الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
République Algérienne Démocratique et Populaire
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
المدرسة الوطنية العليا للتكنولوجيات المتقدمة
Ecole Nationale Supérieure des Technologies Avancées

Département Génie des procédés

Mémoire de fin d'étude en vue de l'obtention du diplôme

Master

-Filière-

Procédés

-Spécialité -

Procédés organiques

- Thème –

L'apport de l'électrolyte sur l'amélioration des paramètres d'anodisation des nanotubesTiO_2 pour les prothèses dentaires

Réalisé par

Nom et Prénom : SEDJAI Hanane.

Les membres de Jury :

BERKACHE Kamel	Président	MCA
CHEGGOU Rabea	Promoteur	MCA
FERHAH Kamila	Examinateur	MCB

Alger, le 27 /06 /2024

Année universitaire 2023 –2024

Remerciements

Avant tout, je tiens à exprimer ma gratitude envers mon Dieu qui m'a accordé le courage et la patience jusqu'à la fin de mes études, ainsi que la santé, la volonté et la force nécessaires pour mener à bien ce modeste travail.

Ce travail est le fruit des efforts conjoints de plusieurs individus, sans lesquels il n'aurait pas été réalisé.

Je tiens à exprimer ma plus vive gratitude à mon encadrante Madame CHEGGOU Rabia. Vous m'avez donné l'opportunité de superviser mon mémoire. Je suis reconnaissante pour vos précieux conseils. Soyez assuré de toute ma gratitude et de mon respect sincère.

Mon travail avec Monsieur RAFAI Souleymane, au sein du l'école militaire polytechnique, m'a procuré un immense plaisir, car il a été un véritable trésor de connaissances scientifiques. Je tiens à exprimer ma sincère gratitude pour son accompagnement et ses précieux conseils tout au long de ce travail, ainsi que pour sa disponibilité malgré ses nombreuses responsabilités. Je remercie plus particulièrement Madame ABDI Yamina, Maître de Conférences au Département de génie de procédés, pour sa grande amabilité et son assistance.

Je remercie chaleureusement Monsieur K. BERKACHE pour avoir accepté de présider le jury de ce mémoire. Je tiens également à exprimer ma gratitude envers Monsieur A. BOUCHHAM pour avoir fait l'honneur d'évaluer ce travail.

J'aimerais aussi remercie notre chef de filière des procédés organique madame SI ZIANI Dhaouya et chef département de génie des procédés madame BOUDERDARA Nabila et je tiens a remercié aussi notre ingénieure de laboratoire a l'ENSTA Madame NADI Souad.

Mes profonds remerciements envers toutes les personnes qui ont apporté leur contribution, que ce soit de près ou de loin, à la réalisation de ce travail.

Dédicace

Ce travail est dédié à mes parents, **Houari** et **SEDJAI Ammaria**, qui m'ont accordé leur confiance et leur intérêt jusqu'à ce que je parvienne à ce que je suis aujourd'hui. Rien ne m'encourageait davantage à persévérer que de constater la fatigue de mes parents envers moi, me donnant tout ce qu'ils nécessitaient pour me sentir à l'aise.

Je te remercie, mon cher grand frère **Yassine**, pour l'aide précieuse que tu m'as apportée. Ton soutien m'a renforcé et encouragé. Je te remercie pour ta confiance en moi. Puissent nos amitiés fraternelles se renforcer et se prolonger encore davantage.

A mon cher petit frère **Mohammed Aïssa** a tous nos moments ensemble, je suis très reconnaissante de t'avoir dans ma vie je te souhaite plein de succès dans ton parcours éducatifs.

A mes chers grand-père paternels (**SEDJAI Lahcen, MIMOUNI Yamina**) vous ne soyez plus physiquement présent pour célébrer ce moment avec moi comme vous le souhaitiez, mais vos esprits sont toujours gravées dans chaque pas que je fais. Vous resterez toujours vivant dans mes souvenirs, reposez en paix.

À ma tante **Selma**, la femme courageuse et patiente qui a toujours été un modèle de combat pour moi, tu n'es plus là physiquement, mais ton esprit m'a accompagné et m'accompagnera toujours à chaque étape de ma vie. Repose en paix.

Je dédie mon travail à mes chers grands-pères maternels que dieu prolonge leurs vies,

A mes chers oncle paternels (**Fouzi, Malik, Menouar, Abbes**), a mes chers oncle maternels **(Fethi, Youcef**), merci pour votre soutien et pour votre confiance en moi tout le long de mon cursus.

A ma chère tante paternelle, à ma chère cousine **Aya** qui je la souhaite plein de succès dans sa vie,

A ma chère tante **Nawel** celle qui a été avec moi dés mes premiers seconde dans ce monde, merci à ton amour inconditionnel et pour ton soutien.

À ma précieuse amie **Imène Bensaadi**, qui a été ma source de réconfort, de rires et de restauration lors des périodes de doute et de fatigue. Votre amitié a été un refuge précieux tout au long de mon cursus universitaire.

A mon binôme **Abar Rania**, à ma chère copine **Hanane**, vous êtes la source de tranquillité à laquelle je me suis appuyé tout au long de ce voyage. Merci pour votre présence dans ma vie merci pour tous les moments partagés avec moi.

A mes chères amies **Nour, Nawel, Meriem et Nouha** vous êtes spéciaux pour moi. Merci pour tous les moments partages avec moi

Et enfin, pour tous ceux qui, dans l'ombre, ont voulu que je réussisse, donné un mot d'encouragement ou tout simplement cru en moi. Je vous transmets cette réalisation avec une profonde reconnaissance.

Résumé

Résumé

Dans ce mémoire, nous examinons comment les électrolytes influencent l'anodisation des nanotubes de TiO2 afin d'améliorer leurs caractéristiques en vue d'une utilisation dans les prothèses dentaires. La longueur, le diamètre et la morphologie des nanotubes sont déterminés par les électrolytes, ce qui est indispensable pour améliorer l'adhérence cellulaire et la résistance des implants dentaires.

Mots clés : Procédés organique, nanotubes, anodisation, Titane, TiO_2

Abstarct

In order to maximize the characteristics of TiO2 nanotubes for use in dental prosthesis, this thesis investigates the impact of electrolytes on the anodization process. In order to improve cell adherence and the mechanical strength of dental implants, electrolytes are critical in controlling the length, diameter, and shape of the nanotubes.

Keywords :

ملخص

تستكشف هذه الرسالة تأثير المحاليل الإلكتروليتية على عملية أنودة أنابيب للاستخدام في الأطراف الصناعية السنية. تلعب المحاليل الإلكتروليتية دوراً حاسماً في تحديد الطول والقطر والشكل للأنابيب النانوية، وهو ما يعد ضرورياً لتعزيز التصاق الخلايا وقوة التحمل الميكانيكية للزرعات السنية. TiO2 النانوية بهدف تحسين خصائصها

Table des matières

Remerciements....3

Dédicace....4

Résumé....5

Table des matières....6

Liste des abréviations....8

Liste des tableaux....9

Liste des Figure 1....10

Introduction Générale....11

Chapitre 1 : Titane et ses différents alliages....15

1.1 Introduction :....15

1.1.1 Définition :....15

1.1.2 Propriétés physique et électrochimique de titane :....16

1.2 Utilisation de titane et ses alliages dans les prothèses dentaires :....20

1.2.1 Modification de la surface de titane pour l'utilisation dans les prothèses dentaires :....21

1.3 Structure et propriétés de TiO_2 :....22

1.3.1 Structure :....22

1.3.2 Propriétés de TiO_2 :....24

Chapitre 2 : Technique de synthèses des nanotubes en TiO_2....26

2.1 Introduction :....26

2.2 Les différentes techniques de synthèses des nanotubes en TiO_2 :....27

2.2.1 Anodisation :....30

Chapitre 3 : Caractérisations des nanotubes en TiO2 pour les prothèses dentaires 39
3.1 Introduction : 39
3.2 Caractéristiques mécaniques : 39
3.2.1 Mouillabilité et capillarité : 39
3.2.2 Mesure de la rugosité : 40
3.3 Caractéristiques électrochimiques : 41
3.3.1 Potentiel d'électrode en circuit ouvert (OCP) : 41
3.3.2 Potentiel de corrosion ou (de dissolution) : 42
3.3.3 Principe de la spectroscopie d'impédance électrochimiques (SIE) : 42
3.4 Les essais de bioactivite : 43
Conclusion Général.....45
Bibliographie.....46

Liste des abréviations

TiO_2 : Dioxyde de titane.

