

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية  
République Algérienne Démocratique et Populaire  
وزارة التعليم العالي و البحث العلمي  
Ministère de l'enseignement Supérieur et de la Recherche  
Scientifique

Université de 20 Aout 1955-Skikda

Faculté des Sciences

Département de Chimie

Réf : .....

جامعة 20 اوت 1955-سككدة

كلية العلوم

قسم الكيمياء

مرجع:.....



**Thèse de Doctorat en Science**

**Spécialité : Chimie**

**Option : Electrochimie-Corrosion**

Réalisée par

**Khenchoul Nawel**

Intitulée :

---

**Résistance à la corrosion d'un biomatériau innovant**

---

Soutenu le : 05 / 02 / 2026

Devant le Jury composé de :

Benaouida Med. Amine	MCA	Université de 20 Aout 1955-Skikda	Président
Halladja Sabrina	Professeur	Université de 20 Aout 1955-Skikda	Rapporteur
Maouche Naïma	Professeur	Université de Ferhat Abbas-Sétif 1	Co-Rapporteur
Boudinar Yamina	MCA	Université de 20 Aout 1955-Skikda	Examinatrice
Toukal Linda	MCA	Université de Ferhat Abbas-Sétif 1	Examinatrice
Boudraa Issam	MCA	Ecole nationale de polytechnique-Constantine	Examineur
Litim Mohamed	MCA	Université de 20 Aout 1955-Skikda	Invité

**Année universitaire : 2025/2026**

## Remerciements

*Louange à Allah par le bienfait duquel les bonnes choses se concrétisent*

*Ce travail pluridisciplinaire a été mené au sein de deux laboratoires de recherche :*

- *Laboratoire d'Electrochimie et Matériaux (LEM), Université Ferhat ABBAS, Setif-1 ;*
- *Laboratoire Energetic and Solid-State Electrochemistry, Université Ferhat ABBAS, Setif-1.*

*Je remercie les responsables des équipes pour la confiance qu'ils m'ont accordée et pour m'avoir permis d'utiliser leurs ressources et leurs appareillages.*

*Je tiens tout d'abord à exprimer ma profonde gratitude envers mes directrices de thèse, Madame Halladja Sabrina, Professeure à l'Université du 20 Août 1955 - Skikda, et Madame Maouche Naima, Professeure à l'Université Ferhat Abbas 1 - Sétif, pour m'avoir donné les moyens d'effectuer cette recherche dans les meilleures conditions. Leur confiance envers mon travail, manifestée par la liberté dont j'ai bénéficié dans mes démarches, a été déterminante. Leur contribution significative a grandement favorisé mon développement professionnel tout au long de ces années de recherche. Cette atmosphère de travail a stimulé ma productivité et ma créativité. Je souhaite vivement souligner l'importance de leurs précieux conseils et recommandations, pour lesquels je leur suis infiniment reconnaissante.*

*Je tiens à remercier les membres du jury d'avoir évalué ce travail et de m'avoir donné l'opportunité de le présenter. Je remercie tout particulièrement :*

*Monsieur Benaouida Mohamed Amine, Maître de Conférences 'A' à l'université 20 août 1955- Skikda-Algérie, d'avoir accepté de présider le jury de ce travail ;*

*Madame BOUDINAR Yamina, Maître de Conférences 'A' à l'université 20 août 1955- Skikda, Algérie. Madame Toukal Linda, Maître de Conférences 'A' à Université de Ferhat Abbas-sétif 1, Algérie et Monsieur Boudraa Issam, Maître de Conférences 'A' à l'Ecole nationale de polytechnique-Constantine, Algérie, qui ont accepté d'examiner ce travail de recherche et de faire partie des membres du jury.*

*Monsieur Litim Mohamed, Maître de Conférences 'A' à l'université 20 août 1955-Skikda, Algérie et ancien directeur de cette thèse, qui m'a honoré en acceptant de faire partie de ce jury, malgré son départ à la retraite.*

*Côté industriel,*

*Mes remerciements vont également à Madame Nora et à son mari de la CP1K, Sonatrach de Skikda pour leur aide.*

*Je suis reconnaissante envers Monsieur le Directeur de l'IAP-Skikda de m'avoir accueillie dans son institut et son laboratoire, ainsi que de m'avoir offert l'opportunité de travailler dans des conditions aussi favorables.*

*Je remercie vivement Dr. A. dendjamaa, Directeur du laboratoire d'analyses médicales, pour sa gentillesse et son aide précieuse.*

*Côté académique,*

*Je tiens à témoigner ici ma respectueuse reconnaissance à :*

*M. A. Abene, HDR à l'Université de Valenciennes (France), qui m'a généreusement offert l'opportunité d'effectuer un stage au sein de cet institut. Ce stage a constitué l'étincelle nécessaire pour enfin entamer la partie expérimentale de cette thèse, après une période de six ans marquée par des hésitations et une certaine confusion.*

*M. R. Laaraba, directeur technique du Centre de Recherche Scientifique et Technique en Analyses Physico-Chimiques (C.R.A.P.C) de Bou-Ismaïl (Tipaza, Algérie), pour son aide et sa grande disponibilité. Mes remerciements s'adressent également à tous les membres permanents, chercheurs et techniciens du centre de recherche (C.R.A.P.C), et plus particulièrement à M. Saïfi Amirouche (ingénieur de recherche), à Mme Z. Safia, ainsi qu'à l'ensemble des membres des équipes DRX et MEB pour leur aide, leur disponibilité et leurs précieux conseils.*

*Je tiens à remercier vivement. Mr. H. Ayadi, Maître de conférences A à l'Université 20 Août 1955 - Skikda, pour son soutien indéfectible tout au long de mes études. Sa disponibilité et ses conseils avisés m'ont été d'une aide précieuse.*

*Je tiens également à adresser mes remerciements à M<sup>me</sup>. N. Naili, Maître de conférences A, et M<sup>me</sup>F. Chekkel, Maître de conférences A, à l'Université 20 Août 1955 - Skikda, pour leur générosité exceptionnelle. Leur soutien et leur gentillesse ont été très appréciés.*

*Mes sincères remerciements vont au responsable de l'hébergement à l'université farhat abbas-sétif, pour son aide.*

*Les collègues du la boratoire à sétif :*

*Une thèse dans deux labos c'est aussi beaucoup de rencontres. Ces personnes avec qui on partage un bout de chemin. Merci à Houssame, Mérième, Yasser, Ahmed et tous les autres (et j'en oublie sûrement beaucoup), pour leur aide, leurs conseils, leurs marques de soutien, pour les échanges enrichissants et pour m'avoir accueillie et offert un cadre de travail particulièrement agréable.*

*Durant la période du stage, j'ai eu la chance et l'opportunité de rencontrer de nombreuses personnes qui sont devenues de véritables amies. Je souhaiterais adresser mille merci si ce n'est plus à M<sup>elle</sup> Z. Keltoum (pour la patience et la confiance que tu as su m'accorder tout au long de la période de stage. Je n'oublierai jamais votre geste à mon égard.) et Dr. D. Sabrina des enseignantes à l'université de Farhat Abbas-Sétif. Merci pour votre disponibilité, soutien et gentillesse. J'ai beaucoup appris à tes côtés, tant sur le plan scientifique qu'humain. Je vous souhaite plein de bonne chose dans vos vies.*

*Je remercie également Mr. Bouchaala responsable des laboratoires du haul-téchnologie à l'université de 20 Aout 1955-Skikda ainsi que tous les ingénieurs et techniciens des laboratoires,*

*Cet opuscule serait incomplet si je ne remerciais pas tous ceux qui y ont pris part, quelle que soit leur implication. En effet, si j'ai écrit l'essentiel de ces pages, nombreux sont ceux qui y ont apporté leurs corrections, ou simplement leur amicale influence. Qu'ils trouvent ici l'expression de ma gratitude.*

## *Dédicace*

*Je dédie ce travail à :*

*Ma très chère mère qui m 'a aidée à trouver ma voie et m 'a accompagnée dans les moments de doute. Merci de m 'avoir soutenue durant cette thèse et d 'avoir supporté les moments de peur et de joie.*

*Mes frères.*

*Merci à ma mère et à mes frères pour leur patience, leur soutien et leur compréhension.*

*Nawel*

## Glossaire

**Autogreffes** : n.f.: selfgraft : Greffe dont le greffon est prélevé sur l'individu qui le reçoit. Tous les tissus peuvent servir d'autogreffe : la peau, l'os, le cartilage, les vaisseaux, les nerfs et les cellules souches hématopoïétiques. Elle peut être composite comme la greffe d'un orteil pour reconstituer un doigt, comme les greffons vascularisés comportant les vaisseaux nourriciers ;

**Allogreffes** : Greffe de tissus ou transplantation à partir d'un donneur génétiquement différent de la même espèce animale. Un bon exemple d'allogreffe est la transplantation hépatique où le greffon hépatique provient d'un donneur humain ;

**Xénogreffes** : greffe de peau l.f.: skin graft, skin grafting: Technique chirurgicale permettant de greffer de la peau humaine, animale ou reconstituée in vitro pour remplacer des pertes de substance cutanées. Ces greffes peuvent être des autogreffes, des allogreffes, ou des xénogreffes ;

**Synovie** : n.f. Liquide clair, transparent et très visqueux qui humecte les surfaces articulaires d'une diarthrose. Sa composition chimique est très voisine de celle du cartilage ;

**Cytotoxique** : n.m.et adj. : Substance médicamenteuse capable de s'opposer à la division cellulaire et de tuer les cellules ;

**Nécrose** : Mortification de cellules ou de tissus privés de leurs apports nutritionnels et vitaux. Mort cellulaire non programmée, conséquence d'un phénomène pathologique entraînant des réactions inflammatoires et la libération d'hydrolases lysosomiales ;

**Neutrophiles** : Auto-anticorps. Ce sont des marqueurs diagnostiques des vascularites, dont ils ont changé le diagnostic et la classification. Ils sont également utiles au diagnostic de maladies inflammatoires chroniques de l'intestin et parfois d'hépatopathies auto-immunes ;

**Monocyte** n.m. : Cellule mononucléée circulante faisant partie du système phagocytaire qui comprend les monocytes et les macrophages. Les monocytes participent au système de défense contre les germes et les parasites par leur fonction d'épuration des débris organiques et inorganiques des tissus ;

**Macrophages** : Les macrophages sont des cellules immunitaires présentes dans tous les tissus. Ils ont également pour rôle de contribuer à l'entretien et au bon fonctionnement de ces tissus ;

**Liquide interstitiel** : Liquide issu du plasma et des cellules, formant un système de circulation dans la matrice extracellulaire, pour les matériaux nécessaires aux cellules, pour leurs déchets et pour les métabolites échangés entre cellules et microcirculation ;

**Fluide extracellulaire (FEC)** : fluide situé à l'extérieur des cellules ; comprend le liquide interstitiel, le plasma sanguin et les fluides trouvés dans d'autres réservoirs du corps ;

**Fluide intracellulaire (FIC)** : fluide dans le cytosol des cellules ;

## Glossaire

**SBF** : est une solution métastable, une solution sursaturée d'apatite contenant des ions calcium et des ions phosphate. Elle est largement utilisée dans l'évaluation des matériaux bioactifs in vitro et peut former de l'apatite semblable à l'os. Ce réactif est uniquement utilisé dans le domaine de la recherche scientifique ;

**HSA (Human serum albumin)** : Albumine sérique humaine : Holoprotéine sérique ayant les caractères des albumines, c'est-à-dire soluble dans une solution demisaturée de sulfate d'ammonium, représentant la protéine principale du plasma qui en contient normalement 40 à 50 grammes par litre. Protéine homogène de masse moléculaire 65 kDa (par conséquent plus faible que celle de la plupart des sérum-globulines), la sérum-albumine joue un rôle physiologique essentiel dans le maintien de la pression osmotique du plasma par rapport à celle des espaces interstitiels. La sérum-albumine joue aussi un rôle dans le transport plasmatique des acides gras, en particulier dans la mobilisation des graisses de réserve et dans celui d'autres molécules organiques telles que bilirubine, colorants, médicaments, etc. ;

**Ostéoconduction** : Propriété passive d'un biomatériau à recevoir la repousse osseuse, par invasion vasculaire et cellulaire à partir du tissu receveur au contact de ce matériau ;

**Ostéoblastiques** : Les métastases ostéoblastiques se développent lorsque les cellules cancéreuses envahissent les os et provoquent une trop grande formation de cellules osseuses. Les os deviennent alors très denses (sclérosés). Les métastases ostéoblastiques surviennent souvent lorsque le cancer de la prostate se propage aux os ;

**Ostéointégration** : Très simplement, nous appelons ostéointégration au processus par lequel l'os rejoint ou guérit avec l'implant dentaire, en particulier avec la racine en titane de l'implant ;

**Immunoglobuline G** : Les IgG représentent la principale classe d'immunoglobulines du sérum, Les quatre sous-classes d'IgG maternelles passent dans la circulation fœtale et assurent l'immunité passive du nouveau-né, à l'exclusion de toutes les autres classes d'immunoglobulines ;

**Fibrinogène** : Glycoprotéine plasmatique biosynthétisée par le foie et par le système des histiocytes-macrophages, ayant la propriété de se transformer en fibrine insoluble sous l'influence protéolytique de la thrombine et des ions calcium ;

**Facteur XII** : facteur Hageman l.m. Facteur XII de la coagulation. Étym. Hageman est le nom du patient chez lequel l'affection a été décrite la première fois ;

**Kininogène de haut poids moléculaire** : C'est une protéine circulant dans le sang qui joue un rôle double et crucial dans l'organisme : la coagulation et l'inflammation.

