

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

École Nationale Polytechnique



Département de Métallurgie

Spécialité : Génie des matériaux

Centre de Développement des Technologies Avancées

Mémoire de Projet de Fin d'Etude

Pour l'obtention du diplôme d'Ingénieur d'État en Génie des matériaux

Traitement de surface de l'alliage Ti6Al4V par dépôts de couches mince de nitrure de titane

Etudié par : **MOUAFKI Ihcene**

Sous la direction : **Dr. Mme. LEMDANI Ferroudja**

Dr. Mme. ALOUANE Chafia

Présenté(e) et soutenue publiquement le (07/07/2025)

Composition du Jury :

Président	Mr. Nadir MESRATI	Professeur	ENP Alger
Promoteur	Mme. LEMDANI Ferroudja	Maitre de recherche B	CDTA
Promoteur	Mme. ALOUANE Chafia	Docteur	ENP Alger
Examineur	Mr. Ahmed AMROUCHE	Docteur	ENP Alger

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

École Nationale Polytechnique



Département de Métallurgie

Spécialité : Génie des matériaux

Centre de Développement des Technologies Avancées

Mémoire de Projet de Fin d'Etude

Pour l'obtention du diplôme d'Ingénieur d'État en Génie des matériaux

**Traitement de surface de l'alliage Ti6Al4V par dépôts de couches
mince de nitrure de titane**

Etudié par : **MOUAFKI Ihcene**

Sous la direction : **Dr. Mme. LEMDANI Ferroudja**

Dr. Mme. ALOUANE Chafia

Présenté(e) et soutenue publiquement le (07/07/2025)

Composition du Jury :

Président	Mr. Nadir MESRATI	Professeur	ENP Alger
Promoteur	Mme. LEMDANI Ferroudja	Maitre de recherche B	CDTA
Promoteur	Mme. ALOUANE Chafia	Docteur	ENP Alger
Examineur	Mr. Ahmed AMROUCHE	Docteur	ENP Alger

Dédicace

Je rends grâce à Dieu de m'avoir donné la force, la patience et l'ambition pour mener à bien ce travail.

À la mémoire de mon cher père

À toi, mon père bien-aimé, qui nous as quittés en 2023. Ton départ a laissé un vide immense, mais ton amour, tes conseils et ton courage continuent de m'accompagner chaque jour.

Je dédie ce travail à ta mémoire, en témoignage de ma reconnaissance et de mon amour éternel. Que Dieu, le Tout-Puissant, t'accorde Sa miséricorde et t'accueille dans Son vaste paradis.

À ma chère mère

À toi, maman, pour ton amour inépuisable, tes sacrifices sans fin et ton soutien indéfectible. Ta force et ton courage ont été ma lumière dans les moments difficiles. Que Dieu te protège et t'accorde une longue vie, la santé et le bonheur.

À mon cher frère Choib

Merci pour ta présence constante, ton soutien et ton réconfort. Tu as toujours su m'encourager et me donner la force de continuer. Que Dieu te bénisse et comble ta vie de bonheur.

À l'absent Sid Ali

Même éloigné, ton soutien, ton amitié et tes prières m'ont toujours été d'un grand réconfort. Que Dieu veille sur toi et te récompense.

À ma grand-mère bien-aimée

Qui nous a quittés en ce mois de juin 2025, laissant un vide immense dans nos vies. À celle dont la tendresse, les prières silencieuses et l'amour inconditionnel ont toujours veillé sur nous. Que Dieu t'accorde Sa miséricorde et t'accueille dans Son vaste paradis. Tu restes éternellement présente dans mon cœur et dans mes pensées.

À mon amie Hadjar, qui est comme une grande sœur pour moi

Hadjar, ta présence, ton écoute et tes conseils bienveillants m'ont beaucoup aidée et apaisée tout au long de ce chemin. Tu as été pour moi un véritable soutien, comme une grande sœur de cœur. Que Dieu te comble de bonheur et de réussite, et qu'Il protège tes enfants : **Youcef Raid et Iline**, qu'Il leur accorde santé, bonheur et succès dans leur vie.

À tous mes amis

À mes amis, toujours présents à mes côtés, pour leur amitié, leur soutien et leurs encouragements précieux tout au long de ce parcours.

À tous ceux qui m'ont soutenue de près ou de loin, et qui ont cru en moi.

Remerciement

Tout d'abord, nous remercions le bon dieu de nous avoir donné la force et le courage d'atteindre nos objectifs

J'adresse mes remerciements les plus sincères à **Madame Lemdani Ferroudja**, Maître de Recherche « B » au CDTA, pour avoir été bien plus qu'une encadrante : un véritable mentor tout au long de la réalisation de ce mémoire.

Dès notre première rencontre, vous avez su instaurer un climat de confiance et de bienveillance, nous mettant à l'aise et nous guidant avec patience, rigueur et générosité. Grâce à votre accompagnement constant et à la mise à disposition de tous les moyens nécessaires, nous avons pu mener à bien notre projet dans les meilleures conditions.

Je tiens à remercier **Madame Chafia ALOUANE** pour son encadrement rigoureux, la qualité de ses conseils, ainsi que sa disponibilité tout au long de ce travail. Son accompagnement a grandement contribué à la réalisation de ce mémoire. J'aimerais remercier **M. Nadir MESRATI**, président de jury et messieurs **Ahmed AMROUCHE**, examinateur pour avoir accepté d'examiner et de juger mon travail,

Je tiens aussi à remercier toute l'équipe de **CDTA** dont la sympathie et la gentillesse m'ont laissé une très bonne impression. Ils ont su me guider tous le long de mon travail. Je cite tout particulièrement **Mme Nadia SAOULA** et **Mme ATMANI Djamila** et **Mme YAHIAOUI KENZA** Sans oublier **Mr AZIBI Mourad** et **Mr MADAOUI Nouredine** et **Pr. HADDAD AHMED de CRTI** qui m'ont bien aidé et conseillé. Aucun mot ne saurait exprimer pleinement ma reconnaissance. Merci du fond du cœur pour votre engagement, votre soutien et votre disponibilité

Ainsi que l'ensemble des enseignants du département de génie des matériaux : **Dr. KAMEL ABADLI**, **Pr. Mohamed CHITROUB**, **Dr. Abderrahmane DAIMELLAH**, **Dr. Chouaib BOUHAFS**, **Dr. Oussama DJEMA**, **Dr Hamid SEDJAL**, **Dr . Soumia MERMOUL**, **Dr .Amane SAHLI**, **Dr. Chaima ZOUZOU** pour la formation d'excellence qu'ils m'ont dispensé durant les trois années de spécialité.

Je remercie également Monsieur **Pr. LARIBI MerzaK**, Chef du Département, pour son soutien, sa disponibilité et les facilités accordées durant la réalisation de ce mémoire.

Je ne saurai terminer mes remerciements sans une pensée à toute personne qui a contribué de près ou de loin à l'élaboration de ce travail, qu'elle puisse trouver ici ma gratitude et mon profond respect.

ملخص

يركّز هذا العمل على معالجة ركائز التيتانيوم الطبية الحيوية (Ti-6Al-4V)، وهي سبيكة تستخدم على نطاق واسع كمادة حيوية في الأطراف الاصطناعية العظمية بسبب خصائصها الميكانيكية الممتازة وتوافقها الحيوي. يتم تطبيق نوعين من الطلاءات الوظيفية لتحسين أداء سطحها: ثاني أكسيد التيتانيوم (TiO₂) الذي يتم الحصول عليه عن طريق الأنودة، ونتريد التيتانيوم (TiN) المترسب بواسطة الترسيب الفيزيائي للبخر (PVD). الهدف الرئيسي هو تحسين الخصائص السطحية للمادة، وخاصة قوتها الميكانيكية ومقاومتها للتآكل وقدرتها على التكامل البيولوجي. سيتم تقييم الطلاءات باستخدام مختلف تقنيات التوصيف الهيكلي والميكانيكي والكهروكيميائي من أجل ربط المعالجات المطبقة بالأداء الناتج.

الكلمات المفتاحية: المواد الحيوية، HIPIMS، الأغشية الرقيقة، PVD، سبيكة Ti-6Al-4V، TiN، TiO₂

Abstract :

This work focuses on the treatment of biomedical titanium substrates (Ti-6Al-4V), an alloy widely used as a biomaterial in bone prostheses due to its excellent mechanical properties and biocompatibility. Two types of functional coatings are applied to enhance its surface performance: titanium dioxide (TiO₂) obtained by anodization, and titanium nitride (TiN) deposited by PVD (Physical Vapor Deposition). The main objective is to improve the surface characteristics of the material, particularly its mechanical strength, corrosion resistance, and biological integration capability. The coatings will be evaluated using various structural, mechanical, and electrochemical characterization techniques, in order to correlate the applied treatments with the resulting performance.

Keywords: Biomaterials, HIPIMS, thin films, PVD, Ti-6Al-4V alloy, TiN, TiO₂

Résumé :

Ce travail porte sur le traitement de substrats en titane biomédical (Ti-6Al-4V), alliage largement utilisé comme biomatériau dans les prothèses osseuses, en raison de ses excellentes propriétés mécaniques et de sa biocompatibilité. Deux types de revêtements fonctionnels sont appliqués afin d'optimiser ses performances : le dioxyde de titane (TiO₂), obtenu par anodisation, et le nitrure de titane (TiN), déposé par PVD (Physical Vapor Deposition). L'objectif principal est d'améliorer les caractéristiques de surface du matériau, en particulier sa résistance mécanique, sa tenue à la corrosion et son aptitude à l'intégration biologique. Les revêtements seront ensuite évalués par diverses techniques de caractérisation structurale, mécanique et électrochimique, dans le but de corréler les traitements appliqués aux performances obtenues.

Mots clés : Biomatériaux, HIPIMS, couches minces, PVD, l'alliage Ti6Al4V, TiN, TiO₂,

SOMMAIRE

Liste des figures

Liste des Tableaux

Liste des Abréviations

Introduction Générale..... 12

Chapitre I: Recherche et synthèse bibliographiques

I. Les Biomatériaux 14

I.1. Définition 14

I.2. Les différentes classes de biomatériaux 14

I. 2.1. Les métaux et alliages métalliques 15

I.2.2. Les céramiques 16

I.2.3. Les polymères..... 17

I.2.4. Les matériaux d'origine naturelle 17

I.3. Les champs d'application des biomatériaux 17

I.4. La Biocompatibilité..... 18

I.5. Elaboration des biomatériaux..... 19

I.6. Les propriétés des biomatériaux..... 19

I.7. Choix du matériau 20

I.7.1. Le titane pur..... 20

I.7.2. Le nitrure de titane TiN 22

I.7.3. Le dioxyde de titane TiO₂..... 24

I.7.4. L'alliage Le Ti-6Al-4V 25

I.8. Les revêtements en couches minces 27

I.8.1. Méthodes de dépôt des couches minces 28

I.8.2. Mécanisme de la formation d'une couche mince 29

I.8.3. Technique de dépôt physique PVD 30

I.8.4. La pulvérisation cathodique..... 31

I.8.5. L'anodisation électrochimique 35

Chapitre II: Procédures expérimentales

II.1. Introduction..... 38

II.2. Les techniques d'élaboration 38

II.1.1. Préparations des substrats..... 38

II.1. 2. Le procede de pulvérisation HIPIMS (PVD) 40

II.1. 3. Anodisation électrochimique.....	44
II.2. Traitement thermique	45
II.3. Techniques de caractérisation :	45
II.3.1. La Diffraction des Rayons X (DRX).....	46
II.3.2. La Microscope Electronique à Balayage (MEB)	47
II.3.3. Test de mouillabilité.....	49
II.3.4. Microscopie à force atomique	51
II.3.5. La nano indentation	53
II.3.6. Test de corrosion	55
II.3.6. Microscope optique	58
Chapitre III : Résultats et discussions	
III.1. Introduction	60
III .2. Analyse du dépôt nitrure de titane	60
III.2.1 analyse cristallographique par DRX	60
III.2.2. Analyse morphologique du dépôt de TiN.....	61
III.3. Analyse des échantillons revêtus avec TiN par PVD suivi de l'anodisation.....	65
III.3.1. Diffraction des rayons X.....	65
III.3.2. Résultats par microscopie MEB et Spectroscopie EDS.....	68
III.3.3. Résultats des tests de nanoindentation	70
III.2.5. Résultats des tests de corrosion.....	75
Conclusion Générale	81
Références Bibliographiques	

Liste des figures

Figure I. 1: L'utilisation des biomatériaux métalliques.	15
Figure I. 2: Représentation schématique des structures micrographiques d'équilibre des alliages de titane.	20
Figure I. 3: Réseau cristallin du TiN	23
Figure I. 4: le diagramme d'équilibre théorique du TiN d'après Gus01	23
Figure I. 5: Structure cristalline des différents polymorphes de dioxyde de titane : (a,b) Anatase, (c,d) Rutile, (e,f) Brookite.....	25
Figure I. 6: Diagramme schématique pseudo-binaire du TA6V	27
Figure I. 7: Schéma représentatif d'un dépôt.	28
Figure I. 8: Les techniques de dépôt en couches minces.....	29
Figure I. 9: Diagramme Des Etapes Du Procédé De Dépôt Des Couches Minces. .	30
Figure I. 10: Schéma représentatif d'un dépôt physique.	30
Figure I. 11: Système de pulvérisation cathodique Diode.	32
Figure I. 12: Principe de pulvérisation cathodique à magnétron.	34
Figure I. 13: Schéma descriptif d'un plasma d'argon de la pulvérisation HIPIMS d'une cible TiAl en présence de N ₂	35
Figure I. 14: Schéma de la cellule électrochimique de l'échantillon Ti anodisé	36
Figure II. 1: Découpage des échantillons la guillotine	38
Figure II. 2: Etape de polissage : (a) Les papiers abrasifs allant de 400 à 1200, (b) Une polisseuse semi-automatique.	39
Figure II. 3: Dispositif expérimental de pulvérisation Magnétron HIPIMS.....	40
Figure II. 4: Vue de l'extérieur et de l'intérieur de l'enceinte de dépôt.	41
Figure II. 5: cellule l'anodisation : 1-Cellule, 2-Electrode travail TA6V (anode), 3-Electrode cuivre (cathode).	44
Figure II. 6: Diffractomètre de type BRUKER - AXS type D8 – CDTA.	46
Figure II. 7: Principe de la diffraction des rayons	47
Figure II. 8: La Microscopie Electronique à Balayage (MEB)	48
Figure II. 9: Représentation de l'angle de contact d'une goutte d'un liquide sur une surface solide.	49
Figure II. 10: Différentes classes du mouillage.	51
Figure II. 11: Schéma du test de mouillabilité d'un montage existant au CDTA.	51
Figure II. 12: Schéma du principe de fonctionnement d'un microscope à force atomique.	52

Figure II. 13: a) Schéma du système de nano indentation, b) empreinte d'indenteur Berkovich.....	53
Figure II. 14: a) Représentation schématique de la section d'une indentation, b) Courbe d'indentation typique.	54
Figure II. 15: Schéma de principe d'un montage à 3 électrode (1) : la contre électrode (CE) ,(2) : l'électrode de travail (ET), (3) : l'électrode de référence (ER).....	57
Figure II. 16: Représentation schématique d'un processus de corrosion sous contrôle d'activation pure.	58
Figure II. 17: Un microscope optique au niveau de CDTA.....	58
Figure III. 1: Spectre de diffraction des rayons X du substrat ainsi que le dépôt de nitrure de titane sur Ti6A4V.	60
Figure III. 2: Image réalisée par MEB en mode SE du dépôt TiN.	61
Figure III. 3: Image réalisée par MEB en mode BSE du dépôt TiN.....	62
Figure III. 4: Micrographie de l'épaisseur sur une coupe transversale.de la couche.....	63
Figure III. 5: Image AFM du dépôt TiN sur Ti6A4V.....	64
Figure III. 6: Diagramme de diffraction des rayons X des échantillons étudiés avant traitement.	66
Figure III. 7: Diagramme de diffraction des rayons X des échantillons étudiés après traitement.	67
Figure III. 8: Courbes de charges-décharge des tests de nanoindentation réalisés sur les couches minces de TiN et les trois échantillons anodisés.....	70
Figure III. 9: Dureté H et module de Young des différents échantillons élaborés.....	71
Figure III. 10: Image AFM de l'échantillon 1 (Ech 1)	73
Figure III. 11: Image AFM de l'échantillon 2 (Ech 2)	73
Figure III. 12: Image AFM de l'échantillon 3 (Ech 3).	73
Figure III. 13: Profils des gouttes d'eau distillée en contact des échantillons.....	74
Figure III. 14: Courbes d'OCP du substrat et des échantillons revêtus et anodisés à 10 V, 20 V et 30 V	76
Figure III. 15: Courbes de polarisation du substrat et des échantillons revêtus et anodisés à 10 V, 20 V et 30 V	77
Figure III. 16 : Micrographies optiques du substrat et des échantillons revêtus et anodisés à 10V, 20V et 30V, après de test de corrosion.....	78

Liste des tableaux

Tableau I. 1: Principaux avantages et inconvénients des biomatériaux métalliques.....	16
Tableau I. 2: Principaux avantages et inconvénients des biomatériaux en céramiques..	16
Tableau I. 3: Principaux avantages et inconvénients des biomatériaux polymères.....	17
Tableau I. 4: Avantages et inconvénients des biomatériaux naturels.....	17
Tableau I. 5: Propriétés physiques d'un alliage de titane α de haute pureté (>99.9%)	21
Tableau I. 6: Quelques caractéristiques physico-chimiques du titane pur [14 ,15]....	22
Tableau I. 7: Les principales propriétés physicochimiques :	23
Tableau I. 8: Propriétés du dioxyde de titane.....	25
Tableau I. 9: Composition chimique de l'alliage Ti-6Al-4V	26
Tableau I. 10: Propriétés physiques du Ti-6Al-4V [24].....	26
Tableau I. 11: Les paramètres de maille de l'alliage Ti-6Al-4V et titane pur phase α ..	26
Tableau II. 1 : Paramètres de déposition des couches minces de TiN.	43
Tableau II. 2: Tableau récapitulatif des paramètres de l'anodisation électrochimique...	45
Tableau II. 3: les éléments de la solution SBF (Simulated Body Fluid)	56
Tableau III. 1: Dureté H, Module élastique E, paramètres H/E et H^3/E^2 des différents échantillons étudiés.	72
Tableau III. 2: Valeurs des rugosités estimées par AFM ainsi que les angles de contact des échantillons anodisés à 10, 20 et 30 Volts (Ech1, Ech2 et Ech3).	75
Tableau III. 3 : paramètres électrochimiques issus des courbes de polarisation.....	77

Liste des abréviations

TiN: Nitrure de titane

TiO₂ : Dioxyde de titane

PVD : Physical Vapor Deposition

HIPIMS: High Power Impulse Magnetron Sputtering

DRX : Diffraction des Rayons X

MEB : Microscopie Électronique à Balayage

AFM : Atomic Force Microscopy

EDS : Energy Dispersive Spectroscopy

OCP : Open Circuit Potential

SBF : Simulated Body Fluid

PLD : Pulsed Laser Deposition

.

Introduction

Générale

Introduction Générale

Les alliages Ti6Al4V sont essentiels en biomédecine pour les prothèses et fixations, grâce à leur résistance, légèreté, résistance à la corrosion et biocompatibilité. Cependant, leur faible résistance à l'usure et la libération potentielle d'éléments toxiques (V, Al) limitent leur longévité et peuvent causer des infections. Il est donc crucial d'améliorer leur résistance à la corrosion, à l'usure mécanique [1].

Les modifications de surface et les revêtements protecteurs sont des solutions prometteuses. Le dépôt physique en phase vapeur (PVD) est efficace pour améliorer leurs performances [2]. Le nitrure de titane (TiN) est un revêtement clé, utilisé pour ses propriétés tribologiques et sa capacité à prévenir la dissolution des ions métalliques. Toutefois, les revêtements TiN simples souffrent de contraintes internes élevées, entraînant fissures et délaminage [3]. La technologie d'oxydation anodique est une autre méthode établie pour former des films d'oxyde protecteurs, améliorant la corrosion et l'adhérence. Elle permet de créer des nanostructures ordonnées, comme celle du TiO_2 , qui favorisent l'adhérence et la prolifération cellulaire. Aussi, le titane anodisé montre une meilleure résistance à la corrosion et activité biologique, sont fragiles et peu durs, limitant leur usage à long terme [4].

La présente étude propose une approche novatrice qui combine un dépôt de TiN par pulvérisation cathodique avec l'intégration de couches de TiO_2 par anodisation électrochimique. Ce travail présente l'étude de structure, les propriétés mécaniques et la résistance à la corrosion dans un fluide physiologique simulé. L'objectif est de fournir une solution durable et sûre pour les implants biomédicaux, améliorant leur longévité et biocompatibilité. Ce mémoire est structuré en trois chapitres distincts :

- Dans le premier chapitre, nous présentons une revue bibliographique portant sur les biomatériaux, leurs propriétés, les différentes techniques de dépôt de couches minces, ainsi qu'un focus sur le Ti6Al4V, le TiN, le TiO_2 .
- Dans le deuxième chapitre : nous décrivons la démarche expérimentale adoptée, incluant la préparation des échantillons, les conditions de dépôt par pulvérisation cathodique, le traitement d'anodisation, ainsi que les méthodes de caractérisation utilisées.
- Dans le troisième chapitre, nous analysons et discutons les résultats obtenus.

Enfin, nous proposons une conclusion générale qui synthétise les principaux résultats de cette étude, suivie de perspectives visant à orienter de futurs travaux de recherche.

Chapitre I :

Recherche

Et

Synthèse Bibliographiques

I. Les Biomatériaux

Les biomatériaux sont au centre d'innovations importantes dans le traitement des traumatismes, de certaines affections (en particulier cardio-vasculaires) ou du vieillissement. Des progrès se poursuivent actuellement dans le cadre du génie tissulaire en s'intégrant dans une approche plus large qui fait appel aux avancées techniques de la chimie des polymères, des biotechnologies, et de la thérapie cellulaire et génique.

I.1. Définition

Les biomatériaux sont des matériaux qui remplacent une fonction ou un organe. La Société Européenne des Biomateriaux a défini lors de la conférence de Chester en 1991 un biomatériau comme « un matériau conçu pour interagir avec les systèmes biologiques, en participant à la constitution d'un dispositif à visée diagnostique ou à celle d'un substitut de tissu ou d'organe ou encore à celle d'un dispositif de suppléance (ou d'assistance) fonctionnelle ». En d'autres termes, ce sont des matériaux compatibles avec l'organisme utilisés pour :

- Pallier la déficience d'un organe (les implants) ;
- Être employés en chirurgie réparatrice (les prothèses) ;
- Être utilisés dans la fabrication des outils d'investigation du corps humain (appareils et articles médico- chirurgicaux).

On distingue généralement trois grandes catégories :

- **Les matériaux inertes**, qui ne réagissent pas avec les tissus vivants (ex. : alumine, zircone, titane, certains polymères) ;
- **Les matériaux actifs**, capables de former une liaison avec les tissus biologiques (ex. : céramiques polycristallines à base d'hydroxyapatite – HAP –, bêta-TCP, vitrocéramiques, composites polyéthylène/HAP) ;
- **Les matériaux résorbables**, qui interagissent avec l'environnement biologique et finissent par se dégrader totalement avec le temps (ex. : bêta-TCP, bioverres, etc.).

Quel que soit leur type, ces matériaux doivent répondre à un cahier des charges rigoureux afin d'assurer une réponse biologique appropriée et sécurisée.

I.2. Les différentes classes de biomatériaux

Le domaine des biomatériaux est particulièrement vaste et englobe une grande diversité de produits. Bien que les avancées récentes dans le développement des biomatériaux céramiques et polymères puissent laisser penser que les biomatériaux métalliques sont désormais obsolètes, il n'en est rien. En effet, malgré leurs atouts, les céramiques et les polymères présentent encore certaines limites, notamment en ce qui concerne leurs propriétés mécaniques. C'est pourquoi il reste essentiel de considérer les biomatériaux métalliques, et de chercher à combiner les propriétés mécano-chimiques des différents types de matériaux afin de compenser leurs faiblesses respectives. Les différents types des biomatériaux peuvent être

classés en quatre groupes : - Les métaux et alliages métalliques, - Les céramiques, - Les polymères, - Les autres matériaux d'origine naturelle ou composite

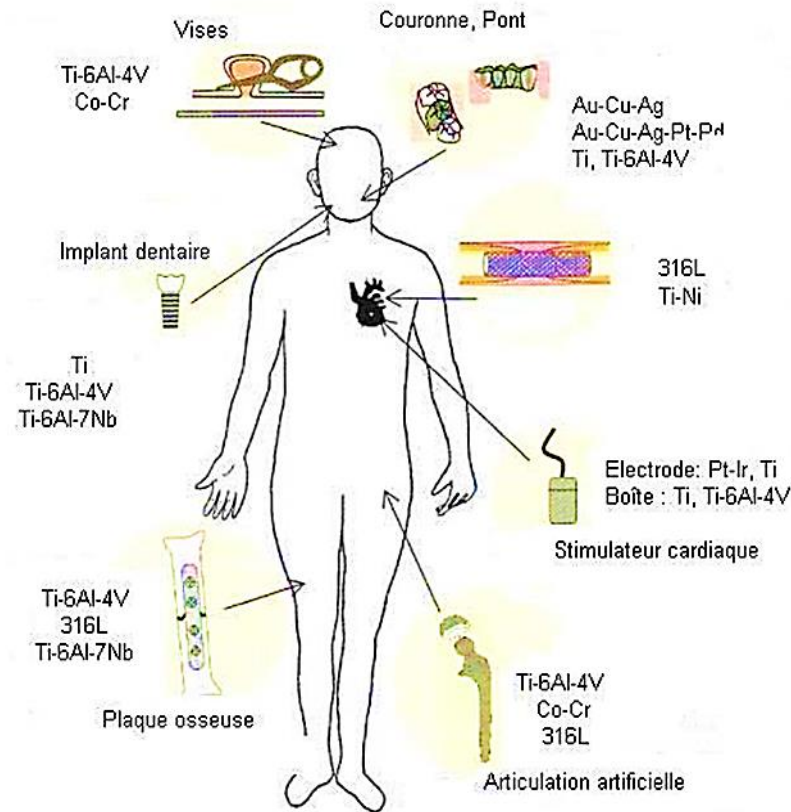


Figure I. 1: L'utilisation des biomatériaux métalliques [5].