Nts : Nanotubes.

TiNTs : Nanotubes de titane

HF : Acide fluorhydrique.

EG : Ethylène glycol.

DMSO : diméthylsulfoxyde

H_2SO_4 : Acide sulfurique.

HF : Acide fluorhydrique.

KF : Fluorure de potassium.

NaF : Fluorure de sodium.

MCR : multicomposant reaction.

CV : Voltammétrie cyclique.

OCP : open circuit potential.

Liste des tableaux

Tableau 1 : *Propretés physique de titane.[2]* _____ *16*

Tableau 2 : *Propriétés électrochimiques de Titane.[6]* _____ *16*

Tableau 3 : *les différents alliages de titane.[3]* _____ *18*

Tableau 4: *Les propriétés des différents alliages de titane[9]* _____ *20*

Tableau 5: *Les différents phase de* TiO_2 _____ *22*

Tableau 6 : *les différentes techniques de synthèse des TiNts[15]* _____ *27*

Tableau 7: *Les avantages et les inconvénients de chaque technique de synthèses.* _____ *29*

Liste des Figure 1

Figure 1 : *maille unitaire de la phase α..... 18*
Figure 2 : *maille unitaire de la phase β..... 18*
Figure3*:structure crystalline de brookite de TiO2[13] 23*
Figure4: *structure crystalline d'anatase de TiO2[13]..... 23*
Figure5: *Structure cristalline rutile de TiO_2[13]..... 24*
Figure 7: *TiNTs par générations[15]..... 32*
Figure 8: *Mécanisme d'anodisation de TiNTs [19] 34*
Figure 9: *Courbe i-t représentent des anodisation avec ou sans ions F^-..... 36*
Figure 10: *Principe de mesure de la mouillabilité 40*
Figure 11: *graphe de mesure de rugosité 41*
Figure 12: *Représentation schématique de la méthode d'extrapolation de Tafel dans le cas d'une électrode mixte pour la détermination de Ecorr, Icorr, βa et βc. 42*
Figure 13: *Représentation schématique du principe des mesures par SIE..... 43*
Figure 14: *Représentation schématique du principe des essais de bioactivité..... 44*

Introduction Générale

Les alliages de titane sont couramment employés dans divers secteurs tels que l'aérospatiale, le domaine marin, la médecine et la dentisterie, en raison de leurs propriétés mécaniques remarquables et de leur large résistance à la corrosion. En outre, la biocompatibilité exceptionnelle, la résistance à la corrosion des fluides corporels et la flexibilité (par rapport à d'autres métaux) des matériaux à base de titane ont été les qualités les plus significatives qui ont suscité leur popularité dans les domaines biomédicaux. L'utilisation de divers matériaux en titane varie en fonction de la prédestination. Prenons l'exemple des implants orthopédiques où l'alliage Ti6Al4V est privilégié, tandis que le titane pur (Cp Ti) est utilisé pour les implants dentaires.[1]

L'anodisation est une méthode couramment employée pour réaliser des nanotubes de TiO2 en raison de sa facilité et de son efficacité. Cependant, les facteurs de l'anodisation, notamment la composition de l'électrolyte, ont un impact essentiel sur la détermination des caractéristiques finales des nanotubes. La composition et les conditions de l'électrolyte utilisé peuvent profondément influencer la longueur, le diamètre, la morphologie et la structure des nanotubes.[2]

L'objectif de cette mémoire et d'exposé est de décrire le processus d'anodisation électrochimique et la façon dont les nanotubes sont créés par anodisation sur la surface d'un matériau métallique qui est le Titane dans notre étude. On présente l'impact des paramètres d'anodisation sur les propriétés des nanotubes, comme le diamètre, la longueur et l'épaisseur de la couche nanotubulaire, ainsi que l'impact des nanotubes anodisés sur les caractéristiques de surface du matériau, la résistance à la corrosion et la biocompatibilité pour l'utilises dans les prothèses dentaires.

Le manuscrite de cette mémoire est structuré sous forme de trois chapitres :

Le premier chapitre constitue un rappel bibliographique sur le titane et ses différents alliages. Ainsi une brève présentation de leurs propriétés physique et électrochimiques. On a entamé

aussi l'utilisation de ce métal comme un biomatériaux dans les prothèses dentaires et la structure et les propriétés de TiO_2.

Le deuxième chapitre on a parlé des différentes techniques utilises pour la modification de la surface de titane, et comment l'anodisation est choisie comme la meilleurs méthode de synthèses et ses différents paramètres influençant sur la morphologie des nanotubes. Dans ce chapitre on décrit l'effet de changement de l'électrolyte dans l'anodisation. Aussi une description détailles de mécanisme de synthèses des nanotubes en TiO_2 est présentée,

Le troisième chapitre quant à lui est consacré à caractérisation des nanotubes et les propriétés demandes dans les prothèses dentaires.

Chapitre 1

Titane et ses différents alliages

Chapitre 1 : Titane et ses différents alliages

1.1 Introduction :

Le titane et ses alliages présentent une grande résistance, un faible rapport de poids et une résistance exceptionnelle à la corrosion, ce qui a conduit à une variété d'applications réussies qui nécessitent des performances fiables élevées en chirurgie et en médecine, ainsi que dans l'aérospatiale, l'automobile, les usines chimiques et d'autres industries importantes. Dans plusieurs domaines techniques, le titane est utilisé en remplacement de matériaux plus lourds, moins pratiques à entretenir ou moins économiques. Les designs conçus en utilisant les caractéristiques du titane génèrent fréquemment des systèmes et des composants fiables, économiques et plus durables. Les performances et la durée de vie attendues de ces composants en titane sont souvent largement supérieures, ce qui entraîne un coût global inéquitable. [3]
Les propriétés de surface du titane commercialement pur (Cp Ti) font du titane l'un des matériaux métalliques les plus biocompatibles pour les applications dentaires, car il permet la formation spontanée d'une couche d'oxyde passive stable.[4]

1.1 Le titane :

1.1.1 Définition :

Auparavant, le titane était un métal rare, mais il est devenu l'un des métaux les plus importants de l'industrie. Gregor découvre l'élément en Angleterre en 1790, mais il n'a été nommé que par Klaproth, qui lui a donné le nom des premiers fils mythologiques de la terre, les Titans, en 1795. Chimiquement Le titane est une substance chimique dont le symbole est Ti l'un des éléments de transition du groupe IV et de période 4 du tableau périodique de Mendeleïev, son numéro atomique est 22[2]. Il s'agit d'un métal brillant de couleur argentée, à faible densité et à forte résistance. Le métal présente deux propriétés les plus bénéfiques : sa résistance à la corrosion et son rapport résistance/densité, qui est le plus élevé de tous les éléments

métalliques.3. Le titane n'existe pas dans l'organisme humain et n'a aucun rôle biologique connu dans le corps humain, et il n'est pas toxique même à des doses élevées.[5]

1.1.2 Propriétés physique et électrochimique de titane :

Le titane pur est ductile, à peu près deux fois moins dense que le fer et de deux fois plus dense que l'aluminium ; il peut être poli pour obtenir un éclat élevé. Le métal présente une conductivité électrique et thermique très faible et paramagnétique (il est peu attiré par un aimant) [5]. Le titane possède de multiples caractéristiques physiques et électrochimiques, ce qui en fait un métal extrêmement essentiel dans divers domaines.

1.1.2.1 Propriétés physiques :

Tableau 1 : *Propretés physique de titane.*[2]

Propriétés physique	
Densité	4,506 g/cm^3
Point de fusion	1668 °C
Point d'ébullition	3287 °C
Module d'élasticité	116 GPa
Resistance a la traction	434 MPa
Conductivité thermique	21,9 w/m. k
Capacite calorifique	0,523 J/g. K
Coefficient de dilatation thermique	8,6 µm/m. k

1.1.2.2 Propriétés électrochimiques :

Tableau 2 : *Propriétés électrochimiques de Titane.*[6]

Propriétés électrochimiques	
Potentiel standard	-1,63 V (vs SHE-electrode standard a hydrogen)
Resistance à la corrosion	Excellente, il peut résister pour un minimum 4 ans [7]
Impédance	Forte à cause de la couche d'oxyde TiO_2
Courant de corrosion	Très faible dans les solutions neutre et acide à cause de la passivité
Passivation	Formation rapide et stable de couche d'oxyde protectrice en présence d'oxygène.