## Notations et Abréviations

**ISO** : l'Organisation internationale de normalisation ;

**HAP** : Hydroxyapatite ;

**%** : pour-cent ;

**Ni<sup>2+</sup>** : ion nickel ;

**NiTi** : nitinol (alliage nickel-titane);

**MPa** : mégapascal ;

**GPa** : gigapascal ;

**M** : Métal ;

**M<sup>n+</sup>** : ion du métalliques ;

**pH** : potentiel hydrogène ;

**mEq/L** : milliéquivalent par litre (unité de concentration) ;

**mM** : Unité de concentration milli-mole/litre ;

**°C** : degrés Celsius ;

**V** : Volt ;

**α** : alpha ;

**β** : Béta ;

**alloys** : alliages ;

**316L SS** : Le 316 L Stainless Steel (acier inoxydable 316L) ;

**SBF** : Simulated Body Fluid ;

**HRB** : unité de dureté Rockwellé ;

**Générateur Rf** : Un générateur de signaux radiofréquence ;

**Courant DC** : Un courant continu CC ou DC pour direct current en anglais ;

**AC** : Alternating Current (en français : Courant Alternatif) ;

**Ca/P** : rapport Calcium/phosphate ;

**mm** : millimètre ;

**Wt%** : percentage by weight  $\equiv$  pourcentage en poids ;

**tr/min (ou tr.min<sup>-1</sup>)** : Tours Par Minute ;

**g/L** : gramme par litre ;

**M** : unité de concentration (mol/L) ;

**min** : minute ;

**V/s** : Volt par seconde (unité de la vitesse de corrosion) ;

**Ag/AgCl** : Electrode de référence Ag/AgCl ;

**A/dm<sup>2</sup> ou A/cm<sup>2</sup>** : ampère par décimètre carré ou ampère par centimètre carré ;

**E** : potentiel ;

**J.mol<sup>-1</sup>** : joule par mole ;

**T** : temps ;

**nm** : nanomètre ;

**R<sub>p</sub>** : résistance de polarisation ;

**E<sub>corr</sub>** : potentiel de corrosion ;

**i<sub>corr</sub>** : densité de courant de corrosion ;

**kΩ.cm<sup>2</sup>** : kilo-ohm par centimètre carré (unité de la résistance de corrosion) ;

**B<sub>a</sub>** : la pente de la tangente anodique des droites de Tafel ;

**B<sub>c</sub>** : la pente de la tangente cathodique des droites de Tafel ;

**V<sub>corr</sub>** : Vitesse de corrosion (taux de corrosion) ;

**µm/an** : unité de la vitesse de corrosion : micromètre par an ;

**Hz** : hertz unité de la fréquence ;

**H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>** : eau oxygénée ;

**ppm** : unité de concentration signifie parties par million ;

**mV** : millivolt ;

**DCPD** : dicalcium phosphate dihydrate (la brushite) ;

**CO<sub>2</sub>** : Le dioxyde de carbone ;

**IgG** : Immunoglobuline G ;

**kDa** : kilodalton. C'est l'unité utilisée pour exprimer la masse moléculaire (ou poids moléculaire) de la protéine.

## Liste des tableaux

N°	Titre	Page
<b>Chapitre I : Art des biomatériaux</b>		
I.1	Applications des biomatériaux aux systèmes physiologiques.	10
I.2	Classes des biomatériaux : caractéristiques et applications.	16
I.3	Résumé des réponses biologiques des éléments.	19
I.4	Composition chimique des classes de titane commercialement pur (Ti Cp).	21
I.5	Classification des alliages de titane par phase.	22
I.6	Propriétés mécaniques du titane et de ses alliages.	25
I.7	Comparaison de la composition de quelques fluides corporels.	28
I.8	Classification des phosphates de calcium.	35
I.9	Etude comparative entre l'HAp biologique et synthétique (% en poids).	36
I.10	Le contenu et la fonction des oligo-éléments dans l'os humain, la dentine et l'émail.	39
I.11	Quelques exemples de substitutions dans la structure de l'hydroxyapatite.	40
<b>Chapitre II : Méthodes d'étude et conditions expérimentales</b>		
II.1	Composition chimique de Ti Cp.	58
II.2	Caractéristiques des solutions tests.	60
II.3	Différents milieux et paramètres testés pour élaborer les revêtements FHA.	65
II.4	Paramètres opératoires des essais électrochimiques.	76
<b>Chapitre III : Résultats et discussion</b>		
III.1	Effet de la densité de courant sur la taille des cristaux et la cristallinité des revêtements FHA	94
III.2	Paramètres électrochimiques de Ti Cp nu et revêtu à différentes densités de courant, obtenus en solution SBF.	96
III.3	Porosité et efficacité de protection des revêtements en fonction de la densité de courant	98
III.4	Paramètres électrochimiques (EIS) du Ti Cp nu et revêtu à différentes densités de courant, obtenus en SBF.	103
III.5	Taille des cristallites et taux de cristallinité du revêtement de FHA en fonction de la durée d'électrodéposition.	109
III.6	Paramètres électrochimiques du Ti Cp nu et revêtu à différents temps de dépôt, obtenus en SBF.	111
III.7	Taux de porosité et efficacité de protection du FHA en fonction du temps d'électrodéposition.	112
III.8	Paramètre électrochimiques extraits des diagrammes de Nyquist de Ti Cp nu et revêtu en fonction du temps d'électrodéposition, obtenus en SBF.	116
III.9	Paramètres électrochimiques du Ti Cp revêtu, obtenus dans différents environnements physiologiques simulés.	118
III.10	Paramètres électrochimiques extraits des courbes de Tafel du Ti-Cp nu et revêtu à différentes températures de dépôt, obtenues en SBF.	130
III.11	Taux de porosité et efficacité de protection de la FHA en fonction de la température de dépôt.	131
III.12	Paramètre électrochimiques extraits des diagrammes de Nyquist du Ti Cp nu et revêtu à différentes température de dépôt, enregistrés en SBF.	135
III.13	Paramètres électrochimiques extraits des courbes de Tafel du Ti-Cp nu et revêtu à différents nombres de cycles de dépôt, obtenues en SBF.	140

## Liste des tableaux

III.14	Paramètre électrochimiques extraits des diagrammes de Nyquist du Ti Cp nu et revêtu de FHA en fonction du nombre de cycles de dépôt, enregistrés en SBF.	142
III.15	Paramètres électrochimiques extraits des courbes de polarisation de Ti-Cp nu et revêtu de FHA enrichie en ions $\text{Cu}^{2+}$ à des concentrations croissantes, obtenues en SBF.	144
III.16	Paramètres électrochimiques extraits des diagrammes de Nyquist du Ti Cp nu et revêtu de FHA pure ou de FHA enrichie en ions $\text{Cu}^{2+}$ à des concentrations croissantes, enregistrés en SBF.	146
III.17	Paramètres électrochimiques extraits des courbes de polarisation de Ti-Cp nu et revêtu de FHA enrichie en ions $\text{Mg}^{2+}$ à des concentrations croissantes, obtenues en SBF.	148
III.18	Paramètres électrochimiques extraits des diagrammes de Nyquist du TiCp nu et revêtu de FHA pure et de FHA enrichie en ions $\text{Mg}^{2+}$ à des concentrations croissantes, enregistrés en SBF	150
III.19	Rapports molaires atomiques des revêtements FHA dopés avec des ions métalliques	153
III.20	Positions des bandes d'absorption FTIR pour les échantillons synthétisés dans les conditions optimales.	155
III.21	Tailles moyennes des cristallites et degré de cristallinité des échantillons synthétisés dans les conditions optimales.	157

## Liste des figures

N°	Titre	Page
<b>Chapitre I : Art des biomatériaux</b>		
I.1	Interaction biomatériau tissu.	17
I.2	Réaction des ions métalliques libérés dans le fluide corporel et leur toxicité.	20
I.3	a) : Modifications de la structure cristalline des alliages à base de Ti en fonction des éléments d'alliage, (b) : Structure cristallographique des mailles $\alpha$ et $\beta$ du titane.	21
I.4	Classification des alliages de titane.	22
I.5	Implant métallique dans le corps humain.	23
I.6	Évolution de l'interaction de l'os humain avec un implant orthopédique sur une période prolongée.	26
I.7	Double couche électrochimique à l'interface métal-électrolyte.	27
I.8	Diagramme de Pourbaix des alliages métalliques, illustrant les zones correspondant aux différents fluides physiologiques.	29
I.9	Illustration schématique de la courbe de polarisation anodique d'un métal passif	31
I.10	Diverses méthodes de modification de surface avec leurs avantages, inconvénients et applications respectifs.	33
I.11	Concentrations ioniques en équilibre triprotique de l'acide phosphorique en solution en fonction du pH.	34
I.12	Illustration schématique du système cristallin hexagonal de l'HAp (a) Projection dans le plan de base (001) de la cellule élémentaire de l'hydroxyapatite (b).	37
I.13	Projection de la structure de l'hydroxyapatite selon les plans (001) et (010).	38
I.14	Méthodes de préparation du revêtement d'HA, schéma de l'équipement expérimental	50
<b>Chapitre II : Méthodes d'étude et conditions expérimentales</b>		
II.1	Observations en MEB de la surface de titane après polissage	59
II.2	Diagramme de diffraction des rayons X de Ti Cp.	59
II.3	Hiérarchie d'échange de protéines sur le verre et les oxydes métalliques.	61
II.4	Dispositif expérimental pour l'électrodéposition de FHA et le tracé des courbes de polarisation i-E.	63
II.5	Substrats en Ti Cp non revêtu et revêtu.	64
II.6	Schéma de la cellule d'électrodéposition de revêtements phosphocalciques.	66
II.7	Courbe chronopotentiométrique acquise à une densité de courant de $10 \text{ mA.cm}^{-2}$ pour la synthèse électrochimique d'hydroxyapatite.	67
II.8	Voltampérogramme pour un système réversible.	68
II.9	Évolution du potentiel d'abandon en fonction du temps d'immersion.	70
II.10	Courbes de polarisation anodique du Ti pur, de l'acier inoxydable 316 L et de l'alliage Co-Cr dans la solution de Hanks.	71
II.11	Illustration schématique de la méthode d'extrapolation de Tafel	72
II.12	Illustration schématique du test de polarisation linéaire ( $R_p$ : résistance à la polarisation, $E_{corr}$ : potentiel de corrosion, $\eta$ : surtension, et $I$ densité de courant)	73
II.13	La courbe de Lissajous (A) Diagramme de Nyquist (B) diagramme de Bode (C) et circuit équivalent de Randles (D).	76
II.14	Spectrophotomètre Infrarouge FTIR ((ALPHA), Bruker) (CRAPC, Tipaza).	77
II.15	Schéma de diffraction des rayons X par une famille des plans réticulaires (A). Diffractomètre X Bruker D8 Advance A 25 (radiation Cu-K $\alpha$ ) (CRAPC, Tipaza) (B).	79