I. 2.1. Les métaux et alliages métalliques

Les métaux et les alliages métalliques sont parmi les premiers biomatériaux à avoir été utilisés pour des applications biomédicales. Ils sont utilisés principalement en orthopédie (articulations, plaques, vis), en stomatologie (prothèses, pièces de dentiers, pivots plombage) et en chirurgie (instruments). La grande diversité de métaux et alliages métalliques permet la classification suivante [6] :

- **les aciers inoxydables** : excellentes propriétés mécaniques, Les propriétés fortes de ces alliages sont leur dureté et leur ténacité élevée ;
- **les alliages à base de Nickel** : Le nickel étant un métal facilement malléable, les alliages à base de nickel ont été utilisés pour fabriquer des prothèses dentaires. Toutefois, à l'instar des alliages précédemment mentionnés, ces matériaux présentent une sensibilité à la fissuration par corrosion, ce qui limite leur utilisation ;
- **les métaux nobles** : Les éléments tels que le tantale, le palladium, le platine, l'or, l'argent, l'iridium et le niobium appartiennent à cette classe de matériaux. L'or reste largement reconnu pour ses applications en dentisterie. Néanmoins, le coût important de ces métaux freine leur emploi régulier ;

- **les alliages à base de titane** : 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. Le titane et ses alliages sont de loin les biomatériaux métalliques les plus fréquemment utilisés, grâce à leurs bonnes propriétés mécaniques. Ils représentent des matériaux de choix pour les applications biomédicales [7] ;
- **les alliages Cobalt–Chrome (les Stellites)** : Les alliages les plus connus sont CoCrMoNi (Vitallium : Co, Cr : 28%, Mo : 6%, Ni : 2%), CoCrWNi et CoCrMo [4]. Néanmoins ces alliages présentent certains inconvénients qui sont cités dans le Tableau I.1.

Tableau I. 1: Principaux avantages et inconvénients des biomatériaux métalliques.

Avantages	Inconvénients
Limites d'élasticités élevées	Susceptibilité à la corrosion
Grande résistance à la rupture	Création de débris par frottement.
Faible cout de production.	Réactions immunitaires et d'hypersensibilité

I.2.2. Les céramiques

Les céramiques se caractérisent par une température de fusion élevée et un comportement fragile, qui déterminent leurs domaines d'application. Elles incluent des oxydes, des sulfures, des borures, des nitrures, des carbures, des composés intermétalliques [6], on peut distinguer deux types des céramiques :

- **les céramiques bio-inertes** : Les céramiques bio-inertes, telles que l'alumine (Al_2O_3) et la zircone (ZrO_2), se distinguent par leurs bonnes propriétés mécaniques, en particulier en compression, ainsi que par leur inertie biologique. Leur principal avantage réside dans la possibilité d'intégrer un gradient de porosité, permettant d'ajuster le module d'élasticité de l'implant pour le rendre compatible avec celui de l'os.
- **les céramiques bioactives** : La caractéristique de ces céramiques est une composition chimique qui se rapproche le plus possible de celle de l'os naturel : le phosphate de calcium, les verres bioactifs à base de phosphore et de calcium [6].

Tableau I. 2: Principaux avantages et inconvénients des biomatériaux en céramiques.

Avantages	Inconvénients
Résistance aux attaques microbiennes	La durabilité
Biocompatibilité	L'activité de surface
Résistance aux contraintes de compression	Mauvaise résistance à la fracture

I.2.3. Les polymères

Les utilisations des polymères dans le domaine des biomatériaux sont extrêmement nombreuses. Les deux grandes tendances de l'usage des polymères concernent : les polymères fonctionnels qui sont susceptibles d'avoir une fonction chimique particulière à l'interface matériau-tissu vivant, à savoir par exemple : Les polymères résorbables tels que les copolymères d'acide lactique et d'acide glycolique qui sont utilisables en chirurgie orthopédique. A cause de leur module d'Young très faible, les polymères ne sont pas très utilisés comme matériaux soumis à des charges mécaniques. Dans ce domaine d'utilisation, aucun polymère ne remplit parfaitement toutes les demandes cliniques [5, 7].

Tableau I. 3: Principaux avantages et inconvénients des biomatériaux polymères.

Avantages	Inconvénients
Formes très complexes	Moins résistants que les métaux et céramiques
Ils peuvent être biodégradables ou permanents	Faible durabilité
Flexibilité	Peuvent produire des dérivés toxiques

I.2.4. Les matériaux d'origine naturelle

Les chercheurs se sont confrontés aux problèmes de biocompatibilités des matériaux ce qui a conduit à l'utilisation de matériaux d'origine naturelle donc logiquement biocompatible. On peut citer par exemple : le corail ou le collagène, nacre, chitosane,...etc. Le corail est une céramique naturelle poreuse, qui est constituée essentiellement de carbonate de calcium sous forme de cristaux d'aragonite. Il pourrait être utilisé en chirurgie orthopédique et maxillo-faciale, grâce à la possibilité de recolonisation de ce matériau par les cellules osseuses. Pour ce qui est du collagène, c'est une protéine naturelle présente dans les tissus de soutien (peau, os, vaisseau...) [10].

Tableau I. 4: Avantages et inconvénients des biomatériaux naturels.

Avantages	Inconvénients
Faible incidence de toxicité ou d'inflammation	Difficulté de les produire ou de les isoler.
Biocompatibilité excellente	Faible résistance mécanique.

I.3. Les champs d'application des biomatériaux

La chirurgie réparatrice et celle de la suppléance fonctionnelle constituent le domaine d'application le plus important des biomatériaux. D'autres spécialités médicales recourent également à des outils d'investigation ou d'intervention endoscopique impliquant l'emploi de matériaux appelés aussi à être confrontés au milieu biologique [11].

- **OPHTALMOLOGIE** : Lentilles, Implants, Coussinets de récupération, Produits visqueux de chambre postérieure ;
- **ODONTOLOGIE - STOMATOLOGIE** : Matériaux de restauration et comblement dentaire et osseux, Traitements prophylactiques, Orthodontie, Traitement du parodonte et de la pulpe, Implants, Reconstruction maxillo-faciale ;
- **CHIRURGIE ORTHOPEDIQUE** : Prothèses articulaires (hanche, coude, genou, poignet, ...), Orthèses, Ligaments et tendons artificiels, Cartilage, Remplacement osseux pour tumeur ou traumatisme, Chirurgie du rachis, Réparation de fractures (vis, plaques, clous, broches), Matériaux de comblement osseux injectable ;
- **CARDIOVASCULAIRE** : Valves cardiaques, Matériel pour circulation extracorporelle (oxygénateurs, tubulures, pompes, ...), Cœur artificiel, Assistance ventriculaire, Stimulateurs cardiaques, Prothèses vasculaires, Matériels pour angioplastie luminale coronarienne et stents, Cathéters endo veineux ;
- **UROLOGIE/ NEPHROLOGIE** : Dialyseurs, Poches, cathéters et tubulures pour dialyse péritonéale, Rein artificiel portable, Prothèses de pénis, Matériaux pour traitement de l'incontinence ;
- **ENDOCRINOLOGIE-CHRONOTHERAPIE** : Pancréas artificiel, Pompes portables et implantables, Systèmes de libération contrôlée de médicaments, Biocapteurs ;
- **CHIRURGIE ESTHETIQUE** : Matériaux et implants pour chirurgie esthétique ;
- **CHIRURGIE GENERALE ET DIVERS** : Drains de chirurgie, Colles tissulaires, Peau artificielle, Produits de contraste, Produits pour embolisation, Produits pour radiologie interventionnelle.

I.4. La Biocompatibilité

La biocompatibilité est la capacité d'un matériau à être accepté par un être vivant. Différentes normes françaises ou européennes décrivent les tests biologiques auxquels un matériau doit satisfaire, selon son utilisation, pour être déclaré biocompatible (aucun phénomène de rejet ni de toxicité n'est observé). Elle se définit aujourd'hui, comme le contrôle permanent des influences réciproques entre l'organisme et l'implant de façon que l'un n'ait pas d'effets défavorables sur l'autre. La biocompatibilité d'un matériau est régie par deux mécanismes : les effets du matériau sur le milieu et les effets du milieu sur le matériau. Il faut suivre l'évolution de l'un et l'autre, sans oublier leur interface.

La Société Européenne des Biomatériaux a défini lors de la conférence de Chester en 1986 la biocompatibilité comme « *la capacité d'un matériau à être utilisé avec une réponse appropriée de l'hôte pour une application spécifique* ». EXBRAYAT propose en 1998 une définition plus détaillée : « *la biocompatibilité d'un matériau est l'ensemble des interrelations entre ce matériau et le milieu environnant, et leurs conséquences biologiques locales ou générales, immédiates ou différées, réversibles ou définitives* » [11].

I.5. Elaboration des biomatériaux

Les procédés d'élaboration et de mise en forme des matériaux biologiques sont très divers en raison de la multitude des produits proposés. Comme pour tous les domaines récemment explorés, les modes de mise en forme des biomatériaux sont inspirés de ceux propres à d'autres domaines (frittage, coulée, forgeage, usinage, injection, projection plasma, etc.). Une attention particulière est portée à la présence d'impuretés ou à toutes formes de contamination ou de pollution qui peuvent avoir, même à de faibles concentrations, une grande influence sur le comportement biologique. La stérilisation, étape obligatoire, est généralement effectuée par rayons gamma sur le matériau préemballé. Toutefois, les matériaux bruts sont de plus en plus rarement utilisés et de nombreuses utilisations nécessitent un traitement complémentaire notamment lorsqu'on associe des molécules biologiques actives au matériau. Divers procédés ont par ailleurs été développés spécifiquement pour l'élaboration de matériaux à applications biologiques. Ces procédés se déroulent en général à basse température et nécessitent parfois un environnement stérile. Un exemple de tels procédés est le recouvrement de prothèses métalliques par des revêtements bioactifs de phosphates de calcium par électrolyse de solutions sursaturées. De nouveaux procédés d'élaboration ont été recherchés afin de maîtriser la structure poreuse des biomatériaux et ainsi d'optimiser l'efficacité biologique de ces produits.

I.6. Les propriétés des biomatériaux

Les caractéristiques des biomatériaux, relevant de la science des matériaux, sont qu'ils doivent avoir des propriétés mécaniques et physico-chimiques aussi proches que possibles des propriétés de l'organe ou de la partie de l'organe. Ces caractéristiques peuvent être regroupées selon trois grands thèmes :

- **propriétés mécaniques** : Les propriétés mécaniques (module d'élasticité, dureté, résistance à la compression, etc.) doivent être aussi proches que possible des propriétés de l'organe remplacé. Elles doivent être garanties après implantation.
- **propriétés physico-chimiques** : Les propriétés physico-chimiques des matériaux implantables telles que la forme, les dimensions, la température maximale de traitement admissible, ainsi que la composition chimique jouent un rôle déterminant dans le choix du procédé de stérilisation. Ces paramètres conditionnent la compatibilité du matériau avec les différentes méthodes de stérilisation, qu'elles soient thermiques, chimiques ou physiques. Afin de garantir la stérilité, les matériaux doivent pouvoir être stérilisés efficacement sans devenir vecteurs de contamination microbienne. Le procédé retenu doit assurer l'élimination totale des germes pathogènes tout en préservant l'intégrité fonctionnelle et structurelle du matériau. Par ailleurs, le matériau implantable ne doit pas générer de toxicité, que ce soit de manière intrinsèque ou via ses produits de dégradation ou de relargage. Il est également essentiel qu'il ne provoque aucune réaction néfaste de la part de l'organisme hôte, telles que des réponses immunitaires exacerbées, un rejet ou encore des complications thrombogènes. Le choix du couple matériau/procédé de stérilisation doit donc résulter d'une évaluation rigoureuse des caractéristiques physico-chimiques, de la biocompatibilité et des exigences réglementaires propres à l'application envisagée.

- **propriétés biologiques** : Les caractéristiques biologiques se définissent par la réaction du vivant au contact des matériaux. Les matériaux implantables ne doivent pas favoriser le développement in vivo d'une flore microbienne endogène. Certains matériaux sont propices à l'expression des propriétés adhésives des bactéries, ce qui peut favoriser leur prolifération et leur dissémination.

I.7. Choix du matériau

Les alliages de titane sont connus pour leurs faibles densités (45% plus légers que les aciers inoxydables), leurs propriétés mécaniques élevées (pouvant aller au-delà de 1000 MPa) et leur excellente résistance à la corrosion.

L'étude s'est donc portée sur le choix du titane et de ses alliages. Avant de présenter les matériaux sélectionnés, une étude bibliographique a été effectuée sur les alliages de titane de manière générale.

Le titane pur est peu utilisé dans l'industrie, on lui allie dans la plupart des cas des éléments d'addition. Une grande variété d'alliages de titane existe. Ils se différencient par leur composition chimique, par leur microstructure, et par conséquent par leurs propriétés physicochimiques et mécaniques qui en résultent [12].

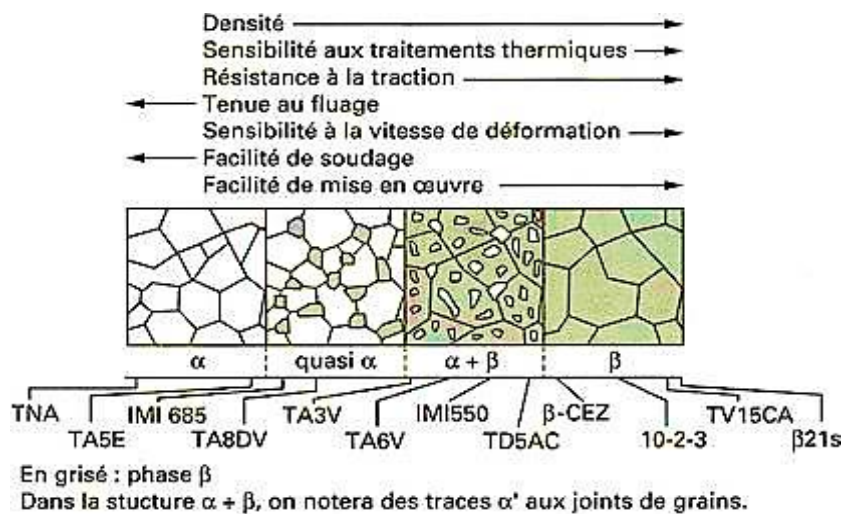


Figure I. 2: Représentation schématique des structures micrographiques d'équilibre des alliages de titane [12].

I.7.1. Le titane pur

Le titane pur appartient à la colonne IV-B du tableau de Mendeleïev. C'est un métal de transition, il peut former des solutions solides avec de nombreux éléments d'addition, ce qui suscite l'existence de nombreux alliages de titane aux propriétés mécaniques et microstructurales variées [13].

Le titane possède deux phases thermodynamiquement stables que sont la phase α (phase basse température) et la phase β (phase haute température). Le titane pur est le siège d'une transformation allotropique de type martensitique au voisinage de 882 °C. Cette température correspond à la température de transition $\alpha \rightarrow \beta$ que l'on appelle également température de transus β , notée T_β . Sa valeur dépend des éléments d'addition présents (en insertion ou en substitution), et donc de la pureté du métal. Elle dépend donc fortement de la pureté du métal.

La transformation $\beta \rightarrow \alpha$ est une transformation qui présente des caractéristiques de type martensitique, sans diffusion, selon le mécanisme proposé par Burgers [10]. Ainsi, pour passer d'une structure cubique centrée à une structure hexagonale compacte, cela nécessite un faible déplacement des atomes (inférieur à une distance interatomique) et d'un léger réarrangement de ces atomes [14-15]. Sa structure cristallographique est hexagonale pseudo-compacte avec les paramètres de maille : $a = b = 2,9505 \text{ \AA}$ et $c = 4,6826 \text{ \AA}$, selon la fiche JCPDS 44-1294 (1995). Le tableau I.5 présente quelques caractéristiques de la phase α stable du titane pur à 25°C.

Tableau I. 5: Propriétés physiques d'un alliage de titane α de haute pureté (>99.9%) [16].

Phase	Titane α (à 25°)
Type de structure cristallographique	Mg
Symbole de Pearson	hP2
Groupe d'espace	P63/mmc (194)
La température de transition (T_p)	882°C
Les paramètres de maille	$a = 2.95 \text{ \AA}$ $c = 4.68 \text{ \AA}$ $c/a = 1.587$
Le coefficient de dilatation thermique Mk^{-1}	8.36
La conductivité thermique W/mK .	14.99
La résistivité électrique $\text{n}\Omega \cdot \text{m}$	564.9
Le module d'élasticité GPA	115
Le module de cisaillement GPA	44
Le coefficient de Poisson	0.33

La phase β est stable aux hautes températures (au-dessus de 882°C et jusqu'à sa température de fusion 1670°C). Elle possède une structure cristallographique cubique centrée avec les paramètres de maille : $a = b = c = 3,3065 \text{ \AA}$, selon la fiche JCPDS 44-1288 (1995). Le groupe d'espace de la phase β est $\text{Im}3\text{m}$ ($n^\circ 229$), avec pour symbole de Pearson cI2. La température du transus β et la température de fusion d'un alliage de titane dépendent des éléments d'addition dans l'alliage. Chaque alliage de titane possède ainsi une température de transus β et une température de fusion qui lui est propre.

La résistance à la corrosion et la biocompatibilité remarquables du titane en font le matériau idéal pour l'industrie chimique, médicale et alimentaire, et pour la recherche et le développement marin. Avec son film passif aux oxydes, il montre une résistance élevée à la corrosion contre les solutions de salines, les solutions d'acide nitrique, l'eau de mer, les fluides

corporels, les jus de fruit et de végétaux. Des produits typiques sont les cuves de réaction, les échangeurs de chaleurs, soupapes et pompes ; les dispositifs prosthétiques tels que les implants, les os artificiels, les stimulateurs cardiaques artificiels et les éléments de soupape. L'alliage le plus largement utilisé pour ces produits est le **Ti-6Al-4V**.

Tableau I. 6: Quelques caractéristiques physico-chimiques du titane pur [17 ,18].

Propriétés	Valeurs correspondantes
Masse atomique	47,867 +/- 0,001 u.a.m.
Masse volumique	4,51 g·cm ⁻³
États d'oxydation	2, 3, 4
Température de fusion	1670 °C
Température de transformation allotropique (transus β noté $T\beta$)	882 °C
Module d'élasticité	110 GPa
Coefficient de Poisson	0,33
Limite d'élasticité à 0,2 % de déformation plastique	260 MPa
Résistance maximale à la traction	350 MPa
Allongement à la rupture	40 %
Conductivité thermique à 20 °C	16,7 J/m·s·°C
Résistivité électrique	47,8·10 ⁻⁸ Ω·m
Coefficient de dilatation	8,5·10 ⁻⁶ m/°C
Magnétisme	Non

u.a.m. (unité de masse atomique)

I.7.2. Le nitrure de titane TiN

La structure cristallographique du nitrure de titane est cubique à faces centrées, de type NaCl, (voir Figure I.3). Le paramètre de maille du nitrure de titane stœchiométrique est de 0,424 nm. Les liaisons chimiques dans le nitrure de titane sont d'une grande complexité et sont à l'origine des propriétés particulièrement intéressantes de ce matériau. En effet les liaisons ont à la fois un caractère covalent, conduisant à une grande dureté, un caractère métallique, conférant une excellente conductivité électrique à TiN, supérieure à celle du titane, mais également à caractère ionique. Ses principales propriétés physicochimiques sont répertoriées ci-dessous [19].

Tableau I. 7: Les principales propriétés physicochimiques.

Température de fusion	2930 °C
Résistivité électrique	18 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ à 293 K
Conductivité thermique	29,3 $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
Micro dureté	200 $\text{kg}\cdot\text{mm}^{-2}$

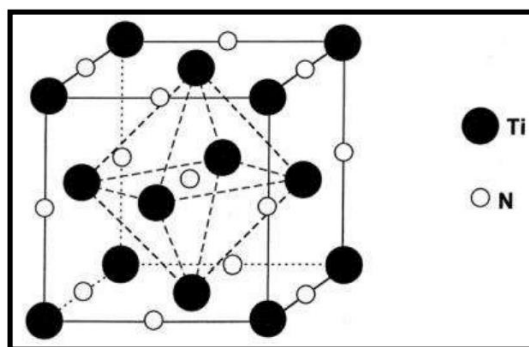


Figure I. 3: Réseau cristallin du TiN [19]

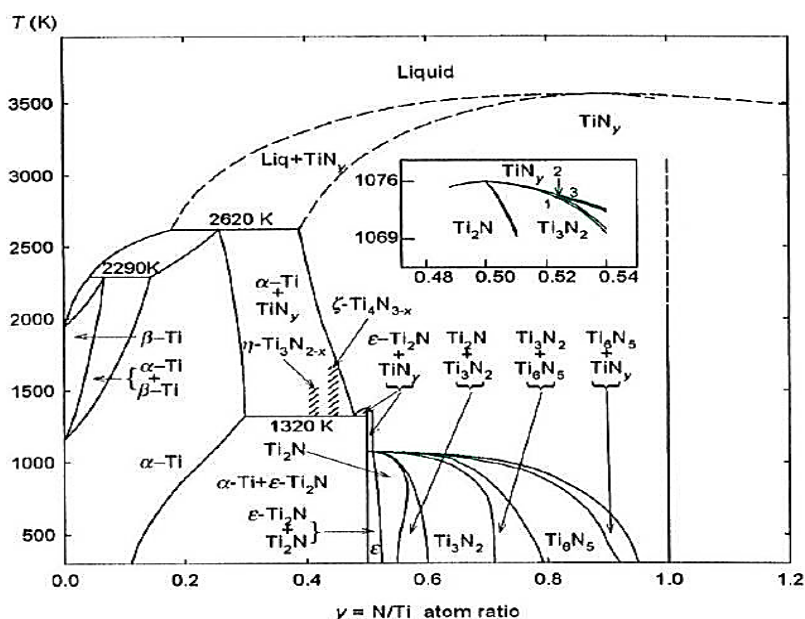


Figure I. 4: le diagramme d'équilibre théorique du TiN d'après Gus01 [20].

Les propriétés optiques du TiN sont exploitées pour la transmission sélective de la lumière. Mais aussi pour des raisons esthétiques et décoratives. Le nitrure de titane stœchiométrique étant de couleur jaune dorée, il est répandu en bijouterie où il remplace l'or. Sa haute résistance aux rayures et à la corrosion sont des atouts supplémentaires. Il est également stable pour une stœchiométrie comprise entre 0,6 et 1,2 comme montré sur le diagramme d'équilibre de la

figure I.7. Cette stabilité structurelle pour des taux de lacunes importants est particulièrement intéressante vis-à-vis de l'application visée. En effet, il est raisonnable d'attendre une grande stabilité de ce matériau sous irradiation du fait de la conservation de la structure sur une large gamme de composition et pour un fort taux de lacunes. En-dessous d'une telle stœchiométrie, la structure cristalline sera hexagonale [20].

Il existe de très nombreuses applications pour les films de nitrure de titane. Le premier domaine d'application des dépôts TiN est la mécanique et reste un domaine important d'application, le but étant d'augmenter la durée de vie des outils de coupe et de formage et leur performance de travail. Ces outils sont ainsi généralement revêtus d'une couche protectrice de TiN de façon à améliorer la résistance à l'usure et à l'abrasion, la dureté la stabilité chimique, le coefficient de frottement et la conductivité thermique afin d'évacuer plus rapidement la chaleur. Le nitrure de titane est aussi très couramment utilisé en microélectronique où la miniaturisation des dispositifs électroniques à des dimensions nanométriques nécessite l'emploi de barrières de diffusion. En effet, la métallisation des circuits intégrés et des transistors MOS (Metal Oxide Semiconductor) est généralement assurée par des dépôts d'aluminium et de cuivre, du fait de leur excellente conductivité électrique et de leur bonne adhérence sur SiO₂.

I.7.3. Le dioxyde de titane TiO₂

Produit à partir du titane, le cinquième élément le plus abondant sur la planète, le dioxyde de titane représente une production de 7 200 000 tonnes/an. Il est recherché pour ses propriétés d'indice de réfraction ainsi que sa stabilité biologique et chimique. Il est traditionnellement utilisé comme pigment dans les revêtements de surface (peintures, vernis et laques), plastiques, papiers et, de façon moins importante, dans les fibres, caoutchoucs, cuirs, céramiques, encres d'imprimerie, cosmétiques, savons, médicaments et certains produits alimentaires, mais également comme support de catalyse [21].