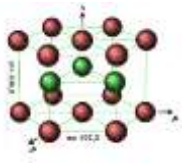
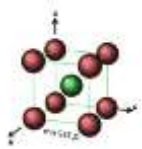
1.1.2.3 Les alliages de titane :

Les alliages de titane sont des mélanges de métal constitués principalement de titane (Ti), à l'ajout de différents éléments d'alliage afin d'améliorer ses caractéristiques mécaniques, physiques et chimiques. La légèreté, la résistance élevée, la résistance à la corrosion et la biocompatibilité sont des caractéristiques uniques de ces alliages. Leur utilisation est répandue dans différentes industries, telles que l'aérospatiale, la biomédecine, l'automobile, l'industrie chimique et les sports de haut niveau.

Comme d'autres métaux, le titane est capable de se cristalliser dans différentes formes cristallines à une variété de températures différentes. Le processus de transformation d'une structure en un autre cristal est connu sous le nom de transformation allotropique, et la température de transformation correspondante "température de transition" notée T_β, pour le titane pur T_β = 882°C. sous cette température le titane est sous la forme cristalline, hexagonale compacte (alpha), au-dessus de 883 °C, cubique centré (bêta), et c'est la température de fusion du titane pur.[8]

Les alliages de titane sont généralement classés en 3 catégories d'après leurs microstructures :

Tableau 3 : *les différents alliages de titane.*[3]

Different type d'alliages	***Description***	***Exemples(caractérisations)***
Alliage alpha  ***Figure 1 :*** *maille unitaire de la phase α.*	-Contiennet principalement des elements d'addition de type α-gène[1] ou neutre Incluent le titane pur.	-Haute résistance à la corrosion - Utilisés dans l'aérospatiale, la marine et les applications cryogéniques
Alliage beta  ***Figure 2 :*** *maille unitaire de la phase β*	- Stabilisés par une quantité importante d'éléments β-gènes.[2]	-Haute résistance mécanique -Utilisés dans les composants de moteurs, les implants biomédicaux et les applications de haute performance.

[1] Les éléments α-gènes augmentent la stabilité de la phase α et augmentent donc la température Tβ. Les éléments α-gènes les plus courants sont l'aluminium, l'oxygène, l'azote et le carbone.

[2] Les éléments β-gènes augmentent la stabilité de la phase β et diminuent donc la température Tβ. Tel que le molybdène, le vanadium, le chrome, le fer, le magnésium et l'hydrogène.

Alliage alpha beta	Contiennent à la fois des phases α et β. -Trois sous-catégories : quasi-α, α+β (biphasés), β métastables.	- Les plus utilisés dans l'industrie - Applications variées en aérospatiale, biomédicale, automobile et sports de haut niveau
Quasi alpha	- Peu de phase β stable, proches des alliages α. Faibles quantités d'éléments β-gènes (~2%).	- Haute résistance à la fatigue -Bonne soudabilité -Utilisés dans les applications aéronautiques.
Alliage α+β (Biphases)	- Contiennent entre 5% et 20% de phase β. -Bon rapport résistance mécanique/ductilité.	-Ti-6Al-4V : l'alliage le plus connu et utilisé -Applications dans l'aérospatiale, biomédicale (implants), l'automobile et les équipements sportifs.
Alliage beta (Metastables)	-Capables de retenir 100% de phase β métastable à température ambiante. - Peuvent posséder une résistance mécanique très élevée.	-Utilisés dans les applications nécessitant une haute résistance mécanique et une bonne résistance à la fracture.

1.1.2.3.1 Les propriétés des alliages de titane :

Tableau 4: *Les propriétés des différents alliages de titane*[9]

Propriétés	**Alliages**
Alliage alpha α	Excellente résistance à la corrosion, bonne stabilité thermique, mais une résistance mécanique modérée. Ils sont généralement utilisés à des températures élevées.
Alliage beta β	Haute résistance, excellente formabilité, bonne ductilité, mais une résistance à la corrosion inférieure à celle des alliages α. Utilisés souvent pour des applications nécessitant un formage à froid.
Alliage alpha beta (α+β)	Offrent un bon équilibre entre résistance, ductilité et résistance à la corrosion. Ils sont faciles à usiner et à souder. Utilisés dans de nombreuses applications, y compris les implants médicaux et les composants aéronautiques.

1.2 Utilisation de titane et ses alliages dans les prothèses dentaires :

On utilise fréquemment des matériaux biomédicaux, qu'ils soient naturels ou artificiels, comme structures et implants chez les humains afin de substituer leur structure biologique perdue ou malade et d'améliorer leur qualité de vie. L'intention médicale est l'un des éléments les plus cruciaux lors de la conception et de la sélection des matériaux biomédicaux. Après la pose d'un implant biomédical, un grand nombre de réactions se produisent à l'interface entre le tissu hôte

et l'implant. La biocompatibilité d'un implant est déterminée par ces réactions, ce qui influence également le succès de l'implantation. D'après des recherches précédentes, des substances comme Ti, Nb, Mo, Ta, Zr, Au, W et Sn sont très biocompatibles, tandis que Al, V, Cr, Ni, etc. sont perçues comme des substances dangereuses pour le corps humain. Par conséquent, il est recommandé de considérer les aspects sécurisés et biocompatibles lors de la création de matériaux biomédicaux. En même temps, les caractéristiques mécaniques des matériaux biomédicaux déterminent les implants conçus pour des applications particulières. En tant que matériaux biomédicaux, l'élasticité, la résistance à la traction et l'allongement jouent un rôle crucial dans le remplacement de tissus porteurs durs.[10]

Les biomatériaux les plus populaires en dentisterie implantaire sont le titane et ses alliages. Les premières utilisations du titane dans les appareils médicaux, chirurgicaux et dentaires étaient basées sur les avancées des méthodes de fabrication après la deuxième Guerre mondiale, en réponse aux exigences plus rigoureuses de l'industrie aérospatiale et militaire. Le titane et ses alliages sont de plus en plus utilisés comme biomatériaux en raison de leur faible module, de leur biocompatibilité accrue et de leur meilleure résistance à la corrosion par rapport aux alliages plus traditionnels à base d'acier inoxydable et de cobalt.[2].Les différents éléments d'un implant dentaire sont en contact avec divers milieux. L'implant est fixé sur l'os, le col et la plateforme de l'implant ont une interface de tissu mou Trans gingivale, et le composant de la couronne supra gingivale entre en contact avec l'environnement de la cavité buccale en salive. Ainsi, les surfaces des divers éléments de l'implant doivent être optimisées afin de répondre de manière optimale à l'interface correspondante.[11]

1.2.1 Modification de la surface de titane pour l'utilisation dans les prothèses dentaires :

On observe naturellement la formation d'un film d'oxyde de TiO_2 sur les surfaces contenant du Ti. Ce film d'oxyde passif solide, dense et protecteur préserve les surfaces en titane de la corrosion et diminue considérablement la libération d'ions peu toxiques de la surface. En outre, il assure la biocompatibilité exceptionnelle des alliages de titane. Toutefois, le titane et ses alliages sont incapables de se fixer chimiquement sur l'os environnant en raison de leur faible bioactivité. Il y a une résorption osseuse autour de l'implant qui entraîne la perte de celui-ci.

Ainsi, diverses techniques de modification de surface, comme l'anodisation électrochimique, la pulvérisation plasma, le dépôt par pulvérisation cathodique, le revêtement sol-gel, ainsi que l'électrophorèse, sont utilisées afin de créer une liaison chimique entre le titane et l'os.[2]

1.3 Structure et propriétés de TiO_2 :

Le TiO2 est un semi-conducteur de type n qui présente des caractéristiques physico-chimiques intéressantes dans divers domaines. En outre, il possède une grande stabilité chimique, une non volatilité, une non toxicité, une inflammabilité et un indice de réfraction élevé ainsi qu'une constante diélectrique très élevée. Plusieurs facteurs influencent les caractéristiques du dioxyde de titane, tels que la nature de la phase, la structure cristalline et la cristallinité, ainsi que les caractéristiques optiques et électriques.