## Liste des figures

II.16	Image de microscope électronique à balayage (MEB-EDX Quanta 250 à filament de tungstène, FEI Company) (de CRAPC, Tipaza).	80
II.17	Principe de La SAA (A) Spectromètre d'absorption atomique Agilent AA 240 FS (B)	81
<b>Chapitre III : Résultats et discussion</b>		
III.1	Courbes chronopotentiométriques obtenues à différentes valeurs de densité de courant lors de l'électrodéposition de FHA sur Ti Cp pendant 20 minutes.	87
III.2	Exemple de détermination de $\tau$ à partir de la courbe chronopotentiométrique obtenue à $i = -0,9 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ lors de l'électrodéposition du FHA sur Ti Cp.	89
III.3	Temps de transition $\tau$ relevés à partir des courbes $E(t)$ obtenue à différentes valeurs de la densité de courant lors de l'électrodéposition du FHA sur Ti Cp.	89
III.4	Variation de $i \times \sqrt{t}$ en fonction de $i$ lors de l'électrodéposition du FHA sur Ti Cp.	90
III.5	Images MEB de la surface de Ti Cp : (a) non revêtu, et des revêtements de FHA électrodéposés à : (b-e) $-0,8 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ , (c-f) $-0,9 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ , et (d-g) $-1 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ (temps de dépôt : 20 minutes).	91
III.6	Spectre de diffraction des rayons X du revêtement FHA déposé pendant 20 minutes à différentes densités de courant.	93
III.7	Courbes de Tafel du Ti Cp non revêtu et revêtu de FHA, préparés à différentes densités de courant, obtenues en solution SBF.	96
III.8	Effet de la densité de courant sur l'efficacité de protection ( $P_e$ ) et la porosité du revêtement.	98
III.9	Diagrammes d'impédance du Ti nu et du Ti revêtu d'un revêtement FHA, obtenus en solution SBF : (a) Diagrammes de Nyquist et (b, c) Diagramme de Bode.	100
III.10	Circuit électrique équivalent utilisé pour modéliser l'interface métal/ solution.	101
III.11	Courbes chronopotentiométriques obtenues à une densité de courant de $0,8 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ lors de l'électrodéposition de FHA sur Ti Cp pendant 20, 30 et 60 minutes.	104
III.12	Visualisation de la morphologie au MEB de : (a) Ti Cp non revêtu, et revêtement FHA à $0,8 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ pour différents temps de dépôt : (b-e) 20 minutes, (c-f) 30 minutes, et 60 minutes.	106
III.13	Spectre de diffraction des rayons X du revêtement FHA déposé pendant 20, 30 et 60 minutes.	108
III.14	Courbes de Tafel du Ti Cp non revêtu et revêtu de FHA, préparés pendant 20, 30 et 60 min, enregistrées en SBF.	110
III.15	Diagrammes d'impédance du Ti nu et du Ti revêtu d'un revêtement FHA, obtenus en solution SBF : (a) Diagrammes de Nyquist et (b, c) Diagramme de Bode.	114
III.16	Circuits électriques équivalents utilisés pour modéliser l'interface métal/ solution.	116
III.17	Courbes de Tafel du substrat Ti Cp revêtu de FHA, obtenues dans différents environnements physiologiques simulés.	117
III.18	Voltammogramme cyclique obtenus lors de l'électrodéposition de la FHA sur Ti Cp à différentes températures : (a) $30^\circ\text{C}$ (b) $55^\circ\text{C}$ (c) $65^\circ\text{C}$ .	122
III.19	Images MEB de la surface du Ti Cp : (a) non revêtu, et des revêtements de FHA électro-déposés par voltamétrie cyclique à : (b-e) $30^\circ\text{C}$ , (c-f-h) $55^\circ\text{C}$ , et (d-g-i) $65^\circ\text{C}$ (nombre de cycles : 30 cycles).	127
III.20	Diffractogrammes des FHA électro-déposés par voltamétrie cyclique à différentes températures : (a) $30^\circ\text{C}$ , (b) $55^\circ\text{C}$ et (c) $65^\circ\text{C}$ (nombre de cycles : 30 cycles).	128
III.21	Courbes de Tafel du Ti Cp non revêtu et revêtus de FHA, préparés à différentes températures de dépôt, enregistrées en SBF.	130

## Liste des figures

III.22	Diagrammes d'impédance du Ti nu et du Ti revêtu de FHA, à différentes températures de dépôt, enregistrés en SBF : (a) Diagrammes de Nyquist et (b, c) Diagramme de Bode.	133
III.23	Circuits électriques équivalents utilisés pour modéliser l'interface métal/ solution : (a) : 30 et 55 °C, (b) : 65 °C, (c) : Ti nu.	134
III.24	Visualisation de la morphologie au MEB de : (a) Ti Cp non revêtu, et revêtement FHA élaborés à différents nombres de cycles de dépôt : (b-e) 10 cycles, (c-f) 30 cycles, et 60 cycles.	137
III.25	Diffractogrammes des FHA électro-déposés par voltamétrie cyclique à différents nombres de cycles de dépôt : (a) 10 cycles, (b) 30 cycles et (c) 60 cycles (T = 65°C)	138
III.26	Courbes de Tafel du Ti Cp non revêtu et revêtus de FHA, élaborés à différents nombres de cycles de dépôt, obtenues en SBF.	139
III.27	Diagrammes de Nyquist du Titane (Ti) nu et revêtu de FHA en fonction du nombre de cycles de dépôt, enregistrés en SBF.	141
III.28	Circuits électriques équivalents utilisés pour modéliser l'interface métal/ solution : (a) : 10 cycles, (b) : 30 et 60 cycles, (c) : Ti nu.	142
III.29	Courbes de Tafel du Ti Cp non revêtu et revêtu de FHA enrichie en ions $\text{Cu}^{2+}$ à des concentrations croissantes, obtenues en SBF.	144
III.30	Diagrammes de Nyquist du Ti Cp nu, revêtu de FHA pure ou de FHA enrichie en ions $\text{Cu}^{2+}$ à des concentrations croissantes, enregistrés en SBF.	145
III.31	Circuits électriques équivalents utilisés pour modéliser l'interface métal/ solution : (a) : FHA enrichie en ions $\text{Cu}^{2+}$ à 50, 100 et 1000 ppm, (b) : FHA, (c) : Ti nu.	146
III.32	Courbes de Tafel du Ti Cp non revêtu et revêtu de FHA enrichie en ions $\text{Mg}^{2+}$ à des concentrations croissantes, obtenues en SBF.	147
III.33	Diagrammes de Nyquist du Ti Cp nu, revêtu de FHA pure ou de FHA enrichie en ions $\text{Mg}^{2+}$ à des concentrations croissantes, enregistrés en SBF.	149
III.34	Circuits électriques équivalents utilisés pour modéliser l'interface métal/ solution : (a) : FHA enrichie en ions $\text{Mg}^{2+}$ à 50, 100 et 1000 ppm, (b) : FHA.	150
III.35	Images MEB et spectres élémentaires EDS de la surface du substrat de titane non revêtu (a), de la couche de HA (b-g), de la couche de FHA (c-h), de la couche de Cu-FHA (d-i), de la couche de Mg-FHA (e-j) et de la couche de Cu-Mg-FHA (f-k).	152
III.36	Spectres FTIR des revêtements obtenus dans les conditions optimales : HA (a), FHA (b), Cu-FHA (c), Mg-FHA (d) et Cu-Mg-FHA (e).	155
III.37	Diagrammes de diffraction des rayons X (XRD) des revêtements obtenus dans les conditions optimisées : Hap (a), FHA (b), Cu-FHA (c), Mg-FHA (d) et Cu-Mg-FHA (e).	157
III.38	Quantités d'ions phosphate et calciums libérés par le revêtement FHA dans une solution de NaCl à 9 g/L après 168 heures d'immersion.	160

# *Sommaire*

# Sommaire

<b>Introduction générale</b> .....	1
Références bibliographiques.....	5

## Partie bibliographique

### Chapitre I : Art des biomatériaux

I.1. Introduction.....	6
I.2. Biomatériaux.....	6
I.2.1. Généralités.....	6
I.2.2. Classes des biomatériaux.....	10
I.2.2.1. Métaux et alliages métalliques.....	11
I.2.2.2. Céramiques.....	13
I.2.2.3. Polymères.....	14
I.2.2.4. Autres Matériaux.....	15
I.2.3. Interactions biomatériaux-tissus.....	16
I.3. Titane.....	20
I.3.1. Applications biomédicales de titane et ses alliages.....	23
I.3.2. Biocompatibilité du titane et de ses alliages.....	23
I.3.3. Traitements de modification de surface de titane.....	32
I.4. Les phosphate de calcium.....	33
I.5. Revêtements d'implants métalliques par hydroxyapatite (HAP).....	36
I.5.1. Hydroxyapatite.....	36
I.5.2. Structures et propriétés.....	37
I.5.3. Substitution dans la structure apatitique.....	38
I.6. Fluorapatite et Fluorhydroxyapatite.....	41
I.7. Revêtements en HA multi-substitués.....	43
I.7.1. Substitution de magnésium dans la structure de Fluorhydroxyapatite.....	43
I.7.2. Substitution du cuivre dans la structure de Fluorhydroxyapatite.....	44
I.7.3. Co-substitution cationique dans la structure de Fluorhydroxyapatite.....	45
I.8. Méthodes de synthèse.....	46
I.8.1. Précipitation humide.....	46
I.8.2. Le dépôt par laser pulsé (DLP).....	46
I.8.3. Sol-Gel.....	47
I.8.4. Hydrothermal/ Solvothermal.....	47
I.8.5. Pulvérisation cathodique magnétron à radiofréquence (RF-MS).....	47
I.8.6. Sources biogéniques.....	48
I.8.7. Dépôt biomimétique.....	48

# Sommaire

I.8.8. La projection plasma (PS).....	48
I.8.9. La déposition électrophorétique (EPD).....	48
I.8.10. L'oxydation par micro-arc (MAO).....	49
I.8.11. Dépôt électrochimique .....	49
I.9. Conclusion .....	51
Références bibliographiques.....	52

## Partie expérimentale

### Chapitre II : Méthodes d'étude et conditions expérimentales

II.1. Introduction.....	57
II.2. Matériaux et conditions expérimentales.....	57
II.2.1. Matériaux.....	57
II.2.2. Préparation des échantillons .....	58
II.2.3. Milieux d'étude.....	59
II.2.4. Dispositif expérimental.....	62
II.3. Elaboration des revêtements.....	63
II.3.1. Protocole expérimental .....	63
II.3.2. Paramètres de synthèse des revêtements de FHA.....	64
II.3.3. Méthodes d'élaboration des revêtements.....	65
II.3.3.1. Chronopotentiométrie .....	66
II.3.3.2. Voltamétrie cyclique .....	67
II.4. Caractérisation physico-chimique des dépôts.....	69
II.4.1. Méthodes électrochimiques .....	69
II.4.1.1. Méthodes électrochimiques stationnaires .....	70
II.4.1.2. Méthodes électrochimiques transitoire : Spectroscopie d'impédance électrochimique.....	73
II.4.2. Techniques d'analyse de surface .....	77
II.4.2.1. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).....	77
II.4.2.2. Diffraction de rayon X (DRX).....	78
II.4.2.3. Microscope électronique à balayage (MEB).....	79
II.4.2.4. Spectrophotométrie d'Absorption Atomique (SAA) .....	80
II.4.2.5. Spectrophotométrie UV-Visible .....	81
II.5. Conclusion .....	81
Références bibliographiques.....	83

### Chapitre III : Résultats et discussion

III.1. Introduction.....	86
III.2. Dépôts réalisés par chronopotentiométrie (régime continu) .....	86

# Sommaire

III.2.1. Investigation de l'influence des paramètres expérimentaux .....	87
III.2.1.1. Influence de la densité de courant .....	87
III.2.1.1.1. Elaboration et étude de l'électrodéposition des films de FHA sur le substrat de Ti Cp.....	87
III.2.1.1.2. Caractérisation morphologique et structurale .....	91
III.2.1.1.3. Résistance à la corrosion de Ti Cp nu/revêtu.....	95
III.2.1.2. Influence du temps d'électrodéposition.....	104
III.2.1.2.1. Elaboration et étude de l'électrodéposition des films de FHA sur le substrat de Ti Cp.....	104
III.2.1.2.2. Caractérisation morphologique et structurale .....	106
III.2.1.2.3. Résistance à la corrosion de Ti Cp nu/revêtu.....	110
III.2.2. Caractérisation électrochimique de l'interface substrat/revêtement développé dans des conditions optimales .....	117
III.2.2.1. Courbes de polarisation (Droites de Tafel) .....	117
III.3. Dépôts réalisés par voltamétrie cyclique (VC) .....	119
III.3.1. Etude de l'influence de la température sur la synthèse de FHA .....	120
III.3.1.1. Elaboration des revêtements .....	120
III.3.1.2. Caractérisation morphologique et structurale des dépôts .....	125
III.3.1.2.1. Analyses morphologiques par MEB .....	125
III.3.1.2.2. Analyses par diffraction des rayons X (DRX) .....	127
III.3.1.3. Résistance à la corrosion du substrat métallique nu/revêtu .....	129
III.3.1.3.1. Courbes de polarisation (droites de Tafel).....	129
III.3.1.3.2. Etude par spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) .....	132
III.3.2. Etude de l'influence du nombre de cycles.....	136
III.3.2.1. Caractérisation morphologique et structurale des dépôts .....	136
III.3.2.1.1. Analyses morphologiques par MEB .....	136
III.3.2.1.2. Analyses par diffraction des rayons X (DRX) .....	138
III.3.2.2. Résistance à la corrosion du substrat métallique nu/revêtu .....	139
III.3.2.2.1. Courbes de polarisation (droites de Tafel).....	139
III.3.2.2.2. Etude par spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) .....	140
III.4. Synthèse et caractérisation physico-chimique de FHA enrichi en ions métalliques ( $\text{Cu}^{2+}$ et/ou $\text{Mg}^{2+}$ ) .....	143
III.4. 1. Influence de la concentration en ions $\text{Cu}^{2+}$ sur la résistance à la corrosion de revêtements de FHA dopés au cuivre, en milieu SBF.....	143
III.4.1.1. Courbes de polarisation .....	143
III.4.1.2. Etude par spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) .....	145

