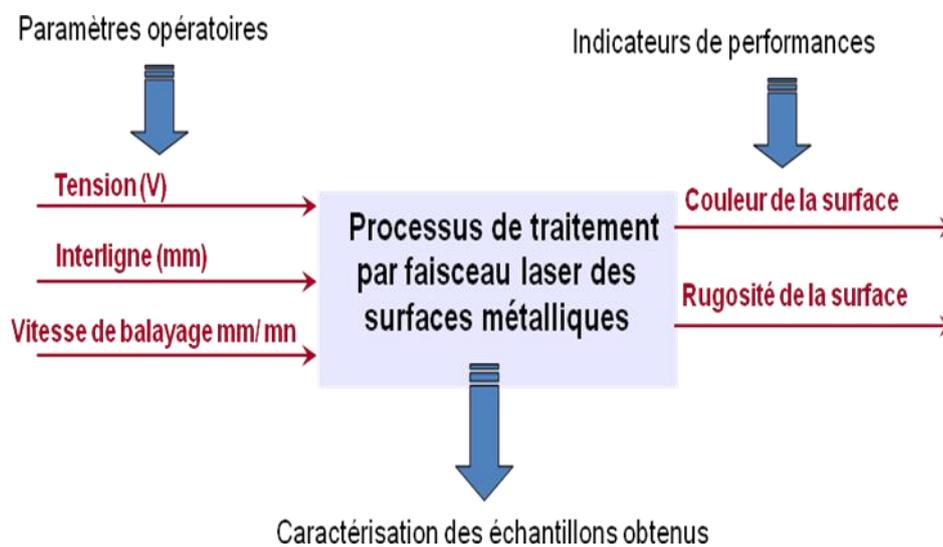


Figure IV.4: Représentation schématique du procédé de traitement de surface par laser

IV.3. Caractérisations des échantillons traités

Les analyses microstructurales et chimiques ont été effectuées à l'aide d'un microscope électronique à balayage (MEB) et d'une microsonde EDS montée sur ce MEB.

L'analyse des phases des couches a été effectuée à l'aide des méthodes d'analyses mettant en jeu des rayons X (DRX).

L'étude de la morphologie et de l'état de surface des couches obtenues a été réalisée à l'aide d'un microscope 3D. Une caractérisation électrochimique dans une solution biologique (solution de Ringer) a été effectuée dans le but d'étudier le comportement électrochimique des

échantillons traités dans cette solution. Enfin, l'effet de durcissement, par insertion de l'oxygène et de l'azote, dans le substrat de titane a été abordé.

IV.3.1. Résultats de l'analyse par diffraction des rayons (DRX)

L'analyse DRX de la surface traitée est nécessaire pour connaître la nature de la composition chimique de surfaces traitées. Le titane commercialement pur (Ti-CP) est connu comme un alliage α Ti [2], afin de vérifier cette structure, un diffractogramme de (DRX) de (Ti-CP) à l'état brut (uniquement poli) a été effectué (Figure IV.5). On constate des pics intenses correspondant à la présence de la phase α Ti, ce qui semble assez logique au vu de la faible teneur de chaque élément dans l'alliage de base. Les résultats quantitatifs indiquent que la composition est à 100% du titane. Ce qui confirme l'utilisation d'un alliage de titane pur (grade 4) comme annoncé par le fabricant.

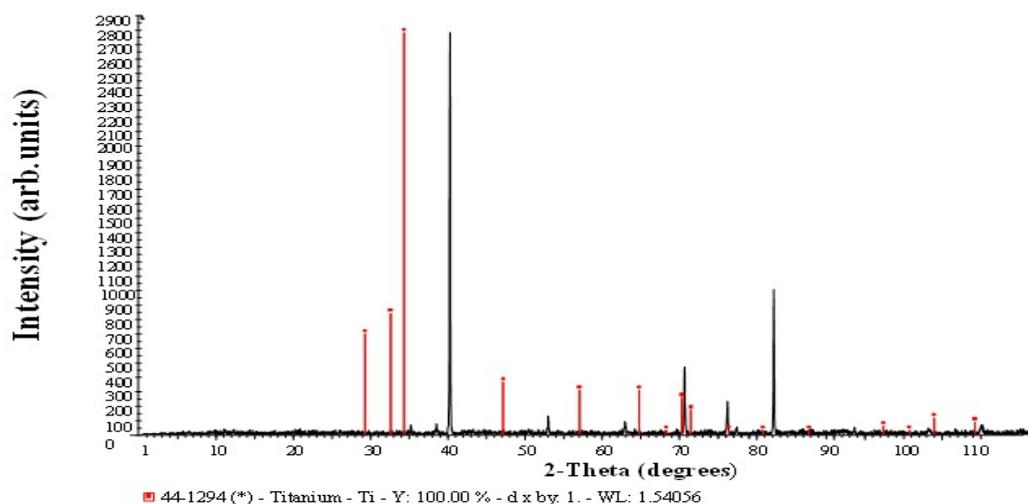


Figure IV.5: Diffractogramme (DRX) de Ti-CP non traité

La figure IV.6 représente le diffractogramme de couches obtenues après traitement par laser, on remarque qu'il y a des phases qui apparaissent sur le titane traité et une diminution de l'intensité du pic de la phase α Ti. Ceci est dû à une insertion des éléments légers (O_2 , N_2) qui se trouve dans l'atmosphère [3].

L'analyse DRX révèle la formation d'un mélange de plusieurs oxydes et de nitrures de titane (Figure IV.6). Les auteurs de la référence [4], fournissent une étude détaillée sur

l'oxydation du titane sous faisceau laser. Le diffractogramme illustré dans la Figure IV. 6 montre une présence importante des pics de TiN, TiN_{0,26} et des pics qui correspondent aux oxydes de titane (TiO et Ti₃O).

A haute température, lors de la fusion de la surface du substrat de titane sous atmosphère d'air, les atomes d'azote et d'oxygène se dissolvent dans le bain de fusion de Ti, ce qui entraîne la formation des oxydes et de nitrures de titane à la surface [4, 5].

Les différentes phases identifiées par DRX dans les couches traitées sont : TiN, TiN_{0,26}, TiO, Ti₃O, Ti(α).

- Ti₃O (fiche JCPDS 76-1644).
- TiO (fiche JCPDS 08 -0117).
- TiN_{0,26} (fiche JCPDS 08 -0117).
- TiN (fiche JCDPS 38-1420).

Les résultats des structures des phases de nos échantillons ont été confirmés également par l'analyse élémentaire EDS (Tableau IV.3). Selon les études qui ont été faites [6], la formation d'une plume plasma au dessus du substrat pendant qu'il est irradié par le faisceau laser à des fluences élevées, favorise la nitruration. L'analyse élémentaire montre l'insertion d'azote avec un taux de 20, 21 at. % (Tableau IV.5).

Nos résultats sont en accord avec les travaux précédents [7-9].

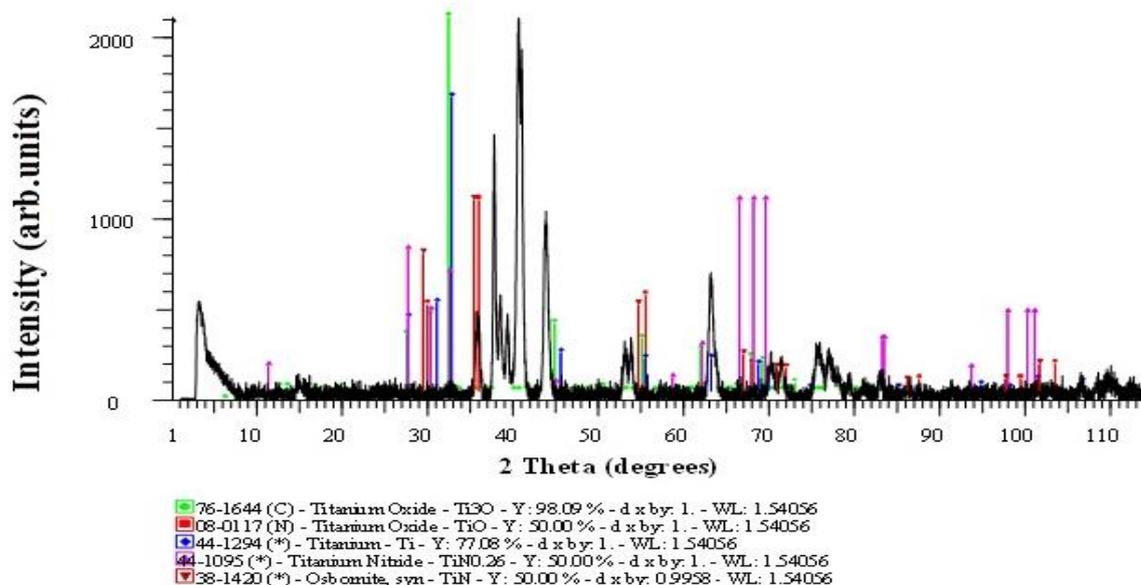


Figure IV.6: Diffractogramme (DRX) du titane traité à une fluence $F_1 = 14 \text{ J.cm}^{-2}$
(Echantillon LSA 3)

IV.3.2. Microscopie électronique à balayage (MEB)

Les analyses microstructurales et chimiques ont été effectuées à l'aide d'un microscope électronique à balayage (MEB) et d'une microsonde (EDS) montée sur ce (MEB).

Le titane commercialement pur (Ti-CP) a une morphologie lisse, régulière mais elle contient quelques rayures provenant de l'étape du polissage mécanique. La Figure IV.7 représente une image en MEB obtenue sur le substrat de titane ayant subi le traitement de surface.

L'observation par microscopie électronique à balayage effectuée sur les surfaces des échantillons traités révèle la formation d'une couche d'oxyde adhérente à la surface du substrat traité, chaque échantillon possède une morphologie d'oxyde différente par rapport aux autres comme il a été déjà montré précédemment sur les spectres de DRX. L'influence de la température de recuit sur la morphologie de la surface du substrat traité est bien visible (Figure IV. 8).

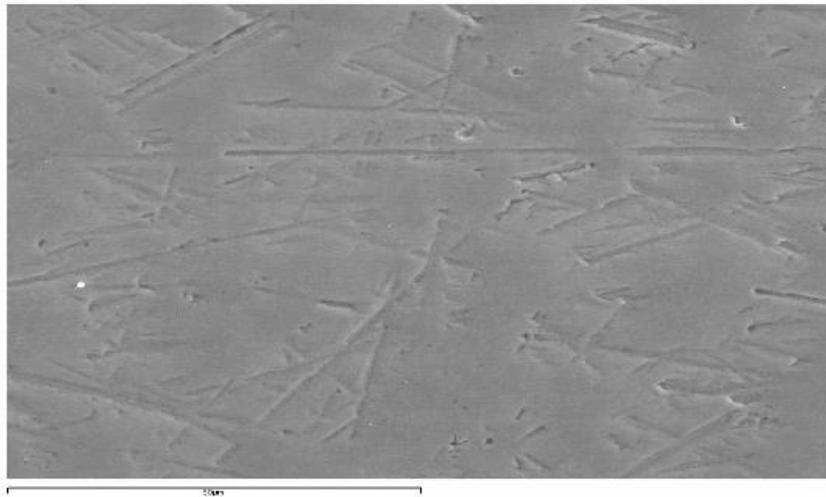


Figure IV.7: Micrographie MEB du titane non traité (grossissement X 1000)

L'énergie déposée par le faisceau laser à l'extrême surface conduit dans un premier temps à modifier l'état physique du substrat dans lequel s'effectuent des processus physicochimiques, l'excès d'énergie déposée si elle existe engendre alors une variation des états chimiques des éléments présents dans le milieu (Figure IV.8). On peut clairement observer la présence des couches très épaisses d'oxyde sur toute la surface des échantillons.