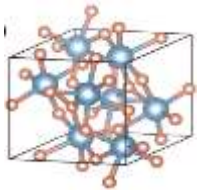
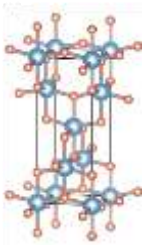
1.3.1 Structure :

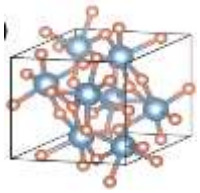
Les formes allotropiques de l'oxyde de titane peuvent varier en fonction de la pression et de la température. Son appartenance fait partie de la grande famille des oxydes, qui sont caractérisés par une structure cristalline déformée, le TiO2 est le plus grand oxyde de cette famille.

Le dioxyde de titane se cristallise principalement sous les trois formes suivantes : anatase, rutile et brookite dans la nature. Les trois formes cristallines sont brièvement présentées. Parmi ces substances, seuls le rutile et l'anatase sont utilisés dans des usages concrets. De son côté, la brookite pourrait être intéressante en raison de ses propriétés diélectriques avancées théoriquement, mais jusqu'à présent, sa synthèse reste complexe.[12]

Tableau 5: *Les différents phase de TiO_2*

Phase	**Structure cristalline**	**Température de formation**	**Composition**	**Caractérisations**	**Utilisations**

Brookite	Orthorhombique  ***Figure3***:structure crystalline de brookite de TiO2[13]	Difficile à synthétiser	Ti au centre d'un octaèdre, O aux coins	Propriétés diélectriques avancées (théoriques), synthèse complexe	Rarement utilisée en pratique, principalement étudiée théoriquement
Anatase	Tétragone  ***Figure4:*** structure crystalline d'anatase de TiO2[13]	Températures inférieures à 915°C	Retourne au rutile à 915°C	Moins stable que le rutile, plus facilement transformé à haute température	Utilisée pour applications spécifiques nécessitant des propriétés de photocatalyse
Rutile	Tétragone	Plus stable à	90-95% de TiO_2	Plus stable que l'anatase,	Utilisé largement dans les pigments, les céramiques,

	 ***Figure5:*** Structure cristalline rutile de TiO_2[13]	haute température, facile à produire.		plus facile à produire à des températures élevées.	et les applications photovoltaïques.

1.3.2 Propriétés de TiO_2 :

Le dioxyde de titane est un matériau transparent, dont l'indice de réfraction n est

Élevé dans le visible. La variété rutile possède un indice de réfraction n proche de 2,66 plus

Élevé que celui de la variété anatase. Le TiO2 se présente ainsi comme un matériau semi-

Conducteur avec une large bande interdite (band-gap).[12]

Chapitre 2

Technique de synthèses des nanotubes en TiO_2

Chapitre 2 : Technique de synthèses des nanotubes en TiO_2

2.1 Introduction :

À la lumière d'une population âgée croissante et de la propagation de l'ostéoporose, une maladie où la densité osseuse diminue, il est devenu indispensable de faire des progrès médicaux concernant les prothèses implantaires. Afin de remédier à ce problème, on a largement employé des matériaux polymères, céramiques et métalliques, qui peuvent être utilisés pour remplacer les matrices osseuses endommagées ou perdues dans le corps humain. Il est fréquent d'utiliser l'acier inoxydable, les alliages Co-Cr et les alliages Ti comme matériaux métalliques qui sont compatibles avec le corps humain en raison de leur grande résistance à la traction, à la fatigue et à la fatigue.[14]

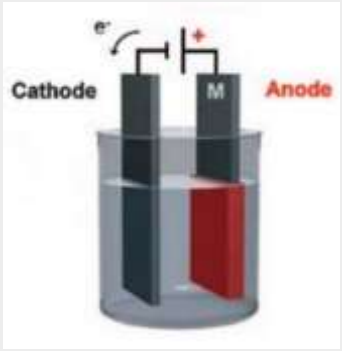
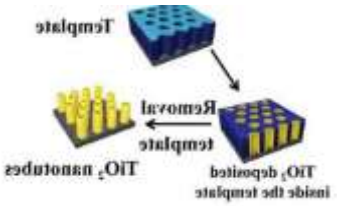
Il existe différentes méthodes pour modifier la surface des matériaux, comme le dépôt physique en phase vapeur, le dépôt chimique en phase vapeur, l'anodisation sol-gel, etc. L'hydrothermale et l'électronique. Parmi les méthodes évoquées précédemment, l'anodisation électrochimique est la méthode la plus facile et la plus concrète pour modifier la surface. En comparaison avec d'autres méthodes, l'anodisation électrochimique requiert une configuration de travail simple qui utilise peu d'espace et d'énergie pour synthétiser les nanotubes en TiO_2. La technique de l'anodisation électrochimique est une méthode facile, abordable et facilement maîtrisable pour résoudre ce problème. La production de TiNT avec des diamètres contrôlés et des structures homogènes est possible grâce à cette méthode, ce qui favorise une meilleure biocompatibilité des implants métalliques, une meilleure osteointegration et une surface de liaison accrue avec les cellules osseuses.[14]

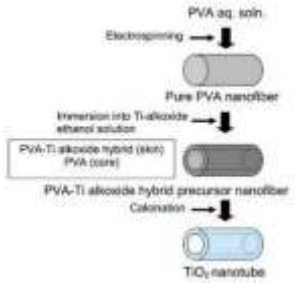
Ce chapitre vise à expliquer le processus d'anodisation électrochimique et la création de nanotubes par anodisation de la surface de titane, l'influence des paramètres d'anodisation sur les caractéristiques des nanotubes, telles que le diamètre, la longueur et l'épaisseur de la couche nanotubulaire. Ainsi, comment peut-on influencer la morphologie des nanotubes de titane grâce à l'électrolyte d'anodisation et la possibilité de générer plusieurs générations ?

2.2 Les différentes techniques de synthèses des nanotubes en TiO_2 :

Diverses techniques ont été utilisées pour synthétises les nanotubes de TiO2, telles que la synthèse avec modèle, la déposition électrophorétique, le processus hydrothermal et l'anodisation.

Tableau 6 : *les différentes techniques de synthèse des TiNts*[15]

Méthodes de modification de surface.	**Schéma de synthèse**	**Description**	**Etapes clés**
Anodisation électrochimique		Exposition d'une feuille de titane à une tension électrique dans une solution électrolytique.	Préparation du substrat - Anodisation dans une solution à base d'ions fluorures - Création des nanotubes de TiO2.
Dépôt par sol-Gel		Processus chimique utilisé pour former des films minces de TiO2.	- Préparation du sol en utilisant un précurseur de titane - Dépôt du sol en utilisant une méthode d'enduction ou de trempage

			- Gélification et calcination d'une couche de TiO2.
Méthode hydrothermal		Synthèse de nanotubes de TiO2 en utilisant des solutions aqueuses à haute température et haute pression.	-Élaboration d'une solution aqueuse en utilisant des précurseurs de titane - Réaction hydrothermale dans une autoclave afin de créer des nanotubes de TiO2.
Electrodéposition		Le TiO2 est déposé sur un substrat conducteur à travers une électrolyse.	Préparation de l'électrolyte en utilisant des ions de titane - Déposition électrochimique du TiO2 sur le métal-support.

Le tableau suivant résume les avantages et les inconvénients de chaque méthode :

Tableau 7: *Les avantages et les inconvénients de chaque technique de synthèses.*

Technique de synthèse des nanotubes en TiO_2	**Avantages**	**Inconvenants**
Anodisation électrochimique.[16]	- Favorise l'adhérence des revêtements - Création de couches d'oxyde homogènes et épaisses - Excellente compatibilité avec la biologie.	Il est essentiel de vérifier de manière précise les conditions de processus - Peut causer des tensions résiduelles.
Dépôt par sol-gel[15]	Élabore des revêtements fins et homogènes Améliore l'adhérence des revêtements La température de traitement est assez faible.	Processus complexe Il est essentiel d'effectuer un contrôle précis afin d'éviter toute fissure ou pore.
Méthode hydrothermale [16]	Un contrôle précis de la forme et de la taille des cristaux/nanoparticules est requis. L'utilisation de l'eau en tant que solvant est plus respectueuse de l'environnement.	Il requiert des dispositifs spécifiques tels que des autoclaves. Il est compliqué de surveiller et de contrôler les réactions en temps réel.
Electrodéposition,[15]	Très performant en matière d'utilisation, avec une faible perte de matière.	Cela requiert une solution électrolytique adéquate et souvent complexe.