Environ 0,7% de la production de TiO₂ comprend la fabrication de nano-TiO₂. Le nano-TiO₂ n'est pas inerte et atténue la radiation ultraviolette (UV). Il est utilisé comme filtre UV (crèmes solaires, cosmétiques, plastiques) et comme catalyseur (produits autonettoyants, filtration de l'air, assainissement de l'environnement).

Le dioxyde de titane existe principalement sous trois phases cristallographiques (voir figure I.5) : l'anatase, le rutile et la brookite. L'anatase est la phase plus stable à l'échelle nanométrique. Les propriétés du dioxyde de titane sont résumées dans le tableau I.8.

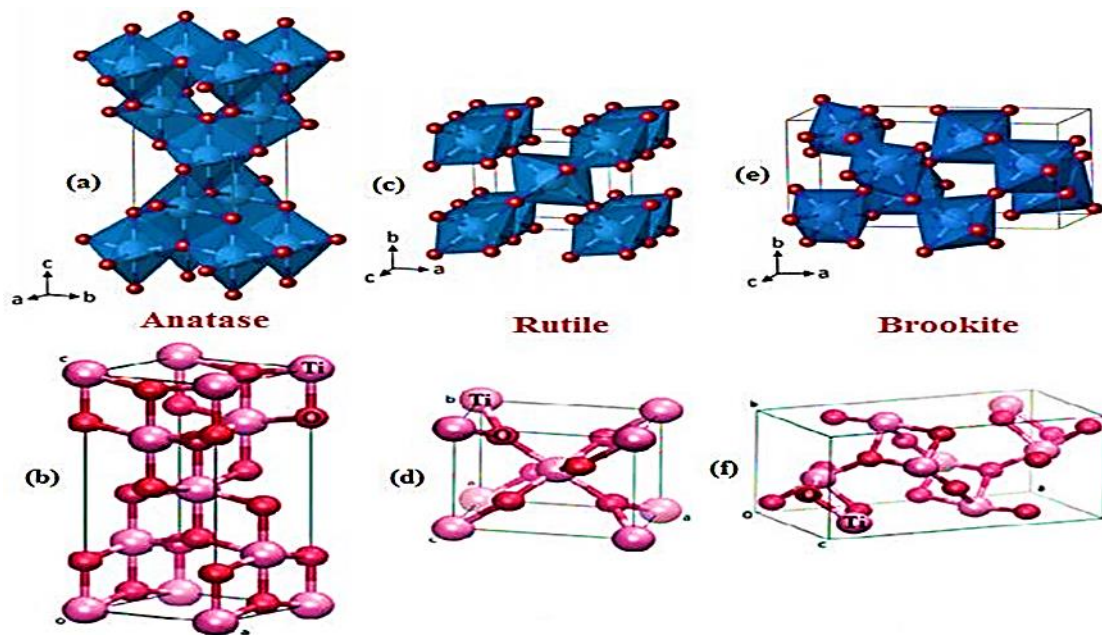


Figure I. 5: Structure cristalline des différents polymorphes de dioxyde de titane : (a,b) Anatase, (c,d) Rutile, (e,f) Brookite [22]

Tableau I. 8: Propriétés du dioxyde de titane.

Paramètre	Rutile	Anatase	Brookite
Groupe de d'espace	P42/mnm	I41/amd	Pbca
Paramètres de maille (nm) a	0,4587	0,3782	0,9184
b			0,5447
c	0,2954	0,9502	0,5145
Densité (g/ml)	4,13	3,79	3,99
Indice de réfraction	2,605-2,903	2,561-2,488	2,583-2,7
Energie de la bande interdite (eV)	3,0	3,2	3,14

I.7.4. L'alliage Le Ti-6Al-4V

L'alliage de titane qui fait l'objet de cette étude est le Ti-6Al-4V et il est le premier alliage de titane à avoir été développé avec succès en 1954 aux États-Unis [23]. Il couramment appelé TA6V ou Ti-64, est le plus connu et le plus utilisé des alliages de titane. Le bon compromis entre résistance mécanique et ténacité, en plus de sa faible densité ($4,42 \text{ g/cm}^3$) et son excellente résistance à la corrosion en font l'un des plus utilisés dans divers domaines d'application (industrie chimique, aérospatiale, biomédical ...). Il s'agit de pièces forgées, usinées ou matriquées.

Il se compose de 6 %m d'aluminium et de 4 %m de vanadium, ainsi que de quelques éléments résiduels (C, Fe, O, N). L'aluminium a un effet durcissant sur la phase hexagonale et

le vanadium améliore la ductilité de l'alliage en stabilisant environ 8 % de phase β à température ambiante. Il s'agit d'un alliage $\alpha + \beta$.

L'alliage **Ti-6Al-4V**, fourni par l'entreprise **CEZUS**, provient de la coulée n°287115 dont la composition est la suivante [24] :

Tableau I. 9: Composition chimique de l'alliage Ti-6Al-4V.

Elément	Al	V	Fe	O	N	C
Quantité	6,1 %	4,01%	1550pmm	1810pmm	90 pmm	75 pmm

1 ppm = 1 mg/kg : La partie par million

Tableau I. 10: Propriétés physiques du Ti-6Al-4V [25]

Propriété	Unité	Valeur	Propriété	Unité	Valeur
Masse molaire	g.mol^{-1}	46,7	Coefficient de dilatation thermique à 20 °C	K^{-1}	$8,9.10^{-6}$
Masse volumique	g.cm^{-3}	4,43	Module d'élasticité	GPa	106 – 114
Température de transus	°C	980 – 995	Limite d'élasticité à 0,2 % de déformation	MPa	990 – 1050
Température de fusion	°C	1675	Résistance maximale à la rupture	MPa	1050 - 1140
Chaleur spécifique à 20 °C	J.kg.K^{-1}	610	Allongement à la rupture	%	49
Conductivité thermique à 20 °C	$\text{W.m}^{-1} .\text{K}^{-1}$	5,8 – 7,1	Coefficient de poisson	–	0,33

Les paramètres de maille de la phase α de l'alliage Ti-6Al-4V sont légèrement inférieurs à ceux du titane pur (Tableau. I.5). Le rapport c/a est inférieur à la valeur idéale 1,633 de la structure hexagonale. Le paramètre de maille de la phase β dans l'alliage Ti-6Al4V varie fortement selon sa concentration en vanadium et se situe entre 0,321 et 0,325 nm [26].

Tableau I. 11: Les paramètres de maille de l'alliage Ti-6Al-4V et titane pur phase α

	a (nm)	c (nm)	c/a
Titane- α	0,295	0,468	1,587
Ti-6Al-4V	0,292	0,467	1,597

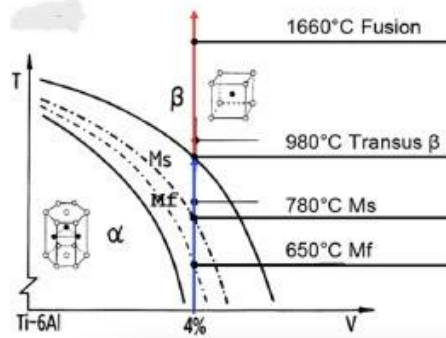


Figure I. 6: Diagramme schématique pseudo-binaire du TA6V4 [27,28]

A température ambiante, le TA6V4 est biphasé α (HCP) + β (CC) avec un très faible pourcentage de la phase β . Au cours du chauffage lent, il y a dissolution de la phase α et la fraction de phase β augmente pour être égale à 1 aux températures supérieures à la température de transus T_{β} . Cette valeur de l'ordre de 980-1000°C, est fonction de la composition de l'alliage et est très sensible aux teneurs en éléments résiduels, notamment l'oxygène. Au-delà de la température T_{β} , seule la phase β est présente. Elle est de structure cubique centrée de paramètre $a = 3,192 \text{ \AA}$ (ce paramètre est inférieur à celui du titane pur du fait de la contraction induite par le vanadium dont le paramètre de maille est plus petit que celui du titane). La température de fusion du TA6V4 se situe vers 1660°C et sa température d'ébullition est autour de 3285°C [27].

I.8. Les revêtements en couches minces

Une couche mince désigne une pellicule de matériau déposée sur un substrat, dont l'épaisseur est réduite à une échelle nanométrique ou micrométrique, typiquement comprise entre 10 et 100 nanomètres. À de telles dimensions, la faible épaisseur correspondant à un nombre restreint de couches atomiques induit une modification significative des propriétés physiques par rapport au matériau à l'état massif. La distinction fondamentale entre un matériau massif et une couche mince réside dans l'importance relative des effets de surface : alors que dans le cas massif, les effets liés aux interfaces peuvent être négligés sans perte de précision, ils deviennent prépondérants dans le régime des couches minces. Ce changement d'échelle engendre des comportements physiques singuliers, souvent radicalement différents de ceux observés dans les matériaux en vrac.

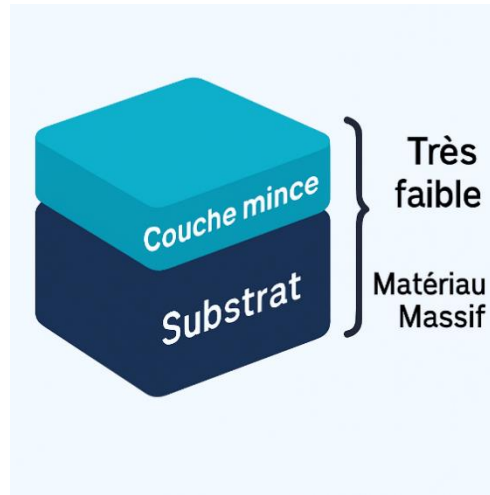


Figure I. 7: Schéma représentatif d'un dépôt.

Ce type des couches utilisées dans plusieurs domaines différents grâce à leurs importances en peut citer des exemples :

- Technologies pour les capteurs L'exploitation des technologies couches minces pour la réalisation de capteurs physiques ou chimiques est très importante. On peut distinguer les applications impliquant des substrats métalliques, ou des substrats de silicium, ou de céramique ;
- Couches pour l'optique : En optique la technologie couche mince est principalement exploiter pour deux types d'application, d'une part les couches réflectrices et, d'autre part, les couches au contraire antireflet ;
- Couches de protection : Les dépôts en couche mince peuvent aussi être employés, lorsqu'il s'agit de matériaux inaltérables pour protéger ou renforcer une surface métallique.

1. Couches anticorrosion
2. Surfaces dures
3. Surfaces de frottement.

I.8.1. Méthodes de dépôt des couches minces

L'élaboration d'une couche mince est une étape décisive car les propriétés physiques du matériau en dépendent. Les méthodes d'élaboration peuvent être classées en deux catégories :

- Méthodes physiques ;
- Méthodes chimiques.

Les techniques les plus utilisées de dépôts des couches minces découlant de ces deux catégories sont regroupées dans le diagramme suivant :

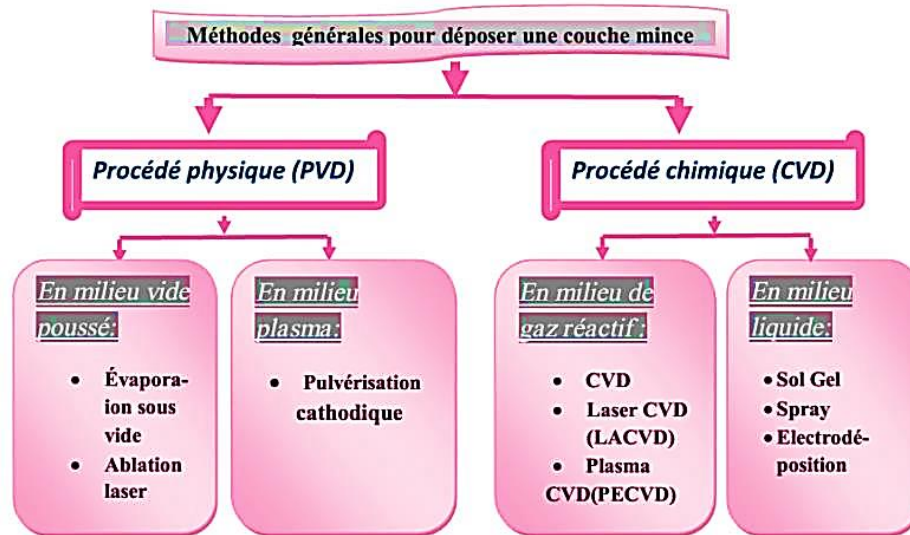


Figure I. 8: Les techniques de dépôt en couches minces [29].

I.8.2. Mécanisme de la formation d'une couche mince

Le mécanisme de formation et de croissance des couches minces peut être grossièrement divisé en plusieurs étapes :

→ Formation d'une dispersion d'atomes : soit sous forme gazeuse par évaporation, soit sous forme liquide par solution ;

→ Transport de la dispersion d'atomes sur la surface : par condensation (forme gazeuse) ou par étalement (forme liquide) ;

→ Organisation des atomes à la surface : Adsorption, diffusion à la surface, physisorption ou chimisorption ;

→ Critère clé pour la formation d'un film mince de haute qualité : la mobilité des atomes à la surface lors de l'organisation.

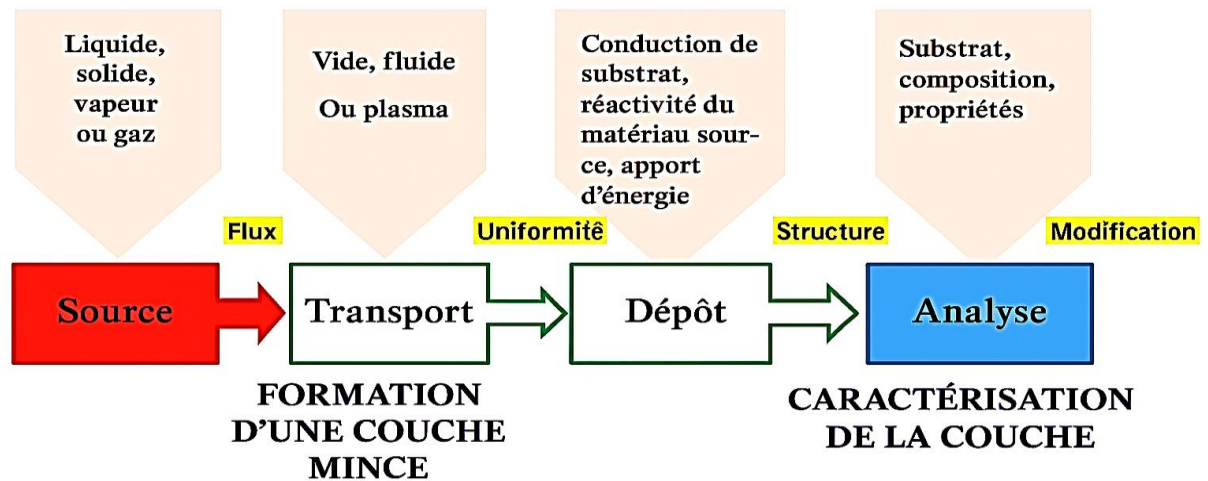


Figure I. 9: Diagramme Des Etapes Du Procédé De Dépôt Des Couches Minces. [30].

I.8.3. Technique de dépôt physique PVD

Le dépôt physique en phase vapeur (PVD, *Physical Vapor Deposition*) est un procédé de revêtement de surface reposant sur la condensation d'atomes ou de molécules d'un matériau source sur un substrat. Ces espèces, générées par des mécanismes physiques (évaporation thermique, pulvérisation cathodique, ablation laser, etc.), sont transportées à travers un milieu soit passif (vide poussé ou atmosphère inerte), soit actif (plasma ou gaz réactif), avant de se déposer sur la surface cible. Ce procédé permet d'obtenir des couches minces présentant des caractéristiques physiques, chimiques et mécaniques spécifiques, adaptées à diverses applications technologiques

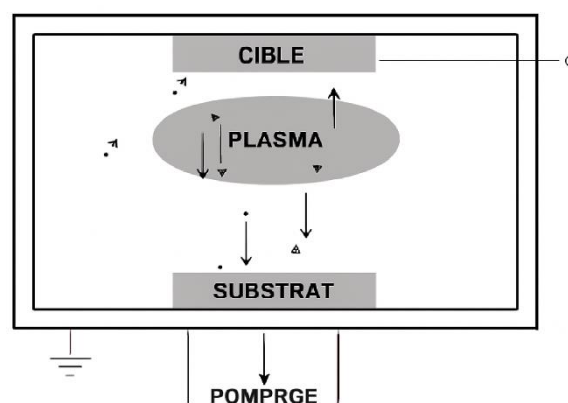


Figure I. 10: Schéma représentatif d'un dépôt physique [30].

L'évaporation sous vide constitue une technique de dépôt physique en phase vapeur (PVD) reposant sur la transformation d'un matériau cible en phase gazeuse, par évaporation ou sublimation, sous pression réduite. L'énergie nécessaire à cette phase de transition est généralement fournie par chauffage résistif, faisceau d'électrons (bombardement électronique) ou induction, selon la nature du matériau et les exigences du procédé. La matière évaporée se propage librement dans l'enceinte sous vide et se condense sur un substrat froid, conduisant à la formation d'un film mince. Ce procédé se distingue par des taux de dépôt élevés ainsi qu'une grande pureté des couches obtenues, en particulier pour les composés céramiques tels que les oxydes, carbures et nitrures de métaux de transition (**Al, Ti, Zr**).

L'ablation laser (PLD pour Pulsed Laser Deposition) consiste à focaliser un faisceau laser sur un matériau dans le but de le vaporiser puis de condenser les particules ionisées sur un substrat chauffé ou non. Il est à noter que les particules ionisées ont une haute énergie cinétique (quelques dizaines d'électron volts).

I.8.4. La pulvérisation cathodique

La pulvérisation cathodique (sputtering) est une technique de dépôt physique en phase vapeur (PVD) qui repose sur l'éjection d'atomes d'une cible solide sous l'effet d'un bombardement ionique, généralement effectué sous atmosphère contrôlée à basse pression. Dans ce procédé, la cible, polarisée négativement (cathode), est soumise à un bombardement d'ions énergétiques, issus de l'ionisation d'un gaz rare, typiquement de l'argon, dans un plasma froid généré par une différence de potentiel entre la cathode et l'anode (le porte-substrat).

Les ions Ar^+ accélérés vers la cible transfèrent leur énergie cinétique par collision, provoquant l'extraction de ses atomes de surface. Ces atomes éjectés se déplacent ensuite à travers le vide et se condensent sur le substrat, positionné en vis-à-vis de la cible. Dans le cas d'une pulvérisation dite physique, par opposition à la pulvérisation réactive, aucune interaction chimique ne doit se produire entre le gaz de travail et les espèces déposées, ce qui restreint l'utilisation aux gaz inertes. L'argon est privilégié pour son coût modéré, sa masse atomique favorable à un rendement de pulvérisation élevé, et sa disponibilité industrielle.

I.8.4.1. Paramètres gouvernant la pulvérisation cathodique

Afin d'optimiser le taux de dépôt et la qualité du film, la distance cible-substrat doit être minimisée, tout en respectant les contraintes géométriques et énergétiques du dispositif expérimental. Par ailleurs, le refroidissement efficace de la cathode est indispensable, la dissipation thermique générée par l'impact ionique pouvant entraîner une surchauffe, voire la fusion locale de la cible.

Les paramètres gouvernant le dépôt des couches minces par pulvérisation sont :

- La pression du gaz partiel ;
- La composition du gaz partiel ;
- La puissance appliquée sur la cible ;
- La tension de polarisation du porte-substrat ;
- La densité de courant ;
- L'angle d'incidence des particules de bombardement ;

- La présence ou non des champs magnétiques.

Il existe différents types de systèmes de pulvérisation cathodique, suivant le mode de création du plasma ou la nature de la cible (conductrice ou isolante) : diode à courant continu DC, triode à courant continu, haute fréquence RF ou magnétron et HIPIMS.

L'enceinte de pulvérisation cathodique est équipée de deux électrodes disposées en géométrie plane-parallèle : une cathode, connectée au pôle négatif d'une alimentation haute tension continue (typiquement entre 3 et 5 kV), et une anode située en face, à une distance de quelques centimètres. La cible, généralement sous forme de plaque, est montée sur la cathode, tandis que le substrat est fixé sur l'anode. L'ensemble est placé dans une enceinte à vide, reliée à un système de pompage permettant d'atteindre une pression de base de l'ordre de 10^{-3} Pa.

Une fois ce vide établi, un gaz inerte — généralement de l'argon — est injecté dans la chambre pour atteindre la pression de travail, comprise typiquement entre 1 et 10 Pa. L'application d'un courant continu entre les électrodes entraîne l'ionisation partielle du gaz, générant un plasma froid. Les ions argon (Ar^+), accélérés en direction de la cathode par le champ électrique, bombardent la surface de la cible avec une énergie cinétique élevée. Ce bombardement induit un transfert d'impulsion suffisant pour provoquer l'émission d'atomes neutres de la cible ainsi que d'électrons secondaires.

Les atomes éjectés diffusent à travers le plasma et se condensent sur les surfaces avoisinantes, notamment le substrat, initiant ainsi la croissance du film mince. Cette configuration correspond à la pulvérisation cathodique en courant continu (DC sputtering), une technique principalement adaptée au dépôt de matériaux conducteurs. Cependant, elle présente certaines limitations, telles que des vitesses de dépôt modérées et des températures de substrat relativement élevées (environ 400 °C), qui peuvent restreindre son usage pour certains types de substrats sensibles à la chaleur.

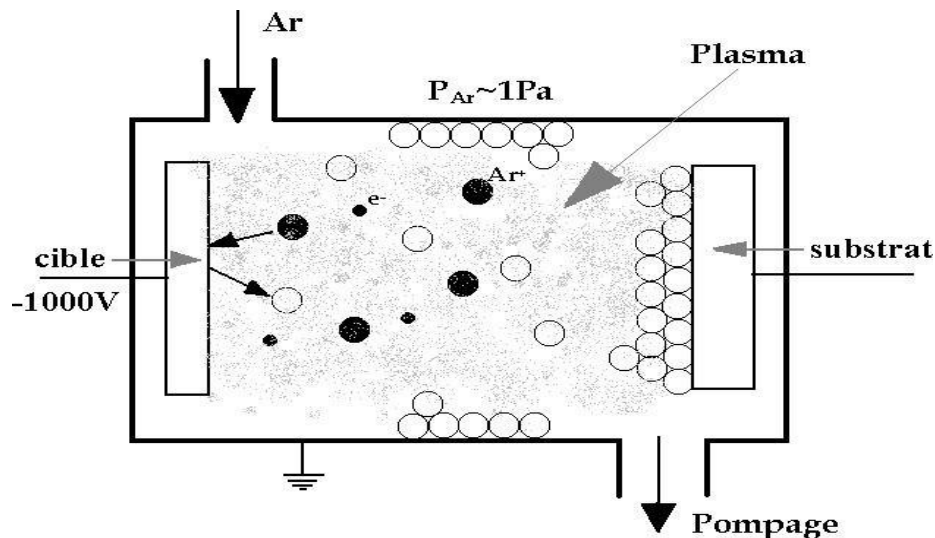


Figure I. 11: Système de pulvérisation cathodique Diode [31].

La pulvérisation cathodique en courant continu (DC) présente une limitation majeure : elle ne permet pas le dépôt de matériaux isolants. En effet, lors du bombardement

ionique, les ions positifs incidents ne peuvent être neutralisés à la surface d'un matériau diélectrique, entraînant l'accumulation d'une charge positive à la surface de la cible. Ce phénomène crée un champ électrostatique qui repousse les ions entrants, conduisant à l'extinction progressive du plasma.

Pour pallier cette problématique, on recourt à une alimentation en tension alternative à haute fréquence, typiquement à 13,56 MHz — fréquence normalisée dans les applications plasma. Durant la phase négative du cycle alternatif, la cible joue le rôle de cathode et subit le bombardement ionique responsable de la pulvérisation. Lors de la phase positive, elle attire les électrons du plasma, permettant ainsi la neutralisation des charges accumulées à sa surface. Ce mécanisme assure le maintien d'un plasma stable, même en présence de matériaux isolants.

L'alimentation RF est couplée au système via un réseau d'adaptation d'impédance (ou *matching network*), indispensable pour minimiser les réflexions de puissance vers le générateur et maintenir une décharge efficace. Afin d'assurer l'amorçage et la stabilité du plasma, une densité de puissance minimale de l'ordre de 1 W/cm² sur la surface de la cible est généralement requise. Ce procédé peut opérer à des pressions plus élevées que la pulvérisation DC, allant jusqu'à 10⁻¹ Pa.

I.8.4.2. Procédé de pulvérisation Avec Magnétron

La pulvérisation cathodique magnétron représente une amélioration significative du procédé de pulvérisation cathodique conventionnel. Initialement développée pour répondre aux exigences de la microélectronique, cette technique s'est progressivement étendue à d'autres domaines tels que les applications mécaniques, optiques ou électriques, en raison de ses performances accrues.

Le dispositif repose sur l'introduction d'un champ magnétique statique, généralement généré par des aimants permanents disposés derrière la cathode. Ce champ magnétique est orienté de manière perpendiculaire au champ électrique établi entre les électrodes, tout en étant parallèle à la surface de la cible. Cette configuration induit un piégeage des électrons au voisinage immédiat de la cathode. Les électrons suivent alors des trajectoires hélicoïdales autour des lignes de champ magnétique, augmentant leur parcours effectif dans le plasma.