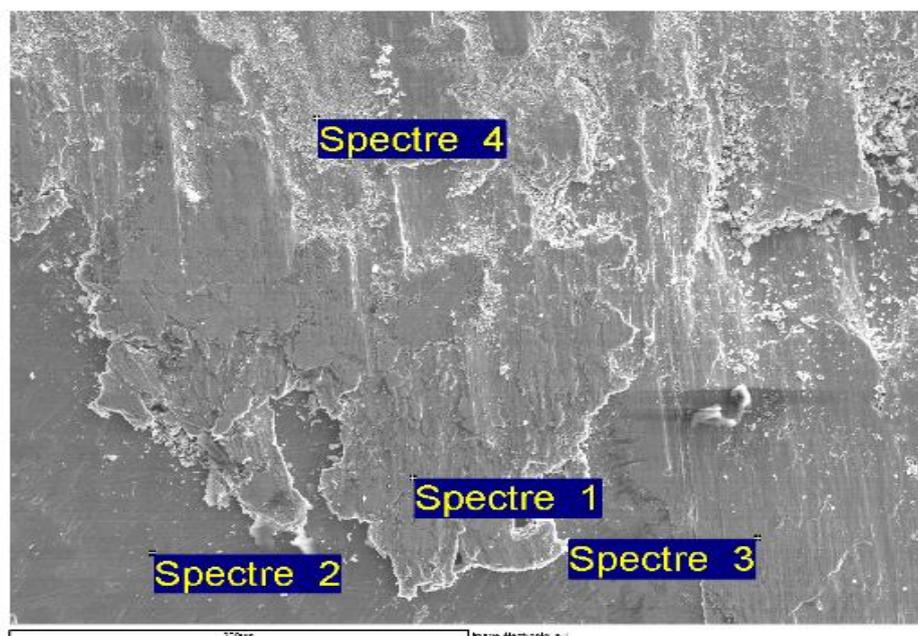


Figure IV.8: Image réalisée au MEB du substrat de titane après traitement sous faisceau laser (grossissement X 2000)

IV.3.3. Analyse par Spectroscopie aux rayons X à dispersion d'énergie (EDS)

L'analyse par la microsonde (EDS) réalisée sur la surface traitée a pour but de mettre en évidence la répartition des éléments chimiques sur le substrat obtenu.

La Figure IV.8 montre la microstructure et les spectres EDS de la région traitée par laser.

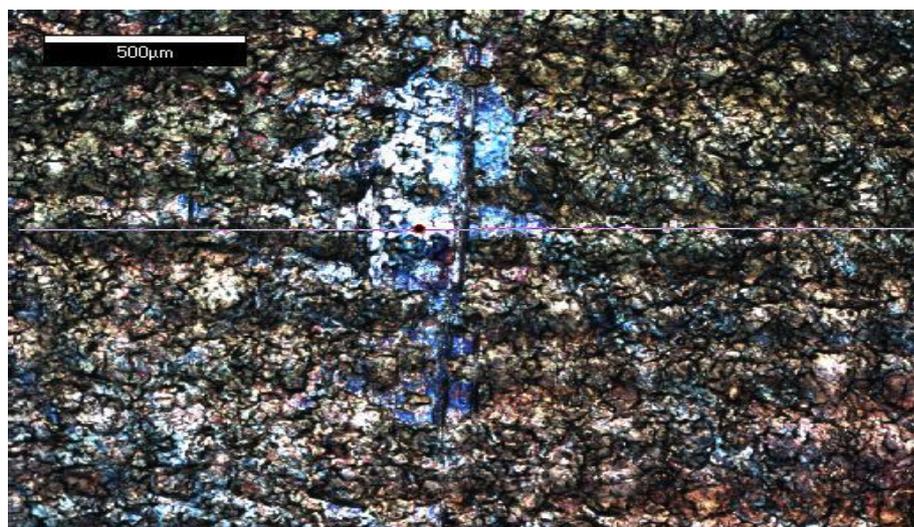
Les résultats quantitatifs de l'analyse chimique par EDS des régions ciblées révèlent les pourcentages atomiques (at. %) des éléments insérés dans le substrat traité. Ces éléments sont l'oxygène et l'azote. Ce qui confirme les résultats obtenus par DRX où on a trouvé des pics correspondant à l'insertion de ces éléments. L'analyse par EDS a également montré que la quantité de ces éléments varie en fonction des fluences lasers appliquées au cours du traitement.

Le Tableau IV.3 montre les résultats d'analyse chimique par EDS des régions ciblées dans la Figure IV.8 de l'échantillon LSA 3.

Tableau IV.3: Résultats d'analyse chimique par EDS des régions ciblées dans la Figure IV.8 de l'échantillon LSA 3

Spectre	N	O	Ti	Fe	Total
Spectre 1	5,69	3,13	89,49	1,69	100,00
Spectre 2		37,05	62,95		100,00
Spectre 3	2,39	0,57	97,04		100,00
Spectre 4	6,69	43,71	47,78	1,83	100,00
Max.	6,69	43,71	97,04	1,83	
Min.	2,39	0,57	47,78	1,69	

L'observation visuelle du titane (Ti-CP) traité par faisceau laser indique la formation d'une coloration très nette sur la surface. Le procédé laser que nous avons utilisé nous a permis d'obtenir des couches colorées en variant les paramètres de traitement (fluence, recouvrement,...) (Figure IV.9). Ces résultats sont en parfait accord avec ceux obtenus précédemment par A. Perez del Pino et al. [7].

**Figure IV. 9:** Micrographie MEB montrant la couleur et l'état de surface du titane obtenu par traitement sous faisceau laser

Après traitement par laser, le matériau offre une nouvelle forme et une nouvelle texturation. Les compositions en oxygène et en azote des échantillons traités sont regroupées dans le Tableau IV.4.

Les analyses par EDS révèlent aussi que l'échantillon LSA 3 présente beaucoup plus de nitrures et d'oxydes de titane en surface que les autres échantillons (20,21 at. % N ; 40,20 at. % O). Ceci est dû à l'application d'une fluence laser plus élevée que les autres.

L'augmentation de la fluence laser appliquée sur le substrat engendre l'augmentation du taux d'oxygène et d'azote. Il existe bien une compétition entre ces deux éléments pour occuper les sites interstitiels du réseau lorsque l'oxydation s'effectue dans l'air [10-13]. Il a été démontré; [6] que la formation d'une plume plasma au dessus du substrat pendant qu'il est irradié par le faisceau laser à des fluences élevées favorise la nitruration.

Nos résultats sont en bonne concordance à ceux publiés par A. Perez et al [7].

Tableau IV.4: Tableau récapitulatif de compositions chimiques obtenues par EDS des échantillons traités

Echantillons	LSA 1	LSA 2	LSA 3
P ₁ (W)	1	2	2,5-2,90
F _{1p} (J cm ⁻²)	8	10	14
Couleur	jaune	Bleue	violet
Eléments			
N (at. %)	14,05	19,90	20,21
O (at. %)	35,16	40,10	40,20
Ti (at. %)	50,79	40,00	39,59

La Figure IV.10 permet de visualiser de façon schématique les phases détectées en surface des échantillons obtenus après traitement sous faisceau laser.

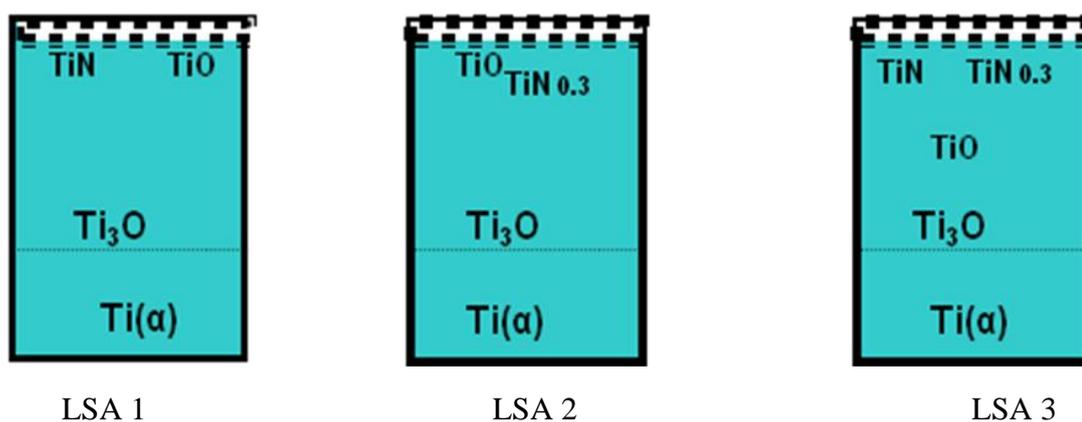


Figure IV.10: Représentation schématique des phases formées sur les surfaces des échantillons traités

La Figure IV.11 illustre l'influence de la fluence laser appliquée sur le substrat en fonction de la concentration atomique en oxygène et en azote dans les échantillons obtenus après traitement.

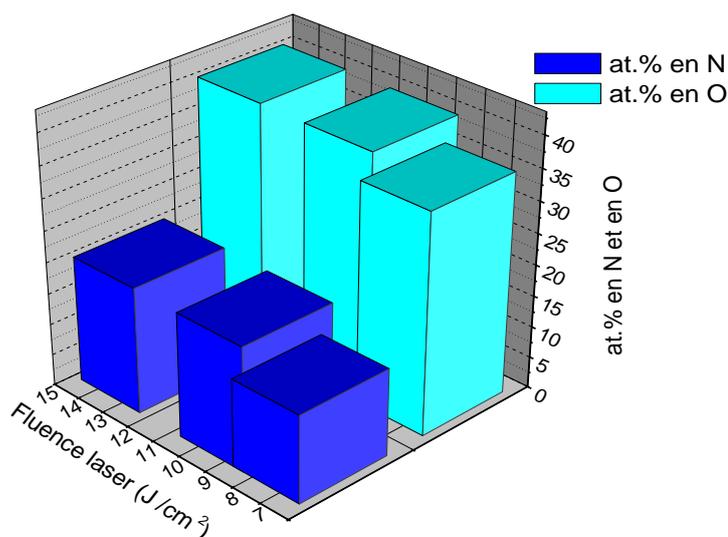


Figure IV.11: Effet de la fluence laser sur la concentration atomique en azote et en oxygène dans les échantillons obtenus après traitement

IV.3.4. Résultats électrochimiques et discussions

Cette partie décrit le déroulement des manipulations électrochimiques ; y compris ; les différentes étapes suivies pour le tracé des courbes potentiel-temps et les courbes de polarisation potentiodynamique.

Des essais électrochimiques ont été utilisés pour évaluer l'influence de la composition des échantillons obtenus sur la résistance à la corrosion.

IV.3.4.1. Techniques de mesures électrochimiques

Différentes techniques électrochimiques sont couramment utilisées pour étudier les réactions qui se passent à l'interface métal/électrolyte. Ces techniques sont dites stationnaires et non-stationnaires. Elles mettent en jeu toutes les deux, les mesures de potentiel et de courant.

Le premier groupe permet de recueillir des informations liées à la cinétique de corrosion, il englobe les courbes potentiel-temps, courbes potentiodynamiques, polarisation cyclique, etc.

Le deuxième groupe est basé sur l'utilisation des fonctions de transfert dont la spectroscopie d'impédance électrochimique (S.I.E.) fait partie. On fait appel à ces techniques non-stationnaires dans le cas de systèmes très résistants ou pour l'étude des mécanismes réactionnels.