	Différentes applications électrochimiques (batteries, supercondensateurs, revêtements anticorrosion) peuvent être utiles.	Il se peut que des défauts tels que des pores ou des fissures se forment.

2.2.1 Anodisation :

L'anodisation, également appelée oxydation anodique ou oxydation électrochimique, est une technique simple et économique permettant de former une couche d'oxyde métallique à la surface de matériaux métalliques. L'oxydation électrochimique des métaux peut être utilisée aussi bien en laboratoire qu'en industrie. Le procédé d'anodisation a été commercialisé pour la première fois dans les années 1920 et est utilisé pour former des films protecteurs et décoratifs sur l'aluminium et ses alliages.[17]

2.2.1.1 Principe d'anodisation :

Dans le domaine industriel, l'anodisation (oxydation anodique) est fréquemment utilisée pour améliorer la résistance à la corrosion de titane et ses alliages. Il s'agit d'une conversion électrochimique qui permet de créer une couche d'oxyde plus épaisse que le film passif qui recouvre naturellement le titane. Ce film d'oxyde, connu sous le nom de film anodique, offre au substrat une protection significative contre la corrosion. Le processus d'anodisation se déroule dans une cellule d'électrolyse, où l'anode est le matériau à traiter. Dans la plupart des cas, l'anodisation se fait dans des électrolytes conducteurs plus ou moins acides (voire basiques). Ainsi, il est nécessaire que la cathode métallique soit chimiquement inerte dans le milieu voulu. Lorsqu'une densité de courant ou une tension est appliquée entre les deux bornes de la cellule d'électrolyse, cela provoque la formation d'oxyde à la surface de l'anode. [18]

2.2.1.2 Les différentes générations des nanotubes :

- **1^{ére} génération :** Au départ, les études démontraient que l'anodisation du titane dans une solution aqueuse acide (telle que H2SO4) contenant une faible quantité d'HF se traduisait par la formation de nanotubes de TiO2. Toutefois, ces nanotubes présentaient une organisation limitée et leur longueur ne dépassait pas 500 nm.

- **2^{éme} générations :** La régulation du pH a entraîné une amélioration notable de la formation des nanotubes de TiO_2. La présence d'un pH acide encourage une dissolution rapide de l'oxyde, ce qui restreint la taille des nanotubes. Grâce à l'utilisation d'électrolytes aqueux fluorés à un pH proche de 5, les nanotubes peuvent atteindre des dimensions de quelques µm avec une grande flexibilité. À titre d'exemple, des électrolytes tels que $(NH_4)2SO_4$ ou $(NH_4)\ H_2PO_4$ avec 0,5 % de NH_4F génèrent des nanotubes mesurant entre 2,5 et 4 µm de diamètre. Les nanotubes de plusieurs µm ont également été fabriqués à partir d'autres électrolytes tels que H_2SO_4/Acide citrique/KF ou $Na_2\ SO_4$/NaF. Les parois ondulées des nanotubes de cette génération sont attribuées à la compétition entre l'oxydation et la dissolution de l'oxyde, la morphologie « bambou ».

- **3^{éme} générations :** En présence d'ions F^- et d'une faible quantité d'eau, il est maintenant possible de fabriquer des nanotubes de TiO_2 très longs (plusieurs centaines de µm) en utilisant des électrolytes non aqueux (glycérol (G), éthylène glycol (EG), DMSO, acides concentrés ou liquides ioniques) avec des parois lisses et ordonnées. Grâce à leur viscosité élevée, les électrolytes organiques réduisent les fluctuations locales de pH et de concentration des espèces chargées, ce qui régule les vitesses de croissance et de dissolution de l'oxyde et favorise la formation de parois lisses à faible teneur en eau.

- **4^{éme} génération:** Les nanotubes de quatrième génération sont produits en utilisant des protocoles optimisés, ce qui entraîne des structures très structurées. L'anodisation à rupture rapide (Rapid Breakdown Anodization) est utilisée par cette génération. Les électrolytes utilisés ne sont pas des ions fluorures, mais des ions perchlorates, chlorures ou bromures, contrairement aux méthodes précédentes. L'anodisation est extrêmement

rapide (quelques dizaines de secondes) et ne génère pas un réseau de nanotubes structuré, mais des "paquets" de nanotubes de plusieurs μm de longueur et d'environ 20 nm de diamètre. La solidité de ces amas de nanotubes sur le substrat est faible, ce qui peut être bénéfique pour fabriquer des poudres de nanotubes de TiO2 à moindre coût.[15]

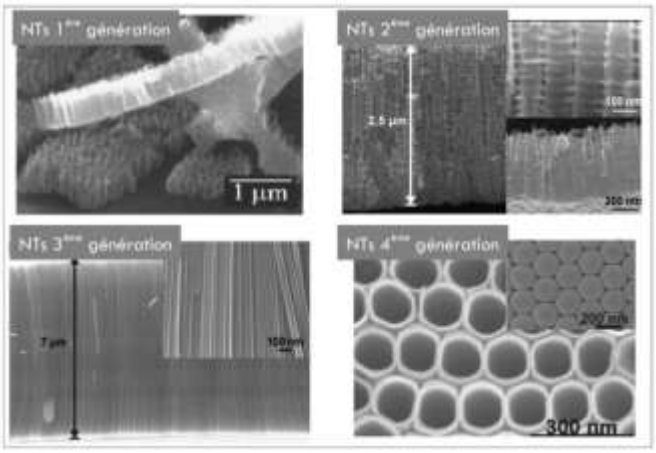


Figure 6: *TiNTs par générations*[15]

2.2.1.3 Contrôle de la morphologie des nanotubes :

Dans un premier temps, une variété de paramètres d'anodisation a été examinée afin de créer un réseau de nanotubes de TiO_2 relativement régulier et dont la surface est considérée comme "propre", c'est-à-dire assez homogène, sans défauts importants, sans contamination et sans résidu d'oxyde filamenteux ou poreux. Les résultats majeurs de cette étude sont exposés dans les parties suivantes :

- **Nature d'électrolyte :**

Les électrolytes aqueux acides présentent des nanotubes courts et irréguliers, tandis que les électrolytes aqueux tamponnés présentent des nanotubes plus longs (jusqu'à quelques μm) et

organisés. Les électrolytes organiques à faible teneur en eau présentent des nanotubes très longs (de dizaines à centaines de μm) et lisses.

- **Teneur en eau :**

La formation des nanotubes requiert au moins 0,18% d'eau. Avec des concentrations plus élevées, le diamètre augmente, mais la longueur diminue et peut donner une forme de "bambou".

- **Temps d'anodisation :**

En général, cela permet d'accroître la longueur des nanotubes, puis de les stabiliser après un certain temps. Les produits électrolytiques aqueux génèrent rapidement des NTs, tandis que les produits électrolytiques organiques demandent plusieurs heures.

- **Tension appliquée :**

Une tension plus élevée permet d'augmenter le diamètre et la longueur des nanotubes, ce qui permet de contrôler leur morphologie.

- **Teneur en F^- :**

Est un paramètre essentiel pour la formation de nanotubes ; des concentrations excessives provoquent des structures inégales.

- **Vieillissement d'électrolyte :**

L'utilisation d'un électrolyte vieille permet l'augmentation de sa conductivité donc il favorise la croissance de l'oxyde et l'organisation des NTs.

- **Température :**

La morphologie des NTs est influencée par la température, surtout dans les électrolytes organiques ; une température plus basse entraîne une augmentation de l'épaisseur des parois.