## Sommaire

III.4. 2. Influence de la concentration des ions $Mg^{2+}$ sur la résistance à la corrosion des revêtements de FHA dopés en magnésium dans SBF .....	147
III.4.2.1. Courbes de polarisation .....	147
III.4.2.2. Etude par spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) .....	148
III.4.3. Caractérisation physico-chimique et structurale de revêtements de FHA dopée (Cu ou / et Mg) synthétisés dans des conditions optimales.....	150
III.4.3.1. Analyse de la morphologie et de la composition chimique des revêtements ..	151
III.4.3.2. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IR-TF) .....	153
III.4.3.3. Caractérisations structurales des revêtements électro-déposés.....	156
III.4.3.4. Test d'immersion.....	159
III.5. Conclusion .....	160
Références bibliographiques.....	162
<b>Conclusion générale</b> .....	169

# *Introduction générale*

### Introduction générale

Chaque année, des millions de personnes dans le monde sont victimes de fractures osseuses, un problème de santé publique majeur. Ces fractures peuvent résulter d'accidents divers ou de pathologies osseuses. Bien que les traitements conservateurs soient souvent efficaces, la chirurgie orthopédique reste une option essentielle lorsque ceux-ci ne suffisent pas. Les implants orthopédiques, comme les prothèses de hanche, de genou ou d'autres articulations, sont conçus pour offrir une solution durable. Ces dispositifs médicaux doivent non seulement fonctionner de manière fiable sur le long terme [1], mais également présenter d'excellentes propriétés mécaniques et une bonne biocompatibilité [2, 3].

Depuis de nombreuses années, des prothèses articulaires aux implants dentaires, les métaux offrent une solution solide et durable pour réparer les tissus osseux lésés, grâce à leurs excellentes propriétés mécaniques [4, 5]. Cette prédominance a stimulé le développement de nombreux alliages spécifiques, tels que les aciers inoxydables, ainsi que les alliages à base de cobalt et de titane [3, 6]. Le titane commercialement pur (Ti-cp) a suscité un grand intérêt et est devenu le matériau de choix pour les implants orthopédiques [3, 7] à travers le monde, avec un volume annuel de plus de 1000 tonnes [4]. Son utilisation remonte aux années 1930, lorsqu'il a démontré une excellente biocompatibilité chez les animaux. La combinaison de sa légèreté (la densité du titane ( $4,5 \text{ g.cm}^{-3}$ ) est nettement inférieure à celle de l'acier conventionnel ( $7,9 \text{ g.cm}^{-3}$ ) et des alliages Co-Cr ( $8,3 \text{ g.cm}^{-3}$ )), de sa biocompatibilité, de sa résistance à la corrosion, ainsi que de son module de Young, explique son succès en tant que biomatériau [3, 4, 7].

Bien que les implants métalliques soient largement utilisés, ils peuvent être perçus comme des corps étrangers par l'organisme hôte et, dans certains cas, ils peuvent être rejetés. De plus, ces implants ne favorisent pas toujours les phénomènes ostéoconductifs et ostéoblastiques dans l'organisme hôte [3, 7]. Heureusement, l'ostéointégration des implants en Ti-cp peut être stimulée par des traitements de surface, tels que le sablage [8], la gravure acide [7], l'oxydation électrolytique plasma [3] et les revêtements d'hydroxyapatite [HA,  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ] [7, 9]. Parmi ces traitements, l'association innovante titane-hydroxyapatite synthétique ( $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ , HAP) a attiré beaucoup d'attention dans le domaine de la dentisterie et de l'orthopédie. En général, la céramique est déposée sur l'implant en titane, combinant la résistance du titane avec la bioactivité de l'hydroxyapatite pour un implant stable [7, 1]. L'hydroxyapatite synthétique (HA) possède une composition chimique, des aspects structuraux et biologiques similaires à ceux des os et des dents humains [10]. De plus, le revêtement d'hydroxyapatite (HA) protège le substrat contre la corrosion dans l'environnement

biologique et agit comme une barrière contre la libération d'ions métalliques du substrat vers l'environnement (de la prothèse vers les tissus) [11].

Il est admis que l'os naturel, en tant que matériau biologique, présente une composition minérale complexe basée sur l'hydroxyapatite (HA), enrichie en différentes quantités de cations tels que  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  et  $\text{Mg}^{2+}$ , occupant les sites du  $\text{Ca}^{2+}$ , ainsi que d'anions tels que  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  et  $\text{F}^-$ , substituant les groupes  $\text{OH}^-$  [12]. Afin de mieux reproduire cette complexité, de nombreuses études ont porté sur l'influence d'ions supplémentaires, tels que le zinc, le magnésium, l'argent, le cuivre ou le fluor [6]. Parmi ceux-ci, le fluor, reconnu pour ses propriétés antibactériennes, forme la fluorohydroxyapatite (FHA,  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_{2-x}\text{F}_x$  où  $0 < x < 2$  représente le degré de fluoruration). Cette dernière présente des caractéristiques intéressantes pour les applications biomédicales, notamment une meilleure cristallinité, une solubilité réduite et une stimulation de la croissance osseuse [6, 11].

De petites quantités d'ions cuivre et magnésium sont essentielles pour divers processus métaboliques chez la plupart des organismes vivants, tandis que des quantités plus élevées peuvent être potentiellement toxiques [11]. De plus, Le magnésium est très important pour la formation des os, car il aide à l'absorption du calcium dans l'os et joue un rôle dans l'activation de la vitamine D au niveau des reins, qui est également essentielle à la santé des os. Une quantité optimale de magnésium (dans la limite normale) est associée à une augmentation de la densité osseuse et à une amélioration de la formation des cristaux osseux [13]. Il semble que l'incorporation d'ions fonctionnels biologiques dans la matrice des revêtements d'apatite soit une stratégie prometteuse pour améliorer significativement les propriétés de ces matériaux. En effet, elle pourrait augmenter l'activité biologique, la biocompatibilité et l'ostéoinduction, tout en renforçant l'adhésion au titane. Par ailleurs, cette modification pourrait également conférer de nouvelles propriétés telles qu'une meilleure résistance à la corrosion et des propriétés antimicrobiennes [11, 14, 15].

La réalisation de revêtements d'HA et de FHA sur des substrats métalliques fait appel à une variété de techniques de dépôt, telles que [7, 15, 16] : La projection plasma, la méthode sol-gel, la déposition en phase vapeur, la déposition assistée par faisceau ionique, la déposition par laser pulsé, la pulvérisation cathodique RF, le revêtement par trempage, le revêtement biomimétique, l'électrophorèse et la déposition électrochimique.

La déposition électrochimique des revêtements d'apatite est un procédé polyvalent qui offre plusieurs avantages liés à sa simplicité. Cela inclut la possibilité d'obtenir un revêtement uniforme et dense d'HA sur des substrats poreux et de formes complexes, avec un contrôle avancé sur la composition chimique, la morphologie, la cristallinité, la pureté des phases et l'épaisseur, en utilisant des équipements peu coûteux et des matériaux non polluants [7, 16].

Ce travail se concentre sur l'optimisation des paramètres d'électrodéposition pour obtenir des revêtements de FHA de qualité sur du titane et sur la possibilité d'introduire de nouvelles fonctionnalités dans la matrice FHA en incorporant des ions cuivre et magnésium. Les revêtements ainsi obtenus seront ensuite soumis à des tests électrochimiques afin d'évaluer leur comportement en milieu corrosif simulant le milieu biologique. Une attention particulière a été accordée à la phase d'élaboration des revêtements de fluorohydroxyapatite. Les techniques électrochimiques de chronopotentiométrie (en régime continu) et de voltammétrie cyclique ont été employées. Dans un premier temps, une étude systématique des paramètres d'électrodéposition (densité de courant, durée de dépôt, température du bain, nombre de cycles) a été menée afin d'optimiser la qualité des revêtements obtenus. L'objectif était d'obtenir des couches minces de FHA présentant une structure et une composition chimique similaires à celles de l'os, afin de favoriser la formation d'une interface os-implant stable et durable. L'influence de ces paramètres sur les propriétés des revêtements, telles que la morphologie, les structures cristallographiques, les épaisseurs et la résistance à la corrosion, a été examinée. Par la suite, les revêtements ont été enrichis en ions cuivre ou magnésium afin de leur conférer des propriétés anticorrosion améliorées.

La thèse est subdivisée en trois chapitres :

Dans le premier chapitre, nous effectuons une revue exhaustive des connaissances actuelles sur les biomatériaux. Nous nous intéressons plus spécifiquement aux alliages de titane, choisis pour leurs propriétés biocompatibles, ainsi qu'aux hydroxyapatites, ces céramiques bioactives souvent utilisées comme revêtements pour améliorer l'ostéointégration des implants.

Le deuxième chapitre sera consacré à une description détaillée du montage électrolytique utilisé pour élaborer les différents dépôts. Les principes fondamentaux des techniques de caractérisation morphologique, structurale et électrochimique, essentielles à l'étude de ces dépôts, seront également présentés.

Les résultats expérimentaux et leurs interprétations font l'objet du troisième chapitre subdivisé en trois parties :

La première partie sera consacrée à une étude approfondie de la cinétique de dépôt des revêtements de FHA par chronopotentiométrie (en régime continu), en faisant varier la densité de courant et le temps de dépôt. Les propriétés morphologiques et structurales des revêtements ainsi obtenus seront caractérisées, et leur comportement électrochimique sera évalué dans des milieux physiologiques simulés afin d'en évaluer le potentiel d'application en tant que biomatériaux ;

La seconde partie, sera réservée aux résultats de caractérisation physico-chimique et structurale du revêtement (FHA) déposé par voltamétrie cyclique. Elle traite également le comportement des matériaux étudiés vis-à-vis de la corrosion ;

Enfin, le dopage de ces revêtements a été réalisé avec des ions cuivre et/ou magnésium. L'effet de l'ajout de ces éléments au revêtement a été étudié et est présenté dans la troisième partie.

Ce manuscrit s'achève sur une conclusion générale résumant les principaux résultats et ouvrant des perspectives.

## Références bibliographiques

- [1] W. Abd-Elaziem et al. , « Titanium-Based alloys and composites for orthopedic implants Applications: A comprehensive review », *Materials & Design*, vol. 241, p. 112850, mai 2024, doi: 10.1016/j.matdes.2024.112850.
- [2] Y. Huang et al. , « Electrolytic deposition of fluorine-doped hydroxyapatite/ZrO<sub>2</sub> films on titanium for biomedical applications », *Ceramics International*, vol. 39, n° 1, p. 245-253, janv. 2013, doi: 10.1016/j.ceramint.2012.06.017.
- [3] M. Kaur et al. , « Review on titanium and titanium based alloys as biomaterials for orthopaedic applications », *Materials Science & Engineering C*, Vol. 102, p. 844–862, 2019, doi : 10.1016/j.msec.2019.04.064.
- [4] F. Findik, « Recent developments of metallic implants for biomedical applications », *Periodicals of Engineering and Natural Sciences*, Vol. 8, n° 1, 2020.
- [5] Q. Chen et al. , « Metallic implant biomaterials », *Materials Science and Engineering: R: Reports*, vol. 87, p. 1-57, janv. 2015, doi: 10.1016/j.mser.2014.10.001.
- [6] F. Bir et al. , « Pulsed electrodeposition of Ag<sup>+</sup> doped prosthetic Fluorohydroxyapatite coatings on stainless steel substrates », *Materials Science and Engineering : C*, vol. 118, p. 111325, janv. 2021, doi: 10.1016/j.msec.2020.111325.
- [7] Y. Huang et al., « Corrosion resistance and cytocompatibility studies of zinc-doped fluorohydroxyapatite nanocomposite coatings on titanium implant », *Ceramics International*, vol. 42, n° 1, p. 1903-1915, janv. 2016, doi: 10.1016/j.ceramint.2015.09.160.
- [8] X. Duan et al. , « Research progress of metal biomaterials with potential applications as cardiovascular stents and their surface treatment methods to improve biocompatibility », *Heliyon*, vol. 10, n° 4, p. e25515, févr. 2024, doi: 10.1016/j.heliyon.2024.e25515.
- [9] J. Cao et al. , « Magnesium and fluoride doped hydroxyapatite coatings grown by pulsed laser deposition for promoting titanium implant cytocompatibility », *Applied Surface Science*, vol. 515, p. 146069, juin 2020, doi: 10.1016/j.apsusc.2020.146069.
- [10] R. I. M. Asri et al., « Corrosion and surface modification on biocompatible metals: A review », *Materials Science and Engineering: C*, vol. 77, p. 1261-1274, août 2017, doi: 10.1016/j.msec.2017.04.102.
- [11] F. Bir et al. , « Electrochemical depositions of fluorohydroxyapatite doped by Cu<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Ag<sup>+</sup> on stainless steel substrates », *Applied Surface Science*, vol. 258, n° 18, p. 7021-7030, juill. 2012, doi: 10.1016/j.apsusc.2012.03.158.
- [12] M. Azami et al. , « Synthesis and solubility of calcium fluoride/hydroxy-fluorapatite nanocrystals for dental applications », *Ceramics International*, vol. 37, n° 6, p. 2007-2014, août 2011, doi: 10.1016/j.ceramint.2011.02.025.
- [13] Ž. Ciosek et al. , « The Effects of Calcium, Magnesium, Phosphorus, Fluoride, and Lead on Bone Tissue », *Biomolecules*, vol. 11, n° 4, p. 506, mars 2021, doi: 10.3390/biom11040506.
- [14] M. Furko et al. , « Development and characterization of silver and zinc doped bioceramic layer on metallic implant materials for orthopedic application », *Ceramics International*, vol. 42, n° 4, p. 4924-4931, mars 2016, doi: 10.1016/j.ceramint.2015.12.006.
- [15] J. Li et al. , « Engineered functional doped hydroxyapatite coating on titanium implants for osseointegration », *Journal of Materials Research and Technology*, vol. 27, p. 122-152, nov. 2023, doi: 10.1016/j.jmrt.2023.09.239.
- [16] A. I. Bucur et al. , « Hydroxyapatite coatings on Ti substrates by simultaneous precipitation and electrodeposition », *Applied Surface Science*, vol. 527, p. 146820, oct. 2020, doi: 10.1016/j.apsusc.2020.146820.