La surface des implants métalliques en contact des fluides biologiques qui contiennent des ions chlorures agressifs peuvent provoquer la dissolution électrochimique de l'implant. Une autre exigence, est la biocompatibilité de l'implant qui peut libérer des ions métalliques nocifs dans le corps. Donc, la résistance à la corrosion est un facteur primordial qui régit la compatibilité de l'implant. Elle doit toujours être prise en considération dans l'évaluation du comportement d'un biomatériau, en tenant compte des conditions dans lesquelles il doit remplir sa fonction.

Pour étudier le comportement électrochimique des échantillons, des essais de corrosion ont été réalisés dans le laboratoire d'Analyse Industrielle et Génie des Matériaux (LAIGM), en utilisant un potentiostat. L'électrolyte utilisé est une solution de Ringer (Milieu physiologique simulé). Leur composition est représentée dans le Tableau IV.5.

Tableau IV.5: Produits chimiques utilisés pour la préparation de la solution de Ringer

Composition	Quantité (g/L)
NaCl	9,0
CaCl ₂	0,17
KCl	0,14
NaHCO ₃	2,0
H ₂ O	1000 mL

IV.3.4.1.1. Préparation des électrodes de travaux

Nous avons retenu dans cette étude l'échantillon de titane (Ti-CP) non traité (comme référence) et les échantillons de titane (Ti-CP) traités sous faisceau laser (LSA 1, LSA 2, LSA 3). La dimension des plaques de ces échantillons est de 15 mm x 10 mm x 1,2 mm.

Afin d'obtenir des résultats fiables et reproductibles, l'électrode de travail subit avant chaque essai, un prétraitement, qui consiste à un rinçage à l'eau distillée, puis un dégraissage à l'acétone et un séchage sous un flux d'air pour éviter toute sorte de réaction entre l'eau distillée et la surface de l'échantillon avant les mesures électrochimiques.

IV.3.4.1.2. Préparation de la solution corrosive (solution de Ringer)

Afin de reproduire le plus fidèlement possible les conditions du corps humain, les mesures électrochimiques sont effectuées en milieu physiologique. La solution choisie pour cette étude est appelée solution de Ringer. Elle reproduit la partie inorganique du plasma sanguin humain (elle ne contient ni composés organiques ni cellules). Elle contient les ions Na⁺, K⁺, Mg⁺², Ca⁺², Cl⁻ et HCO⁻³ avec des concentrations similaires au fluide sanguin humain. De plus, à 37 ± 2 °C, son pH est de 7,4 [13]. Le référencement des produits

chimiques utilisés pour sa fabrication est donné dans le Tableau IV.6. La caractérisation électrochimique a été effectuée dans cet électrolyte [14-18].

Tableau IV.6: Référence des produits chimiques utilisés pour la préparation de la solution de Ringer

Nom du composé	Formule chimique	Fournisseur	Pureté
Chlorure de sodium	NaCl	Fluka	99,5 %
Hydrogénocarbonate de sodium	NaHCO ₃	Sigma-Aldrich	99,7 %
Chlorure de potassium	KCl	Riedel de Haën	99,5 %
Acide chlorhydrique	HCl	Sigma-Aldrich	37 %
Chlorure de calcium dihydraté	CaCl ₂ 2H ₂ O	Fluka	98 %

La préparation de la solution de Ringer doit être effectuée très précautionneusement car cette dernière est extrêmement instable. Elle précipite très facilement et peut former un dépôt au fond du récipient. C'est d'ailleurs pour cette raison que l'on préférera des récipients en plastique plutôt qu'en verre. En effet, le verre étant un matériau bioactif, il favoriserait la précipitation de la solution avant même qu'elle soit mise en contact avec un l'échantillon à caractériser.

Dans cette étude, la solution de Ringer a été préparée au laboratoire par la dissolution tour à tour des composés listés dans le Tableau IV.5 dans environ 700 ml d'eau distillée contenue dans un récipient en plastique. La solution doit être couverte par un verre de montre (ou un film plastique), agitée et maintenue à environ 37 ± 2 °C. Une fois tous les composés dissous, la solution doit être maintenue précisément à 37 ± 2 °C et une solution d'HCl à 1M doit être ajoutée goutte à goutte jusqu'à stabiliser le pH à 7,4. Ensuite, la quantité d'eau distillée doit être ajustée jusqu'à obtenir 1 litre de solution.

Dans le cadre des manipulations liées à ce travail, nous avons utilisé une cellule analytique en verre simple. La cellule est recouverte d'un couvercle muni des ouvertures permettant d'y placer les électrodes et le thermomètre (Figure IV.12, a). Un montage à trois

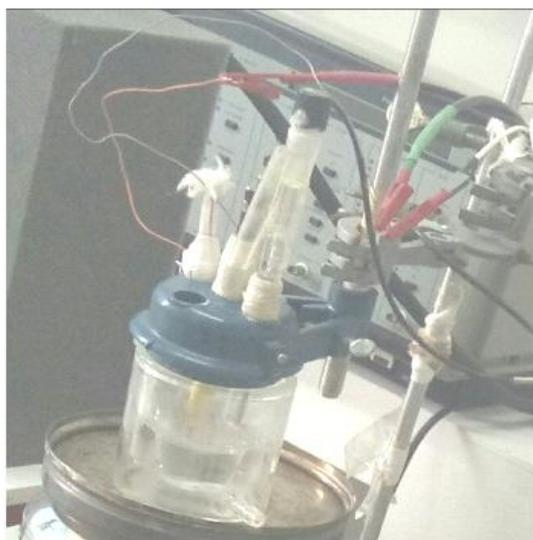
électrodes est utilisé pour effectuer les caractérisations électrochimiques de notre travail. Ces électrodes sont :

- Une électrode de référence. L'électrode de référence utilisée au cours de toutes les manipulations de ce travail est l'électrode au calomel saturé (ECS) $\text{Cl}^-/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}$
- Une contre-électrode (auxiliaire). Au cours des manipulations électrochimiques, la contre électrode utilisée est un fil de platine de $0,5 \text{ cm}^2$, obtenu de chez Radiometer Analytical.
- Une électrode de travail qui est l'échantillon qu'on veut le caractérisé dans notre travail. Notons bien que les échantillons à étudier sont : le titane (Ti-CP) non traité (en tant que référence) et les échantillons de titane traités (LSA 1, LSA 2 et LSA 3).

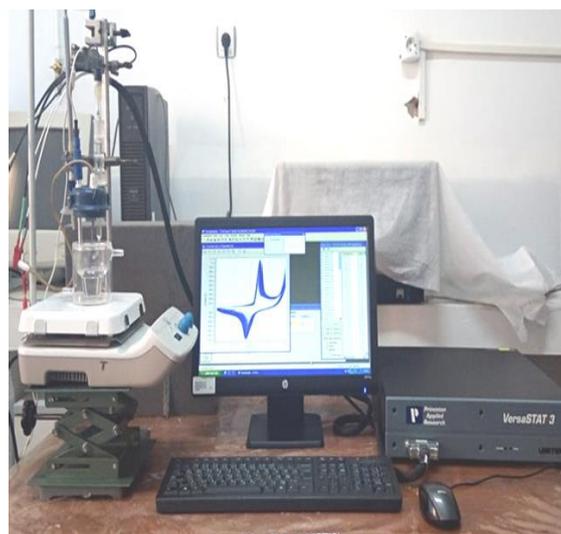
Le dispositif expérimental utilisé pour le tracé des courbes de polarisation et la réalisation des mesures électrochimiques est composé, en plus de trois électrodes nécessaires, d'un potentiostat équipé d'un générateur de signaux ou pilote, qui fait varier le potentiel ou le courant au cours du temps et d'un enregistreur. Le millivoltmètre et l'ampèremètre du potentiostat permettent de visualiser les variations du potentiel, entre l'électrode de travail et l'électrode de référence, et du courant circulant entre l'électrode de travail et l'électrode auxiliaire au cours de l'étude. Les trois électrodes sont reliées au potentiostat de type potentiostat/galvanostat 273A EG&G (société Princeton Applied Research). Ce dernier est piloté par un ordinateur, qui permet l'acquisition des données. Ces données sont traitées et enregistrées automatiquement, grâce à un logiciel (Power suite software).

L'électrode de travail, l'électrode de référence et l'électrode auxiliaire ont été immergées dans la cellule électrochimique contenant la solution de Ringer à $37 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$; température simulant à celle du liquide corporel. L'électrode auxiliaire a fourni le courant à l'électrode de travail afin de la polariser. Le potentiel entre l'échantillon et l'électrode de référence a été contrôlé dans le test. L'ensemble a été lié à un micro-ordinateur muni d'un logiciel permettant le tracé des courbes : $i = f(E)$ et $E = f(\text{temps})$. Une représentation schématique du montage expérimental décrit ci-dessus est proposée en Figure IV. 12, b.

Les mesures ont été effectuées jusqu'à obtenir trois essais reproductibles.



a)



b)

Figure IV.12: Montage expérimental pour la réalisation des essais de corrosion au laboratoire d'Analyses Industrielles et Génie des Matériaux (LAIGM), a) cellule électrochimique, b) Chaîne électrochimique

IV.3.4.1.3. Mode opératoire

La séquence de caractérisation consiste à enregistrer l'évolution du potentiel de corrosion en fonction du temps des échantillons traités et du Ti-CP non traité en tant que référence, à $\text{pH} = 4$. Ensuite, les mêmes essais sont répétés à $\text{pH} = 9$. Dans un souci de reproductibilité des résultats, il a été choisi de réaliser les mesures sur d'autres échantillons (LSA 1, LSA 2, LSA 3 et Ti-CP) qui n'ont pas subi la caractérisation électrochimique à $\text{pH} = 4$. Tous les essais ont été réalisés dans l'air, à pression atmosphérique. A noter que la solution de Ringer a été systématiquement changée dans chaque essai.

Une solution d'HCl à 1M ou de NaOH à 1 M doit être ajoutée goutte à goutte jusqu'à stabiliser le pH du milieu d'essai.

A la fin de chaque manipulation et pour des mesures de précaution, l'électrode de référence a été rincée abondamment à l'eau distillée et rangée dans son tube de protection contenant une solution saturée de KCl.

Typiquement, ce même protocole a été suivi pour la réalisation des essais d'obtention des courbes de polarisation potentiodynamique.

IV.3.4.2. Evolution du potentiel d'équilibre en fonction du temps

Les tracés des courbes de potentiel de corrosion en fonction du temps, nous permettent de prévoir le comportement de corrosion à l'interface métal/solution selon leurs évolutions.

Le suivi du potentiel à l'abandon du système renseigne sur la stabilité de passivation de l'échantillon dans la solution de Ringer à 37 ± 2 °C; température simulant à celle du liquide corporel. Afin de garantir un état de surface reproductible et exempt de tout polluant, chaque échantillon a subi un rinçage à l'eau distillée et immédiatement introduit dans la cellule contenant la solution électrolytique pour leur faire subir les tests d'électrochimiques.

Le comportement électrochimique dans la solution de Ringer à 37 ± 2 °C du titane commercialement pur (Ti-CP) et des échantillons traités a été étudié par suivi du potentiel à circuit ouvert en fonction du temps à pH= 4 et pH= 9.

La Figure IV.13 représente l'évolution du potentiel en circuit ouvert du titane commercialement pur (Ti- CP) non traité et des échantillons de Ti-CP) traités en fonction du temps d'immersion dans la solution de Ringer à 37 ± 2 °C à pH= 4 et pH= 9 respectivement.

D'après la Figure IV.13, on remarque que tous les échantillons traités présentent des profils similaires, caractéristiques d'une passivation spontanée que se soit dans la solution de pH= 4 ou de pH= 9. En effet, le potentiel à circuit ouvert croît rapidement avec le temps dans la direction noble, indiquant la formation et la croissance d'un film passif à la surface puis se stabilise à un potentiel autour de -0,05 V/ECS à pH= 4 et -0,5 V/ECS à pH= 9 (Figure IV.13).