Ce confinement électronique améliore significativement la probabilité de collisions ionisantes avec les molécules du gaz de travail, entraînant une densification locale du plasma et un accroissement du taux d'ionisation. Il en résulte une efficacité de pulvérisation largement supérieure à celle obtenue avec les configurations DC ou RF classiques, tout en permettant une réduction de la pression de fonctionnement et une amélioration de la densité de dépôt. Un schéma illustrant l'architecture typique d'un dispositif magnétron est présenté dans la figure I.12.

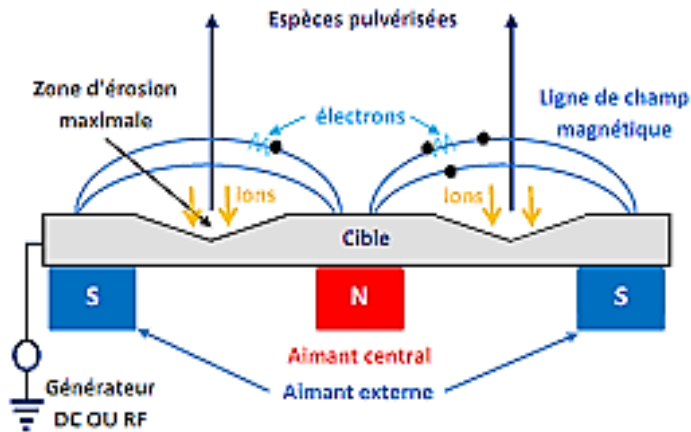


Figure I. 12: Principe de pulvérisation cathodique à magnétron. [32]

Ce dispositif permet d'accroître de manière importante le rendement de dépôt comparativement à une pulvérisation cathodique conventionnelle. Il permet également de provoquer l'ionisation du gaz à une pression plus basse ce qui améliore la pureté des revêtements. Les vitesses de dépôt sont considérablement accrues et peuvent atteindre plusieurs $\mu\text{m}/\text{min}$.

La pulvérisation magnétron peut être effectuée en utilisant une ou plusieurs cathodes qu'on appelle « dual magnétron » pour déposer des multicouches.

I.8.4.3. Procédé à générateur HIPIMS

L'acronyme **HIPIMS** (High Power Impulse Magnetron Sputtering), ou pulvérisation cathodique magnétron à haute puissance pulsée, désigne une évolution récente des procédés de pulvérisation magnétron. Bien qu'appartenant à la même famille que les procédés magnétron conventionnels, le générateur HIPIMS s'en distingue par l'utilisation de pulses de puissance très élevée, générant des plasmas extrêmement denses et hautement ionisés.

Ce procédé repose sur l'application de décharges électriques impulsionnelles à haute intensité, sur des durées très courtes (de l'ordre de quelques dizaines à centaines de microsecondes), permettant d'atteindre des densités de courant cathodique élevées et des pics de puissance dépassant les kilowatts par centimètre carré. Dans ces conditions, un taux d'ionisation des espèces métalliques pulvérisées supérieur à 50 % est courant, et peut, dans certaines configurations, excéder les 90 %, comparativement à quelques pourcents dans les procédés classiques.

L'un des avantages majeurs de la technologie HIPIMS réside dans sa capacité à produire des plasmas riches en ions métalliques, favorisant ainsi l'adhérence, la densité et la qualité des films déposés. Les diagnostics de plasma, notamment par spectroscopie d'émission optique, ont confirmé la forte proportion d'espèces ionisées dans le plasma HIPIMS. Par ailleurs, bien que le rendement de dépôt instantané puisse être inférieur durant la phase active du pulse, les caractéristiques des couches obtenues (structure, homogénéité, propriétés mécaniques ou fonctionnelles) sont nettement améliorées. Des stratégies d'optimisation permettent également

d'atteindre des vitesses de dépôt compétitives par rapport aux technologies magnétron classiques.

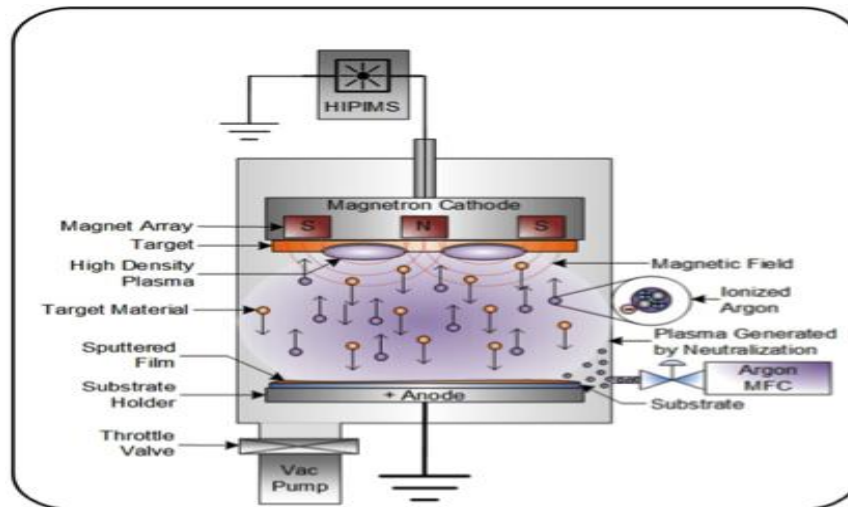


Figure I. 13: Schéma descriptif d'un plasma d'argon de la pulvérisation HIPIMS [33].

I.8.5. L'anodisation électrochimique

L'anodisation, également désignée sous le terme d'oxydation anodique, est un procédé électrochimique destiné à épaissir la couche d'oxyde naturellement présente à la surface de certains métaux, tels que le titane. Contrairement à la fine couche d'oxyde passive formée spontanément à l'air (~10 nm à 100 nm pour le titane), l'anodisation permet de générer une couche d'oxyde contrôlée, uniforme, et d'épaisseur nettement supérieure, pouvant atteindre plusieurs dizaines de micromètres, voire plusieurs centaines de micromètres dans des conditions opératoires spécifiques.

Le procédé repose sur l'immersion de la pièce en titane dans un bain électrolytique approprié, sous l'application d'une tension continue entre le titane (électrode anodique) et une cathode inerte. La polarisation anodique induit une oxydation contrôlée de la surface, conduisant à la formation d'un film d'oxyde (TiO_2) dense ou poreux, en fonction des paramètres de traitement (électrolyte, tension, température, durée).

La couche d'oxyde ainsi formée confère au substrat des propriétés fonctionnelles améliorées, notamment une résistance accrue à la corrosion, à l'usure mécanique et à des températures élevées. Ce traitement de surface est couramment utilisé dans les domaines biomédical, aérospatial et microélectronique, en raison de sa capacité à moduler les caractéristiques chimiques, morphologiques et optiques de la surface traitée.

L'anodisation du titane présente un intérêt technologique majeur en raison de sa capacité à améliorer significativement l'adhésion inter-faciale ainsi que les propriétés de collage, des caractéristiques particulièrement recherchées dans les applications biomédicales, notamment pour les implants et dispositifs médicaux. Ce traitement de surface permet également d'augmenter l'épaisseur de la couche d'oxyde formée en surface, contribuant ainsi à une meilleure protection contre la corrosion dans des environnements agressifs et à une réduction significative de la libération d'ions métalliques dans les milieux biologiques.

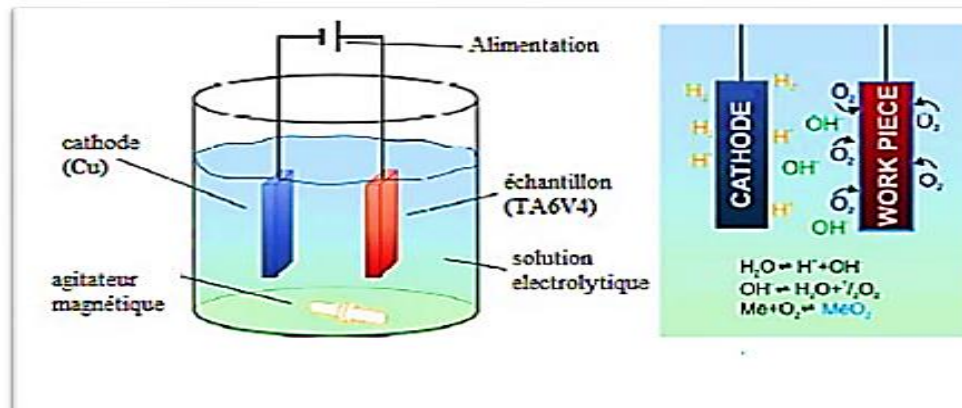


Figure I. 14: Schéma de la cellule électrochimique de l'échantillon Ti anodisé [34].

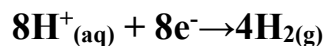
Les propriétés structurales, chimiques et morphologiques de la couche d'oxyde obtenue par oxydation anodique peuvent être modulées de manière précise par l'ajustement des paramètres opératoires du procédé. Parmi ces paramètres, on distingue principalement le potentiel appliqué à l'anode, la composition de l'électrolyte, la température du bain électrolytique, ainsi que la densité de courant. Cette flexibilité rend le procédé particulièrement adapté au développement de surfaces fonctionnelles sur mesure, notamment dans les secteurs biomédicaux, aéronautique et électronique.

La pièce subissant l'anodisation est connectée à la borne positive d'une alimentation de courant continu et placée dans un électrolyte où il sert comme anode. La cathode est généralement une plaque ou une barre de platine, bien que des matériaux tels que le carbone, cuivre est parfois utilisé. La figure I.14 illustre la cellule électrochimique utilisée lors de l'anodisation. Les réactions chimiques sont :

Anode :



Cathode:



Chapitre II :

Partie expérimentale

II.1. Introduction

Ce chapitre est réservé à la présentation des différentes techniques utilisées au cours de notre travail, une description des appareils utilisés pour l'élaboration et la caractérisation des couches de nitrure de titane. Nous présentons et décrivons d'abord les techniques de préparation, de traitement des échantillons et d'élaboration des couches de TIN.

Nous nous intéresserons ensuite aux techniques d'analyse et de caractérisation de surface parmi lesquelles nous citons la Microscopie Electronique à Balayage (**MEB**), Microscopie Optique (**MO**), la diffraction des rayons X (**DRX**), la microscopie à force atomique AFM, Pour caractérisation de propriétés mécaniques locales de surface nous citerons **la nano-indentation**.

II.2. Les techniques d'élaboration

L'alliage de titane utilisé dans cette étude est le TA6V4 grade 5. Les échantillons sont des plaques rectangulaires de dimensions $(4 \times 1 \times 0,1) \text{ cm}^3$.

II.1.1. Préparations des substrats

La qualité du dépôt repose en grande partie sur la propreté et l'état de surface du substrat. Celui-ci doit être uniforme et présenter une bonne adhérence. La présence de la moindre impureté ou rayure peut entraîner une contamination ou un décollement des couches minces. Ainsi, le nettoyage du substrat constitue une étape essentielle pour garantir le succès de notre expérience.

Le découpage des substrats en Ti-6Al-4V est effectué à l'aide d'une guillotine au niveau de département mécanique du CDTA. La forme finale des échantillons est rectangulaire de 8 mm de largeur et 40 mm de longueur. Les échantillons de silicium et de verre et Ti-6Al-4V, quant à eux sont découpés sous forme aléatoire.



Figure II. 1: Découpage des échantillons avec la guillotine.

Le polissage mécanique consiste à polir grossièrement la surface par du papier abrasif en carbure de silicium (SiC). Les traitements de polissage mécanique par abrasion produisent des surfaces extrêmement lisses et assurent la planéité et offrent un aspect miroir aux échantillons. La Figure 03 illustre la photographie de la polisseuse utilisée



(a)



(b)

Figure II. 2: Etape de polissage : (a) Les papiers abrasifs allant de 400 à 1200, (b) Une polisseuse semi-automatique.

Un polissage de finition est réalisé à l'aide d'un disque en feutre sur lequel est appliquée une suspension d'alumine diluée. L'utilisation de suspensions d'alumine, telles que celles à base d'alpha-alumine (taille de particules de $0,3 \mu\text{m}$) ou de gamma-alumine ($0,05 \mu\text{m}$), est courante pour le polissage final. Ces suspensions assurent une finition de surface supérieure grâce à un processus abrasif purement mécanique.

Après polissage, un nettoyage est indispensable. Aussi, une succession de bains de solvant permet d'éliminer les impuretés organiques (résines, graisses, hydrocarbures, ...) ou bien solides (poussière, morceaux de silicium, métaux...). En effet, toute impureté se trouvant à la surface de l'échantillon peut générer une mauvaise adhérence du film. Un nettoyage à l'acétone suivi d'un nettoyage à l'éthanol dans des bains à ultrasons pendant 15 mn. Enfin, les substrats sont rincés à l'eau distillée et séchés dans une étuve à 70°C .

II.1. 2. Le procede de pulvérisation HIPIMS (PVD)

Les couches minces de TiN e objet de notre étude ont été déposées dans Un dispositif pvd .Le dispositif expérimental HIPIMS est présenté dans la figure II.3.



Figure II. 3: Dispositif expérimental de pulvérisation Magnétron HIPIMS.

Ce dispositif est constitué par les éléments suivants :

- | | |
|------------------------------------|-------------------------------------|
| 1 : Enceinte de dépôt | 7 : Débitmètre massique d'oxygène |
| 2 : Pompe primaire | 8 : Débitmètre massique d'argon |
| 3 : Pompe secondaire | 9 : Régulateur de débit |
| 4 : Bouteilles de gaz (Ar) | 10 : Boite d'adaptation |
| 5 : Bouteilles de gaz (O2) | 11 : Générateur de puissance HIPIMS |
| 6 : Coffret de lecture de pression | 12 : Générateur DC |

1. L'enceinte de dépôt

Elle est fabriquée en acier inoxydable, de forme cylindrique, dont les dimensions sont : Hauteur $h = 250$ mm, Diamètre $\Phi = 230$ mm. Les parois de l'enceinte sont conçues très épaisses pour éviter l'écrasement dû à la pression atmosphérique extérieure. Elles sont mises au potentiel de la masse et constituent ainsi l'anode. Comme le montre la figure II.4, l'enceinte de dépôt est constituée de deux parties ; - Une partie basse fixe reliée à un système de pompage, et à une alimentation continue externe. Deux hublots en quartz sont fixés diamétralement opposés sur les parois de cette partie, permettant ainsi la visualisation des phénomènes qui se déroulent à l'intérieur. Le porte-substrat, lui aussi en acier inoxydable a un diamètre de 100 mm et peut être polarisé négativement en continu de 0 à - 150 V (0 à 3 A) par une alimentation Hewlett-packard (Harrison 64438).

- Une partie supérieure mobile où est fixée la cathode magnétron à laquelle est fixée la cible



Figure II. 4: Vue de l'extérieur et de l'intérieur de l'enceinte de dépôt.

L'installation comprend aussi un ensemble de bouteilles de gaz comprimés, qui sont l'argon, l'oxygène et l'azote. Les gaz sont connectés à l'enceinte de dépôt, dont la régulation de leurs débits est assurée en amont par un contrôleur de débit massique (MKKS 1259C), tandis que la mesure est effectuée par des débitmètres massiques (MKS 247C).

Le vide est un espace dans lequel les molécules sont fortement raréfiées. Ainsi pour obtenir le « vide », on prend une enceinte étanche et on pompe l'air emprisonné dans cet espace. Le vide dans la chambre de pulvérisation est obtenu au moyen d'un système de pompage, composé de deux pompes montées en cascades.

- Une pompe rotative à palettes Leybold Heraeus D40B (débit : 40 m³/h), pour le vide primaire (10⁻³ Torr) ;
- Une pompe à diffusion Edwards 100 (débit : 200 l/s), pour le vide secondaire. La pression résiduelle obtenue dans l'enceinte à décharge par ce système est de l'ordre de 10⁻⁶ Torr pour le vide secondaire ;
- L'argon qui est un gaz neutre, est appelé "gaz plasmagène", car il produit un plasma stable et facilement ionisable. Ce gaz ne va pas réagir avec les atomes métalliques en mouvement pour produire des composés chimiques non désirés mais plutôt, il sera responsable de la pulvérisation de la cible. Il est plus lourd que l'air et sa densité est de 1,38. Sa masse volumique de 1,69 Kg/m³, avec une pureté de 99,9999% ;
- **La cathode**
La cathode utilisée est de type AJA (A330-4-A-PH-S) R.F. PLANAR Magnétron. Elle peut être utilisée soit en RF (13,56 MHz) soit en continu. La cathode est refroidie par une circulation d'eau froide. La cible a un diamètre de 76,2 mm et une épaisseur de 6,35 mm. Sa face arrière est fixée à la cathode par l'intermédiaire d'une bague. La cible utilisée est une cible de nitrure de titane (TiN) de marque Neyco avec une pureté de 99.5% ;
- Le générateur de puissance HIPIMS :
La cathode est alimentée par un générateur d'impulsions de haute puissance HiPSTER1 de marque suédoise IONAUTICS, avec un potentiel électrique pouvant atteindre 1 KV, délivrant ainsi une puissance maximale de 1.2 K W. Des wattmètres intégrés permettent de mesurer les puissances incidentes et réfléchies.

Les Paramètres de dépôts

- a) **La pression de travail ou bien la Pression totale dans la chambre (PT) : 10 milli torrs**

Cette pression équilibre collisions et flux vers le substrat, améliorant l'uniformité du dépôt grâce à une énergie d'impact réduite.

- b) **La tension : 450 V.**

- c) **Le temps : t=30 min.**

d) Puissance de pulvérisation (P) : 120 W

Fournit une énergie adéquate pour le bombardement de la cible et maintient un bon taux de pulvérisation sans surchauffe.

c) Sans polarisation (bias)

En l'absence de polarisation, l'énergie des particules atteignant le substrat est réduite, limitant le stress mécanique. Convient pour des couches plus uniformes et isolantes.

d) Distance cible-substrat : 3 cm

Distance courte qui améliore le flux et la densité du dépôt, mais peut réduire l'homogénéité en cas de gradient de température.

e) Débit de gaz d'argon (Ar) : 16 sccm

Maintient un plasma stable et fournit des ions Ar^2 pour bombarder la cible et libérer les atomes nécessaires au dépôt

Enfin comme récapitulatif nous résumons les paramètres de dépôt de nitrure de titane dans le tableau suivant :

Tableau II. 1 : Paramètres de déposition des couches minces de TiN.

Cible	Pure TiN ($\Phi 76 \times 5$ mm) de pureté (99.9%)
Substrat	Titane Ti6A4V, Silicium, verre
Distance cible-substrate	3 cm
Pression du vide	1.0×10^{-6} Torr
Gaz de pulvérisation	Ar
Taux d'argon	100 %
Débit d'argon	16 sccm
Pression de travail	10 mTorr
Puissance du HIPIMS	120 W
Tension du HIPIMS	450 V
Temps de dépôt	30 min
Temperature du substrat	Non chauffé

II.1. 3. Anodisation électrochimique

L'anodisation du titane (TA6V4) revêtu avec les couches minces de nitrure de titane a été réalisée à une température ambiante (25 °C) dans une cellule d'électrolyse à deux électrodes, reliées à un générateur de courant continu. L'anode est constituée de l'échantillon de titane (le pôle positif+) et la cathode d'une plaque de cuivre (le pôle négatif-) de dimensions supérieures à celles de l'anode. La distance entre les électrodes est fixée à 4 cm, l'électrolyte d'anodisation est une solution D'éthylène glycol de $C_2H_6O_2$. La figure suivante illustre le processus d'immersion de l'anode et la cathode (qui sont reliées à un générateur de courant) dans la solution d'éthylène glycol préparée.



Figure II. 5: cellule l'anodisation : 1-Cellule, 2-Electrode travail TA6V4 (anode), 3-Electrode cuivre (cathode).

Le bain électrolytique pour l'alliage **Ti-6Al-4V** après dépôt **PVD** :

a) Composition : (100ml éthylène glycole + eau jusqu'à 150 ml) + masse 0.75 g de NaF

Conditions typiques :

- Température : < 20°C
- Tension : 3,5 volts

- Temps : 15 minutes

Les paramètres d'anodisation sont illustrés dans le tableau suivant, Pour le Voltage et le temps :

Tableau II. 2: Tableau récapitulatif des paramètres de l'anodisation électrochimique.

Echantillons	Solution	Cathode	Distance cat-ano	Voltage/temps
Ech1 (10V)	Ethylene Glycole	Cuivre	4 cm	10 V/15 mn
Ech2 (20V)	Ethylene Glycole	Cuivre	4 cm	20 V/15 mn
Ech3 (30V)	Ethylene Glycole	Cuivre	4 cm	30 V/ 15 mn

II.2. Traitement thermique

Le recuit est un processus de traitement thermique. Cela implique de chauffer jusqu'à une température bien précise et de faire un maintien suivi d'un refroidissement long pour stabiliser la structure du matériau. Le traitement du recuit s'utilise pour la relaxation des contraintes exercées sur les pièces, dans le but d'augmenter leur stabilité dimensionnelle et limiter au maximum l'apparition de déformations. Dans notre cas on a utilisé un recuit pour stabiliser les couches de revêtement formées par anodisation et permettre la cristallisation des phases oxydes amorphes. La vitesse de montée de la température est de 25 degré/ min et le temps de maintien est 1 heure à 500 °C et l'atmosphère est sous vide.

II.3. Techniques de caractérisation

Pour comprendre le comportement des matériaux et maîtriser leurs propriétés, il est indispensable de décrire et de quantifier leur microstructure. Cette section présente les différentes techniques de caractérisation utilisées pour analyser les couches minces élaborées dans cette étude.

Plusieurs méthodes complémentaires ont été mises en œuvre :

- La diffraction des rayons X (DRX) pour l'identification des phases présentes, la détermination de la structure cristalline et l'estimation de la taille des grains ;
- La microscopie électronique à balayage (MEB) et la microscopie à force atomique (MFA) pour l'observation de la morphologie de surface et l'évaluation de la rugosité des couches ;
- Le test de mouillabilité pour évaluer les angles de contact avec les liquides et pour évaluer le caractère hydrophile ou hydrophobe des surfaces .
- La nano-indentation pour la mesure de la dureté des revêtements à l'échelle nanométrique.

- Les essais électrochimiques pour étudier le comportement à la corrosion dans un environnement simulant le milieu physiologique.

II.3.1. La Diffraction des Rayons X (DRX)

La diffraction de rayons X a été utilisée pour caractériser la structure cristallographique des échantillons et mettre en évidence les différentes phases cristallines présentes dans les films. La diffraction des rayons X sur la matière cristalline permet d'avoir accès à des informations physiques sur les cristaux, notamment leur taille et leur orientation.

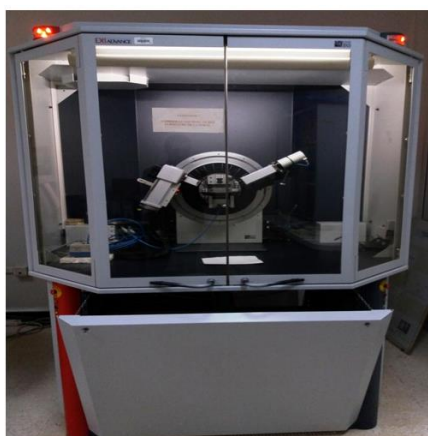


Figure II. 6: Diffractomètre de type BRUKER - AXS type D8 – CDTA.

Principe de l'analyse : La méthode générale consiste à bombarder l'échantillon avec des rayons X monochromatiques, et à mesurer leurs intensités selon l'orientation dans l'espace. Les rayons-x diffusés interfèrent entre eux, l'intensité présente donc des maxima dans certaines directions ; on parle de phénomène de « diffraction ». On enregistre l'intensité détectée en fonction de l'angle de déviation 2θ du faisceau par Rapport au faisceau incident et la courbe obtenue s'appelle diffractogramme à rayons X.

Un faisceau des rayons X monochromatique et parallèle qui frappe un cristal est diffracté dans une direction donnée par chacune des familles de plans réticulaires quand la loi de Bragg est vérifiée (Figure II.7) :

$$2d_{hkl} \sin \theta = n \lambda \dots\dots\dots \text{II.1}$$

Où :

d_{hkl} : distance entre deux plans réticulaires d'indice de Miller h, k, l .

θ : angle que forment les rayons X incidents ou diffractés avec le plan réticulaire (hkl).

n : nombre entier appelé ordre de la réflexion. et λ : longueur d'onde du rayonnement monochromatique.