# *Partie bibliographique*

*Chapitre I :*  
*Art des biomatériaux*

## I.1. Introduction

La branche des biomatériaux est un vaste domaine pluridisciplinaire qui combine : la science des matériaux, la mécanique, la chimie et la biologie. Elle reste un domaine de recherche très actif et nécessite : le développement de nouveaux matériaux, la compréhension des exigences de chaque discipline et une homogénéité de langage entre les chercheurs.

Ce chapitre contient une présentation des différents concepts et problématiques des biomatériaux ainsi que les solutions actuellement développées et décrites dans la littérature. Il est consacré au titane et le composé de calcium-phosphate le plus utilisé en implantation et le plus proche à l'os dans sa structure et sa composition chimique : l'hydroxyapatite.

## I.2. Biomatériaux

### I.2.1. Généralités

En 1986, la Conférence de Chester [1] de la Société Européenne des Biomatériaux, dite de consensus, a retenu pour les biomatériaux la définition suivante : Un biomatériau est un matériau non vivant conçu pour interagir avec les systèmes biologiques, il participe à la constitution d'un dispositif destiné à être mis en contact avec l'environnement physiologique afin d'évaluer, traiter, augmenter ou remplacer tout tissu, organe ou fonction du corps [2].

En 2017, le journal "Biomaterials" a défini le biomatériau comme une substance qui a été conçue pour prendre forme et qui, seule ou en tant que partie d'un système complexe, est utilisée pour diriger, par le contrôle des interactions avec les composants des systèmes vivants, le déroulement de toute procédure thérapeutique ou diagnostique [3].

Il est important de noter que la définition d'un biomatériau n'inclut pas uniquement les biomatériaux artificiels fabriqués à partir de métaux ou de céramiques. Elle englobe également les autogreffes, allogreffes ou xélogreffes utilisées comme matériaux de transplantation [4].

En relation directe avec l'aspect de contact de ce matériau avec les tissus ou les fluides vivants tels que le sang, la synovie, etc., (conformément aux normes ISO), la notion de biocompatibilité revêt une importance cruciale dans le domaine des biomatériaux [4, 5].

La définition de la biocompatibilité, bien que controversée, implique l'élimination des effets toxiques ou nocifs du biomatériau, ainsi que de ses produits de dégradation, sur les systèmes biologiques [6, 7]. Cependant, la biocompatibilité se réfère à la capacité d'un matériau à induire une réponse appropriée de l'hôte dans une application spécifique [8, 9]. Il est généralement admis que ce terme signifie non seulement l'absence d'effet cytotoxique, mais également la capacité du matériau à interagir de manière positive avec le tissu vivant, biocompatibilité élargie. Aussi, il pourrait être pertinent de différencier entre la biocompatibilité structurelle et celle des surfaces, même si ces deux concepts sont souvent étroitement liés [10, 11].

La compatibilité structurelle se manifeste lorsque toutes les propriétés de la structure du matériau sont en harmonie avec les systèmes biologiques. Bien que la forme de l'implant soit un critère évident, son acquisition peut nécessiter des processus spécifiques tels que le forgeage ou la coulée des métaux, les conditions de frittage des céramiques ou les paramètres d'injection des polymères, pouvant ainsi influencer les caractéristiques mécaniques du matériau, notamment sa rigidité, sa résistance mécanique et sa résistance à la fatigue.

La biocompatibilité des surfaces implique une compatibilité à la fois topographique et biochimique entre le biomatériau et les cellules environnantes. Autrement dit, elle décrit la capacité de la surface de l'implant à favoriser ou à inhiber l'adhésion et la croissance des cellules. Guney et al. ont décrit la série d'interactions entre l'implant et le corps hôte. Tout d'abord, les molécules d'eau dans l'environnement biologique entourant l'implant vont se rassembler et se lier à la surface de celui-ci. Cette couche hydratée se formera en quelques nanosecondes après le processus d'insertion. Ensuite, les protéines présentes dans l'environnement biologique commenceront à s'adsorber à la surface. Le temps nécessaire pour cette étape peut varier jusqu'à plusieurs heures. Les protéines de faible poids moléculaire s'adsorberont initialement à la surface et, avec le temps, les protéines de poids moléculaire plus élevé les remplaceront. L'hydrophilicité de la surface de l'implant affectera l'adsorption des protéines. Il convient de noter que, la recherche a montré que le développement cellulaire est influencé par divers paramètres physico-chimiques tels que la composition, la résistance à l'usure, la topographie et la résistance à la corrosion.

Compte tenu de différents critères de biocompatibilité, les matériaux peuvent être divisés en quatre groupes [10, 7, 12] en fonction de leur réactivité biologique vis-à-vis de l'organisme (On se concentre uniquement sur les réactions biocorrosives et l'effet des ions libérés) [10, 7, 12] :

- Les matériaux bioinertes ne libèrent aucune substance toxique, qui, préservent l'intégrité des tissus environnants, mais ne contribuent non plus aux processus se déroulant aux interfaces (cas du titane et de ses alliages) ;
- Les matériaux biocompatibles libèrent des matériaux à des doses non toxiques qui peuvent entraîner une légère réaction immunitaire ;
- Les matériaux bioincompatibles libèrent des ions à des concentrations toxiques et qui déclenche une réponse immunitaire (allergies, inflammation, nécroses, rejets) via des antigènes, tels que : les ions du vanadium ou nickel présents dans certains alliages ;
- Les matériaux bioactifs, qui favorisent l'adhésion et la croissance cellulaire en réagissant avec les tissus hôtes du corps humain (Cas de l'HAP).

Le développement de biomatériaux est extrêmement complexe. La biocompatibilité dépend toujours de l'utilisation prévue du matériau ainsi que des tests auxquels il est soumis [12]. Cependant, L'étude académique des biomatériaux a connu une croissance rapide au cours des trente dernières années, et combine désormais véritablement les domaines de la science des matériaux, de la chimie, de la biologie et de la médecine [13, 14].

Aujourd'hui, nous pouvons brièvement différencier quatre générations [7, 14, 15] de biomatériaux en raison de l'amélioration de leur compatibilité et de leur capacité à interagir avec les environnements biologiques complexes lors de l'implantation [16] :

Les premiers biomatériaux ont été conçus pour combiner des propriétés fonctionnelles afin de répondre aux besoins tissulaires de manière satisfaisante, sans provoquer de réactions indésirables dans l'environnement biologique environnant. Des matériaux tels que le caoutchouc de silicone et l'acier inoxydable étaient considérés comme biocompatibles en raison de leur inertie [17]. En comparaison, les biomatériaux de deuxième génération [17, 7] ont été développés à partir des progrès de la première génération et cherchaient à promouvoir une interaction continue avec les tissus adjacents. Ces matériaux bioactifs ont permis la création d'implants tels que les endoprothèses vasculaires à libération de médicaments. Parallèlement, des matériaux précédemment utilisés dans l'aéronautique, tels que le titane et ses alliages, sont apparus à cette époque. Bien qu'ils soient inertes et passifs avec d'excellentes propriétés mécaniques, ces matériaux ont dominé le marché des biomatériaux. Le titane et ses alliages sont largement utilisés dans les implants en raison de leurs excellentes propriétés mécaniques, mais leur intégration dans le tissu osseux prend du temps et peut

parfois entraîner un rejet de l'implant. De plus, les progrès technologiques ont donné naissance à une nouvelle génération [17, 7] de biomatériaux (troisième génération), visant à favoriser la régénération des tissus fonctionnels ou vivants. Parmi ces matériaux figurent ceux qui présentent des similitudes avec le tissu osseux, au moins dans leur composition chimique, tels que l'hydroxyapatite, les composés de calcium-phosphates et les bio-verres. Bien qu'ils offrent une excellente biocompatibilité, ces matériaux souffrent souvent de lacunes en raison de leurs faibles propriétés mécaniques.

La quatrième génération est à ses débuts représente un mélange de rêves et de réalités. Elle est appelée les biomatériaux intelligents. Cette génération englobe des matériaux implantables qui interagissent profondément avec les systèmes biologiques, et qui peuvent même combattre les infections post-implantation [14, 15, 7].

Même si ces quatre générations de biomatériaux ont été identifiées, la durée de chacune est très variable. Les vingt dernières années ont conduit à tant de progrès dans les disciplines impliquées dans la science des biomatériaux qu'il est très difficile de prévoir la durée de la dernière génération, ainsi que d'imaginer ce que sera la prochaine [14]. De plus, les matériaux de nouvelle génération ne remplacent pas nécessairement l'utilisation de ceux des générations précédentes [16].

Notre travail présenté ici se concentre sur les aspects de la deuxième et de la troisième génération, pour lesquels des améliorations restent nécessaires.

Les quatre générations ont été témoins des progrès dans le développement des biomatériaux, lesquels ont considérablement amélioré la qualité de vie de nombreux patients à travers le monde, grâce à l'ingénierie de restauration fonctionnelle de différents tissus corporels [18]. Seulement, le choix d'un tel biomatériau pour toute application reste une tâche délicate. Néanmoins, les biomatériaux implantables modernes présentent des propriétés mécaniques, biologiques et chimiques améliorées et peuvent être adaptés à une application médicale spécifique et à un patient spécifique. Ils peuvent être fabriqués à partir d'alliages métalliques, de composites, de polymères ou de céramiques [18, 19]. Dans le tableau I.1, sont répertoriés les divers systèmes physiologiques pouvant bénéficier d'une suppléance, d'une réparation ou d'une assistance par le biais de biomatériaux :

**Tableau I.1 : Applications des biomatériaux aux systèmes physiologiques [19].**

Système physiologique	Tissu ou organe
Système cardio-vasculaire	Vaisseaux sanguins (artères, veines, capillaires), sang
	Cœur (Valves cardiaques, stimulateurs, etc.)
	Circulation extracorporelle (Dialyse rénale, oxygénateur, etc.).
Système squelettique	Os : Longs (tibia, etc.), plats (crâne, etc.), complexes (vertèbre, etc.).
	Articulations (épaule, hanche, genou, etc.).
	Cartilage (oreille, nez, articulations, etc.).
Système musculaire	Muscles lisses (intestine, etc.), striés (appareil locomoteur).
Système nerveux	Cerveau, moelle épinière, terminaisons nerveuses
	Organe des sens (oreille, œil, peau).
Système digestif	Bouche (mâchoires, dents, etc.)
	Tractus digestif (œsophage, estomac, intestins, etc.).
	Foie (cirrhose, etc.), pancréas (diabète, etc.).
	Reins (insuffisance rénale, calculs, etc.).
Système tégumentaire	Peau (brûlures, mélanomes, etc.).