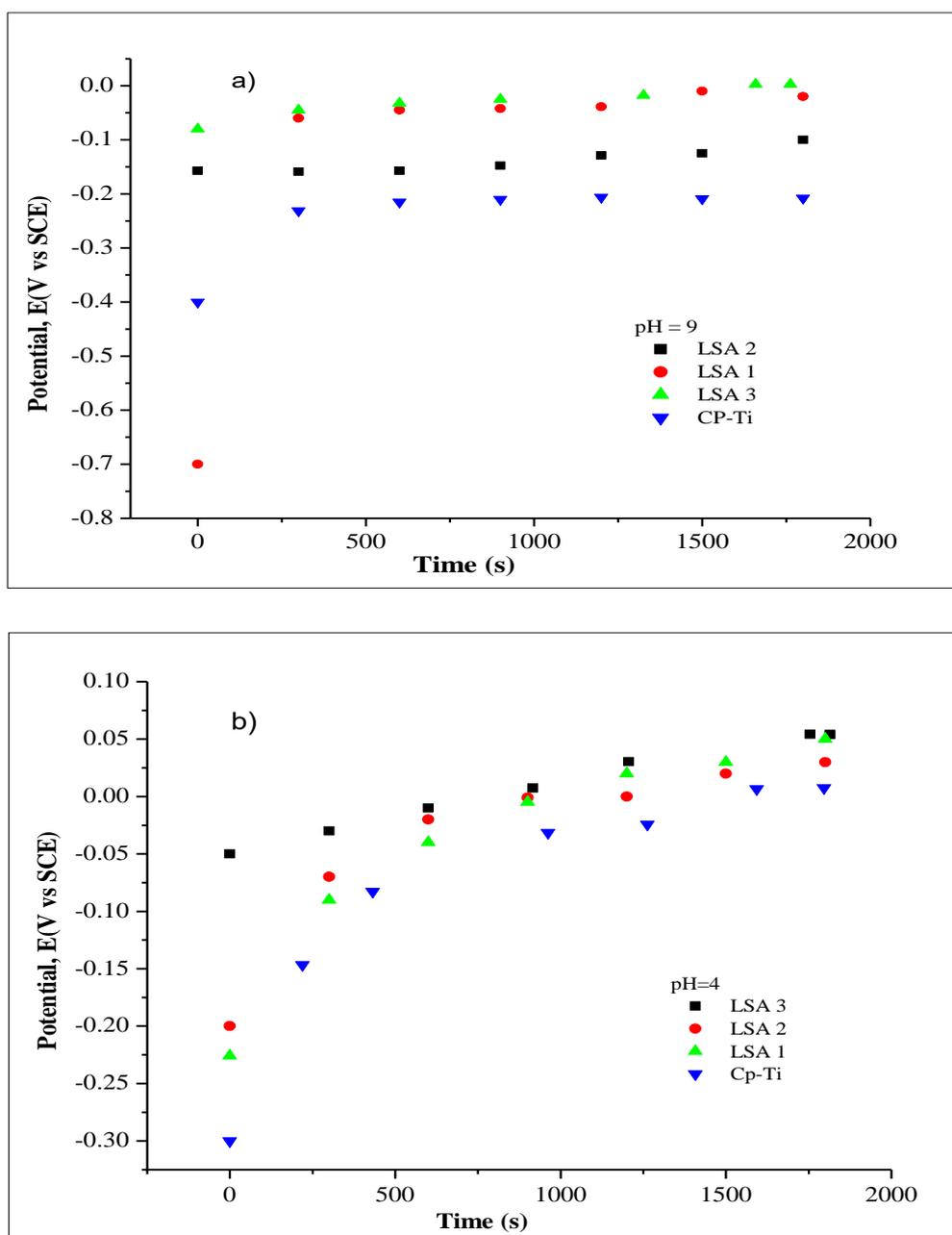


Figure IV.13 : Evolution du potentiel à circuit ouvert en fonction du temps de (Ti-CP) non traité et des échantillons de (Ti-CP) traités dans la solution de Ringer à $37 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$, a) pH= 9 et b) pH= 4

IV.3.4.3. Courbes de polarisation potentiodynamique

Les tracés des courbes de polarisation potentiodynamique nous renseignent sur la cinétique du processus de corrosion le plus lent, c'est à dire des différentes réactions élémentaires (transfert de charge, transfert de matière, adsorption des espèces...) qui se

déroulent à l'interface métal/solution. Cette technique a été effectuée pour analyser la continuité, la stabilité et l'intensité de la formation du film d'oxyde passif de (Ti- CP).

La représentation usuellement employée dans le cadre de l'étude de la corrosion consiste à tracer la valeur absolue de la densité de courant (i) en échelle logarithmique (obtenue en divisant le courant mesuré par la surface exposée) en fonction de la tension appliquée.

Les courbes de polarisation sont obtenues après une durée d'immersion de 45 min dans le milieu d'essai. Le résultat obtenu est représenté par la variation du courant en fonction du potentiel appliqué dans un repère linéaire ou bien semi-logarithmique, c'est à dire en traçant la courbe $i = f(E)$ ou $\log i = f(E)$.

Les tracés de ces courbes sur une échelle semi-logarithmique des densités de courant correspondant à tous les échantillons de titane dans la solution de Ringer à 37 ± 2 °C, entre -1000 et +1000 mV, à pH= 9 et pH= 4, sont représentés respectivement sur la Figure IV.14.

Les densités du courant, représentées sur l'axe des abscisses des courbes de la Figure IV. 14, ont été calculées en divisant le courant mesuré par la surface immergée dans la solution de Ringer.

Les courbes de polarisation $\log i = f(E)$ nous a permis de déterminer le potentiel de corrosion par l'exploration des droites de Tafel et la détermination du courant de corrosion.

D'après les courbes illustrées par la Figures IV.14, nous observons que l'échantillon LSA 3 que se soit dans la solution à pH= 4 ou à pH= 9 se passive et présente un palier de passivation plus étendu et très large.

Les deux échantillons traités LSA 2 et LSA 3 présentent un comportement passif traduit par le déplacement des potentiels vers des valeurs plus positives, -0,560 V/ECS et -0,452 V/ECS pour LSA 2 dans la solution de pH= 9 et de pH= 4 respectivement, pour LSA 3, -0,440 V/ECS dans la solution de pH= 9, -0,452 V/ECS dans la solution de pH= 4.

Nous constatons également que L'échantillon LSA 1 présente un comportement corrosif identique à celui du (Ti- CP) non traité [22]. Le courant de corrosion est très faible de l'ordre de $0,001 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ (Tableau IV.7).

Le Tableau IV.7 résume les paramètres de corrosion obtenus à savoir, le potentiel de corrosion E_{corr} (V/ECS) et la densité du courant de corrosion i_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$) relevés en solution de Ringer pour les échantillons définis dans le Tableau IV.2. Ces paramètres sont calculés à partir de l'extrapolation des droites de Tafel pour tous les échantillons étudiés (Tableau IV.7).

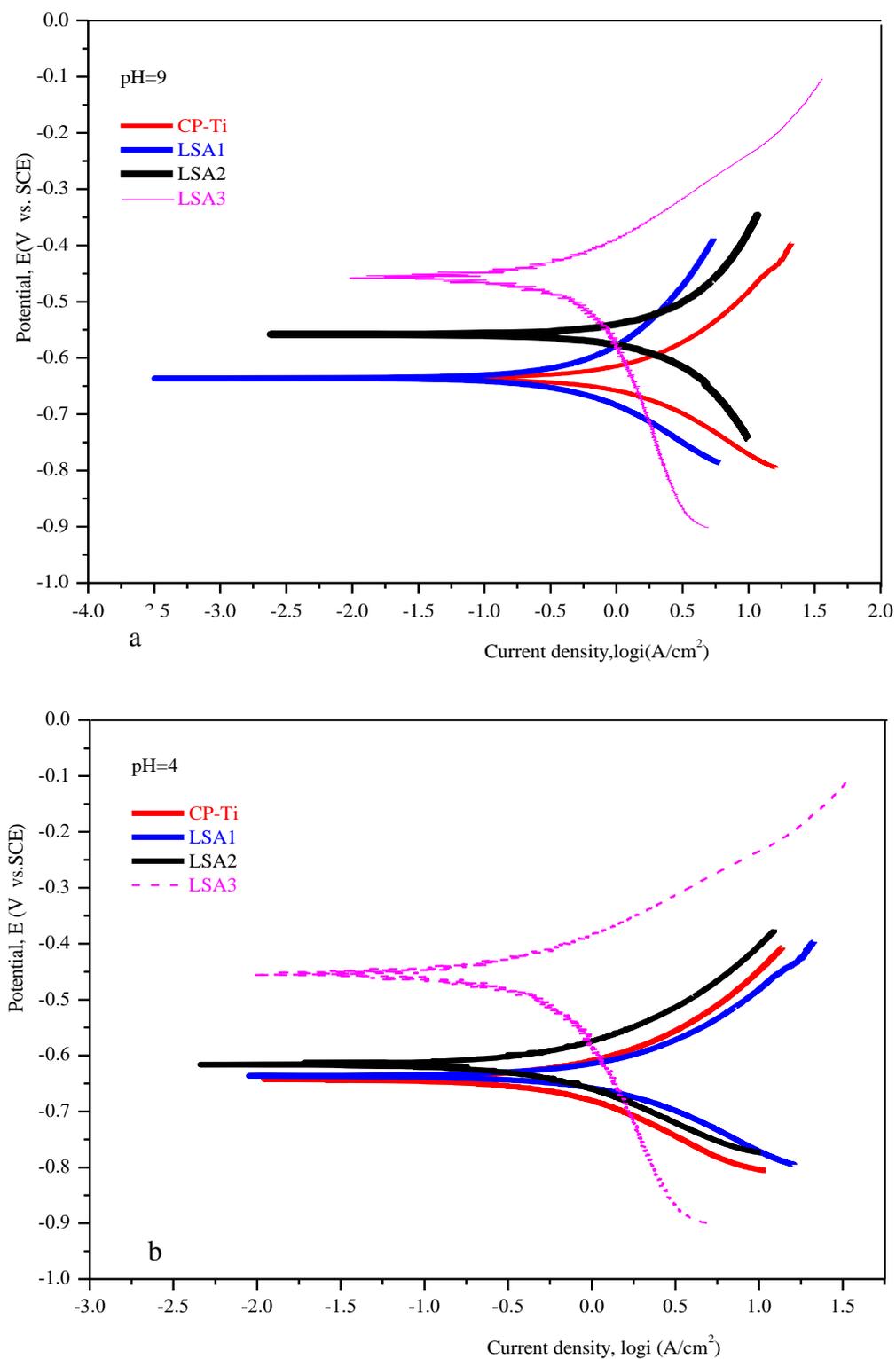


Figure IV.14: Courbes potentiodynamiques de (Ti- CP) pur et des échantillons de (Ti- CP) traités dans la solution de Ringer à 37 ± 2 °C à, a) pH= 9, b) pH= 4

Tableau IV.7: paramètres électrochimiques tirés des courbes de polarisations potentiodynamiques de (Ti- CP) pur et des échantillons de (Ti- CP) traités dans la solution de Ringer à 37 ± 2 °C

Echantillons	pH= 4		pH= 9	
	E_{corr} (V/ ECS)	i_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	E_{corr} (V/ ECS)	i_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)
CP-Ti	-0,490	1,355	-0,645	0,961
LSA 1	-0,560	0,650	-0,645	0,271
LSA 2	-0,460	0,219	-0,560	0,286
LSA 3	-0,452	0,206	- 0,440	0,275

Selon toutes ces observations et selon les paramètres de corrosion reportés dans le Tableau IV.7, on constate que les deux échantillons LSA 3 et LSA 2 présentent une bonne résistance à la corrosion. Ceci est probablement dû à la stabilité du film d'oxyde qui est formé principalement à la surface traitée [23,24]. Sur la base de ces valeurs, il est confirmé que le film passif formé à la surface des deux échantillons obtenus LSA 3 et LSA 2 est un film protecteur. On a également remarqué que l'échantillon le plus riche en azote (LSA 3) est le plus résistant à la corrosion que les autres échantillons avec un potentiel de corrosion de - 0,440 V/ECS à pH= 9 et -0,452 V/ECS à pH= 4.