- **Préparation de la surface :**

Il est essentiel d'obtenir une surface homogène en utilisant des techniques de polissage mécanique, chimique ou électrochimique.[15]

2.2.1.4 Mécanisme de synthèse des nanotubes par anodisation anodique :

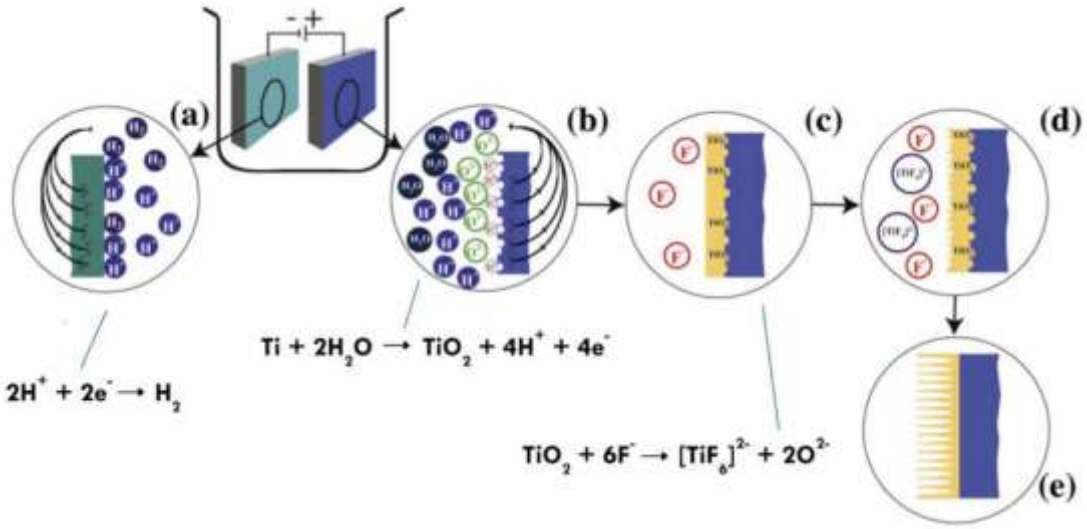


Figure 7: *Mécanisme d'anodisation de TiNTs* [19]

Lorsqu'il y a une tension adéquate (quelques dizaines de volts), la réaction de réduction des protons en dihydrogène se produit à la contre-électrode (cathode) (Figure 1.6a), tandis que l'électrode de travail (anode) est oxydée, comme indiqué dans l'équation suivante :

$$Ti \rightleftharpoons [Ti]^{4+} + 4é \qquad \text{Équation 1}$$

Le métal oxydé peut être solvaté et dissous dans l'électrolyte (1.1) ou devenir un oxyde, comme le montre l'équation :

$$Ti + 2H_2O \rightleftharpoons TiO_2 + 4H^+ + 4é \qquad \text{Équation 2}$$

L'anodisation du titane se caractérise principalement par la formation d'un oxyde en surface, comme illustré dans la Figure :

La progression de ce film est soumise à la loi suivante :

$$I = A.\exp\left(B.\frac{\Delta U}{d}\right) \qquad \text{Équation 3}$$

D'où I est le courant, ΔU est la fluctuation du potentiel à travers l'oxyde, d est l'épaisseur de la couche et A et B sont les constantes expérimentales correspondantes.

Autrement dit, à tension constante, le courant diminue exponentiellement à mesure que le film s'épaissit. Comme illustré dans la Figure, ce film se forme en migration, sous l'effet du champ électrique, des espèces Ti^{4+} et O^{2-} (obtenues par déprotonation de H_2O). Une fois qu'une première couche d'oxyde est formée sur le substrat Ti, les ions O^{2-} se déplacent à travers l'oxyde jusqu'à l'interface métal-oxyde pour réagir avec le Ti et le Ti^{4+}, créant ainsi une couche dense et stable de TiO_2. En ce qui concerne l'ion Ti^{4+}, il se déplace vers l'interface entre l'oxyde et l'électrolyte, soit car il est insoluble, soit parce qu'il forme à la surface un oxyde de titane hydraté.

Le procédé mentionné ci-dessus est auto-limité. En effet, comme l'oxyde de titane n'est pas très souple, à une certaine épaisseur du film, le champ électrique devient trop faible pour permettre la migration des espèces. La couche d'oxyde atteint ainsi son épaisseur maximale. La tension appliquée a un impact sur l'épaisseur finale.
Cependant, lorsque l'oxyde produit est soluble dans l'électrolyte, comme c'est le cas du TiO_2 en présence d'ions fluorures (Figure), il y a un équilibre entre la réaction de formation du film (Eq. 4) et sa dissolution (Figure), comme indiqué dans l'équation ci-dessous.

$$TiO_2 + 6F^- + 4H^+ \rightleftharpoons [TiF_6]^{2-} + 2H_2O \qquad \text{Équation 4}$$

Le complexe obtenu se dissout dans l'eau. De plus, les ions Ti^{4+} qui se déplacent vers la surface peuvent également être amplifiés par les ions fluorures :

$$Ti^{4+} + 6F^- \rightleftharpoons [TiF_6]^{2-} \qquad \text{Équation 5}$$

Les espèces migrent lorsque des F^- sont présents dans l'électrolyte, comme dans la Figure.

La compétition entre la formation de l'oxyde et sa dissolution conduit à la formation de nanotubes de TiO_2 structurés et verticalement orientés par rapport à la surface du substrat de Ti.

Les courbes i-t (suivi du courant ou densité de courant, en fonction du temps d'anodisation) qui représentent des anodisations avec ou sans ions F^- sont présentées dans la Figure.

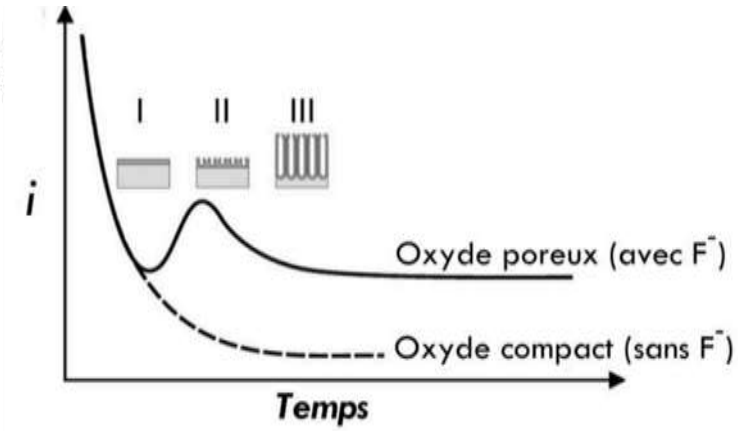


Figure 8: *Courbe i-t représentent des anodisation avec ou sans ions F^-*

Dans le cas où l'électrolyte est dépourvu de F^-, le courant diminue exponentiellement à mesure que la couche d'oxyde s'épaisse. En revanche, lorsqu'il s'agit d'un électrolyte composé d'espèces capables de dissoudre la couche d'oxyde anodisée (F^-), la courbe i-t montre trois zones distinctes, connues sous le nom de I, II et III, sur la planche.

Dans un premier temps, une couche de barrière (de quelques dizaines de nm) se forme, ce qui entraîne une diminution exponentielle du courant. La surface commence ensuite à se dissoudre localement et les pores se forment de façon dispersée. Ces pores sont ouverts, ce qui entraîne une expansion de l'espace actif et une augmentation du courant (région II). Il convient de souligner que la durée nécessaire pour atteindre le régime II est d'autant plus courte que la concentration d'ions F^- augmente. Dès lors, le courant disponible est réparti équitablement entre les pores, ce qui forme un réseau de nanotubes verticalement organisés. Le régime III est alors atteint et le courant est constant. Il est important de noter que la concentration en F- est d'autant plus élevée dans la zone stationnaire que le courant mesuré est plus élevé.

Le processus final d'anodisation est contrôlé par une diffusion, avec probablement l'espèce limitante $[TiF_6]^{2-}$.

Le régime stationnaire est particulièrement mis en place lorsque la vitesse de croissance de l'oxyde (à l'interface métal-oxyde) est égale à sa vitesse de dissolution (à l'interface oxyde-électrolyte).[15]

Chapitre 3

Caractérisations des nanotubes en TiO2 pour les prothèses dentaires

Chapitre 3 : Caractérisations des nanotubes en TiO2 pour les prothèses dentaires

3.1 Introduction :

Le titane possède une grande résistance à la corrosion grâce à la couche passive de TiO_2 qui se forme naturellement à sa surface. La transformation de cette surface, comme l'anodisation par exemple, a pour effet d'augmenter sa résistance à la corrosion, déjà remarquable dans un environnement physiologique par rapport à d'autres matériaux métalliques tels que les aciers inoxydables[10]. Ces mesures électrochimiques et mécaniques visent donc à évaluer l'effet de la présence de NTs de TiO_2 sur la résistance à la corrosion et aussi à l'osteointegration, ainsi qu'à étudier l'effet de leur morphologie et de leur structure cristalline sur les caractéristiques électrochimiques de l'interface. Afin de bien étudier les propriétés des nanotubes en TiO_2 qui sont destinés aux prothèses dentaires on distingue trois types des tests : les tests mécanique, électrochimique et les tests de bioactivité.