### I.2.2. Classes des biomatériaux

La recherche de nouveaux biomatériaux a conduit au développement de matériaux de plus en plus complexes, provenant de disciplines aussi diverses que la métallurgie et la biologie marine [12], tels que les polymères et les céramiques. Bien que les céramiques offrent une forte résistance à la corrosion, leur fragilité demeure un défi [19]. C'est pourquoi, les métaux et leurs alliages, notamment le titane et ses alliages sont les biomatériaux les plus fréquemment utilisés, grâce à leurs

bonnes propriétés mécaniques [20]. Selon les applications envisagées, les matériaux employés pour la fabrication de dispositifs biomédicaux (orthopédiques, dentaires, etc.) peuvent être regroupés en quatre catégories distinctes en fonction de leur composition chimique :

### **I.2.2.1. Métaux et alliages métalliques**

Depuis le XIX<sup>e</sup> siècle, les biomatériaux métalliques sont utilisés comme implants biomédicaux [21]. La grande fiabilité des biomatériaux métalliques en termes de performance mécanique, marquée par leur résistance à la traction et à la fatigue, a conduit à leur utilisation principalement dans la fabrication de dispositifs médicaux destinés au remplacement des tissus durs, tels que les prothèses articulaires et les implants dentaires. Bien que divers métaux et alliages soient disponibles, seuls quelques-uns peuvent répondre aux exigences nécessaires pour être utilisés comme bio-implants [22, 23, 24]. Les biomatériaux métalliques couramment utilisés sont :

#### **a) Aciers inoxydables**

L'acier inoxydable 316L (316L SS) est largement employé dans le domaine médical en raison de sa facilité de fabrication ainsi que de ses performances mécaniques supérieures : une biocompatibilité, une résistance à la corrosion et une facilité d'usinage, avec une efficacité médicale statistiquement prouvée. Cette nuance d'acier est surtout utilisée pour la fabrication de stents cardiovasculaires, de composants de valves cardiaques, d'implants orthopédiques, de genoux et hanches artificiels, ainsi que de matériaux osseux artificiels. Bien que l'acier inoxydable soit résistant à la corrosion, il peut se corroder en présence d'ions de chlorure. Environ 90 % des implants en acier inoxydable 316L ont montré une corrosion par piqûres et par crevasses. Okazaki et al. ont signalé qu'après une période d'implantation de 13 ans des prothèses de hanche en acier 316 L, une libération d'ions métalliques à des concentrations élevées a été observée dans le liquide corporel. Ces ions métalliques, provenant de la corrosion, ont entraîné une inflammation locale et éventuellement le relâchement des implants articulaires artificiels. Divers problèmes de corrosion, tels que la corrosion par crevasses, la corrosion par piqûres, l'amorçage de fissures, la corrosion inter-granulaire et le craquelage de surface ont été observés dans les cuisses des patients [24]. Pour cette raison, les recherches sont encore focalisées sur l'amélioration de la résistance à la corrosion et la prévention contre la libération d'ions toxiques (tels que Ni<sup>2+</sup>). Par conséquent, la nouvelle tendance de recherche est de développer des aciers inoxydables sans nickel [22].

**b) Alliages cobalt-chrome**

Les alliages de cobalt-chrome sont composés de 58 à 70 % de cobalt et de 26 à 30 % de chrome [23]. Cette teneur en chrome confère aux alliages Co-Cr une bonne résistance à la corrosion du fait de la formation spontanée d'une couche superficielle d'oxyde stable  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Cette catégorie d'alliages possède une meilleure tenue en corrosion que les aciers inoxydables. Certaines nuances contiennent du nickel pour obtenir un durcissement par précipitation et améliorer l'usinabilité [22]. De plus, les alliages de cobalt et de chrome possèdent d'excellentes propriétés antimicrobiennes, avec une utilisation répandue dans diverses applications biomédicales telles que la dentisterie, les traitements cardiovasculaires et les dispositifs orthopédiques (ex : Vitallium : Co, Cr : 28 %, Mo : 6 %, Ni : 2 %) [24, 25].

**c) Alliages de nickel**

Au cours des dernières années, un alliage comprenant une association de proportions approximativement équiatomiques de nickel et de titane, appelé alliage à mémoire de forme nickel-titane (NiTi), a attiré l'attention de nombreux chercheurs. Le NiTi a également été appelé "Nitinol". Il est léger, présente une haute résistance, une résistance à la corrosion, des capacités de changement de forme et aucune cytotoxicité [17]. En raison des bonnes qualités des alliages Ni-Ti, ils ont été utilisés pour les orthopédies, les interventions cardiovasculaires, les fils d'arc orthodontiques, les fils de guidage, les instruments chirurgicaux minimalement invasifs et les endo-prothèses (stent) [18].

**d) Magnésium et alliages de magnésium**

Le magnésium et les alliages de magnésium sont considérés comme des implants médicaux biodégradables idéaux et ont été largement étudiés pour les applications vasculaires et orthopédiques ces dernières années. Les alliages de magnésium sont des matériaux bio-résorbables qui peuvent maintenir la perméabilité vasculaire pendant le processus de récupération de la matrice et se dégrader en toute sécurité une fois que leur soutien mécanique n'est plus nécessaire. Dans les implants médicaux biodégradables, le contrôle du taux de dégradation in vivo et de la non-toxicité des produits de dégradation reste crucial [24]. Costantino et al. [26] ont découvert que les biomatériaux à base de Mg présentaient une excellente compatibilité cellulaire sur les macrophages. Ils rendaient ces cellules critiques dans le processus inflammatoire, et leur permet d'influencer le résultat de la guérison des tissus et la performance de l'implant, en induisant une régression plus rapide de l'inflammation et une réparation tissulaire.

### e) Titane et alliages de titane

De nos jours, le titane et ses alliages sont les métaux les plus fréquemment utilisés pour la fabrication de composants médicaux, notamment des implants [15]. Malgré le coût élevé, le titane de grade biomédicale (Ti) et ses alliages, tels que le titane commercialement pur (CpTi) et l'alliage Ti-6Al-4V, représentent des matériaux de choix pour les applications biomédicales [17, 22] en raison de leur bonne biocompatibilité, de leur excellente résistance à la corrosion, de leur intégrité mécanique et de leur stabilité favorable [24]. Les alliages de cette catégorie sont utilisés dans les remplacements articulaires, la fixation osseuse, les vis, les plaques, les implants dentaires, les implants cardiaques, les stimulateurs cardiaques, les valves cardiaques artificielles et les stents [23]. Le titane sera abordé plus en détail dans les paragraphes suivants.

### f) Métaux nobles

L'utilisation des métaux précieux comme biomatériaux est connue depuis l'Antiquité. Des métaux tels que l'or, l'argent et le platine possèdent une grande résistance à la corrosion. Cependant, leur coût élevé, leur densité importante et leur faible résistance mécanique rendent leur utilisation de moins en moins courante [7, 15].

### g) Alliages à haute entropie

Les alliages à haute entropie (AHEs) sont des alliages quasi-équimolaires contenant cinq éléments ou plus (Al<sub>0.1</sub>CoCrFeNi HEA et Co<sub>40</sub>Fe<sub>35</sub>Cr<sub>16</sub>Ni<sub>8</sub>Ti<sub>1</sub> HEA), suscitant un intérêt considérable en raison de leur gamme de propriétés fonctionnelles, y compris de bonnes propriétés mécaniques et une biocompatibilité élevée. Comparés aux alliages médicaux conventionnels, les HEAs offrent une plus grande liberté de conception, intégrant des capacités médicales pour répondre à divers besoins médicaux tels qu'un module d'élasticité faible, des éléments hautement biocompatibles et des capacités potentielles de mémoire de forme [24].

#### I.2.2.2. Céramiques

Les matériaux de cette catégorie sont devenus de plus en plus importants en tant que biomatériaux [15]. Les caractéristiques intrinsèques des céramiques, notamment leur haute résistance à la compression par rapport aux matériaux métalliques, ainsi que leur bonne stabilité dans les milieux corrosifs, les rendent adaptées pour remplacer diverses parties du corps, en particulier les os et les couronnes dentaires en dentisterie. Ils sont disponibles sous forme de céramiques denses ou à porosité

variable, de ciments, ou encore de revêtements pour implants métalliques. Selon leur interaction avec l'environnement biologique, les matériaux biocéramiques sont catégorisés comme bio-inertes, bio-résorbables et bio-actives [23, 27].

Les oxydes tels que l'alumine et la zircone sont des biocéramiques inertes. Ils ne subissent aucune ou très peu de modifications chimiques lorsqu'ils sont en contact prolongé avec un environnement physiologique. Lorsqu'ils sont placés dans un tissu hôte, ces matériaux provoquent la formation d'une couche fibreuse très fine autour de l'implant [19, 28].

Les biocéramiques résorbables sont fabriquées uniquement à partir de matériaux capables de traverser des cycles métaboliques normaux tels que le phosphore et le calcium. Elles sont utilisées comme combleurs d'espace ou comme échafaudages principalement dans le traitement des défauts maxillo-faciaux et des poches parodontales, qui sont finalement éliminées et remplacées par du tissu osseux normal. Les deux biocéramiques biorésorbables les plus connues sont le plâtre de Paris ( $\text{CaSO}_4, 2\text{H}_2\text{O}$ ) et le phosphate tricalcique béta  $\beta$ -TCP ( $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ) [27, 28].

Les céramiques bioactives ont une composition spécialement conçue pour provoquer une réactivité sélective entre le matériau et l'hôte. Une liaison chimique se forme à l'interface entre le matériau et le tissu hôte, ce qui empêche la détérioration ultérieure de l'implant au fil du temps. Les céramiques bioactives comprennent les verres bioactifs, les vitrocéramiques bioactifs et l'hydroxyapatite [27, 28].

### 1.2.2.3. Polymères

Diverses compositions chimiques offrent de nombreuses propriétés physico-chimiques aux polymères [24, 27], leur permettant d'être largement utilisés en biomédecine. On distingue trois grandes catégories de biomatériaux à base de polymères :

Les polymères fonctionnels sont des polymères capables de former des liaisons chimiques à l'interface avec le tissu vivant, permettant ainsi des interactions avec les ostéoblastes et, par conséquent, de favoriser la croissance osseuse.

Les polymères résorbables sont des matériaux qui comblerent des espaces et se dégradent progressivement dans le corps humain à mesure que le tissu osseux se répare.

Les polymères adhésifs sont des matériaux biocompatibles utilisés pour la suture, la cicatrisation des plaies et la fixation des implants orthopédiques.

Cependant, comparés aux matériaux métalliques et céramiques, les matériaux à base de polymères ont des propriétés mécaniques limitées et peuvent difficilement être utilisés directement à l'état non modifié. Anil et al. [29] ont développé deux revêtements polymères constitués de polycaprolactone (PCL) et de poly- $\omega$ -pentavalerolactone (PPDL) sur une surface de magnésium, pour résoudre le problème de la désintégration rapide du magnésium *in vivo* et renforcer son application potentielle comme stent cardiovasculaire. Les résultats ont montré que les revêtements polymères renforçaient notablement la résistance à la corrosion du magnésium et que cette résistance augmentait avec l'épaisseur du revêtement polymère. De plus, des tests de cytotoxicité *in vitro* ont été effectués conformément à la norme ISO10993-5.

L'un des biomatériaux polymères les plus connus est le polyéthylène (PE), disponible en trois variantes : basse densité (LDPE), haute densité (HDPE) et ultra-haute masse moléculaire (UHMWPE). De nouveaux polymères ont été développés pour stocker et diffuser des substances thérapeutiques [22].

#### I.2.2.4. Autres Matériaux

D'autres matériaux, comme les composites et les matériaux d'origine naturelle, font actuellement l'objet de nombreuses recherches. Un matériau composite peut être défini comme le matériau résultant de la combinaison de deux matériaux ou plus, afin d'obtenir un matériau ayant des propriétés supérieures à l'un de ses constituants individuels. Ce type de matériaux est formé par le matériau de base ou matrice et le renforcement [15, 23], par exemple, récemment, les chercheurs se sont principalement concentrés sur la synthèse de revêtements composites à base d'HA par un processus de dépôt électrochimique [30]. Les composites possèdent des propriétés telles que la taille des particules, la surface spécifique et les propriétés mécaniques qui diffèrent de celles de leurs matériaux constituants d'origine, les rendant ainsi des candidats appropriés pour diverses applications biomédicales [23].

Les matériaux d'origine naturelle, tels que le corail, la nacre et le chitosane, offrent l'avantage d'une biocompatibilité totale [7].

Tableau I.2: Classes des biomatériaux : caractéristiques et applications [15].