Les résultats de la présente étude confirment que l'échantillon LSA 3 pourrait offrir une excellente résistance à la corrosion par rapport aux autres échantillons.

IV.3.5. Mesure de microdureté Vickers

Le comportement mécanique des échantillons de titane commercialement pur (Ti-CP) non traité et des échantillons de (Ti- CP) ayant subi un traitement par laser a été étudié à travers la réalisation des essais d'indentation instrumentée, en appliquant une charge de 10 N. Chaque résultat est moyenné sur 5 mesures.

Les valeurs moyennes de microduretés des échantillons étudiés sont introduites dans le Tableau IV.8.

Tableau IV.8: Valeurs moyennes de dureté Vickers du titane commercialement pur (Ti- CP) non traité et des échantillons de (Ti- CP) traités par laser

Echantillons	HV moy.
Ti-CP non traité	273
LSA 1	466
LSA 2	573
LSA 3	595

Selon les valeurs moyennes de dureté Vickers du titane commercialement pur (Ti-CP) non traité et des échantillons traités par faisceau laser (Tableau IV.8), on remarque que les valeurs de dureté des échantillons obtenus après traitement sont supérieures à celles du titane non traité, de plus la dureté Vickers est d'autant plus grande lorsque l'échantillon est plus riche en azote. La meilleure valeur de dureté est enregistrée pour l'échantillon LSA 3

Cette augmentation de dureté pourrait être attribuée à la diffusion de l'azote dans l'échantillon quand le traitement est réalisé avec une fluence laser plus grande, induisant ainsi une température de surface plus élevée, ce qui favorise l'insertion de l'azote. Ce dernier est connu par son augmentation de durcissement même à faible concentration atomique [13]. On a également remarqué que l'augmentation du pourcentage massique d'azote (N) fait augmenter la dureté des échantillons. Ceci est confirmé par les résultats des compositions chimiques obtenus par EDS des échantillons traités (Tableau IV.4).

A l'issu de ces résultats, les valeurs obtenues restent encourageantes.

Nous avons également tracé la courbe de dureté Vickers en fonction de la concentration atomique en azote (N) dans les échantillons obtenus (Figure IV.15). On remarque que la dureté (valeur moyenne calculée) de la surface augmente avec l'augmentation de la concentration atomique en azote. Nous avons aussi constaté que la variation de la dureté Vickers en fonction des fluences lasers appliquées est presque linéaire (Figure IV.16). Ce résultat est en parfait accord avec la littérature [25].

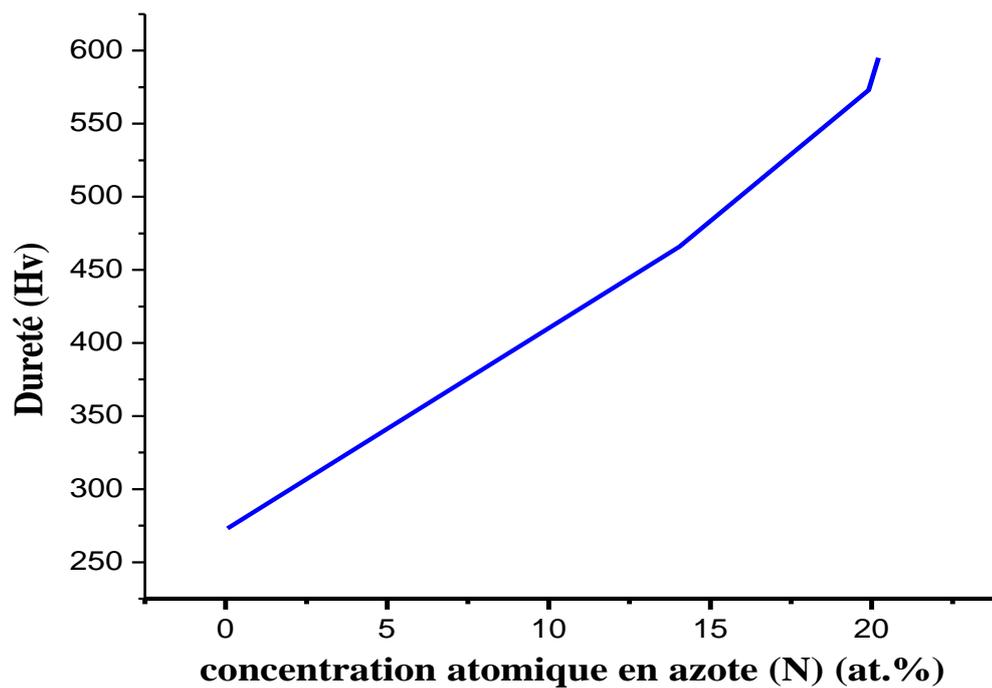


Figure IV.15: Profil de dureté Vickers en fonction de la concentration atomique en azote dans les échantillons traités

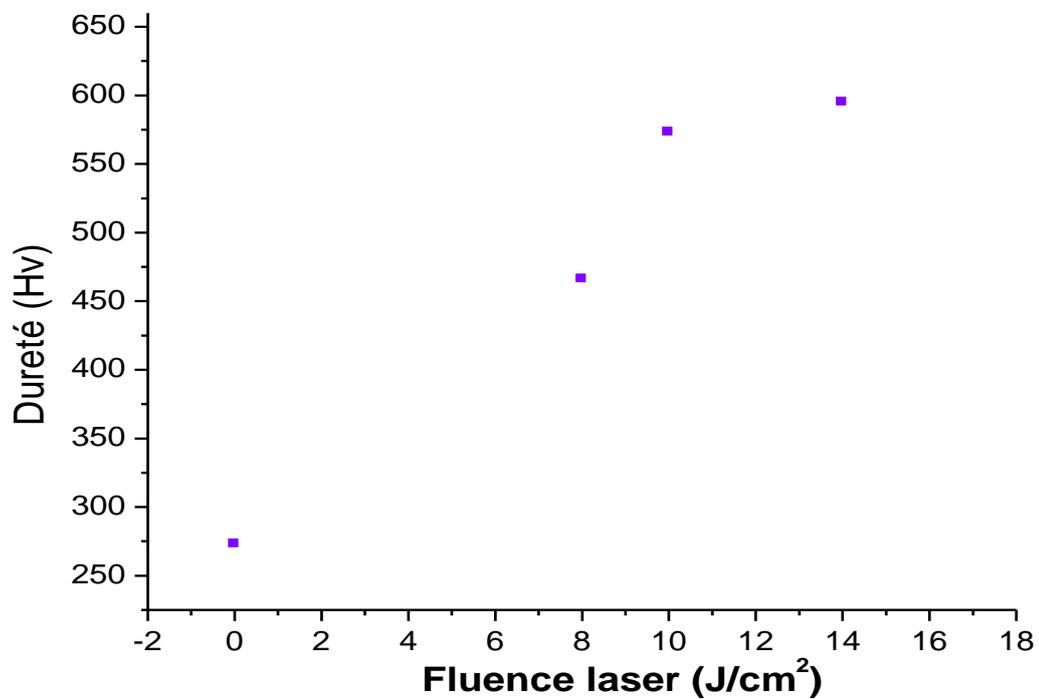


Figure IV.16: Evolution de la dureté Vickers en fonction des fluences laser appliquées

IV.3.6. Coefficient de frottement

La Figure IV.17 montre l'évolution du coefficient de frottement μ en fonction du nombre de cycles N , pour les échantillons obtenus après traitement par laser.

On peut constater que l'échantillon non traité présente la plus grande valeur du coefficient de frottement à l'ordre d'environ 1,5 pendant l'essai d'usure par rapport aux coefficients de frottement des autres échantillons. Les coefficients de frottement des échantillons obtenus sont tous beaucoup plus bas que le titane (Ti-CP) non traité, ce qui indique que le procédé de traitement de surface sous faisceau laser avec les paramètres opératoires mentionnés dans le Tableau IV. 2, permet de réduire le coefficient de frottement et par conséquent il améliore la résistance à l'usure du titane (Ti-CP). Il est clair qu'au dessus de 8 000 cycles de fretting, le coefficient de frottement est stable pour tous les échantillons étudiés. Il est intéressant de noter aussi que les deux échantillons LSA 3 et LSA 2 dont la concentration en azote est la plus élevée, présentent le meilleur coefficient de frottement avec des valeurs aux alentours de 0,3 et 0,6 respectivement.

Dans notre étude, on a pu constater que la diminution du coefficient de frottement des échantillons traités est attribuée à la formation des couches d'oxydes et de nitrures de titane à la surface. Comme il a été déjà montré précédemment, l'azote permet d'augmenter la dureté des échantillons traités et donc diminuer le coefficient de frottement. La valeur la plus basse est enregistrée pour l'échantillon contenant le plus d'azote.

Ceci est en bon accord avec les résultats trouvés par Marco de Lucas et al. [26,27].

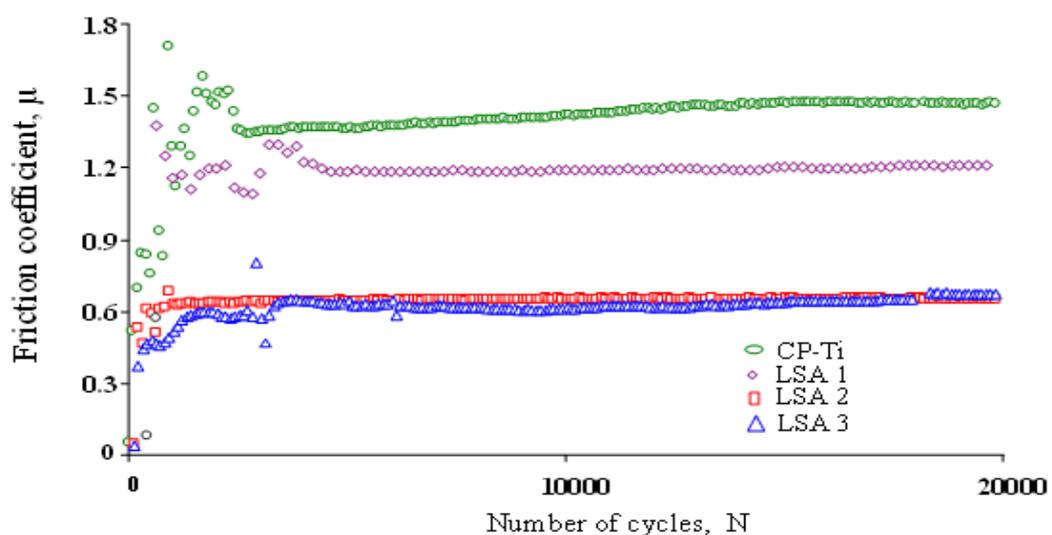


Figure IV.17: Evolution du coefficient de frottement, μ , en fonction du nombre de cycles de fretting, N , de (Ti-CP) non traité et des échantillons obtenus après traitement

IV.3.7. Etude de la rugosité de surface

Bien que des différences aient été relevées entre les états de surface, le processus cellulaire semble encore mal compris. En effet, le rôle de certains facteurs clés, tels que les cytokines, ne fait pas consensus à l'heure actuelle. Il n'est pas démontré à ce jour chez l'être humain qu'un certain état de surface présente un avantage clinique significatif par rapport à d'autres états de surface [28-30].