3.2 Caractéristiques mécaniques :

3.2.1 Mouillabilité et capillarité :

La mouillabilité peut être définie comme la capacité d'une goutte de liquide à s'étendre sur une surface solide. Son influence est significative dans la corrosion atmosphérique, l'application de peintures ou d'autres revêtements. La mouillabilité est définie par l'angle de contact pour estimer les propriétés hydrophobe et hydrophile des couches d'oxydes formées sur la surface de métal, la mesure de l'angle de contact d'une goutte d'eau peut être utilisée. Les surfaces avec des angles de contact supérieurs à 90° sont hydrophobes, tandis que celles avec des angles de contact inférieurs à 90° sont hydrophiles. La mouillabilité des matériaux utilisés pour les implants est perçue comme une caractéristique de surface essentielle. Une meilleure mouillabilité (angle de contact inférieur à 90°) est considérée comme une façon de favoriser

une meilleure ostéo-intégration à la surface de l'implant. On a prouvé que les surfaces hydrophiles favorisent la formation osseuse en augmentant la maturation des ostéoblastes in vitro et qu'elles permettent d'améliorer le taux de réussite clinique [20]

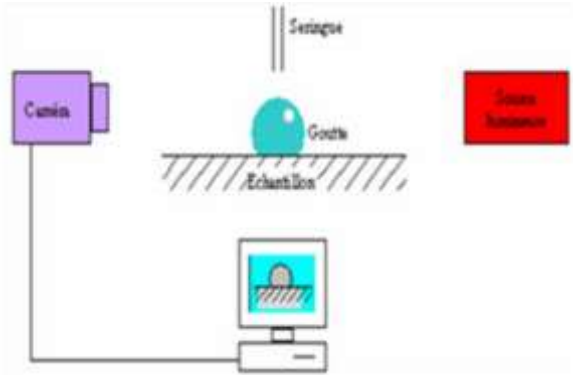


Figure 9: *Principe de mesure de la mouillabilité*

3.2.2 Mesure de la rugosité :

Quel que soit le procédé de fabrication, une surface n'est pas parfaitement lisse, elle est variée, micro-géométrique ou macro-géométrique. On détermine ces irrégularités en comparant avec une ligne « moyenne » et en distinguant deux types : des aspérités ou « pics » et des cavités ou « creux ». La rugosité se compose de tous ces défauts de surface.

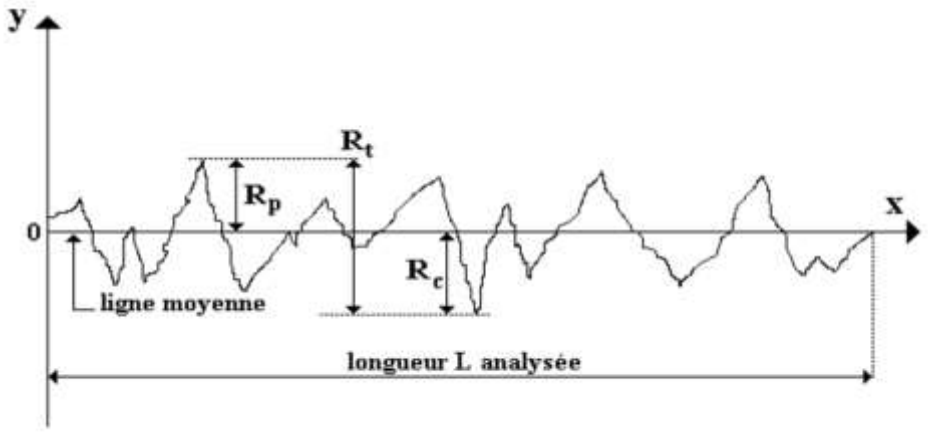


Figure 10: *graphe de mesure de rugosité*

Rp : Le pic maximal a été constaté sur la longueur étudiée. Le pic maximal est mesuré sur l'axe des ordonnées lorsque l'axe des abscisses est aligné sur la ligne centrale de la surface à mesurer.

Rc : Creux maximal observé sur la longueur analysée.

Rt : La totalité de la rugosité. Elle est la somme du pic maximal et du creux maximal observés sur la longueur étudiée. Rt = Rp - Rc

Ra : Distance moyenne, ou moyenne arithmétique, entre les pics et les creux successifs. « Ra » représente la distance moyenne entre cette distance et la « ligne centrale ». Cette mesure « moyenne » donne une indication générale résumant les autres paramètres de rugosité d'une surface donnée et est donc souvent employée.[21]

3.3 Caractéristiques électrochimiques :

3.3.1 Potentiel d'électrode en circuit ouvert (OCP) :

La potentiométrie offre la possibilité de surveiller l'évolution du potentiel à l'abandon (ou potentiel de corrosion : Ecorr) au fil du temps. On peut également la définir en mesurant la

tension d'un métal ou d'un alliage métallique par rapport à une électrode de référence tandis qu'aucun courant n'est appliqué.[15]

3.3.2 Potentiel de corrosion ou (de dissolution) :

L'objectif de cette méthode est d'imposer une variation de potentiel E (t) linéaire entre l'électrode de travail et celle de référence, et d'enregistrer l'évolution de la densité de courant qui circule entre l'électrode de travail et la contre électrode. Ceci nous donne la possibilité d'obtenir la courbe de polarisation, l'intersection des droites appelées Tafel anodique et cathodique permet ainsi de calculer la densité de courant de corrosion Icorr.[15]

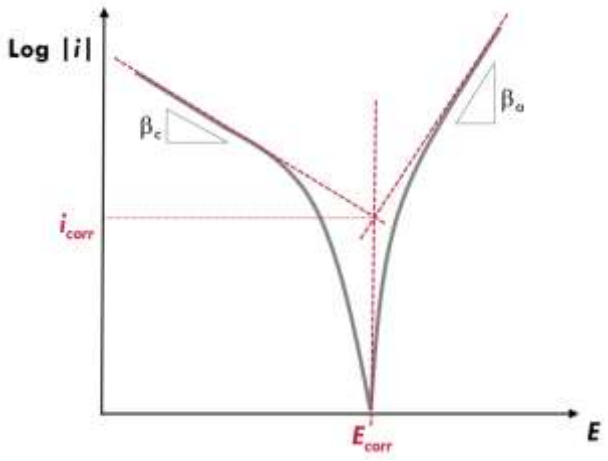


Figure 11: *Représentation schématique de la méthode d'extrapolation de Tafel dans le cas d'une électrode mixte pour la détermination de Ecorr, Icorr, βa et βc.*

3.3.3 Principe de la spectroscopie d'impédance électrochimiques (SIE) :

Il est possible de distinguer les phénomènes de diffusion ou de réactions d'électrodes des effets annexes en exerçant une fonction qui couvre une grande plage d'échelle de temps. La spectroscopie d'impédance électrochimique est la technique non stationnaire la plus répandue qui permet de mesurer une vaste plage d'échelles de temps.