Matériel	Avantages	Inconvénients	Applications
<b>Polymère</b>	Facile à produire, faible densité.	Faible résistance mécanique, facilement dégradable	Sutures, artères, veines, tendons artificiels, implants.
<b>Métal</b>	Ductilité, haute résistance à l'usure, haute résistance aux chocs.	Faible biocompatibilité et résistance à la corrosion dans l'environnement physiologique, propriétés mécaniques très différentes des tissus biologiques.	Agraffes, plaques et fils, prothèses articulaires, implants dentaires, plaques crâniennes.
<b>Céramiques</b>	Haute biocompatibilité, résistance à la corrosion, inertie, faible conductivité thermique et électrique.	Faible résistance aux chocs, propriétés difficiles à reproduire, fabrication et traitement difficiles	Revêtements, équipements médicaux et outils, remplissage effectué.
<b>Composite</b>	Haute biocompatibilité, résistant à la corrosion, inertie.	Incohérente et difficile à reproduire	Valves cardiaques, implants, articulations artificielles.

### I.2.3. Interactions biomatériaux-tissus

Les interactions entre les biomatériaux et les tissus hôtes peuvent être classées en deux catégories (figure I.1) : les interactions locales et les interactions systémiques [16].

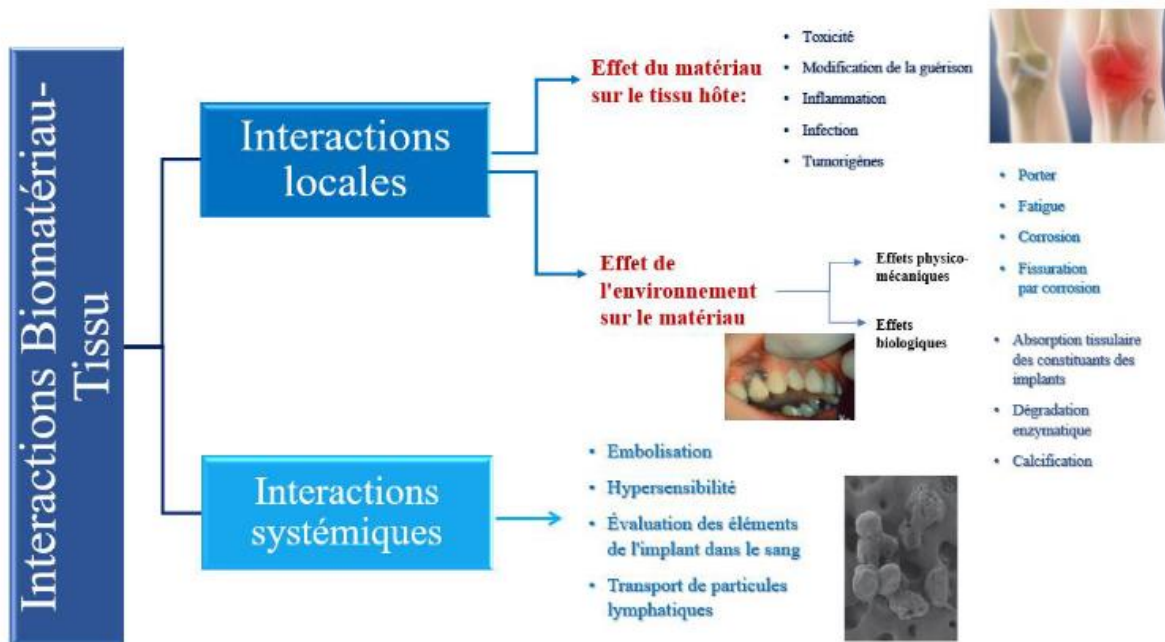


Figure I.1 : Interaction biomatériau tissu [16].

#### a) Interactions locales

Suite à l'insertion d'une prothèse dans le corps humain, des modifications chimiques et physiques ont lieu, entraînant des réactions biologiques des cellules avoisinantes. A savoir :

- **Inflammation** : La réaction inflammatoire est la première étape après l'implantation d'une prothèse. L'inflammation est un état tissulaire anormal où le sang et le plasma migrent dans les tissus à une concentration plus élevée que la normale, en raison de l'activité intense des cellules du système immunitaire, telles que les neutrophiles, les monocytes et les macrophages. Elle se manifeste par les quatre symptômes classiques : la rougeur, la chaleur, la douleur et le gonflement. Le degré d'inflammation est lié aux propriétés intrinsèques du biomatériau utilisé. Ainsi, l'intensité et/ou la durée de la réaction inflammatoire peuvent caractériser la biocompatibilité d'un biomatériau [31, 32].
- **Infection** : L'infection se manifeste chez 5 à 10 % des patients porteurs de prothèses implantées et constitue une cause majeure de reprise d'intervention. Elle peut survenir en raison d'une forte densité de bactéries présentes à la surface du biomatériau. Les bactéries sont bénéfiques à faible niveau, notamment dans les plaies chroniques, car elles peuvent accélérer ou améliorer la cicatrisation des plaies chroniques. Dans les cas où aucun symptôme clinique d'infection n'était détecté dans les plaies chroniques, la guérison était beaucoup plus

difficile. Cependant, à des niveaux très élevés, les bactéries peuvent provoquer une infection et finalement une nécrose localisée [16, 32].

- **Corrosion** : Lorsqu'un matériau est implanté, il est reconnu comme un corps étranger par le système immunitaire, ce qui entraîne l'adhésion de macrophages à sa surface. Les macrophages produisent des espèces réactives de l'oxygène en réponse aux particules pouvant être phagocytées. Cependant, pour les objets de plus de quelques microns, les macrophages sont incapables de les englober, entraînant une « phagocytose frustrée ». Ils tentent donc de dégrader la surface du matériau. En conséquence, la réaction chimique d'une surface métallique avec les enzymes et les acides du corps, ainsi que le module d'élasticité élevé, peut provoquer la corrosion des implants métalliques, en réduisant leur durée de vie et, par conséquent, limitant la qualité de vie des patients. Le principal mécanisme de corrosion des alliages métalliques dans les fluides corporels est la dissolution passive. Cette dégradation entraîne la libération d'ions métalliques dans les fluides corporels [17, 31].
- **Toxicité des ions métalliques** : Le terme "cytotoxicité" [31, 33] désigne la capacité à provoquer des effets toxiques tels que la mort cellulaire, des altérations de la perméabilité de la membrane cellulaire et l'inhibition enzymatique. La métallose causée par la tribocorrosion des implants métalliques à faible concentration génère une toxicité locale dans les tissus articulaires. À mesure que la concentration de produits métalliques (ions métalliques et produits organométalliques) augmente, ceux-ci entrent dans la circulation systémique et lymphatique, atteignant des organes vitaux tels que le foie, les reins, le cœur, le cerveau/neurones et les systèmes endocriniens. Les ions provoquent des effets physiologiques néfastes tels que la toxicité, la cancérogénicité, la génotoxicité et l'allergie aux métaux (tableau I.3).

Tableau I.3: Résumé des réponses biologiques des éléments [34].

	Eléments	Biocompatible	Cancérogène	Génotoxique	Mutagène	Cytotoxicité	Allergène	Corrosivité
Recommandé	Ti	Oui	Non	Non	Non	Moyenne	Non	Non
	Zr	Oui	Non	Non	Non	Non	Non	Non
	Nb	Oui	Non	Non	Non	Non	Non	Non
	Ru	Oui	Non	Non	Non	Moyenne	Non	Non
	Ta	Oui	Non	Non	Non	Non	Non	Non
	Au	Oui	Non	Non	Non	Oui	Non	Non
	Mo	Oui	Contesté	Non	Non	Non	Oui	Non
	Sn	Oui	Non	Non	Non	Non	Non	Non
Acceptable	Al	Non	Non	Oui	Non	Non	Non	Non
	Ag	Non	Non	Non	Non	Oui	Oui	Non
	Mn	Non	Non	Oui	Non	Oui	Non	Oui
	Fe	Non	Non	Oui	Contesté	Moyenne	Non	Oui
	W	Non	Oui	Oui	Non	Moyenne	Non	Oui
	Zn	Non	Non	Non	Non	Oui	Non	Non
	Ir	Non	Non	Non	Oui	Oui	Non	Non
A éviter	Cu	Non	Non	Oui	Oui	Oui	Oui	Oui
	Pd	Non	Oui	Non	Contesté	Moyenne	Oui	Non
	V	Non	Oui	Oui	Oui	Oui	Contesté	Non
	Cr	Non	Contesté	Oui	Oui	Oui	Oui	Non
	Co	Non	Oui	Oui	Oui	Oui	Oui	Oui
	Ni	Non	Oui	Oui	Oui	Oui	Oui	Oui
	Pt	Non	Oui	Oui	Oui	Oui	Oui	Non

Vert : Préoccupation minimale/aucune préoccupation ; Rouge : Effets biologiques indésirables ; Bleu : Préoccupation modérée et Jaune : Contesté.

Les effets systémiques des biomatériaux peuvent être causés par : une toxicité chimique directe, l'accumulation de produits résultant de l'usure, de la corrosion ou de la dégradation, des réactions inflammatoires excessives, y compris la production des divers radicaux oxygène ou aux réactions du système immunitaire.

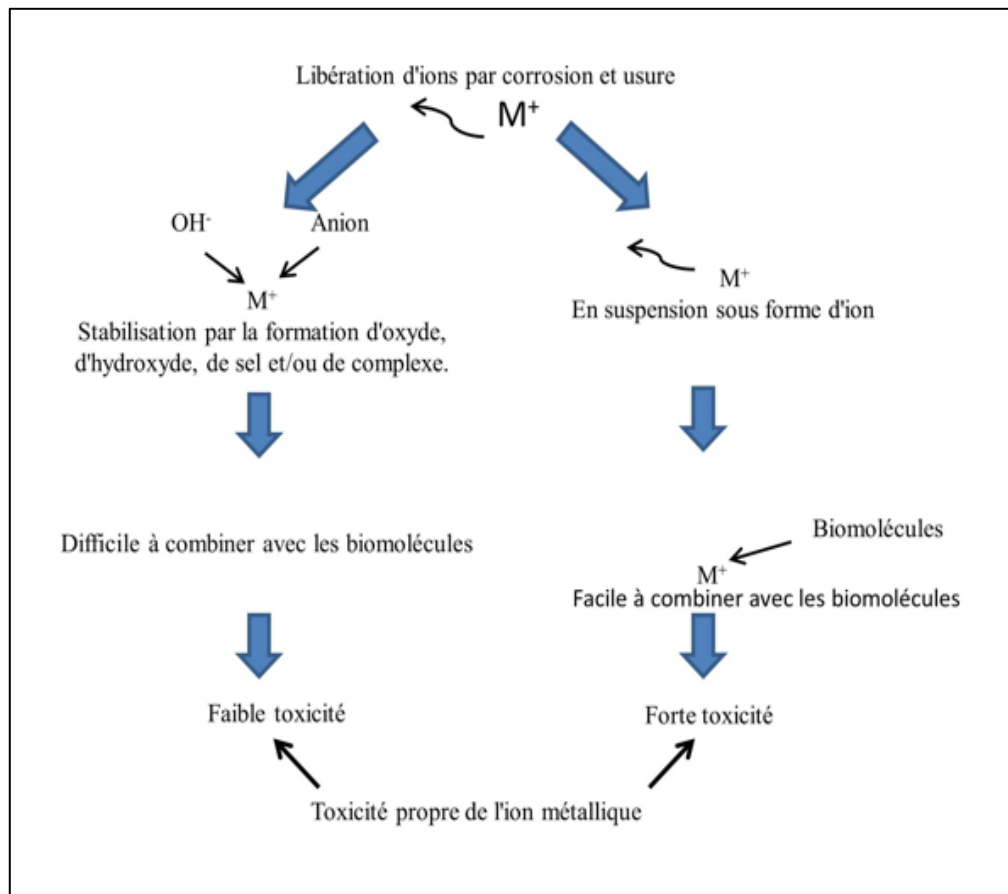


Figure I.2 : Réaction des ions métalliques libérés dans le fluide corporel et leur toxicité [31].

### b) Interactions systémiques

- **Hypersensibilité** : Une réaction de toxicité et d'hypersensibilité aux biomatériaux peut survenir chez les patients ayant des prothèses en acier inoxydable ou à base de cobalt lors du remplacement articulaire orthopédique, entraînant une augmentation des niveaux de métal dans les tissus, le sérum et l'urine. Le cobalt, le chrome et le nickel sont des exemples de ces métaux. Au moins 10 % de la population générale présente une sensibilité cutanée à un ou plusieurs de ces métaux, à partir d'un certain seuil [16].

## I.3. Titane

Le titane est le neuvième élément le plus abondant sur Terre [35]. Il a été découvert par Gregor en 1791, puis redécouvert en 1875 par Klaproth, qui lui a donné son nom. Cependant, il est resté une curiosité jusqu'en 1938, lorsque Kroll a développé un procédé de production industrielle [12]. C'est un élément de transition à basse densité et à point de fusion élevé [7]. Le titane (Ti) et ses alliages offrent une gamme inhabituelle de propriétés grâce à la combinaison de propriétés mécaniques et

chimiques exceptionnelles, de non-toxicité et de biocompatibilité avec les tissus humains. L'appréciation croissante des alliages de Ti en ingénierie tissulaire a inspiré l'évolution de biomatériaux de nouvelle génération [36].