Les études réalisées dans ce domaine [31- 41], ont montré que la réponse des cellules à la surface du titane varie selon le type et l'état de maturation des cellules. Des expériences ont amené plusieurs auteurs à conclure que l'attachement des ostéoblastes est renforcé par le caractère rugueux de la surface. Au contraire, des cellules épithéliales et des fibroblastes adhérents mieux et prolifèrent davantage sur des surfaces lisses que sur des surfaces rugueuses.

Il a été démontré aussi [42], que L'implant lisse et l'implant rugueux ont présenté les mêmes caractéristiques électrochimiques. Ainsi, l'état de surface de l'implant n'a pas influencé sa cinétique de corrosion.

La grande majorité des tests sur l'influence de la rugosité sur les tissus et les cellules de l'organisme ont été réalisées sur des surfaces micro structurées.

- Les surfaces rugueuses correspondent à des surfaces dont la rugosité (Ra) est supérieure à 2 micromètres.
- La surface est moyennement rugueuse si elle est comprise entre 1 et 2 μm .
- La surface est lisse si la rugosité est comprise entre 0,5 et 1 μm [42].

Dans notre étude, des images 3D ont été réalisées afin d'étudier la rugosité des échantillons obtenus après traitement sous faisceau laser.

La figure IV.18 montre que la surface du substrat est modifiée par une rugosité plus importante. Ceci peut être expliqué par le fait qu'après chaque impact laser à une influence donnée, il y a une fusion rapide de la matière suivie d'une resolidification, ce qui augmente la rugosité. La surface de (Ti-CP) non traité à titre de comparaison est représentée par la Figure IV.7. Il est remarquable de noter aussi que la rugosité initiale du (Ti-CP) non traité en tant que référence est $Ra < 0,4\mu\text{m}$, comme il a été montré précédemment dans les caractéristiques du matériau étudié.

Lavisse L. et al. [13] ont également montré que la valeur de la rugosité (Ra) des échantillons traités par laser augmente avec l'augmentation de la fluence laser.

Le profil de la rugosité qui se concorde avec la topographie de surface est représenté par la figure IV.19. Les tracés 2D du profil de surface sont caractérisés par des pics élevés, ce qui confirme que les surfaces traitées présentent une rugosité élevée (Figure IV.19, Annexe 5).

Afin de mieux comprendre l'influence de la rugosité sur l'implant, il est intéressant d'étudier la bioactivité des échantillons traités, en étudiant les interactions entre les tissus et les cellules de l'organisme à la surface.

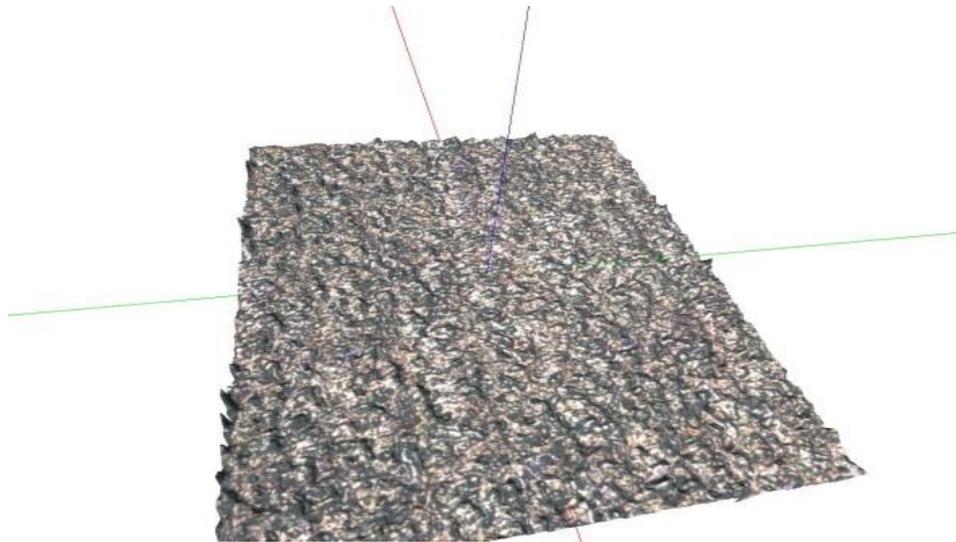


Figure IV.18: Image 3D montrant la rugosité induite par traitement laser (échantillon LSA 3)

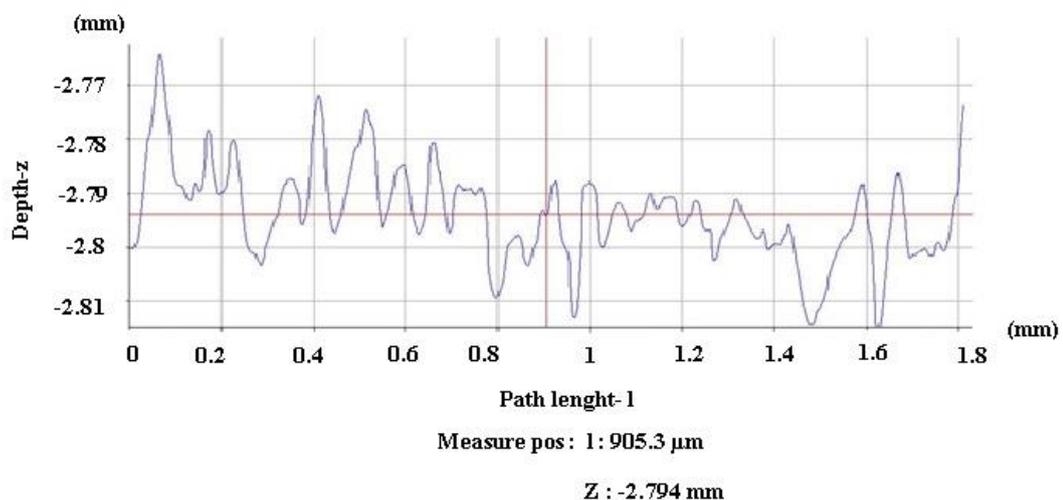


Figure IV.19: Profil de rugosité après traitement par laser (échantillon LSA 3)

Références bibliographiques du chapitre IV

- [1] Bahloul A., Sahour M.C., Lavisse L., Oumeddour R., Study of titanium oxidation assisted by an Nd: YAG pulsed laser, American Institute of Physics, 2008,1047, 276.
- [2] Donachie M.J., Titanium: A Technical Guide, ASM International, Materials Park, 2000, 44073-0002, USA.
- [3] Puerta Velasquez J.D., Lavisse L., Kneip J.C., Andrzejewski, Chevrier P., B.Bolle, Tidu A.,Mattei S.. Thermal effects of continuous laser treatment on Ti-6Al (wt%)-4V(wt%) titanium alloy, Mat.Sc.i, 2008, 595: 1033-1038.
- [4] Lavisse L., Grevy D., Langlade C., Vannes A. B., The early stage of the laser-induced oxidation of titanium substrates, Appl. Surf. Sci., 2002 186: 150-155.
- [5] El Ageev, Ya M Andreeva, Yu Yu Karlagina, Yu Kolobov, Manokhin S.S., G.V. Odintsova A. Slobodov A, Veiko V. P., Composition analysis of oxide films formed on titanium surface under pulsed laser action by method of chemical thermodynamics, Laser. Phys. 2017, 27: 046001.
- [6] Lavisse L., Elaboration, caractérisation physico-chimique et simulation thermo-cinétique de couche d'oxyde de titane sous faisceau laser Nd-YAG impulsif, Thèse de Doctorat, Ecole Centrale de Lyon, 2002, France.
- [7] Perez del Pino A., Serra P., and Morenza J., Coloring of titanium by pulsed laser processing in air, Thin Solid Films, 2002, 415, 201.
- [8] Armand Kanjer, l'efficacité des procédés SMAT et de choc laser dans l'amélioration de la tenue à l'oxydation haute température d'alliages de titane, Thèse de Doctorat, Université de Bourgogne, 2017, p. 73, France.
- [9] Brahim F., Etude expérimentale et théorique du marquage couleur par laser à fibre, Thèse de Doctorat, Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene, 2018, Algérie.
- [10] Shidid D.P., Hoseinpour Gollo M., Brandt M., Mahdavian M. Study of effect of process parameters on titanium sheet metal bending using Nd:YAG laser, Opt. Laser Technol., 2013 47: 242-247.
- [11] Ben Jaber Nader, Elaboration de revêtements prothétiques : Caractérisation physico-chimique, structurale et mécanique, Thèse de Doctorat, Université de Reims Champagne-Ardenne, 2016, France.

- [12] Langlade C., Vannes A.B., Krafft J.M., Martin J.R. Surface modification and tribological behavior of titanium and titanium alloys after Nd:YAG laser treatments, *Surf Coat Technol.*, 1998 383: 100 - 101.
- [13] Lavisse L., Jouvard J.M., Gallien J.P., Berger P., Grevey D., Naudy Ph. The influence of laser power and repetition rate on oxygen and nitrogen insertion into titanium using pulsed Nd:YAG laser irradiation, *Appl Surf Sci.*, 2007, 254: 916.
- [14] Assist S. L., Wolyneq S., Costa I., Corrosion characterization of titanium alloys by electrochemical techniques, *Electrochim. Acta.*, 2006, 5: 1815-1819.
- [15] Fanny Hilario, Synthèse et caractérisations de nanotubes de TiO₂ pour applications biomédicales: propriétés électrochimiques et bioactivité, Thèse de Doctorat, Université de Grenoble, 2017, France.
- [16] Majumdar P., Singh S. B., Chatterjee U. K., Chakraborty M., Corrosion behavior of treated boron free and boron containing Ti-13Zr-13Nb (wt%) alloy in simulated body fluid, *J. Mater. Sci. Med.*, 2011, 22: 797-807.
- [17] Jakubowicz J., Adamek G., Jurczyk MU, Jurczyk M., 3D surface topography study of biofunctionalized nanocrystalline Ti-6Zr-4Nb/Ca-P. *Mater. Charact.*, 2012, 70: 55-62.
- [18] Calderon Moreno J.M., Vasilescu E., Osiceanu P., Vasilescu C., Drop S. I., Popa M., Surface and electrochemical characterization of a new ternary titanium based alloy behavior in electrolytes of varying pH, *Corros. Sci.*, 2013, 77: 52-63.
- [19] Michaël Fontugne, Aspects biologiques et biomécaniques comparés des implants titane de grade 5 (TA6V4) et de titane commercialement pur (Ti-Cp) : analyse systématique de la littérature, Thèse de Doctorat, Université de Paris Descartes, France, 2018.
- [20] Sidot E., Souissi N., Bousselmi L., Triki E. et Robbiola L., Study of the corrosion behaviour of Cu-10 Sn bronze in aerated Na₂SO₄ aqueous solution, *Corrosion Science*, 2006, Vol. 48, 2241- 57.
- [21] Yagodzinsky Y., Aaltonen P., Hänninen H., Philippe M. et Vincent M., Electrochemical potential oscillations during galvanostatic passivation of copper in NaNO₂ solution and their role in TGSCC mechanism, 2006, pp. 525-30, Elsevier Science.
- [22] Chandar S., Kotian R., Madhyastha P., Kabekkodu S. P., Rao P., In vitro evaluation of cytotoxicity and corrosion behavior of commercially pure titanium and Ti-6Al-4V alloy for dental implants, *Journal of Indian Prosthodontic society* 17, no 1,2017, 35-40. <https://doi.org/10.4103/0972-4052.197936>.
- [23] Figueira N., Silva T. M., Carmezim M. J., Fernandes J. C., Corrosion behaviour of NiTi alloy, *Electrochimica Acta*, 2009, vol. 54, n^o. 3, pp. 921-926.