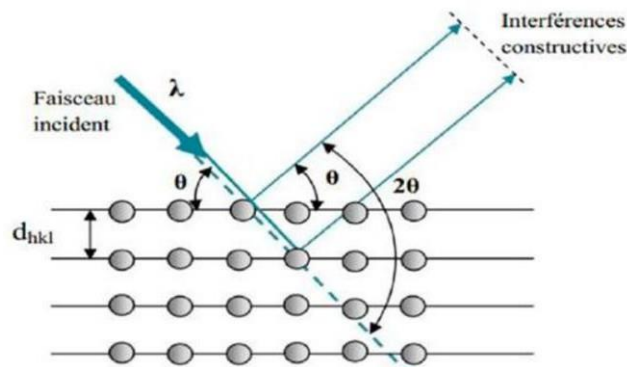
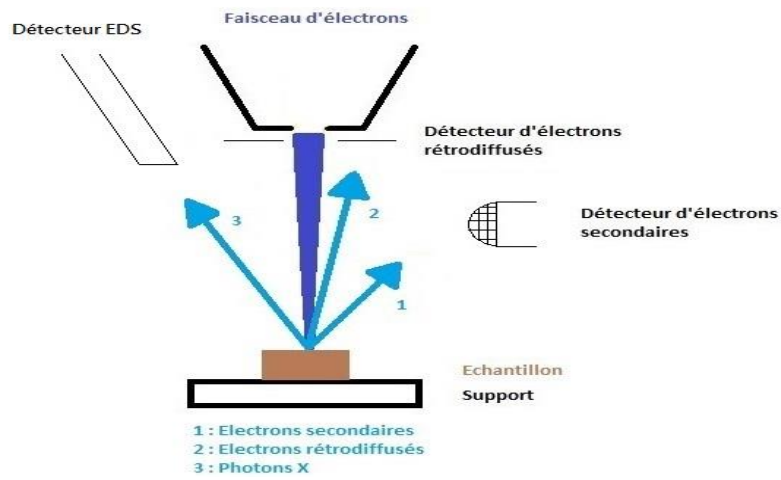


Figure II. 7: Principe de la diffraction des rayons [35]

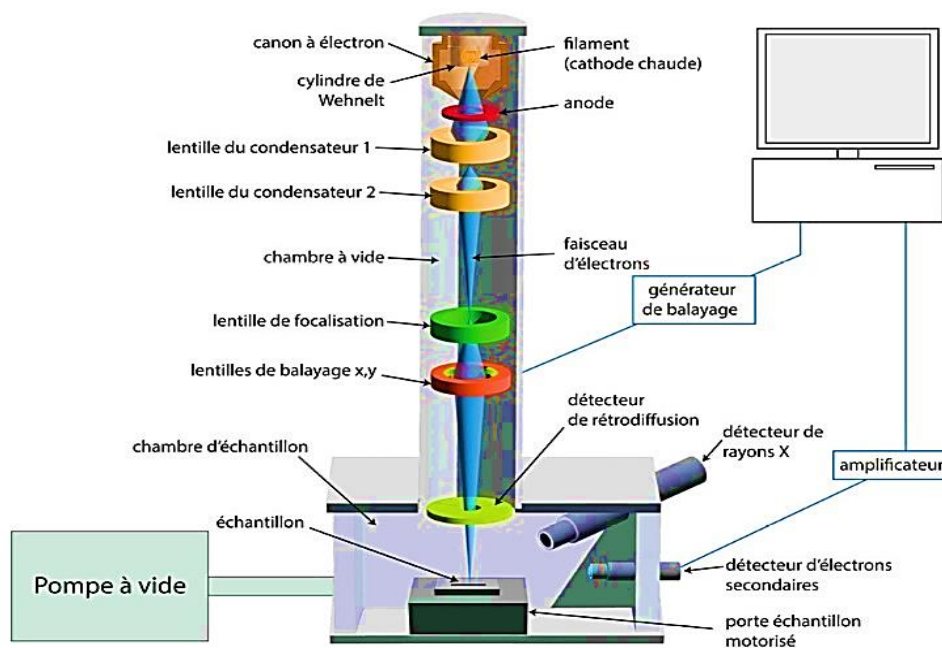
II.3.2. La Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

Le principe du balayage consiste à explorer la surface de l'échantillon par lignes successives et à transmettre le signal du détecteur à un écran cathodique dont le balayage est exactement synchronisé avec celui du faisceau incident. Les microscopes à balayage (montré dans la figure II.8), utilisent un faisceau très fin qui balaie point par point la surface de l'échantillon. Par cette technique on peut observer la morphologie de la couche d'oxyde, les microfissures existantes et les sites d'amorçage des fissures. Dans notre étude on a utilisé le modèle AXIA Axia ChemiSEM Thermo Scientific™ au niveau de plateau technique USTHB.

Dans un **Microscopie Électronique à Balayage**, un faisceau électronique balaye la surface d'un échantillon. L'interaction électron-matière génère alors plusieurs types d'émissions, comme le montre le schéma simplifié ci-contre. Les électrons secondaires permettent d'imager la surface de l'échantillon, avec un contraste topographique. Les électrons rétrodiffusés donnent une image avec un contraste chimique sur une surface plane. Les photons X rendent possible l'analyse chimique en Spectroscopie à Dispersion d'Énergie (EDS) .



(a)



(b)

Figure II. 8: (a) Types d'émissions générés par l'interaction électron-matière [36]**(b)** La Microscope Electronique à Balayage (MEB). [37]

II.3.3. Test de mouillabilité

Le test de mouillage est une technique de caractérisation physique des matériaux. Son principe consiste à déposer une goutte de liquide de volume bien précis sur la surface, et à déterminer l'angle de contact "C" entre la tangente à la goutte à la ligne de contact et cette surface. Cette méthode permet de déterminer les interactions de type Van der Waals entre le liquide (tension de surface) et le substrat (énergie libre de surface). La mouillabilité de la surface dépend de la nature chimique et de la structure de cette surface. Le liquide utilisé est l'eau distillée.

La mesure de l'angle de contact est une mesure de la capacité d'un liquide à mouiller la surface d'un solide. La forme que prend une goutte sur une surface dépend de la tension superficielle du fluide et de la nature de la surface. À la frontière entre les gouttelettes et l'environnement gazeux, la tension superficielle provoque un contour courbe. Au bord de la goutte, là où le contour se confond avec la surface d'appui, l'angle de contact entre l'interface liquide / solide et la tangente à l'interface liquide / gazeux se forme [38]. Lorsque le liquide est déposé sur la surface solide, un équilibre entre les phases solide, liquide et gazeuse s'établit et le système liquide pourra prendre la forme d'une goutte sphérique dont la tangente à la goutte au point de contact entre les trois phases (la zone de contact entre les trois phases est appelée ligne triple ou ligne de contact) forme un angle appelé angle de contact ou angle de Young θ_Y (Figure II.9).

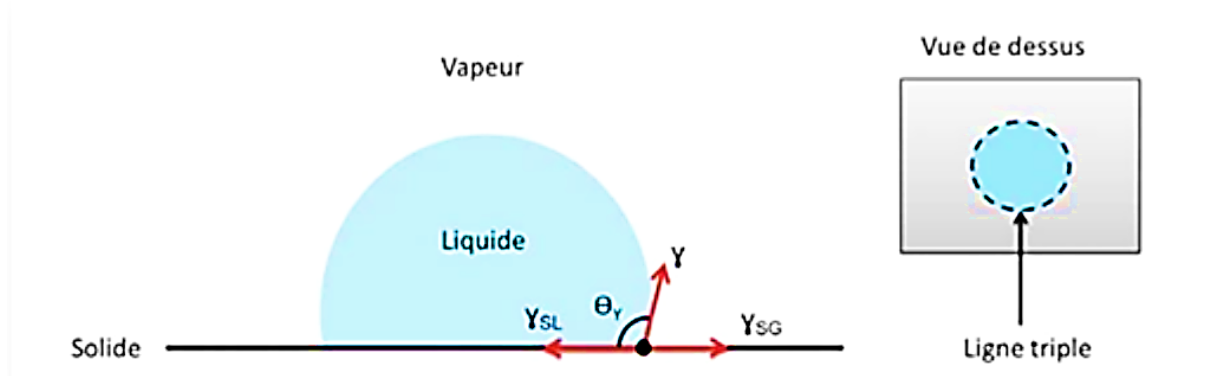


Figure II. 9: Représentation de l'angle de contact d'une goutte d'un liquide sur une surface solide.

- **La formule de Young** relie l'angle de contact à l'équilibre des tensions de surface :

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos(\theta) \dots \dots \dots \text{II.2}$$

Avec :

- γ_{SV} : tension interfaciale solide-vapeur
- γ_{SL} : tension interfaciale solide-liquide
- γ_{LV} : tension interfaciale liquide-vapeur (tension de surface du liquide)
- θ : angle de contact

- **Forme usuelle pour déterminer l'angle de contact :**

$$\cos(\theta) = \frac{\gamma_{SV} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LV}} \dots \dots \dots \text{II.3}$$

- **Travail d'adhésion (Équation de Dupré) : $W_a d h$**

$$W_{adh} = \gamma_{LV} (1 + \cos(\theta)) \dots \dots \dots \text{II.4}$$

Interprétation :

- Si θ est petit $\rightarrow \cos(\theta)$ proche de 1 $\rightarrow W_a d h$ est grand $\rightarrow$ bonne adhésion
- Si θ est grand $\rightarrow \cos(\theta)$ petit ou négatif $\rightarrow W_a d h$ est faible $\rightarrow$ Mauvaises adhésion

Différentes situations peuvent alors avoir lieu selon les valeurs de l'angle de contact, (Figure II .10) qui présentent les différentes classes du mouillage ;

- $\theta_Y = 0^\circ$: le liquide s'étale complètement sur la surface solide sous forme de film et la forme de goutte n'est pas obtenue, le mouillage est dit total.
- $\theta_Y = 180^\circ$: le mouillage est dit nul.
- $0^\circ < \theta_Y < 180^\circ$: le mouillage est partiel et la surface est dite mouillante pour $\theta_Y < 90^\circ$ et non-mouillante pour $\theta_Y > 90^\circ$.

Lorsque le liquide est l'eau ($\gamma_{\text{eau}} = 8.72 \text{ mN/m}$ à 20°C), les surfaces mouillantes et non mouillantes sont appelées respectivement hydrophiles et hydrophobes. Les surfaces hydrophobes peuvent être obtenues en utilisant des matériaux solides de faible énergie de

surface γ_{SG} . Par exemple, on aura pour le téflon des angles de contact à l'eau supérieurs à de l'ordre de 20 mN/m. On note que dans l'industrie de la microélectronique, 100° pour γ_{SG} les surfaces hydrophiles avec des angles de contact compris entre 30° et 90° sont considérées, par abus de langage, comme légèrement hydrophobes.

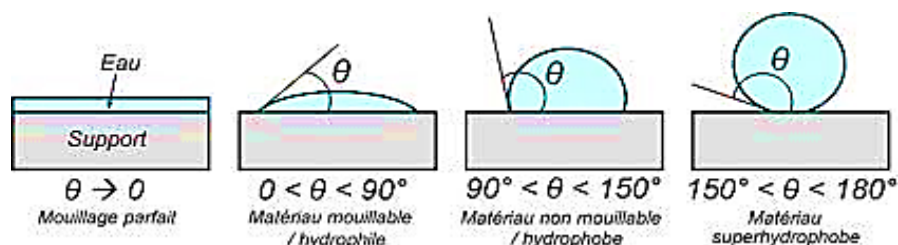


Figure II. 10: Différentes classes du mouillage.

Le dispositif expérimental que nous avons utilisé pour la mesure de l'angle de contact est composé d'une source lumineuse qui délivre une lumière blanche et d'un système de lentilles, équipé d'une caméra (Figure II.11). L'échantillon est posé sur le porte échantillon de telle façon à ce que sa surface soit la plus plane possible. Grâce à un système de commande automatique de la micro seringue, nous déposons ensuite une goutte d'un fluide (eau distillée ou un autre liquide convenablement choisi) sur la surface de notre substrat recouvert par le dépôt élaboré. L'image de la goutte est capturée grâce à une caméra numérique.

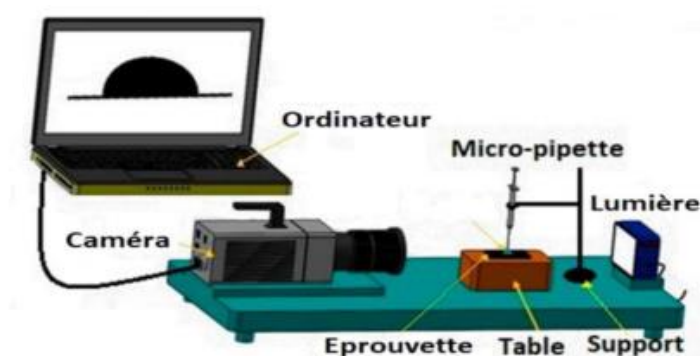


Figure II. 11: Schéma du test de mouillabilité d'un montage existant au CDTA.

II.3.4. Microscopie à force atomique

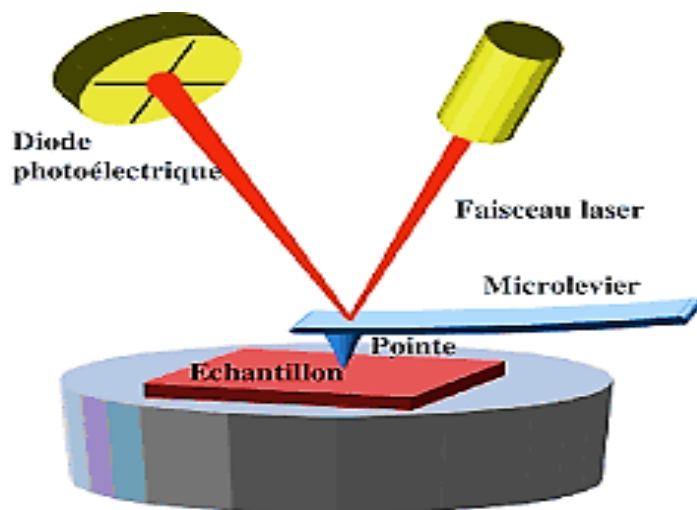
Cette technique a été mise au point en 1986 par G.Binnig, C.Quate et C.Gerber, elle permet d'établir la topographie des surfaces isolantes, conductrices, ou moles, avec une résolution proche de l'atome. Cette technique fait partie des microscopies à sonde locale à très

haute résolution. Elle repose sur les forces d'interaction atomiques entre la sonde et la surface. L'AFM permet d'analyser une surface point par point grâce à un balayage par une sonde (Figure II.12).

Cette dernière est constituée d'une pointe très fine, positionnée à l'extrémité d'un micro levier flexible. Ce type de microscopie fonctionne en mesurant l'interaction attractive ou répulsive entre les atomes constituant la pointe nanométrique et les atomes surfaciques d'un échantillon. Quand la pointe est à proximité d'une surface, les forces d'interactions entre la pointe et l'échantillon entraînent une déviation du levier qui suit la loi de Hooke.

Les variations de position du levier sont prises en compte par un système optoélectronique : laser, photodiodes. Un faisceau laser incident est positionné sur la tête du levier et réfléchi sur un système de photodiodes à deux cadrans ou à quatre cadrans selon le modèle du microscope. Cette variation de signal optique est transformée en variation de signal électrique, puis il est traité par le logiciel d'acquisition du microscope, PSI.

L'analyse de la déviation du levier, à l'aide d'un laser, permet à la fois de déterminer le parcours exact de la pointe et de mesurer les forces d'interactions entre cette dernière et l'échantillon. Dans notre étude on a utilisé la modèle : Bruker Dimension Icon .



(a)



(b)

Figure II. 12: (a) Schéma du principe de fonctionnement d'un microscope à force atomique.
(b) L' AFM au niveau du plateau technique USTHB

II.3.5. La nano indentation

Lors de la mesure des caractéristiques mécaniques des dépôts, si la charge appliquée sur l'indenteur est trop importante, les valeurs obtenues sont biaisées par la déformation du substrat. Pour limiter ce phénomène, l'enfoncement maximal de l'indenteur doit être petit par rapport à l'épaisseur du dépôt.

La technique d'indentation instrumentée inventée au cours des années 1980 permet de pallier cette limitation en appliquant des charges de l'ordre de dizaine de micro-newtons (μN) pour des profondeurs comprises entre quelques dizaines de nanomètres (nm) et quelques micromètres (μm). La nano indentation offre une large gamme d'applications pour la caractérisation mécanique des matériaux : dureté, module de Young, fluage, adhérence, etc. La dureté et le module de Young sont les propriétés les plus étudiées.

L'essai de nano indentation (Figure II.13) consiste, à enfoncer sur la surface d'un échantillon, une pointe (généralement en diamant) supposée indéformable et qui peut avoir différentes formes géométriques.

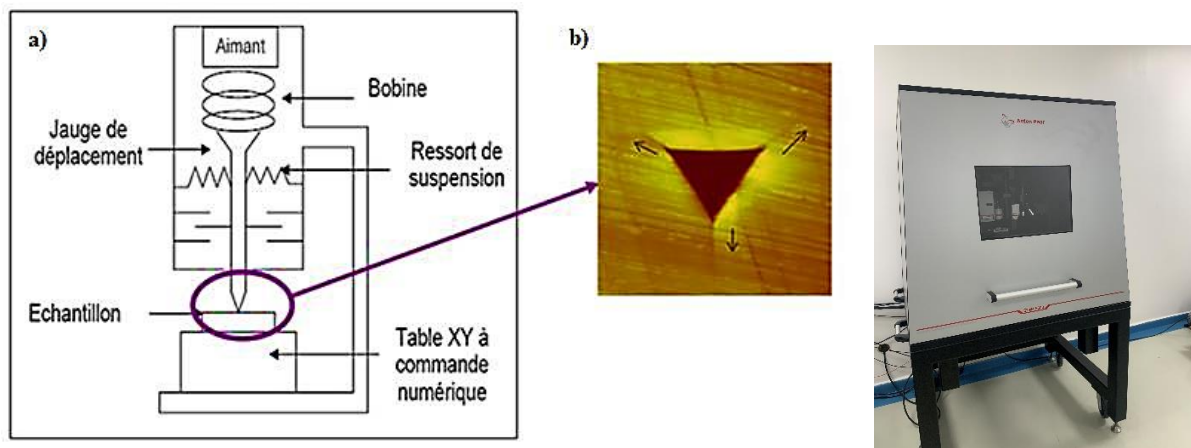


Figure II. 13: a) Schéma du système de nano indentation, b) Empreinte d'indenteur Berkovich, c) L'appareil de nano-indentation de Marque: **Anton Paar** et Modèle: **Platform 6** du plateau technique USTHB.

Les géométries d'indenteur les plus répandues dans les essais de nano indentation sont la pointe de type Berkovich et de type Vickers. Cependant, la pointe Berkovich présente un avantage dû à la possibilité d'avoir un rayon de courbure très petit du fait de l'existence de seulement trois arêtes.

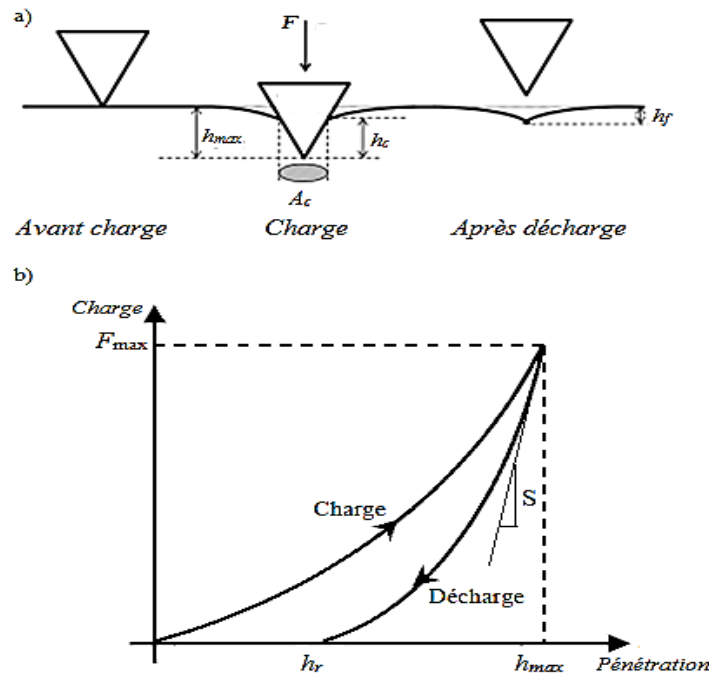


Figure II. 14: a) Représentation schématique de la section d'une indentation, b) Courbe d'indentation typique.

Le nano indenteur suit continuellement l'évolution de l'enfoncement de la pointe avec la charge d'indentation au cours des phases de charge et de décharge afin d'observer la réponse plastique et élastique du matériau. Le résultat est une courbe charge-profondeur présentant le cycle charge-décharge appliqué **Figure II.14**.

Ainsi la dureté H et le module de Young E sont extraits par l'analyse de la courbe de décharge par le modèle d'Oliver Pharr (référence) suivant les équations Eq.II.2 et Eq.II.3 respectivement :

$$H = \frac{P_{max}}{A(h)} \quad \dots\dots\dots \text{II.5}$$

Où $A(h)$ est la surface projetée du contact au déplacement maximal (h) de la pointe sous la charge P_{max} avec $A(h) = 25.4 h_c^2$.

Le module d'Young réduit est déterminé à partir de la pente dp/dh de la courbe charge-déplacement ($P-h$) au début du déchargement (voir Equation II.3) :

$$E^r = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \frac{dP}{dh} \frac{1}{\sqrt{A}} \dots\dots\dots \text{II.6}$$

En plus, le module E est dérivé de la relation de Sneddon (voir l'équation II.4), qui reflète le fait que le module élastique réduit (E_r) inclut les contributions du module de la particule de poudre (E) et du module de l'indenteur (E_i). Le module d'élasticité et le coefficient de Poisson de l'indenteur en diamant sont respectivement $E_i = 1.141$ GPa et $\nu_i = 0.0734$.

$$\frac{1}{E_r} = \frac{1-\nu^2}{E} + \frac{1-\nu_i^2}{E_i} \dots\dots\dots \text{II.7}$$

II.3.6. Test de corrosion

Les techniques stationnaires permettent d'étudier un système se trouvant dans un état quasiment d'équilibre thermodynamique ; elles prennent en compte tous les couples redox dans la solution.

a) Tests de polarisation

Les mesures de polarisation potentiodynamique ont été effectuées dans une cellule en verre, à trois électrodes : une électrode de travail, une contre électrode en platine et une électrode de référence au calomel saturée (SCE). Cette cellule, présentée dans la Figure II.15, 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 et on a utilisé la solution SBF. Les mesures électrochimiques ont été conduites en utilisant un Potentiostat/Galvanostat VersaSTAT 3F. Les courbes de polarisation ont été réalisées à l'aide du logiciel VersaStudio.

➤ Simulated Body Fluid (SBF) / Liquide Corporel Simulé

Des solutions de composition similaire à celle du plasma sanguin humain peuvent être utilisées comme milieux simulés pour déterminer le comportement à la corrosion de matériaux métalliques biodégradables. Ces solutions sont : un fluide corporel simulé (SBF), une solution aqueuse de chlorure de sodium (NaCl) à 0,9 %, une solution saline équilibrée de Hank (HBSS), une solution saline tamponnée au phosphate (PBS), un milieu Eagle modifié de Dulbecco (DMEM),

La SBF c'est une solution aqueuse dont la composition ionique est similaire à celle du plasma sanguin humain. Elle est utilisée dans la recherche pour tester la bioactivité de matériaux, notamment ceux utilisés dans les implants médicaux. Le SBF permet de simuler la réaction du corps humain à ces matériaux, notamment la formation d'une couche d'apatite, qui est un composant essentiel de l'os. La préparation d'une solution de Fluide Corporel Simulé (SBF) implique la dissolution de sels spécifiques dans de l'eau désionisée, en ajustant le pH à 7.4 et la température à 36.5°C

Tableau II. 3: les éléments de la solution SBF (Simulated Body Fluid) .

Composé chimique	Masse (g/L)
Na ₂ SO ₄	0,071
NaCl	6,547
NaHCO ₃	2,268
KCl	0,372
MgCl ₂ ·6H ₂ O	0,305
CaCl ₂ ·2H ₂ O	0,368
Na ₂ HPO ₄	0,124

Leur objectif était de fournir une méthode simple pour prédire la bioactivité in dans le corps des matériaux implantés, en observant la formation d'une couche d'apatite sur les surfaces plongées dans la solution.

La solution SBF (Simulated Body Fluid) a été spécifiquement développée pour imiter de manière précise la composition ionique du plasma sanguin humain elle est très utilisée par rapport à la solution de Hanks et la solution de Ringer. Mise au point par le professeur Takamizawa Kokubo dans les Années 1990 au Japon, cette solution est utilisée dans le domaine des biomatériaux pour tester l'activité bioactive des implants, notamment la capacité à induire la formation d'hydroxyapatite (constituant principal de l'os). La SBF contient des sels comme NaCl, KCl, NaHCO₃, MgCl₂·6H₂O, CaCl₂·2H₂O, Na₂SO₄ et Na₂HPO₄, avec un pH ajusté précisément à 7,40 à 37°C grâce à un tampon tel que TRIS. Contrairement aux deux autres, elle est spécifiquement conçue pour simuler le plasma (en termes de concentration d'ions Na⁺, K⁺,

Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- , HCO_3^- , HPO_4^{2-} , SO_4^{2-}), bien qu'elle ne contienne pas de protéines plasmatiques.

La courbe de polarisation de l'interface métal-solution est une caractéristique fondamentale de la cinétique électrochimique, mais ne rend compte que de l'étape la plus lente du processus global à l'interface électrochimique. Le tracé des courbes intensités potentielles stationnaires est très délicat, car l'état stationnaire est dans la plupart des cas assez lent à s'établir, pour cela, on peut tracer la courbe de polarisation « intensité-potentiel » en faisant varier le potentiel en partant de E_{corr} et en allant vers un potentiel plus positif ou plus négatif afin de faire sortir le système de son équilibre. Le dispositif utilisé pour le tracé de ces courbes (figure II.15), est donc constitué d'un montage classique à trois électrodes, composé d'un potentiostat, d'un générateur programmant l'évolution du potentiel en fonction du temps et d'un enregistreur.