La méthode de SIE repose sur le principe suivant (en prenant en compte une caractéristique i-E Tafélienne). Lorsque l'amplitude du signal perturbateur est suffisamment basse, on peut considérer le système comme linéaire. En revanche, dans un système linéaire, si le signal

d'entrée est une sinusoïde avec une amplitude et une fréquence spécifique, le signal de sortie est une sinusoïde de même fréquence mais avec une amplitude différente et déphasée. En général, cette représentation facilite le dénombrement des phénomènes interfaciaux qui interviennent dans la réponse en impédance. De plus, elle offre une vision rapide de la valeur du module à BF, ce qui indique la résistance à la corrosion du système.[15]

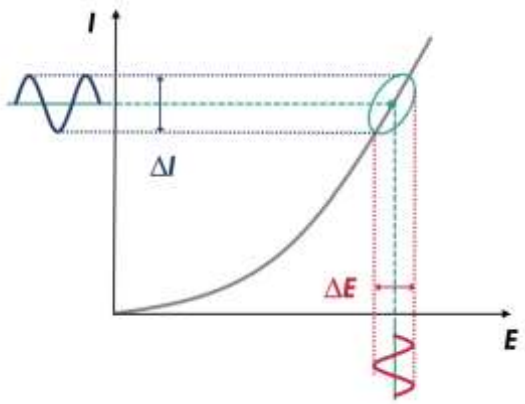


Figure 12: *Représentation schématique du principe des mesures par SIE.*

3.4 Les essais de bioactivite :

Une méthode pertinente pour évaluer la bioactivité d'un matériau a été démontrée en étudiant la quantité d'hydroxyapatite qui se dépose spontanément en surface lorsque celui-ci est immergé dans un fluide physiologique. Autrement dit, la formation d'apatite en laboratoire est un signe de la bioactivité in vivo du matériau.[15]

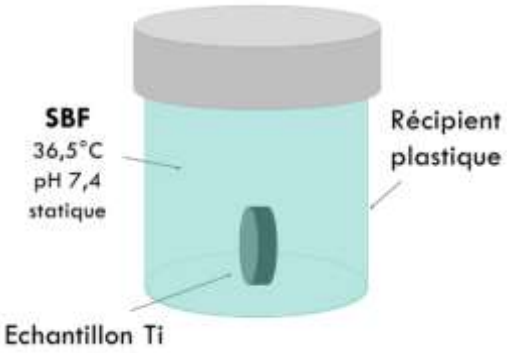


Figure 13: *Représentation schématique du principe des essais de bioactivité.*

Conclusion Général

L’objectif de ce mémoire et de montre l’impact de l’électrolyte sur l’amélioration des paramètres d’anodisation des nanotubes en TiO_2 utilises dans les prothèses dentaires.

Le titane est largement utilisé dans le domaine biomédical en général et plus précisément dans les prothèses dentaires en raison de ses propriétés qui en font un matériau idéal pour l’osteointegration. L’avantage le plus important de ce matériau est sa biocompatibilité et sa forte résistance a la corrosion a cause de la couche d’oxyde protectrice qui se forme sur sa surface.

Les électrolytes organiques offrent une amélioration pour l’anodisation des nanotubes en TiO2 tel que sa composition spécifique permet un contrôle précis de la morphologie des nanotubes, et aussi a une influence sur les paramètres d’anodisation. Ainsi d’après plusieurs études ont montre que l’anodisation avec les électrolytes organique ont présente une meilleure résistance a la corrosion et assurant ainsi une plus grande durabilité des implants dentaires dans les milieux buccaux.

En conclusion, les électrolytes organiques présentent une voie prometteuse pour l’amélioration des implants dentaires, en offrant des nanotubes plus durables, biocompatible et performante.

Bibliographie

[1] M. Jarosz, J. Grudzień, J. Kapusta-Kołodziej, A. Chudecka, M. Sołtys, and G. D. Sulka, *Anodization of titanium alloys for biomedical applications*. 2020. doi: 10.1016/B978-0-12-816706-9.00007-8.

[2] X. Liu, P. K. Chu, and C. Ding, "Surface modification of titanium, titanium alloys, and related materials for biomedical applications," *Mater. Sci. Eng. R Reports*, vol. 47, no. 3–4, pp. 49–121, 2004, doi: 10.1016/j.mser.2004.11.001.

[3] Y. M. Ahmed, K. Salleh, M. Sahari, M. Ishak, and B. A. Khidhir, "Titanium and its Alloy," vol. 3, no. 10, pp. 1351–1361, 2014.

[4] D. R. Barjaktarević, I. L. Cvijović-Alagić, I. D. Dimić, V. R. Đokić, and M. P. Rakin, "Anodization of Ti-based materials for biomedical applications: A review," *Metall. Mater. Eng.*, vol. 22, no. 3, pp. 129–144, 2016, doi: 10.30544/209.

[5] S. Dayarambhai Kahar, A. Singh, S. Kahar, V. Patel, U. Kanetkar, and U. G. Student, "Anodizing of Ti and Ti Alloys for Different Applications: A Review," *IJSRD-International J. Sci. Res. Dev.*, vol. 8, no. July, pp. 2321–0613, 2020, [Online]. Available: https://www.researchgate.net/publication/343569468

[6] B. Abida, C. Fella, B. Samira, and C. M. Lyamine, "Electrochemical And Corrosion Behaviors of Commercially Pure Titanium (CP-Ti) In 3.0 Wt.% Nacl Solution Containing a Green Corrosion Inhibitor," *Anal. Bioanal. Electrochem.*, vol. 14, no. 4, pp. 362–373, 2022.

[7] R. Cheggou *et al.*, "Experimental Investigation of Long-term Ageing Effect on the Structural and Electrochemical Behaviour of Self-organized TiO2 Array Nanotubes on Ti-6Al-4V Alloy," *Nanosci. Nanotechnology-Asia*, vol. 13, no. 3, 2023, doi: 10.2174/2210681213666230427154325.

[8] M. Berthaud, "Étude du comportement de l ' alliage de titane Ti6242S à haute température sous atmosphères complexes : applications aéronautiques Maxime Berthaud To cite this version : HAL Id : tel-01947781 FRANCHE-COMTE Préparée au Laboratoire Interdisciplinaire Carnot," 2018.

[9] R. Lambert, "Etude de la précipitation de la phase alpha dans les alliages proche-beta en fonction des conditions de forgeage antérieures To cite this version : HAL Id : tel-03956309 Etude de la précipitation de la phase alpha dans les alliages proche-beta en fonction," 2023.

[10] L. C. Zhang and L. Y. Chen, "A Review on Biomedical Titanium Alloys: Recent Progress and Prospect,"

Adv. Eng. Mater., vol. 21, no. 4, pp. 1–29, 2019, doi: 10.1002/adem.201801215.

[11] M. Kobayashi *et al.*, "The Effect of Ultraviolet Treatment on TiO2 Nanotubes: A Study of Surface Characteristics, Bacterial Adhesion, and Gingival Fibroblast Response," *Metals (Basel).*, vol. 12, no. 1, 2022, doi: 10.3390/met12010080.

[12] B. Pattier, "Bruno PATTIER," 2010.

[13] H. Siddiqui, " Modification of Physical and Chemical Properties of Titanium Dioxide (TiO 2) by Ion Implantation for Dye Sensitized Solar Cells ," *Ion Beam Tech. Appl.*, pp. 0–13, 2020, doi: 10.5772/intechopen.83566.

[14] E. Z. Nahum, A. Lugovskoy, S. Lugovskoy, and A. Sobolev, "Synthesis of Titanium Oxide Nanotubes Loaded with Hydroxyapatite," *Nanomaterials*, vol. 13, no. 20, pp. 0–4, 2023, doi: 10.3390/nano13202743.

[15] F. Hilario and D. Tio, "applications biomédicales : propriétés électrochimiques et bioactivité To cite this version : HAL Id : tel-01812557 Synthèse et caractérisations de nanotubes de TiO 2 pour applications biomédicales : propriétés électrochimiques et bioactivité," 2018.

[16] A. W. Tan, B. Pingguan-Murphy, R. Ahmad, and S. A. Akbar, "Review of titania nanotubes: Fabrication and cellular response," *Ceram. Int.*, vol. 38, no. 6, pp. 4421–4435, 2012, doi: 10.1016/j.ceramint.2012.03.002.

[17] G. D. Sulka, *Introduction to anodization of metals*. INC, 2020. doi: 10.1016/B978-0-12-816706-9.00001-7.

[18] J. P. Equilibria, "Open Archive Toulouse Archive Ouverte (OATAO)," vol. 508, pp. 621–628, 2006, doi: 10.4028/www.scientific.net/MSF.508.621.

[19] S. Minagar, C. C. Berndt, J. Wang, E. Ivanova, and C. Wen, "A review of the application of anodization for the fabrication of nanotubes on metal implant surfaces," *Acta Biomater.*, vol. 8, no. 8, pp. 2875–2888, 2012, doi: 10.1016/j.actbio.2012.04.005.

[20] N. Boukheit, A. Karaali, B. Boudine, M. Zaabat, K. Latrous, and A. Nouiri, "Etude des propriétés de surface modifiée par différentes méthodes de l ' alliage Ti6Al4V utilisé en odontologie," 2018.

[21] D. E. T. I. O. A. U. Biomedical, "EFFET DU TEMPS D ' ANODISATION," 2016.