- [24] Aziz-Kerrzo M., Conroy K. G., Fenelon A. M., Farrell S. T. and Breslin C. B., Electrochemical studies on the stability and corrosion resistance of titanium-based implant materials, *Biomaterials*, 2001, vol. 22, no. 12, pp. 1531-1539.
- [25] Yan Liu, Shawei Tang, Guangyi Liu, Yue Sun, Jin Hu, Electrochemical impedance spectroscopy characteristic of Ti-6Al-4V alloy with and without welding under the different load model, *Int J Electrochem Sci.*, 2016, 11: 8530 – 8545.
- [26] Torrent F., Lavisse L., Berger P., Pillon G., Lopes C., Vaz F., Marco de Lucas M.C. Influence of the composition of titanium oxynitride layers on the fretting behavior of functionalized titanium substrates: PVD films versus surface laser treatments. *Surf Coat Technol.*, 2014, 255: 146-152.
- [27] Marco de Lucas M.C., Lavisse L., Pillon G., Microstructural and tribological study of Nd:YAG laser treated titanium plates. *Tribol Int.*, 2008, Vol.4: 985,991.
- [28] Liu L., Shanguan YJ, Tang H.B., Wang H.W., Fretting wear behavior of laser- nitred Ti-5Al-5Mo-5V-1Cr-1Fe alloy fabricated by laser melting deposition. *Appl Phys A.*, 2014 ,339: 83-81.
- [29] Edson Costa Santos, Masanori Morita, Masanori Shiomi, Kozo Osakada, Masataka Takahashi, Laser gas nitriding of pure titanium using CW and pulsed Nd: YAG lasers. *Surf Coat Technol*, 2006, 201: 1635-1642.
- [30] Ghibaudo Quentin, Influence des états de surface sur le développement des péri-implantites, Thèse de doctorat, Université Claude Bernard-Lyon, 2014, pp.5-8.
- [31] Lecka K.M., Gąsiorek J., Mazur-Nowacka A., Szczygiel B., Antończak A.J., Adhesion and corrosion resistance of laser-oxidized titanium in potential biomedical application, *Surface and Coatings Technology*, 2019, 366, 179-189.
- [32] Ronold H. J., Lyngstadaas S.P., Ellingsen J.E., Analysing the optimal value for titanium implant roughness in bone attachment using a tensile test, *Biomaterials*, 2003, 24: p. 4559–4564.
- [33] Feng B., Weng J., Yang B.C., Qu S.X., Zhang X.D., Characterization of surface oxide films on titanium and adhesion of osteoblast, *Biomaterials*, 2003, 24: p. 4663–4670.
- [34] Boyan B.D., Lossdörfer S., Wang L., Zhao G., Lohmann C.H., Cochran D.L., Schwartz Z., Osteoblasts generate an osteogenic microenvironment when grown on surfaces with rough microtopographies, *European Cell and Materials*, 2003, 6: pp. 22-27.
- [35] Rosa A.L., Beloti M.M., Effect of CP-Ti Surface Roughness on Human Bone Marrow Cell Attachment, Proliferation, and Differentiation, *Braz. Dent. J.* 2003, 14(1): pp. 16-21.
- [36] Mousa A., L'état de surface du titane et de ses alliages en implantologie : comparaison des implants dentaires de marques différentes, Thèse de Doctorat, Université de Lorraine, 2012, France.
- [37] Emeline Haux, Corrosion d'un type de minivis d'ancrage orthodontique en Ti6 Al 4, Thèse de Doctorat, Université de Lorraine, 2014, p. 42-43.

- [38] Fanny Hilario. Synthèse et caractérisations de nanotubes de TiO₂ pour applications biomédicales: Propriétés électrochimiques et bioactivité, Thèse de Doctorat, Université de Grenoble, 2017, France.
- [39] Park B.S., Heo S.J., Kim C.S., Oh J.E., Kim J.M., Lee G., Park W. H., Chung C.P., Min B. M., Effects of adhesion molecules on the behavior of osteoblast-like cells and normal human fibroblasts on different titanium surfaces, *J Biomed Mater Res*, 2005, 74A: p. 640-651.
- [40] Jayaraman M., Meyer U., Bühner M., Joos U., Wiesmann H.P., Influence of titanium surfaces on attachment of osteoblast-like cells in vitro, *Biomaterials*, 2004, 25: p. 625-631.
- [41] Wilke H.J., Claes L., Steinmann S. The influence of various titanium surfaces on the interface shear strength between implants and bone, *Adv. Biomater*, 1990, 9, 309-314.
- [42] Dalby M.J., Di Silvio L., Davies G.W., Bonfield W., Surface topography and HA filler volume effect on primary human osteoblasts in vitro, *J Mat Sci: Mater. Med.*, 2000, 11, p. 805-810.
- [43] Alexandra Sourdou, La corrosion du titane en milieu buccal, Université Henri Poincaré- Nancy 1, Thèse de Doctorat, 2007, France.

CONCLUSION GENERALE

Conclusion générale

Le titane et ses alliages sont principalement utilisés dans les industries chimiques et aéronautiques. Ils ont aussi d'importantes applications dans le secteur médical (revêtement des prothèses) à cause de la biocompatibilité et des modules d'Young pouvant être assez proches du tissu osseux. Le titane est un élément relativement léger, présentant un excellent module spécifique, comparable à celui de l'acier. Cependant, sa réactivité avec l'environnement peut être forte, ces propriétés tribologiques sont naturellement faibles (coefficient de frottement élevé, mauvaise tenue à l'usure, ...),

Les traitements de surface sont alors des outils performants permettant d'améliorer le comportement du titane afin d'éviter l'endommagement des surfaces en frottement.

Cette étude avait pour objectif de réaliser des traitements de surface du titane commercialement pur (Ti-CP) dans l'air à l'aide d'un laser impulsif Nd: YAG.

D'autre part, comme le titane est largement utilisé dans le domaine médical, une caractérisation électrochimique des échantillons traités; dans une solution biologique (solution de Ringer); a été effectuée dans le but de déterminer leur capacité de passivation. A cet effet, nous avons tracé les courbes de polarisation et déterminé les potentiels à l'abandon par la méthode potentiodynamique. Enfin, l'effet de durcissement par l'insertion de l'oxygène et de l'azote dans la matrice de titane a été abordé.

Les analyses microstructurales et chimiques ont été effectuées à l'aide d'un microscope électronique à balayage (MEB) et une microsonde EDS montée sur ce MEB. L'analyse des phases des couches a été effectuée en utilisant l'analyse par rayons X (DRX). L'étude de la morphologie et de l'état de surface des couches obtenues ont été réalisées à l'aide d'un microscope 3D.

Les résultats obtenus révèlent que ces traitements ont permis de modifier la surface de la cible par la formation d'oxydes et de nitrures de titane à la surface des substrats traités.

Les phases formées sont liées aux conditions thermocinétiques auxquelles elles sont soumises. Le procédé laser que nous avons utilisé nous a permis d'obtenir des couches colorées en variant les paramètres de traitement (fluence, puissance).

Les analyses microstructurales et chimiques (MEB, EDX) mettent en évidence une nette évolution de la microstructure en profondeur, après irradiation laser.

Les analyses de phases effectuées par diffraction des rayons X (DRX) ont montré l'existence de plusieurs phases en surface des couches obtenues: $TiN_{0,26}$, TiO , Ti_3O et $Ti(\alpha)$.

Cette étude a montré que le traitement de surface par irradiation laser permet de diminuer significativement le coefficient de frottement des échantillons traités.

Des observations effectuées au microscope 3D montrent que les échantillons une fois irradiés, possèdent une surface de rugosité importante.

Il a été bien montré dans ce travail que l'azote permet d'augmenter la dureté des échantillons traités et diminuer aussi leur coefficient de frottement.

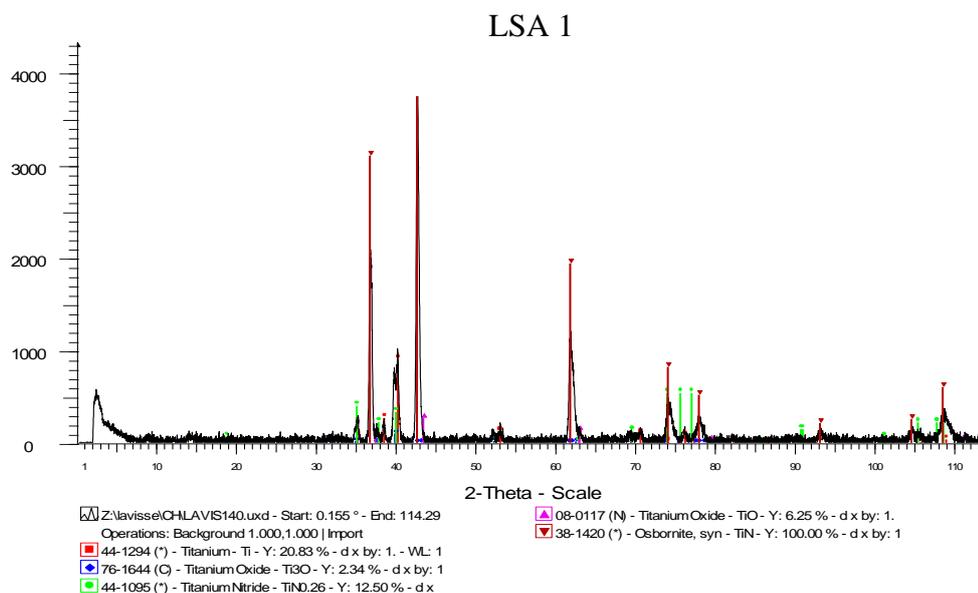
Nous avons constaté également une augmentation de la dureté des échantillons obtenus après traitement par laser.

Les résultats électrochimiques montrent une bonne résistance à la corrosion et une faible densité de courant de l'échantillon qui présente en surface des oxydes et de nitrures de titane. On signale par ailleurs que les nitrures de titane sont les plus demandées dans le domaine médical.

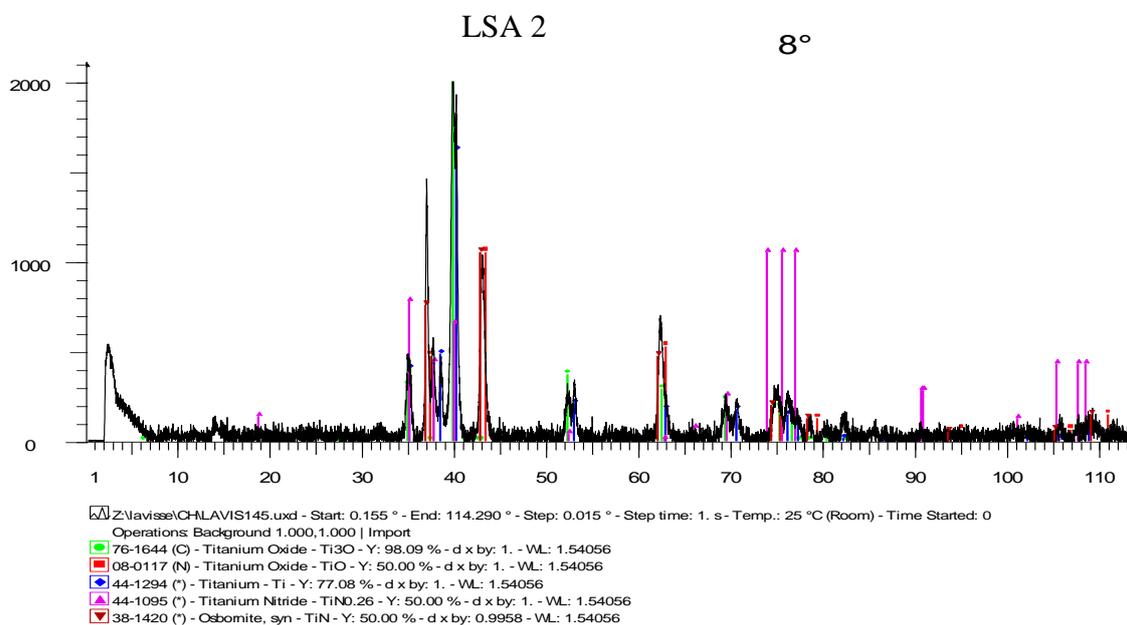
Les tests de polarisation électrochimique ont révélé un meilleur comportement électrochimique des échantillons traités qui se traduit par un large domaine de passivation.