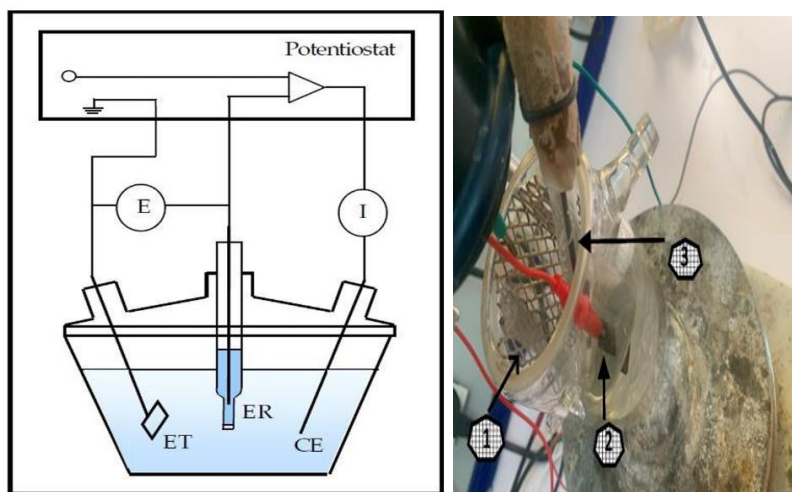


Figure II. 15: Schéma de principe d'un montage à 3 électrodes (1) : la contre électrode (CE) , (2) : l'électrode de travail (ET), (3) : l'électrode de référence (ER)

Cinétique d'activation pure Dans ce cas on obtient une relation linéaire entre le potentiel et le logarithme du courant mesuré :

$$E = b \log I + a \dots\dots\dots \text{II.8}$$

L'extrapolation de la droite de Tafel au potentiel de corrosion fournit le courant de corrosion (Figure II.16) la densité de courant de corrosion n'est pas affectée par la rotation de l'électrode de travail. L'extrapolation des droites de Tafel anodique et cathodique au potentiel d'équilibre conduit à la détermination du courant de corrosion i_{corr} .

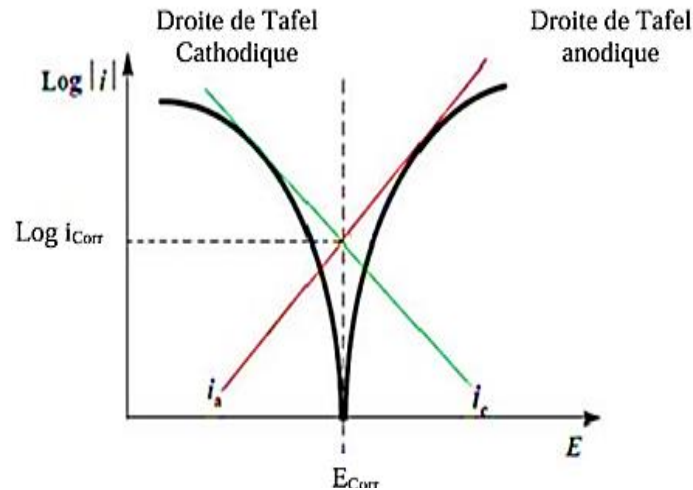


Figure II. 16: Représentation schématique d'un processus de corrosion sous contrôle d'activation pure. [38]

II.3.6. Microscope optique

Le microscope est un instrument optique qui donne une image grandie d'un objet en général transparent (voir figure II.17). Il est constitué d'un banc optique dont une partie se trouve devant l'objet : l'éclairage, l'autre partie derrière l'objet pour l'observation. Ce banc doit être rigide et posséder tous les organes de centrage des pièces optiques.

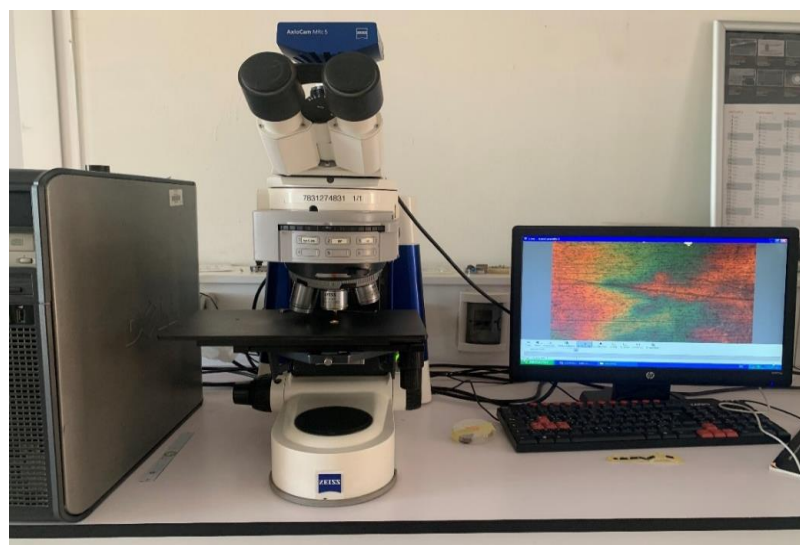


Figure II. 17: Un microscope optique au niveau de CDTA marque ZEISS modèle AXIO.

Chapitre III :

Résultats

Et

Discussions

III.1. Introduction

Ce chapitre est consacré à la présentation et à la discussion des résultats obtenus à partir des différentes techniques de caractérisation utilisées, à savoir la diffraction des rayons X (DRX), la microscopie électronique à balayage (MEB) ainsi que les différents tests de déterminations des propriétés telles que la mouillabilité, la nanoindentation et la corrosion dans un milieu physiologique simulé. L'objectif est d'abord analyser le dépôts de nitrure de titane (TiN) déposé par pulvérisation cathodique magnétron, puis examiner l'influence du voltage d'anodisation sur le titane revêtu par TiN en faisant varier le voltage de 10, 20 et 30 volts.

III.2. Analyse du dépôt nitrure de titane

III.2.1 analyse cristallographique par DRX

La figure III.1 montre le spectre de diffraction du substrat ainsi que le dépôt TiN sur verre. Le spectre correspondant à l'échantillon de TiN non traité (courbe rouge) présente des pics nets localisés aux positions $36,6^\circ$, $42,6^\circ$ et $61,8^\circ$ correspondant aux plans cristallographiques (111), (200) et (220) de la structure cubique du nitrure de titane (TiN), selon la carte JCPDS n° 38-1420 [39]. Ces pics indiquent une bonne cristallinité du revêtement TiN obtenu par pulvérisation cathodique magnétron. Le spectre en couleur noir est le spectre de diffraction caractéristique du substrat Ti6Al4V de référence ASTM B265.

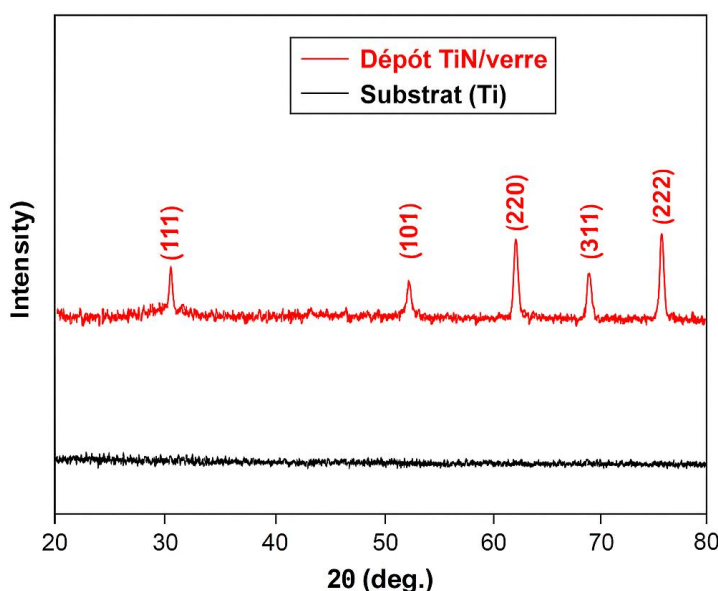


Figure III. 1: Spectre de diffraction des rayons X du substrat ainsi que le dépôt de nitrure de titane sur Ti6Al4V.

III.2.2. Analyse morphologique du dépôt de TiN

L'image montre une microstructure de surface d'un dépôt de nitrure de titane (TiN) réalisée par MEB en mode électrons secondaires (SE), à un grossissement de 50 000. La tension d'accélération est de 20 kV, la distance de travail (WD) est de 10,5 mm, et l'observation a été faite en haut vide (high vacuum), ce qui permet une bonne résolution et un bon contraste des détails de surface. La surface présente une morphologie granulaire homogène, typique d'un dépôt TiN obtenu par pulvérisation cathodique (PVD). Les grains sont de forme quasi-sphérique à polyédrique, bien distincts et densément empilés, ce qui indique une croissance colonnaire dense. L'aspect compact et dense indique une bonne qualité de dépôt assuré par le procédé pulvérisation HIPIMS.

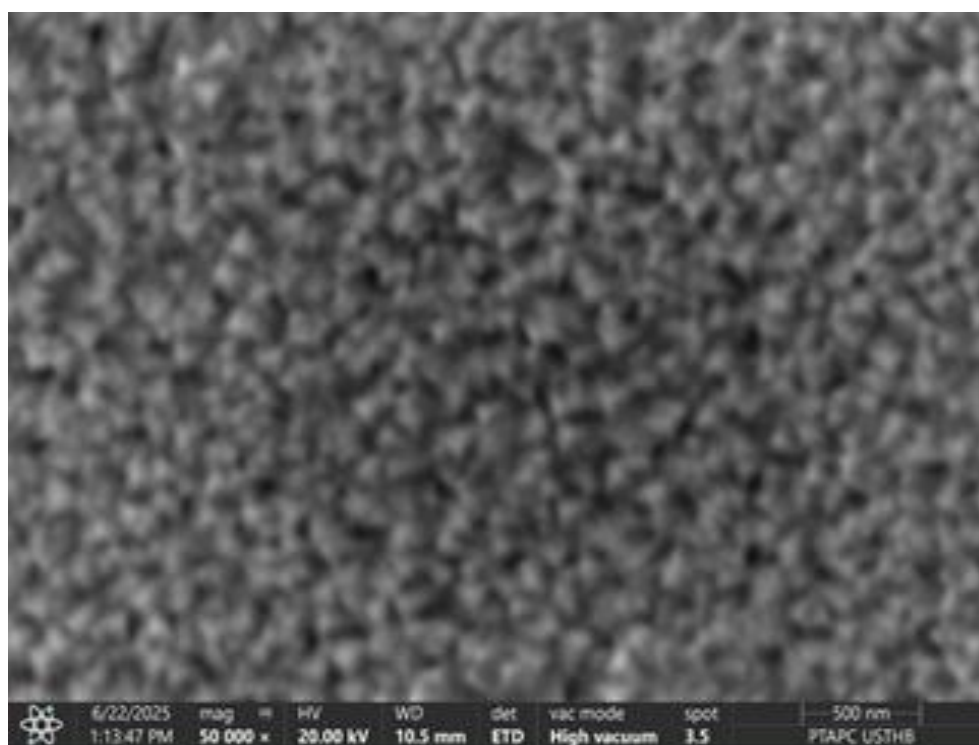


Figure III. 2: Micrographie par MEB en mode SE du dépôt TiN.

Image MEB du Dépôt TiN – Mode BSE (Backscattered Electrons) électrons rétrodiffusés. Le mode BSE est sensible à la variation de numéro atomique (Z) des éléments présents. Il met en évidence les variations de contraste chimique : les zones plus claires indiquent des éléments ou phases à plus haut Z (plus lourds), tandis que les zones plus sombres correspondent à des éléments plus légers. La morphologie de surface est moins visible que dans le mode SE, mais une meilleure lecture des hétérogénéités de composition ou de phases.

L'image présente une surface homogène en contraste, indiquant probablement une composition uniforme du dépôt de TiN. L'absence de zones claires/sombres marquées suggère qu'il n'y a pas de ségrégation de phases riches en Ti ou en N, ni de contamination notable. Les grains semblent également visibles, bien que moins nets que dans l'image SE (électrons secondaires), mais leur distribution reste dense et régulière. L'image BSE confirme une bonne uniformité chimique du dépôt TiN. La comparaison avec l'image SE (vue précédente) montre que le dépôt est à la fois morphologiquement dense (SE) et chimiquement homogène (BSE).

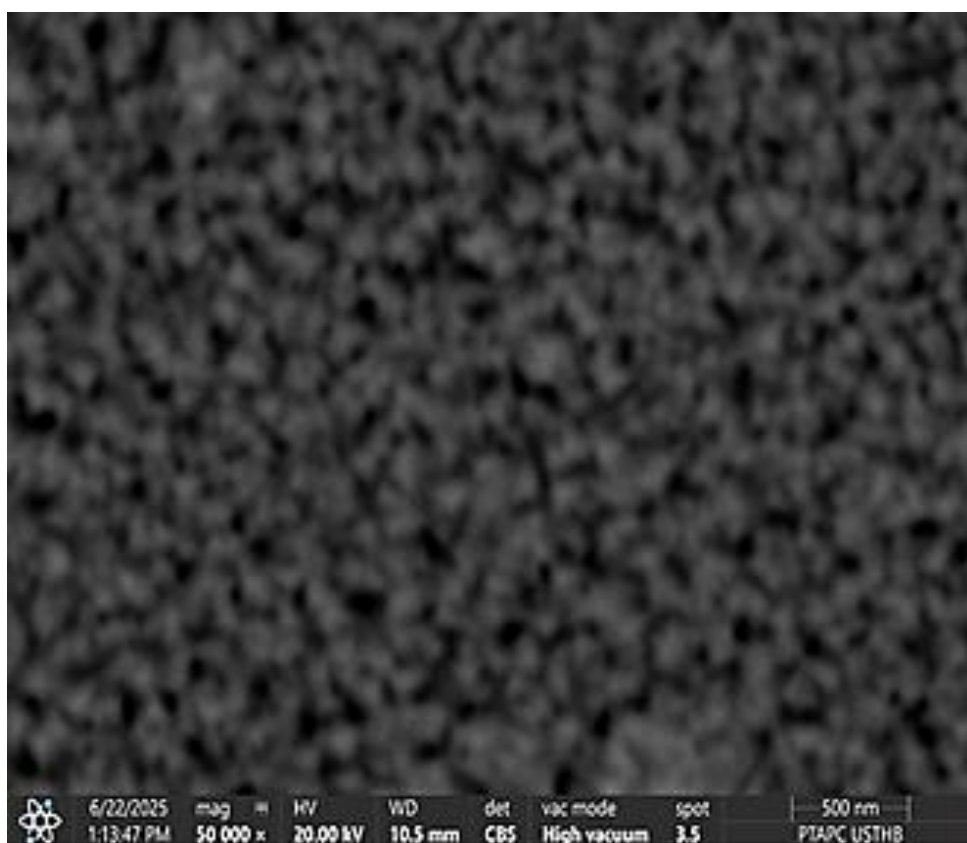


Figure III. 3: Micrographie par MEB en mode BSE du dépôt TiN.

La Figure III.4, représentant l'observation en coupe transverse (section) d'un dépôt de TiN par MEB, permettant l'évaluation de l'épaisseur de la couche. La transition entre le substrat (droite de l'image, surface lisse et uniforme) et la couche TiN (zone contrastée à gauche) est bien visible. L'épaisseur mesurée de 2,22 μm est cohérente avec les conditions typiques de pulvérisation cathodique (PVD) à durée de dépôt moyenne (~15–30 min). L'interface semble continue et dense, sans fissures visibles ni délamination, ce qui indique une bonne adhérence entre le TiN et le substrat (verre).

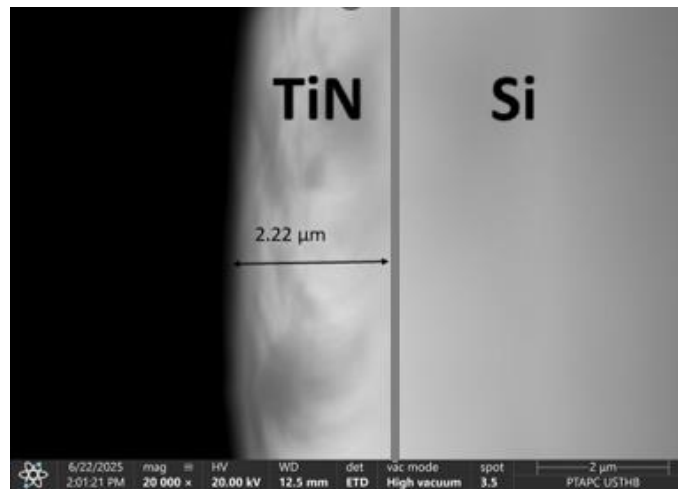


Figure III. 4: Micrographie de l'épaisseur sur une coupe transversale de la couche

L'analyse de la rugosité du dépôt TiN sur Ti6Al4V a été réalisée par microscopie à force atomique (AFM). La figure III.5 illustre image AFM en 2 dimensions et en 3 dimensions.

La Figure III.5 présente deux vues issues de la microscopie à force atomique (AFM) du dépôt de nitrure de titane (TiN) sur un substrat d'alliage Ti6Al4V. À gauche, l'image topographique 2D montrant la répartition des reliefs à la surface. À droite : une reconstruction 3D de la même zone, illustrant la rugosité et la morphologie du dépôt sur une surface de $5,0 \times 5,0 \mu\text{m}^2$, avec une échelle de hauteur allant de $-0,05 \mu\text{m}$ à $0,26 \mu\text{m}$. La faible valeur de la rugosité est caractéristique d'un dépôt lisse déposé par PVD déposé sur substrat métallique. La valeur moyenne de la rugosité estimée par le logiciel Gwyddion est de 106 nm. Cette valeur est bien supérieure à celle du dépôt TiN sur verre (quelque nanomètre), car elle est influencée par l'état de surface du substrat métallique.

On observe des zones plus claires correspondant à des grains ou des agglomérats de TiN plus élevés, tandis que les zones plus sombres représentent des vallées ou des creux. Malgré la présence de reliefs marqués, la surface semble globalement homogène à l'échelle du champ observé, sans défauts majeurs ni fissures apparentes. La rugosité observée est typique des couches minces de TiN déposées sur des alliages de titane. Une rugosité modérée peut être bénéfique pour certaines applications, notamment biomédicales, car elle favorise l'adhésion cellulaire et l'ostéointégration.

En résumé, la Figure III.5 met en évidence une surface de dépôt TiN sur Ti6Al4V présentant une rugosité et une morphologie granulaire typiques, favorables à la fois à la résistance mécanique et à l'intégration biologique, tout en témoignant d'un dépôt homogène et de bonne qualité.

Une analyse EDS globale montrée dans le tableau III.1, nous confirme la stœchiométrie TiN avec un rapport en pourcentage atomique presque égale à 1.

Tableau III. 1: Composition élémentaire chimique du dépôt TiN sur Si.

Element	Line	At. %	Wt. %	Net Counts	At. % Error	Wt. % Error
N	K	44.2	20.5	63 196	0.4	0.2
Si	K	13.7	12.8	102 737	0.1	0.1
Ti	K	42.1	66.7	304 760	0.2	0.3

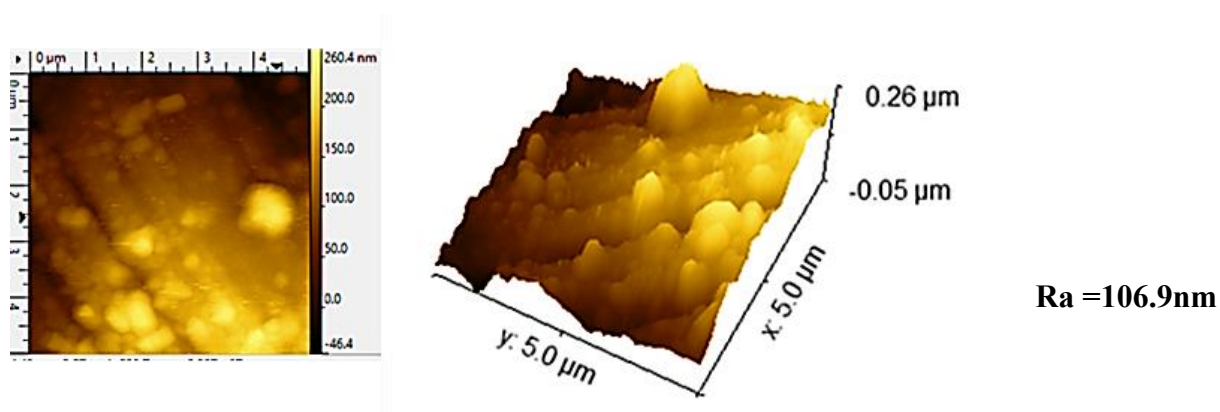
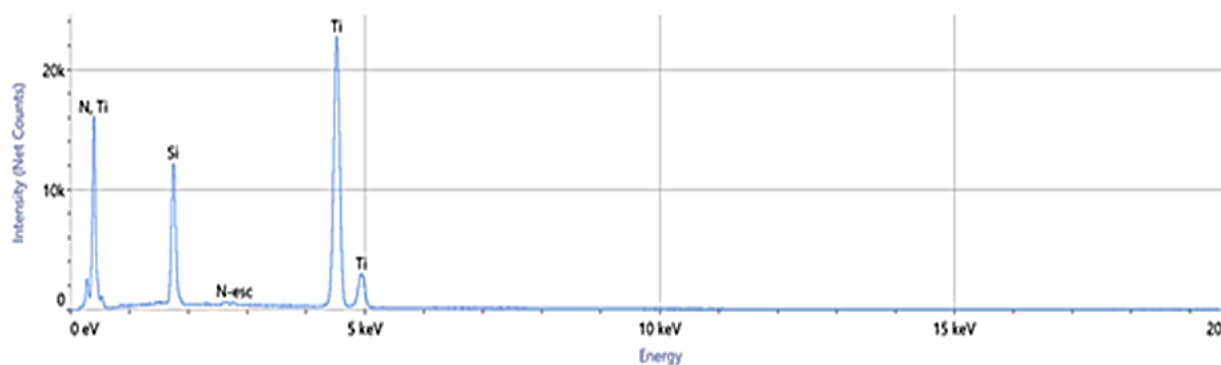


Figure III. 5: Image AFM du dépôt TiN sur Ti6A4V.

III.3. Analyse des échantillons revêtus avec TiN par PVD suivi de l'anodisation

III.3.1. Diffraction des rayons X

Les couches minces de TiN et TiO₂ déposées par pulvérisation magnétron, ont été analysées par la technique GIXRD (diffraction des rayons X en incidence rasante), sur un domaine angulaire 30°- 90°. Cette analyse a pour but d'étudier la structure cristallographique des couches et de mesurer la taille des cristallites. L'identification des phases présentes a été réalisée en comparant les positions des pics de diffraction avec les données des fiches ASTM (American Society for Testing and Materials) et à l'aide du logiciel HighScore et spectres de DRX ont été tracés par le logiciel Origin.

a) Avant traitement thermique

La figure III .6 présente les diffractogrammes des échantillons subissant anodisation avant traitement thermique. Les spectres superposés permettent une comparaison directe des phases présentes dans chacun des échantillons (Ech 1, Ech 2, Ech 3, et TiN/Ti). L'échantillon **TiN/Ti** (courbe noire) sert de référence et montre également les pics du substrat. Les Ech1, Ech2, et Ech3 sont anodisés à 10, 20 et 30 Volts respectivement.

Les trois échantillons (Ech 1, Ech 2, Ech 3) présentent des profils de diffraction très similaires, ce qui suggère que la composition de surface et la structure cristalline sont comparables avant traitement thermique. La présence dominante de pics de Ti montre que la structure de base reste celle du titane (substrat), avec une cristallinité élevée. Les pics de TiN, bien que moins intenses, confirment la formation d'une couche mince ou d'inclusions de nitrure de titane à la surface. L'absence de pics d'oxydes suggère que phase d'oxyde formé par anodisation sont amorphes .

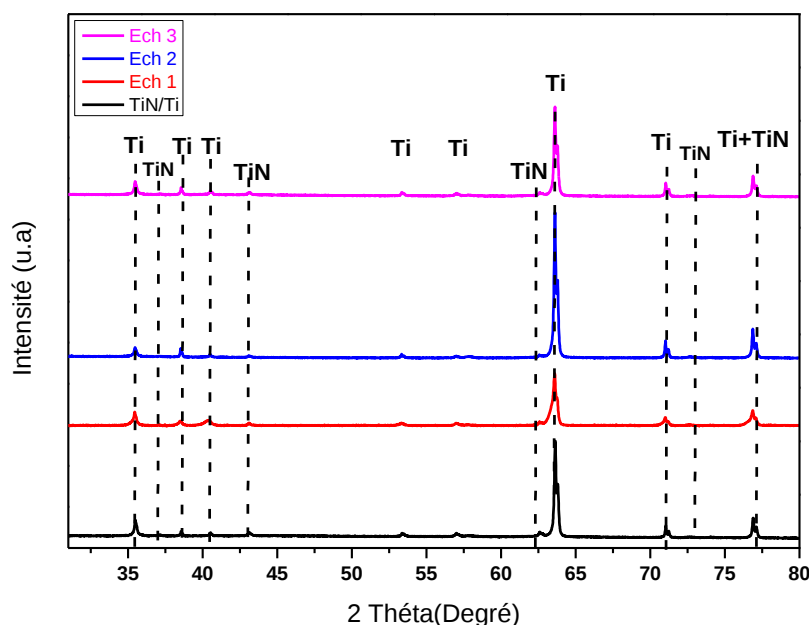


Figure III. 6: Diagramme de diffraction des rayons X des échantillons étudiés avant traitement.

b) Après traitement thermique

L'analyse par diffraction des rayons X (XRD) en incidence rasante a été effectuée afin d'étudier l'évolution structurale des couches minces de TiN après anodisation suivie d'un traitement de stabilisation 500 °, sans atteindre des températures élevées de cristallisation. L'objectif de ce traitement est de stabiliser la couche d'oxyde formée en surface.

Les diffractogrammes des couches anodisées à 10 V, 20 V et 30 V (respectivement en vert, bleu et cyan) montrent une diminution progressive de l'intensité des pics du TiN, ce qui suggère une modification de la surface due à l'oxydation électrochimique. Par ailleurs, de nouveaux signaux de faible intensité apparaissent vers 25,3° et 27,4°, pouvant être attribués respectivement aux plans (101) de la phase anatase et (110) de la phase rutile du dioxyde de titane (TiO₂).

Toutefois, les pics restent faibles et larges, ce qui suggère une structure partiellement cristalline. Cela est cohérent avec un traitement de stabilisation thermique modéré, insuffisant pour déclencher une cristallisation complète des phases TiO₂ (1 heure de recuit). L'intensité légèrement croissante de ces pics avec le voltage d'anodisation appliqué indique une augmentation progressive de l'épaisseur ou du degré d'oxydation de la couche d'oxyde. Comme conclusion, le voltage d'anodisation augmente la quantité d'oxyde.

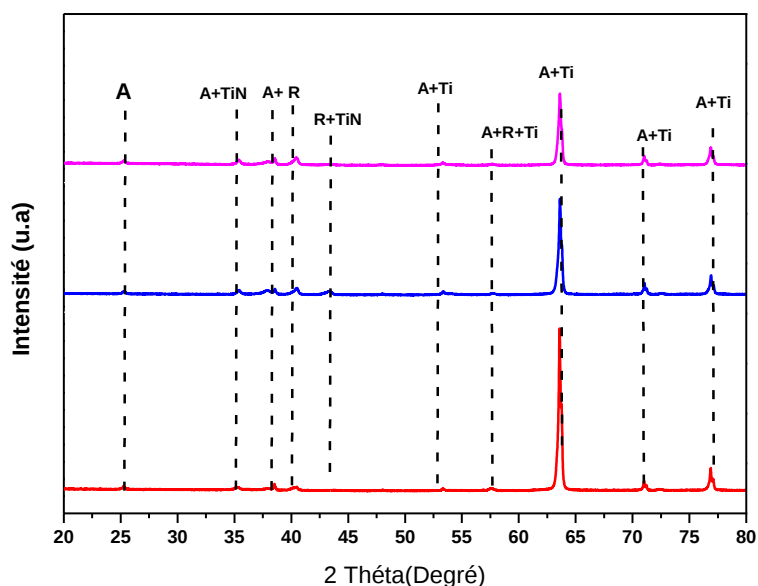


Figure III. 7: Diagramme de diffraction des rayons X des échantillons étudiés après traitement.

En résumé, ces résultats montrent que l'anodisation du TiN suivie d'un traitement après d'anodisation permet la cristallisation d'une couche d'oxyde de titane stabilisée, initialement amorphe, puis se cristallise en phases anatase et rutile du TiO_2 .

c) Estimation de la taille moyenne des cristallites

A partir des diagrammes de diffraction après traitement thermique, nous avons pu estimer la taille moyenne des cristallites. Cette dernière a été calculée à l'aide de l'équation de Scherrer suivante :

$$D = (K \lambda) / \beta(hkl) \cos \theta \dots \dots \dots \text{III.1}$$

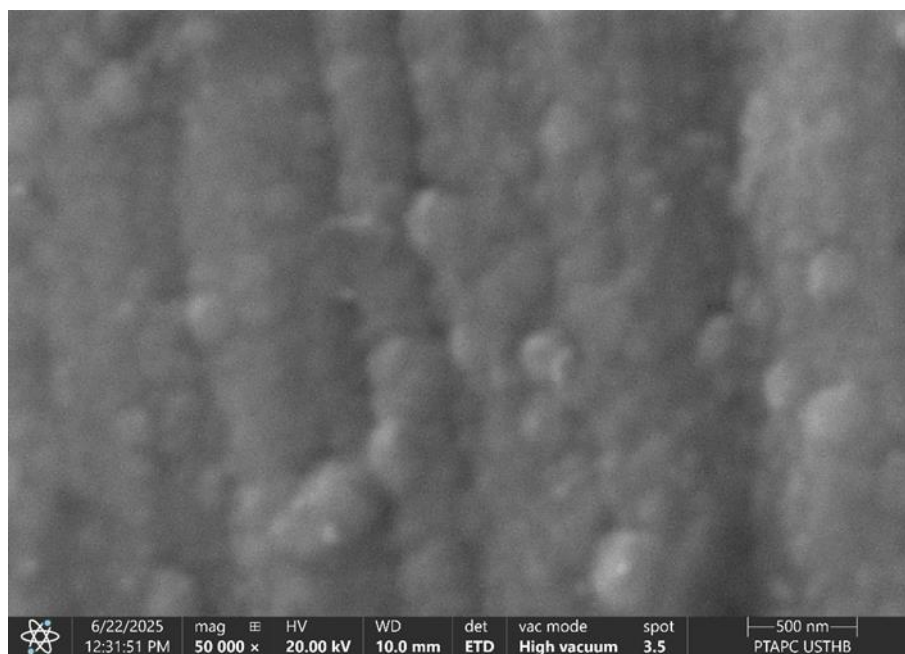
Où D est la taille des cristallites pondérée par le volume, K est le facteur de forme (0,9), λ est la longueur d'onde du rayonnement $\text{CuK}\alpha$: $\lambda (\text{CuK}\alpha) = 1,54 \text{ \AA}$, β_{hkl} est la largeur à mi-maximum (FWHM) du pic intensif et θ est l'angle de Bragg. Les résultats des calculs sont donnés dans le tableau III .2.

Tableau III. 2: Tailles moyenne des cristallites D (nm) estimé par l'équation de Scherrer

Echantillons	Phase et Direction préférentielle	2 θ (°)	Taille moyenne Des cristallites D (nm)
Dépot TiN	TiN (222)	76.92	31.6
Ech1 10V	Anatase TiO ₂ (101)	25.3	25.31
Ech2 20V	Anatase (101)	25.3	25.16
Ech 3 30V	Anatase (101)	25.3	25.8

III.3.2. Résultats par microscopie MEB et Spectroscopie EDS

Nous avons pu étudier la morphologie des revêtements élaborés par (MEB). Les résultats de cette caractérisation sont montrés sur les figures suivantes. L'image obtenue en mode SE (électrons secondaires) met en évidence la topographie de surface. . On observe des grains de tailles et de forme sphérique, répartis de manière condensée, avec des contours bien définis, traduisant une croissance structurée.

**Figure III.7 :** Micrographie par MEB en mode SE de ECH 1 (10V).

Nous avons aussi effectué un analyse EDS ponctuelle sur l'échantillon 1 confirmant la coexistence des éléments nitrure et oxyde de titane. Ceci est montré sur la figure III.8.

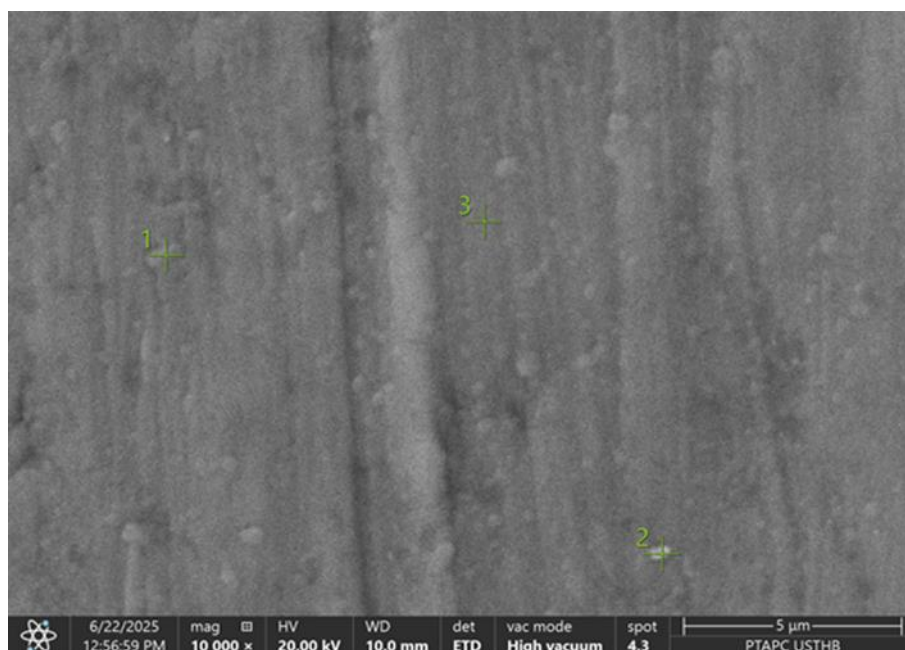
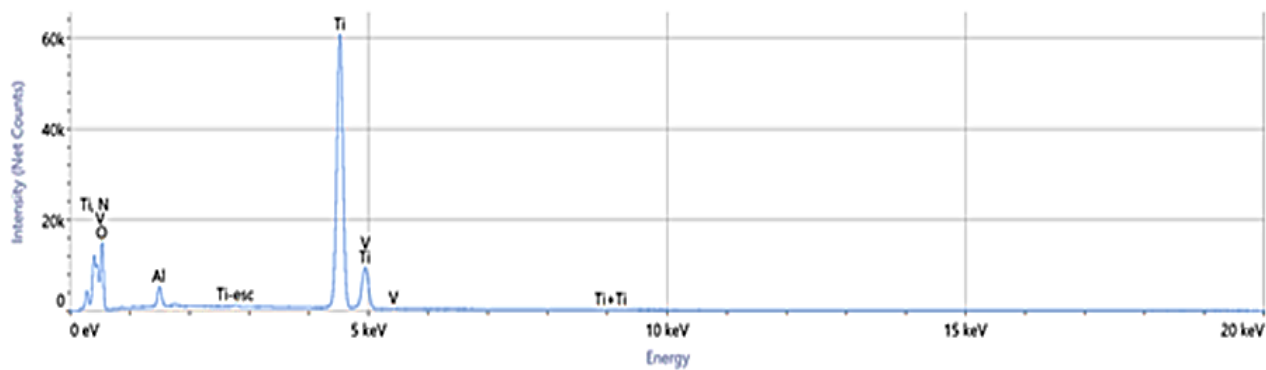


Figure III.8 : Micrographie par MEB en mode BSE de ECH 1 (10V).

Tableau III. 3: Analyse élémentaire ponctuelle de l'échantillon 1 anodisé à 1 V.

Element	Line	At. %	Wt. %	Net Counts	At. % Error	Wt. % Error
N	K	2.1	1.0	11 553	0.6	0.3
O	K	55.2	30.3	64 970	2.4	1.3
Al	K	2.3	2.2	35 341	0.0	0.0
Ti	K	39.2	64.4	813 805	0.1	0.2
V	K	1.2	2.1	22 962	0.0	0.1



III.3.3. Résultats des tests de nanoindentation

Les tests de nano indentation ont été effectués avec une charge maximale de 2 mN et une vitesse de charge de 2 mN/min pour tous les échantillons afin d'essayer d'arriver à une profondeur de pénétration de 10% de l'épaisseur des couches minces. Les graphiques de la figure III.7 illustrent l'évolution de la pénétration en fonction de la force appliquée au cours d'un cycle de charge et décharge. Lors de l'essai de nanoindentation, la courbe charge–pénétration obtenue présente une boucle d'hystérésis caractéristique, structurée en trois phases distinctes : une phase de chargement correspondant à l'augmentation progressive de la charge, suivie d'un palier à charge constante marquant la stabilisation à la profondeur maximale, puis d'une phase de déchargement traduisant la récupération élastique partielle du matériau.

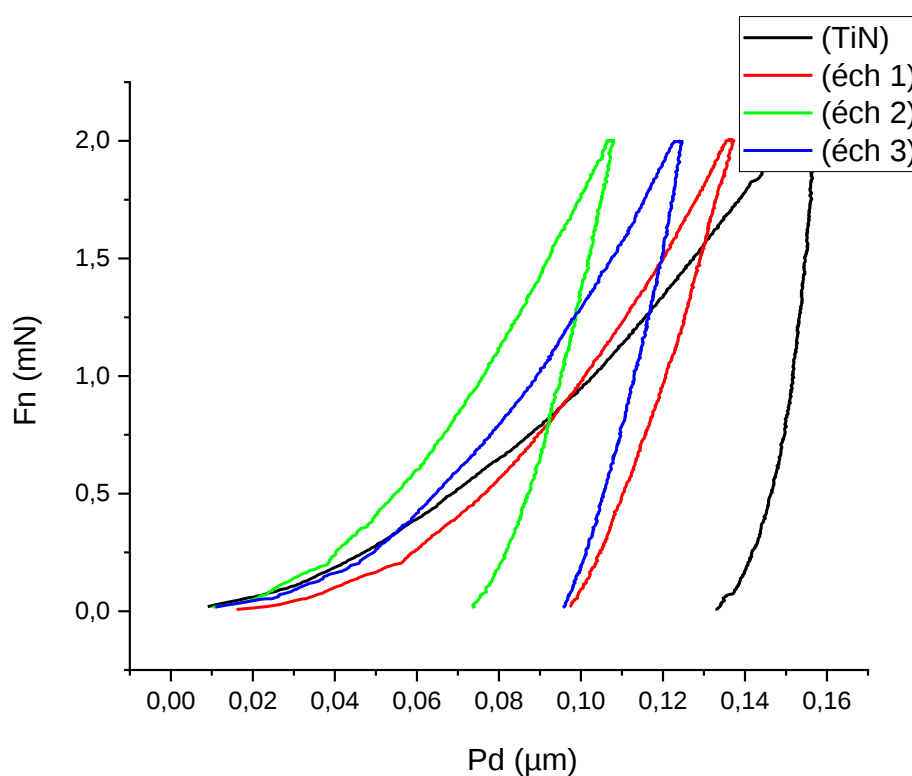


Figure III. 8: Courbes de charges-décharge des tests de nanoindentation réalisés sur les couches minces de TiN et les trois échantillons anodisés

L'analyse de cette courbe permet d'extraire avec précision les propriétés mécaniques locales des couches minces, notamment la dureté instrumentée (H) et le module d'élasticité (E). Les valeurs de H et de E obtenues sont illustrées dans la figure III.9. L'interprétation des résultats des propriétés mécaniques des échantillons TiN et anodisés (Ech 1, 2, 3), en tenant compte des voltages appliqués (10V, 20V, 30V) pendant 15 minutes et en les comparant au substrat :

La dureté augmente avec la tension jusqu'à 20 V (7.66 GPa), puis diminue légèrement à 30 V (5.44 GPa). À 20 V, la couche d'oxyde formée est probablement plus homogène, dense et cristallisée. À 30 V, une sur-anodisation peut provoquer une formation poreuse ou craquelée, diminuant la résistance mécanique. Le TiN seul (3.02 GPa) a une dureté inférieure à tous les échantillons traités donc l'anodisation améliore significativement la dureté.

Concernant le module élastique, TiN : Très élevé (331.75 GPa), le matériau est intrinsèquement rigide. Dans les échantillons anodisés, le module élastique est faible, compris entre 93–155 GPa. L'anodisation crée une couche moins dense ou plus poreuse, réduisant la rigidité par rapport au TiN. Le module reste stable entre 20V et 30V à cause de la saturation des effets du voltage au-delà de 20V.

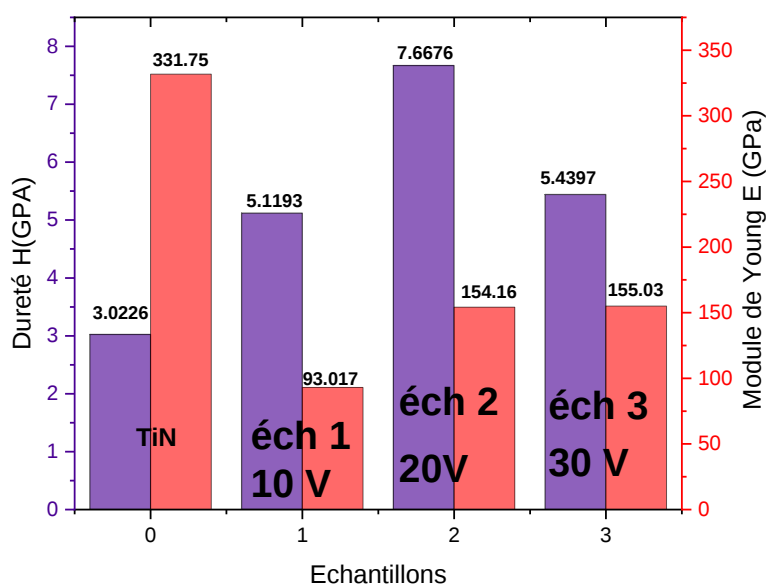


Figure III. 9: Dureté H et module de Young des différents échantillons élaborés.

Pour mieux illustrer les propriétés mécaniques deux autres paramètres sont définis à savoir H/E et H^3/E^2 . (H/E) représente la résistance à la déformation élastique. Plus la valeur est élevée, meilleure est la résistance à la déformation, et (H^3/E^2) est un indicateur de la résistance à la déformation plastique.

Concernant H/E , Le maximum est observé pour Ech 1 (10V) : 0.055, suivi d'Echantillon 2. TiN a un très faible H/E (0.009), il est plus rigide mais moins tolérant aux déformations. Un bon équilibre entre dureté et élasticité est atteint à 10 et 20 V. À 30 V, la résistance diminue, probablement à cause de défauts ou d'une structure moins homogène. La plus grande valeur de H^3/E^2 est calculée dans Ech 2 (20V) indiquant une meilleure résistance à la plastification. TiN/

Ti6A4V représente la valeur la plus faible décrivant une mauvaise tolérance à la déformation avant fissuration. En résumé, le meilleur compromis mécanique dans Ech combine haute dureté avec une rigidité raisonnable, ce qui en fait un bon candidat pour des applications biomédicales (implants, revêtements protecteurs).

Tableau III. 4: Dureté H, Module élastique E, paramètres H/E et H^3/E^2 des différents échantillons étudiés.

Echantillons	TiN/Ti6A4V	Ech 1 :10V- 15min	Ech 2 :20V- 15min	Ech 3 : 30V- 15min	Substrat 3 mN
Propriétés					
Dureté H (GPa)	3.0226	5.1193	7.6676	5.4397	6.4402
Module de Young E (GPa)	331.75	93.017	154.16	155.03	155.07
H/E	0.00911	0.05501	0.04974	0.03509	0.04152
H^3/E^2 (Gpa)	0.0002507	0.01551	0.01899	0.00669	0.01111

III.2.4. Rugosité de la surface par microscopie AFM

Les figures III.10, III.11 et III.12 Présentent la topographie de surface et des images AFM 3D et 2D (microscopie à force atomique) des échantillons anodisés, aussi les valeurs de rugosité moyenne de surface (R_a) sont présentées. La rugosité ne suit pas une tendance monotone avec l'augmentation du voltage d'anodisation. L'échantillon anodisé à 20V présente la rugosité la plus élevée, tandis que celui à 30V montre paradoxalement la surface la plus lisse. Cette non-linéarité suggère que les mécanismes de croissance et de dissolution lors de l'anodisation varient selon le voltage appliqué.

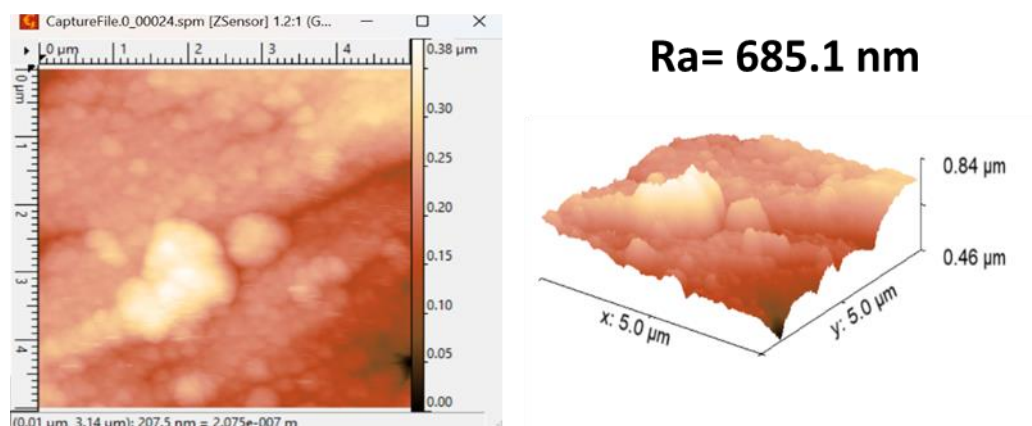


Figure III. 10: Image AFM de l'échantillon 1 (Ech 1)

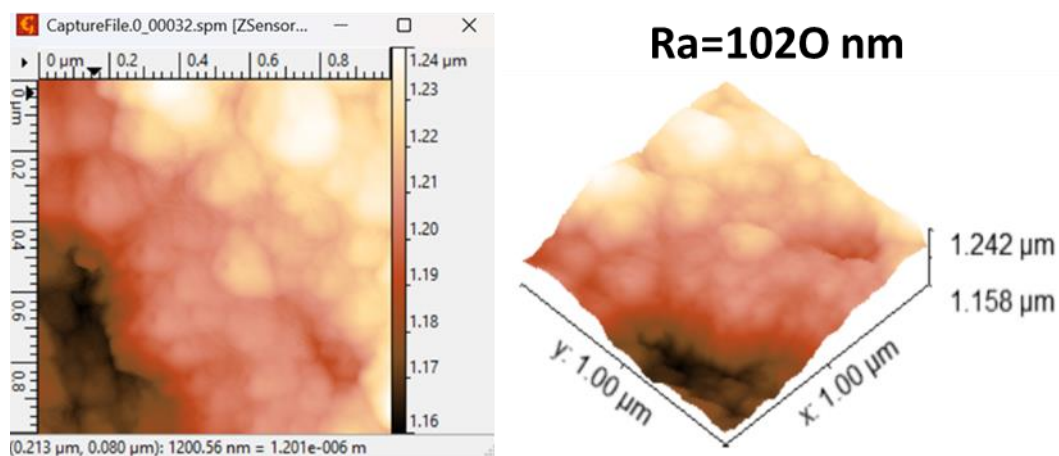


Figure III. 11: Image AFM de l'échantillon 2 (Ech 2)

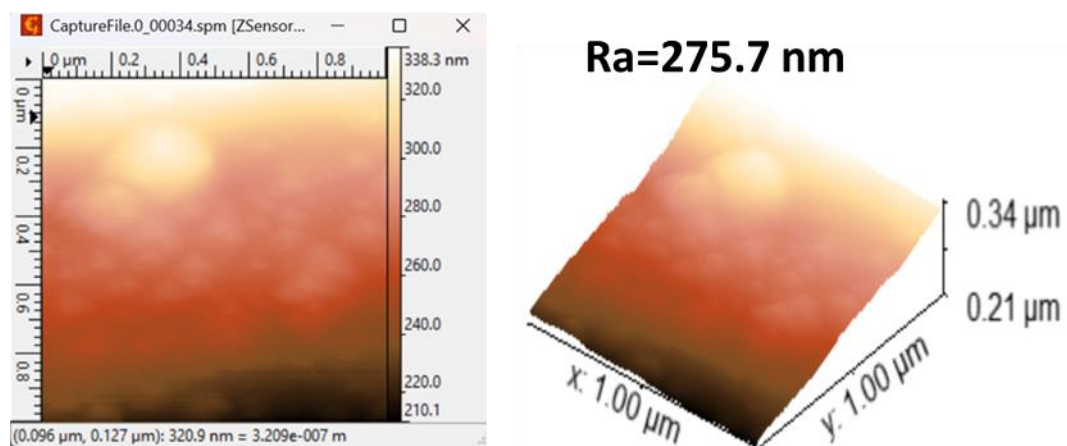


Figure III. 12: Image AFM de l'échantillon 3 (Ech 3).

III.2.5. Résultats du test de Mouillabilité

Les angles de contact de la figure révèlent des comportements de mouillabilité distincts illustrés dans le tableau. L'échantillon 2 (20V) présente simultanément la rugosité la plus élevée (1206 nm) et l'angle de contact le plus faible ($52,05^\circ$), indiquant une surface très rugueuse mais paradoxalement plus mouillante. Ceci contredit partiellement le modèle classique de Wenzel qui prédit généralement qu'une rugosité accrue amplifie les propriétés de mouillabilité initiales.