ANNEXES

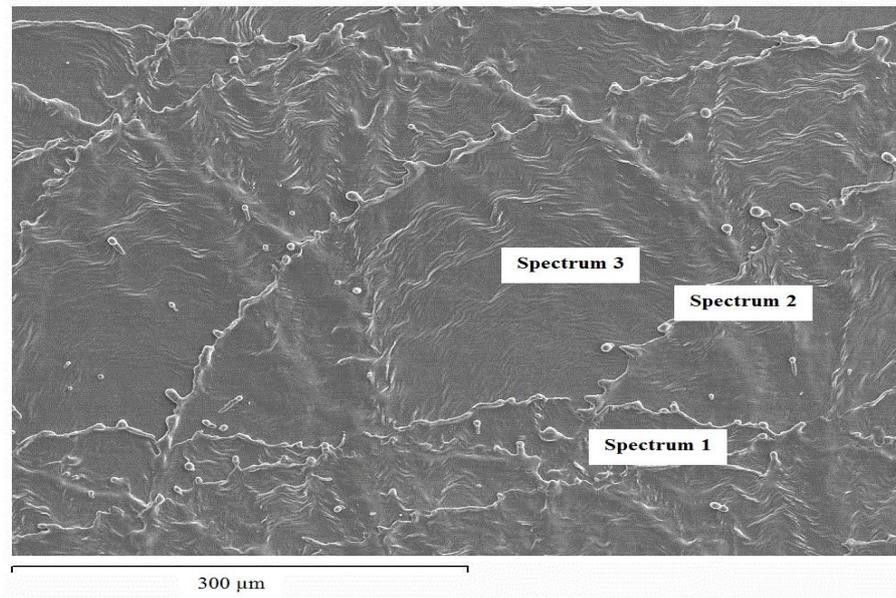
Annexe 1: Diffractogramme (DRX) de l'échantillon LSA 1



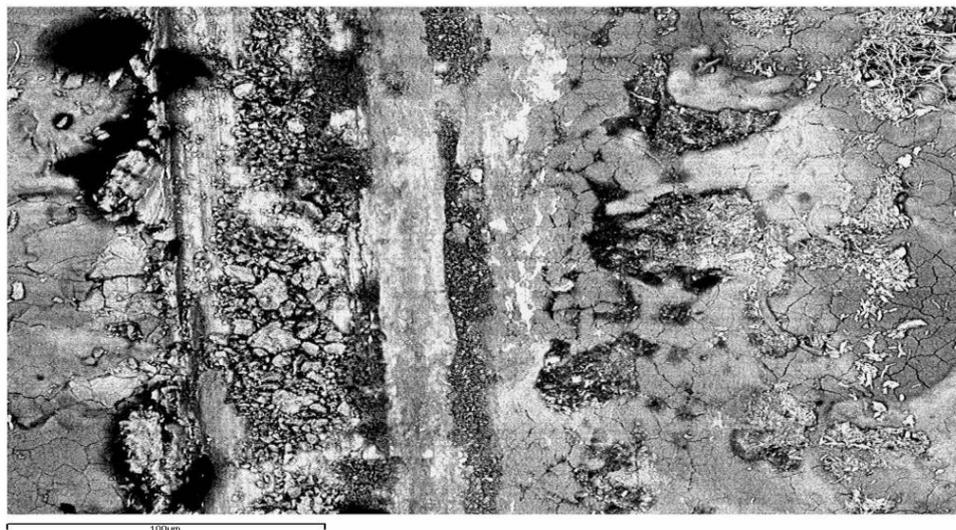
Annexe 2: Diffractogramme (DRX) de l'échantillon LSA 2

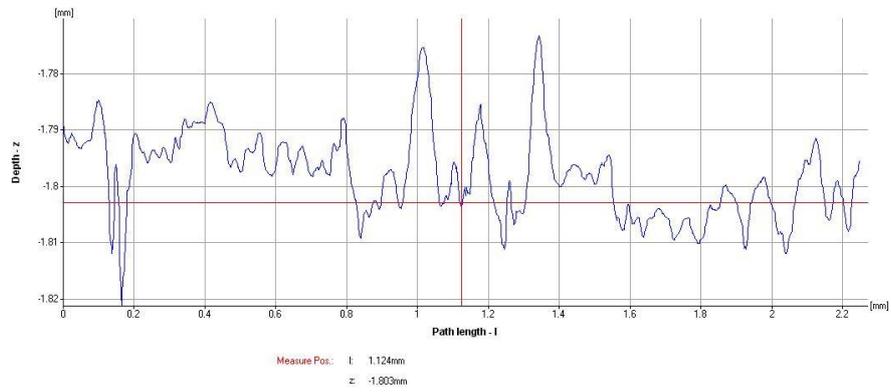


Annexe 3: Image réalisée au MEB du substrat de titane après traitement sous faisceau laser (LSA



Annexe 4: Image réalisée au MEB du substrat de titane après traitement sous faisceau laser (LSA 2)



Annexe 5: Profil de rugosité après traitement par laser (échantillon LSA 2)

Résumé

Le titane et ses alliages sont des métaux largement utilisés dans l'industrie aérospatiale, la bijouterie et dans le domaine médicale (implants chirurgicaux). Le titane est l'un des métaux les plus biocompatibles, avec l'or et le platine, c'est-à-dire qu'il résiste totalement aux fluides corporels. C'est un élément relativement léger, présentant un excellent module spécifique, comparable à celui de l'acier, susceptible de présenter des colorations chatoyantes, mais qui présente un certain nombre d'inconvénients: sa réactivité avec l'environnement peut être forte, son comportement en frottement est médiocre.

Pour remédier à certains de ces inconvénients, des couches superficielles sont largement mises en œuvre, éventuellement sous forme d'oxydes ou de nitrures.

Des traitements d'oxydation de titane assistés par une source laser Nd : YAG impulsif déclenché ont été réalisés.

Le premier objectif de ce travail a consisté à effectuer un traitement de surface au titane commercialement pur (Ti-CP) par irradiation laser dans le but d'obtenir des couches d'oxydes et de nitrure de titane.

Le deuxième objectif était d'étudier le comportement électrochimique des échantillons obtenus pour contribuer à la conception de nouveaux biomatériaux à base de titane, en évaluant la résistance à la corrosion dans un milieu physiologique simulé au corps humain (solution de Ringer). A cet effet, nous avons tracé les courbes de polarisation et déterminé les potentiels à l'abandon par la méthode potentiodynamique.

Les caractérisations en surface des couches obtenues ont été effectuées par microscope 3D, MEB, EDS et DRX. L'étude du comportement en frottement a été réalisée par des essais en fretting.

Les analyses de phases ont montré l'existence de plusieurs phases en surface des couches formées: $\text{TiN}_{0.26}$, TiO_2 , TiO , Ti_3O et $\text{Ti}(\alpha)$.

Les résultats électrochimiques ont révélé un meilleur comportement électrochimique qui se traduit par un large domaine de passivation.

Tous les échantillons obtenus après traitement par laser présentent un meilleur coefficient de frottement suite à la formation de nitrures de titane. Nous avons également constaté une augmentation de la microdureté superficielle des échantillons traités.

Mots clés: Titane, laser, oxydes, nitrures, solution de Ringer, résistance à la corrosion , fretting.

Abstract

Surface laser treatments of commercially pure titanium plates (CP-Ti grade 4) were performed in air using a Nd:YAG laser source of short pulse duration about 5 ns. Attention is drawn to the following laser-processing parameters: laser-power interaction time and surface of the irradiated zone. The morphology, structure and chemical composition of the formed layers are analyzed by different characterization techniques providing physico-chemical and structure information.

The objective of this research was to study the influence of laser fluence on the composition of the (CP-Ti grade 4). Additionally, it was desired to evaluate the surface modification of obtained layers.

Electrochemical response of modified surface in Ringer's physiological solution at varying pH was studied. Fretting test has been investigated in order to study the tribological behavior of the laser treated surface.

Results showed that the laser treatments induce the insertion of light elements as O₂ and N₂.

Laser surface processing shifted the corrosion potential of (CP-Ti grade 4) towards noble side as compared to untreated one. After fretting tests, it was found that the steady friction coefficient was similar for all the layers and quite lower than that measured for untreated CP-Ti.

Key words: Titanium, Nd:YAG laser, surface modification, oxynitrides, fretting, corrosion, Ringer's solution.

ملخص

التيتانيوم على نطاق واسع في صناعة الطيران والمجوهرات والأدوية (عمليات الزرع الجراحية). التيتانيوم هو واحد من أكثر المعادن توافقاً حيويًا ، إلى جانب الذهب والبلاتين ، مما يعني أنه مقاوم تمامًا لسوائل الجسم. إنه عنصر خفيف نسبيًا ، يُظهر معاملًا خاصًا ممتازًا ، يمكن مقارنته مع الفولاذ ، ومن المحتمل أن يقدم ألوانًا متألئة ، ولكن له عدد معين من العيوب: قد يكون تفاعله مع البيئة قويًا ، سلوك الاحتكاك متواضع

استخدام الطبقات السطحية على نطاق واسع ، ربما في شكل نيتريد أو أكاسيد.

للتغلب على بعض هذه العيوب ، يتم استخدام الطبقات السطحية على نطاق واسع ، ربما في شكل نيتريد أو أكاسيد.

تم إجراء معالجات أكسدة التيتانيوم بمساعدة مصدر ليزر Nd: YAG النابض.

كان الهدف الأول من هذا العمل هو إجراء معالجة السطح باستخدام التيتانيوم النقي تجارياً (Ti-CP) عن طريق

التشعيع بالليزر من أجل الحصول على طبقات من أكاسيد التيتانيوم ونتريد التيتانيوم (Ti (O, N) .

كان الهدف الثاني دراسة السلوك الكهروكيميائي للعينات التي تم الحصول عليها للمساهمة في تصميم مواد حيوية جديدة قائمة على التيتانيوم ، من خلال تقييم مقاومة التآكل في وسط فسيولوجي محاكي في جسم الإنسان (محلول رينجر). تحقيقًا لهذه الغاية ، حددنا إمكانات التخلي ورسمنا منحنيات الاستقطاب بطريقة الديناميكية المحتملة.

تم إجراء التوصيف السطحي للطبقات التي تم الحصول عليها بواسطة مجهر ثلاثي الأبعاد و SEM و EDS و DRX. تم إجراء دراسة سلوك الاحتكاك عن طريق اختبارات القلق.

أظهرت تحليلات الطور وجود عدة مراحل على سطح الطبقات المتكونة: Ti_3O ، TiO ، TiO_2 ، $TiN_{0.26}$ و

$Ti (\alpha)$.

تُظهر جميع العينات التي تم الحصول عليها بعد العلاج بالليزر معامل احتكاك أفضل بعد تكوين نيتريد التيتانيوم. لاحظنا أيضًا زيادة في الصلابة الدقيقة السطحية للعينات المعالجة.

الكلمات المفتاحية: تيتانيوم ، ليزر ، أكاسيد ، نيتريد ، محلول رينجر ، مقاومة التآكل.