Les échantillons 1 et 3 montrent des angles de contact similaires ($\sim 78-80^\circ$) malgré des rugosités très différentes (685,1 nm vs 275,7 nm), suggérant que d'autres facteurs que la seule topographie influencent la mouillabilité la composition chimique de la surface. Cette corrélation inhabituelle peut s'expliquer par plusieurs facteurs :

La chimie de surface : l'anodisation à différents voltages peut modifier la composition chimique superficielle, affectant l'énergie de surface indépendamment de la topographie

La morphologie des structures : la nature des structures formées (pores, colonnes, etc.) à 20V pourrait favoriser la pénétration du liquide malgré la rugosité élevée.

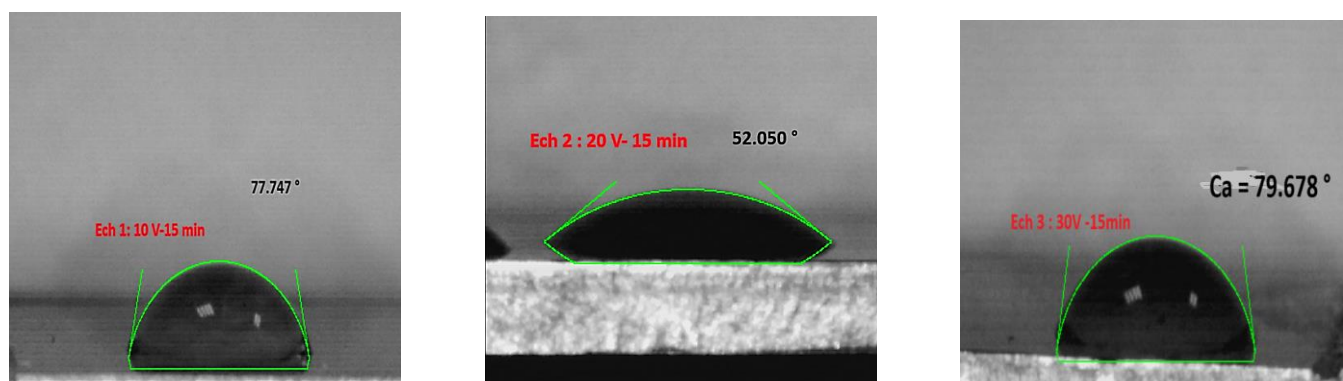


Figure III. 13: Profils des gouttes d'eau distillée en contact des échantillons.

Tableau III. 5: Valeurs des rugosités estimées par AFM ainsi que les angles de contact des échantillons anodisés à 10, 20 et 30 Volts (Ech1, Ech2 et Ech3).

Les échantillons	Rugosité en (nm)	Angle de contact (°)
L'échantillon 01 (10 V)	685.1	77.74
l'échantillon02 (20 V)	1206	52.05
l'échantillon 03 (30 V)	275.7	79.67

III.2.5. Résultats des tests de corrosion

L'évaluation du comportement électrochimique a été réalisée à l'aide de deux techniques complémentaires : la mesure du potentiel en circuit ouvert (OCP) et la polarisation. Ces analyses permettent de comparer la stabilité et la résistance à la corrosion du substrat de titane non traité et des échantillons revêtus de nitrure de titane (TiN), anodisés à des tensions de 10 V, 20 V et 30 V.

a. Potentiel en circuit ouvert (OCP)

Le suivi de l'OCP en fonction du temps permet d'évaluer la stabilité électrochimique spontanée des matériaux dans le milieu corrosif. La figure III.14 présente l'évolution du potentiel du substrat et des échantillons revêtus et anodisés à 10 V, 20 V et 30 V en fonction du temps.

Le substrat brut présente un potentiel relativement négatif et stable, ce qui reflète une faible résistance à la corrosion. Les échantillons anodisés à 10 V et 30 V montrent un déplacement net du potentiel vers des valeurs moins négatives, traduisant une amélioration de la stabilité électrochimique. Ce comportement suggère la formation d'une couche protectrice (passive). En revanche, l'échantillon anodisé à 20 V présente un potentiel initialement plus négatif, avec une tendance à la décroissance, indiquant une couche moins stable ou moins homogène.

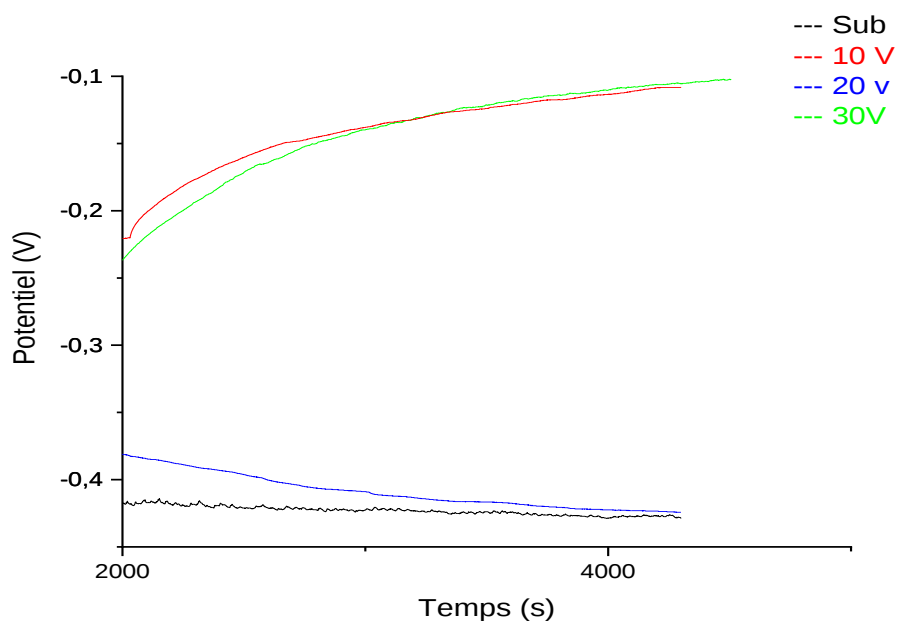


Figure III. 14: Courbes d'OCP du substrat et des échantillons revêtus et anodisés à 10 V, 20 V et 30 V

b. Polarisation

L'analyse des courbes de polarisation permet d'évaluer l'effet du dépôt de TiN, appliqué à différentes tensions, sur le comportement à la corrosion du substrat. Les résultats obtenus, regroupés dans le tableau III.3 et illustrés par la figure III.15, révèlent une influence notable des conditions de dépôt sur les paramètres électrochimiques.

D'après ces courbes on observe que le substrat présente un comportement anodique modéré, tandis que les échantillons anodisés montrent des réponses variables selon la tension appliquée.

L'échantillon anodisé à 10 V affiche un E_{corr} plus négatif que celui du substrat, mais un i_{corr} relativement faible, témoignant d'une certaine efficacité protectrice. L'échantillon anodisé à 30 V montre une courbe anodique régulière, un E_{corr} modérément négatif, et un i_{corr} faible, traduisant une passivation satisfaisante. En revanche, l'échantillon traité à 20 V présente une densité de courant élevée et un E_{corr} très négatif, signe d'une couche poreuse ou instable.

L'anodisation à 30 V montre un bon compromis : bien que son E_{corr} reste négatif, son i_{corr} est faible, traduisant une meilleure barrière protectrice.

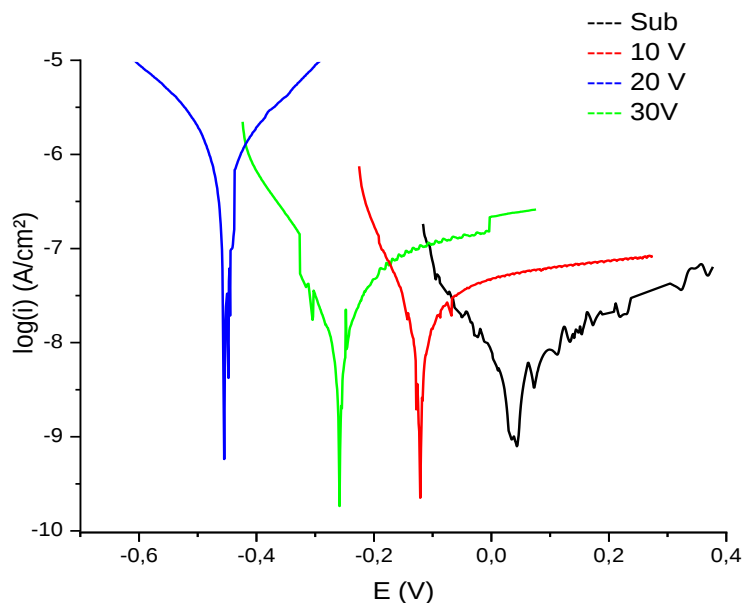


Figure III. 15: Courbes de polarisation du substrat et des échantillons revêtus et anodisés à 10 V, 20 V et 30 V

Tableau III. 6 : paramètres électrochimiques issus des courbes de polarisation.

Echantillon	Equation de Tafel	E_{corr} (V)	i_{corr} (A/cm ²)
Substrat	Anodique: $E = 0,2773 \log i + 2,34838$ Cathodique: $E = -0,09308 \log i - 0,81893$	-0,0234	$2,811 \times 10^{-9}$
ECH 01 (10 V)	Anodique: $E = 1,195 \log i + 8,7024$ Cathodique: $E = -0,04225 \log i - 0,47973$	-0,1693	$3,789 \times 10^{-8}$
ECH 02 (20 V)	Anodique: $E = 0,15652 \log i + 0,49408$ Cathodique: $E = -0,16637 \log i - 1,4385$	-0,4409	$1,061 \times 10^{-6}$
ECH 03 (30 V)	Anodique: $E = 0,32066 \log i + 2,1503$ Cathodique: $E = -0,06911 \log i - 0,81893$	-0,2920	$2,400 \times 10^{-8}$

La figure présente les micrographies optiques du substrat et des échantillons revêtus de TiN et anodisés à 10 V 20 V et 30 V, après le test de corrosion. On observe que le substrat présente une surface rugueuse sans aucune trace de corrosion visible.

L'échantillon anodisé à 10 V montre une amélioration significative de la surface avec une corrosion moins prononcée.

L'échantillon anodisé à 30 V présente une surface homogène et peu dégradée ce qui témoigne de la formation d'une couche protectrice et d'une meilleure résistance à la corrosion.

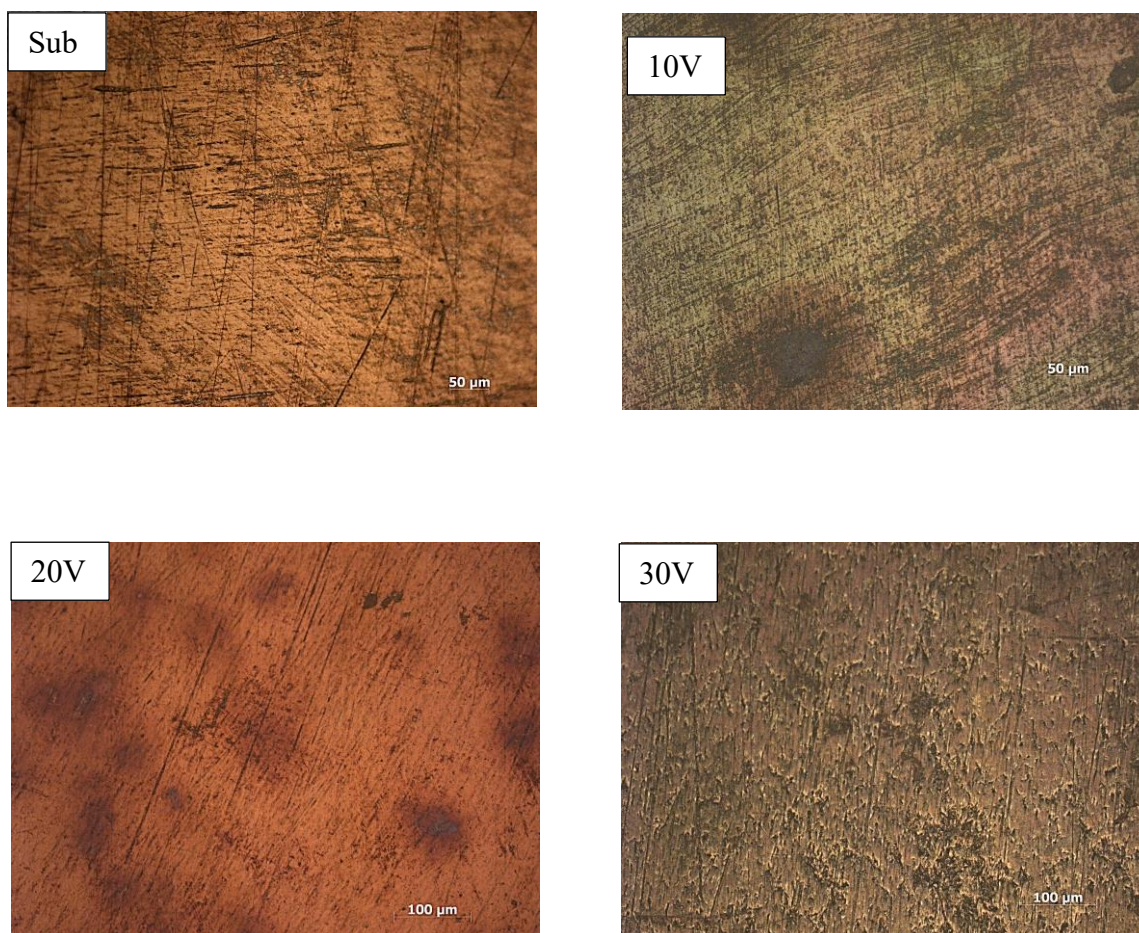


Figure III. 16 : Micrographies optiques du substrat et des échantillons revêtus et anodisés à 10V, 20V et 30V, après de test de corrosion.

L'analyse conjointe des résultats d'OCP, de polarisation potentiodynamique et des micrographies optiques permet de valider la cohérence des tendances observées et de consolider les conclusions sur la résistance à la corrosion des différents échantillons.

Les courbes OCP montrent que les échantillons anodisés à 10 V et 30 V atteignent des potentiels de repos moins négatifs que ceux du substrat et de l'échantillon anodisé à 20 V. Ces déplacements vers des potentiels OCP plus nobles suggèrent une meilleure stabilité électrochimique.

Cela est en accord avec les valeurs de polarisation : les courants de corrosion les plus faibles sont observés pour les échantillons anodisés à 30 V ($2,400 \times 10^{-8}$ A) et à 10 V ($3,789 \times 10^{-8}$ A). À l'inverse, l'échantillon anodisé à 20 V présente à la fois un potentiel OCP plus négatif et un courant de corrosion très élevé ($1,061 \times 10^{-6}$ A), révélant une protection inefficace.

Le substrat, quant à lui, présente un potentiel OCP légèrement plus noble que celui du 20 V et un i_{corr} très faible, probablement en raison de la formation spontanée d'une mince couche d'oxyde. Cependant, cette passivation naturelle reste inférieure à celle des couches formées à 30 V.

En conclusion, l'anodisation à 30 V est la plus performante, tandis que celle à 20 V est la moins efficace dans les conditions expérimentales étudiées.

Conclusion

Générale

Conclusion Générale

Dans le cadre de ce travail, nous avons étudié le dépôt et la caractérisation de couches minces composites de nitrure et de l'oxyde de titane sur l'alliage Ti6Al4V, dans le but d'optimiser ses propriétés de surface pour des applications biomédicales. L'utilisation de la technique de pulvérisation cathodique avec un générateur HPMIS associée à l'anodisation électrochimique, a permis d'obtenir des dépôts présentant des caractéristiques intéressantes en termes de structure, de morphologie et de comportement fonctionnel.

L'analyse des résultats a mis en évidence l'influence du voltage de l'anodisation sur les propriétés des couches formées. Les analyses du dépôt de nitrure de titane montrent une structure dense à croissance colonnaire des grains avec une stœchiométrie du TiN. L'épaisseur est de 2,22 μm et la rugosité est de 106 nm.

L'analyse des échantillons de l'alliage Ti6Al4V revêtus avec le nitrure de titane et subissant une anodisation confirme la formation du dioxyde de titane amorphe. Ce dernier se cristallise en phases anatase et rutile après un traitement de recuit à 500 ° avec un maintien d'une heure. La variation du voltage d'anodisation semble avoir un effet significatif sur les propriétés des échantillons anodisés. L'anodisation à 10 et 20 Volts montre un meilleur comportement mécanique à partir du calcul des paramètres H/E et H^3/E^2 qui indiquent la résistance à la déformation élastique et à la déformation plastique.

Aussi, le comportement à la corrosion dans un liquide physiologique simulé (SBF) des échantillons anodisés a été étudié. En conclusion, l'anodisation à 30 V est la plus performante, tandis que celle à 20 V est la moins efficace dans les conditions expérimentales étudiées.

Cette étude n'est pas terminée et ouvre des perspectives futures pour pouvoir sélectionner le meilleur échantillon adéquat à des applications en biomédicales. Des tests de bio-activité dans un milieu SBF doivent être réalisés. Aussi des biologiques en in-vitro, déterminants ainsi l'adhésion bactérienne sur les échantillons doivent être effectués.

Conclusion Générale

En somme, les résultats obtenus ouvrent la voie à de nouvelles possibilités de conception de surfaces fonctionnelles adaptées aux implants médicaux. Cette recherche constitue ainsi une base solide pour le développement futur de revêtements intelligents et personnalisés, à l'interface entre la science des matériaux et les applications biomédicales.

REFERENCES
BIBLIOGRAPHIQUES

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Y. Millet, « Corrosion du titane et de ses alliages », Tech. Ing., 2012.
- [2] Cardey, P. F., & Bélot, J. M. (2015, May). Innovations récentes dans les technologies de traitements de surfaces des implants. In Orthopaedic Proceedings (pp. 55-55).
- [3] Grosso, S. (2017). Revêtements architecturés de Ti, TiN et TiO élaborés par pulvérisation cathodique au défilé sur des fils en acier inoxydable : relation entre la composition chimique, la microstructure et les propriétés d'usage (Doctoral dissertation, Université Grenoble Alpes).
- [4] Hilario, F. (2017). Synthèse et caractérisations de nanotubes de TiO₂ pour applications biomédicales : propriétés électrochimiques et bioactivité (Doctoral dissertation, Université Grenoble Alpes).
- [5] L.Chetibi, « Elaboration et étude des biomatériaux nanostructures de type Hydroxyapatite/MWCNTs/TiO₂/Ti », thèse de doctorat en sciences, Univ de Constantine 2014.
- [6] H. Fraoucene, « Effet de la température (traitement thermique) sur les propriétés optoélectroniques et structurales de TiO₂ nanotube », thèse de magistère, Université Mouloud Mammeri, 2014.
- [7] A.Marlot, « Synthèse par pulvérisation cathodique magnétron et caractérisation de revêtement d'oxydes biocompatibles pour application aux implants dentaires en alliage de titane », thèse de doctorat de l'université de lorraine,2012.
- [8] A.Benmarouane, « Caractérisation de la régénération osseuse après implantation par diffraction de neutrons et de rayonnement synchrotron », thèse de doctorat en sciences, Université de Reims, 2005.
- [9] N.Escale, « Étude par microscopie électronique en transmission des microstructures et des micromécanismes de déformation d'alliages de titane bêta-métastables », Mémoire de Magister Université de Toulouse,2012.
- [10] AZZOUG Yacine et CHETTOUH Gaya, « Etude des couches minces de nitrure de titane dopé à l'oxygène déposées par pulvérisation cathodique », Mémoire de Projet de Fin d'Etude ENP 2019

Références Bibliographiques

- [11] Chaigneau, Louis, « Fabrications additives de biomatériaux par les procédés de fusion sur lit de poudre et dépôt de filament fondu pour applications en régénération osseuse ». Diss. Université de Rennes, 2022.
- [12] TALHI Amar, « Effet du Grenaillage de Précontraintes sur la Structure des Couches Cémentées de l'Alliage Ti-6Al-4V », Thèse de Doctorat, Université d'Annaba, 2022
- [13] Besse M., « Elaboration et caractérisation d'alliages à base de titane de type Gum Metals en vue d'adapter leurs propriétés superélastiques aux applications biomédicales », Thèse de Doctorat, INSARennes, France, 2010.
- [14] Burgers W.G., «The process of transition of the cubic body-centered modification into the hexagonal close-packed modification of zirconium», Metallwirtschaft (D), 13, 1934, p.785 et Physica (NL), 1, p.561, 1934
- [15] Settefrati A., « Etude expérimentale et modélisation par champ de phase de la formation de α dans les alliages de titane β -métastable », thèse de Doctorat, Université de Lorraine, 2012.
- [16] Leyens C., Peters M., «Titanium and Titanium Alloys-Fundamentals and Applications», 2008.
- [17] Combres Y., « Propriétés du titane et de ses alliages », Techniques de l'Ingénieur, m557, 1999.
- [18] Robert Y., « Simulation numérique du soudage du TA6V par laser YAG impulsif : caractérisation expérimentale et modélisation des aspects thermomécaniques associées à ce procédé », thèse de Doctorat, Ecole des Mines de Paris, 2007.
- [19]. J. Guillot, « Couches minces d'oxynitride de titane : la réactivité comme moyen original de caractérisation physico – chimique », thèse de Doctorat, université de Bourgogne, 2002.
- [20] René BES « Comportement thermique du xénon dans le nitrure de titane fritté, matrice inerte d'intérêt des RNR-G ». Thèse de doctorat, Université Claude Bernard Lyon-1, 2006
- [21] Future Markets Inc, «The World Market for Nanoparticle Titanium Dioxide: Production, Revenues Markets and Producers», 2011
- [22] Didi, A. « Synthèses de composites à bases de nanoparticules de TiO₂ dopés par des métaux, destinés simultanément à la catalyse et à la photocatalyse ». Thèse de doctorat, Univ d'Oran. (2019).

Références Bibliographiques

- [23] Dumanowski, Bruno. « Simulation de traitements thermomécaniques de l'alliage de titane Ti-6% Al-4% V dans le domaine biphasé alpha+ bêta ». Diss. Ecole nationale supérieure des Mines de Saint-Etienne; Grenoble, 1997.
- [24] C. Cui, B. Hu, L. Zhao, et S. Liu, « Titanium alloy production technology, market prospects and industry development », *Mater. Des.*, vol. 32, no 3, p. 1684-1691, 2011.
- [25] M. Peters, J. Hemptenmacher, J. Kumpfert, et C. Leyens, « Structure and properties of titanium and titanium alloys », *Titan. Titan. Alloys Fundam. Appl.*, p. 1-36, 2003
- [26] M. Simon-perret, J. Crepin, T.F. Morgeneyer, Etude du comportement mécanique d'un liner de titane, MATERIAUX 2010 – 18-22 octobre – Nantes, France(2010).
- [27] Liu, S, and Shin, Y. C., *Additive manufacturing of Ti6Al4V alloy: A review*, *Materials & Design*, vol. 164, p. 107552, 2019.
- [28] Haux, Emeline, « Corrosion d'un type de minivis d'ancrage orthodontique en Ti6Al4V », Diss. Université de Lorraine, 2014.
- [29] M. Ohring, « The Materials Science of Thin Films », Academic Press San Diego New York Boston London Sydney Tokyo Toronto, (1992).
- [30] SETTOUT Nihed. « Synthèse et caractérisation des couches minces de Sulfure d'étain dopées : Application au Traitement des eaux », Mémoire de fin d'études , Université d'Ain Témouchent ,2023.
- [31] Moufida BAHROUNE «Elaboration et caractérisation des couches minces à base d'Aluminium obtenues par co-pulvérisation cathodique magnétron ». Thèse de doctorat , Université de Badji Mokhtar ANNABA .2010
- [32] Ahcene SIAD «Etude numérique et expérimentale de la croissance de couches minces déposées par pulvérisation réactive». Thèse de doctorat. École Nationale Supérieure d'Arts et Métiers Paris,2016
- [33] Gudmundsson, J et al. «High power impulse magnetron sputtering discharge». *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 30(3), 030801. (2012).
- [34] MARTIN Yerga et al. «Structure–Reactivity Effects of Biomass-based Hydroxyacids for Sustainable Electrochemical Hydrogen Production». *ChemSusChem*, 2021, vol. 14, no 8, p. 1902-1912.
- [35] HABECHE Ibtissem . «Élaboration et caractérisation de couches minces d'oxydes métalliques», Mémoire de fin d'études , Université saad dahleb Blida, 2022
- [36] Joseph Goldstein et al.«Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis ».3rd Edition

Références Bibliographiques

(Springer, 2003).

[37] Clémence Alexandre, Pierre Millet, Caroline Mocquot . Ce article est paru dans «Biomatériaux Cliniques n°2 » Publié le 01.11.2023.

[38] MARMI Saida «Comportement a la corrosion des revetements a base de nickel et de chrome sur des substrats de cuivre». Thèse de doctorat, Universite MOHAMED KHIDER-BISKRA,2017 .

[39] Liu, X., Chu, P.ET all « Surface modification of titanium, titanium alloys, and related materials for biomedical applications». Materials Science and Engineering:R: Reports, **47**(3–4), 49–121 ,2007

[40] Panjan, Peter, et al, «Comparative study of tribological behavior of TiN hard coatings deposited by various PVD deposition techniques», Coatings 12.3 (2022): 294.

[41] Chen, Xiaobo, and Samuel S. Mao. «Synthesis of titanium dioxide (TiO₂) nanomaterials», Journal of nanoscience and nanotechnology 6.4 (2006): 906-925.