Le titane, dit commercialement pur, est en réalité un alliage contenant jusqu'à 1% d'autres atomes [37]. Selon la société américaine des matériaux de test (ASTM), le titane pur disponible commercialement (Cp Ti) se présente en quatre grades (I à IV) (tableau I.4), qui contiennent une petite quantité d'oxygène, d'azote, d'hydrogène, de fer et de carbone [23].

Tableau I.4 : Composition chimique des classes de titane commercialement pur (Ti Cp) [15].

Matériau	N	C	H	Fe	O
Grade 1	0.03	0.08	0.015	0.2	0.18
Grade 2	0.03	0.08	0.015	0.3	0.25
Grade 3	0.05	0.08	0.015	0.3	0.35
Grade 4	0.05	0.08	0.015	0.5	0.40

À température ambiante, le titane commercialement pur existe sous forme de structure hexagonale compacte (HCP), appelée phase alpha ( $\alpha$ ). À 883 °C, il passe à une structure cubique centrée (BCC), appelée phase bêta ( $\beta$ ) [35] (figure I.3).

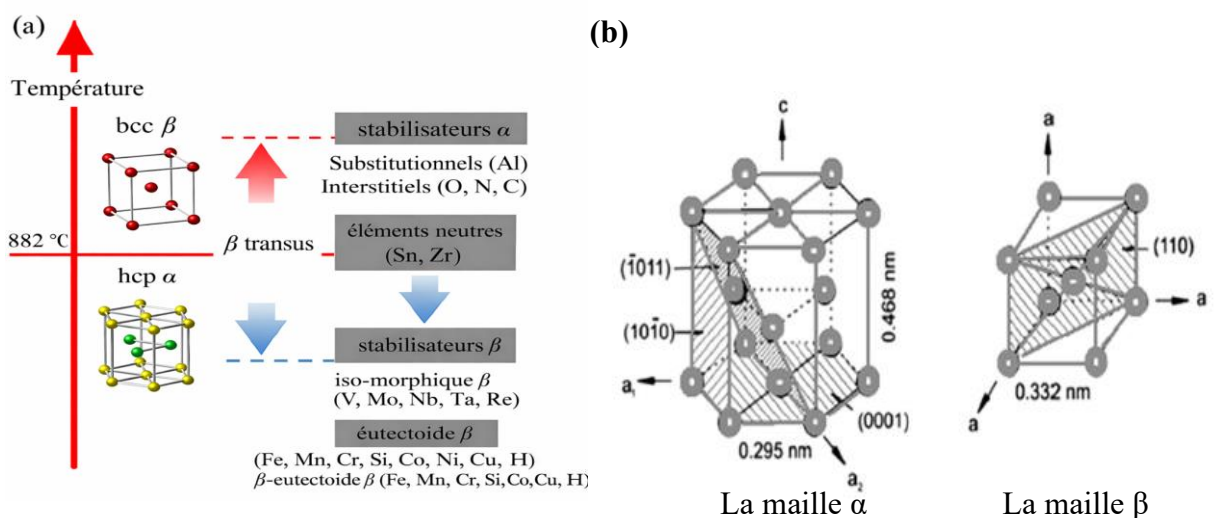


Figure I.3 : (a) : Modifications de la structure cristalline des alliages à base de Ti en fonction des éléments d'alliage, (b) : Structure cristalographique des mailles  $\alpha$  et  $\beta$  du titane [35-38].

Pour améliorer la résistance du titane pur, des métaux tels que Al, Mo, V, Nb, Ta, Mn, Fe, Cr, CO, Ni et Cu y sont incorporés [23]. Les alliages de titane obtenus après incorporations des différents éléments d'addition (éléments alphas et/ou éléments betas) (figure I.3) peuvent être divisés en quatre groupes selon la microstructure présentée :  $\alpha$ , presque  $\alpha$ ,  $\alpha$ - $\beta$ , et  $\beta$  (figure I.4) [14, 37] (tableau I.5).

Tableau I.5 : Classification des alliages de titane par phase [15].

$\alpha$	$\alpha$ - $\beta$	$\beta$
Ti Grade 1	Ti-6Al-4V	Ti-13Nb-13Zr
Ti Grade 2	Ti-8Mn	Ti-12Mo-6Zr-2Fe
Ti Grade 3	Ti-6Al-7Nb	Ti-15Mo
Ti Grade 4	Ti-3Al-2.5V	-

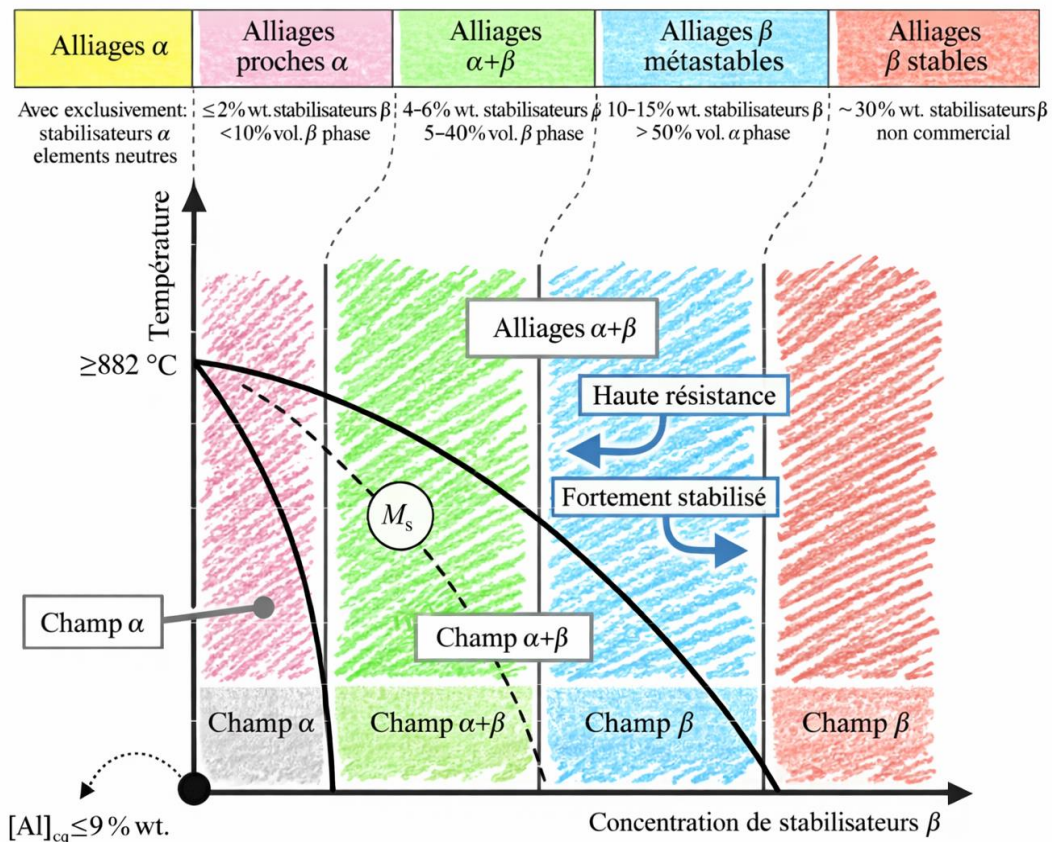


Figure I.4 : Classification des alliages de titane [38].

Dans ce groupe de métaux, le titane pur et l'alliage Ti-6Al-4V sont les plus utilisés dans les implants. Ses qualités chimiques, thermiques et mécaniques en ont fait le matériau métallique préféré pour l'industrie des composants médicaux [15].

### I.3.1. Applications biomédicales de titane et ses alliages

Depuis les années 1960, le titane et ses alliages sont utilisés comme biomatériaux métalliques dans une large gamme de traitements biomédicaux (figure I.5), y compris le traitement cardiovasculaire (des stents dans les vaisseaux sanguins, des stimulateurs cardiaques et des valves cardiaques mécaniques, etc.), l'orthopédie (tels que des implants de hanche), la dentisterie (tels que des implants dentaires, des brackets et des fils orthodontiques, etc.), les prothèses, ainsi que la chirurgie de remplacement crânio-facial et articulaire. Le titane et ses alliages peuvent être utilisés comme implants permanents en raison de leur bonne biocompatibilité, de leur excellente résistance à la corrosion, de leur intégrité mécanique et de leur stabilité favorable [18, 24].

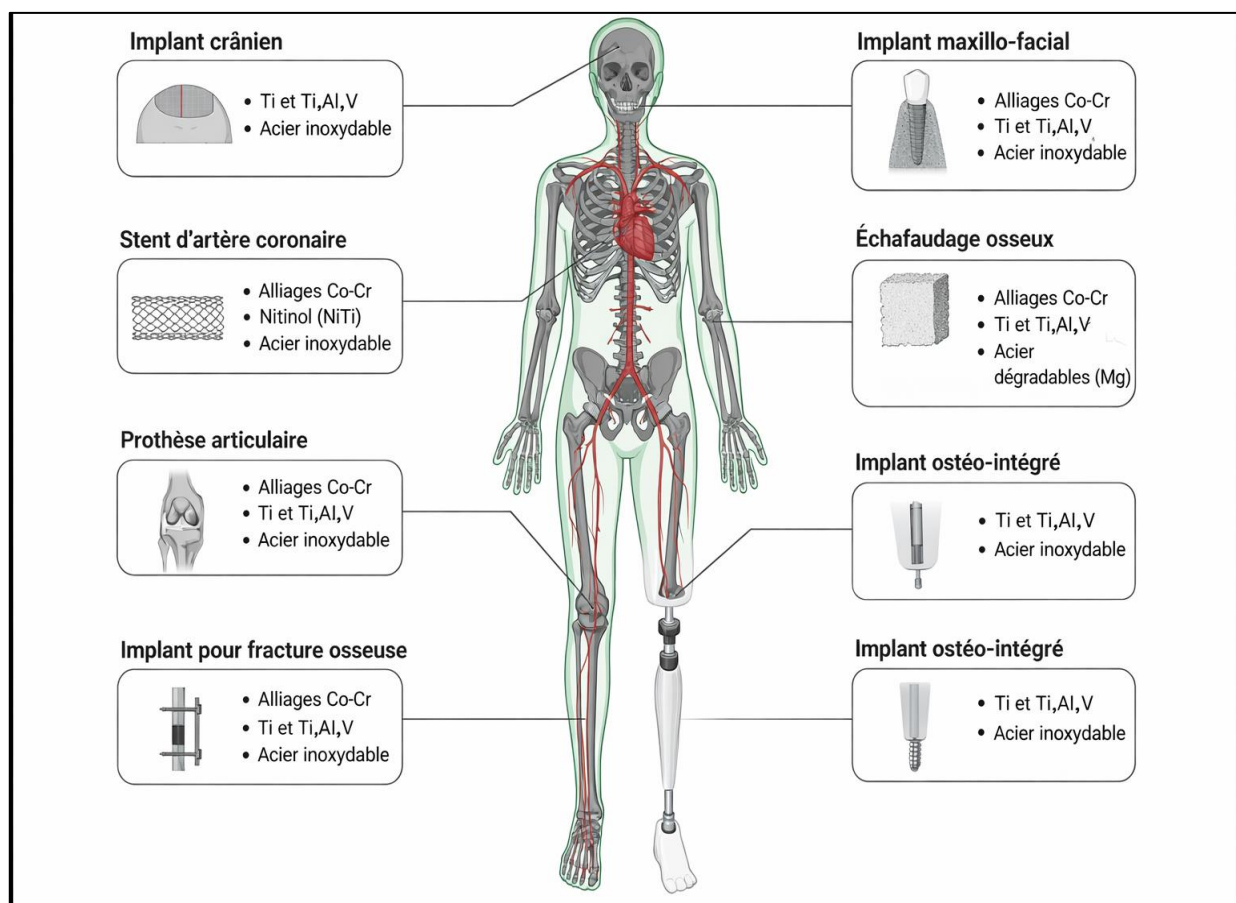


Figure I.5 : Implant métallique dans le corps humain [39].

### I.3.2. Biocompatibilité du titane et de ses alliages

Par comparaison avec d'autres matériaux, métalliques ou non métalliques, et au regard des différents critères de biofonctionnalité, le titane et ses alliages sont très recherchés dans les

applications biomédicales en raison de leur combinaison exceptionnelle de propriétés mécaniques, de résistance à la corrosion et de biocompatibilité [23].

#### a) Caractéristiques mécaniques

Les biomatériaux doivent avoir une biocompatibilité mécanique pour garantir une implantation à long terme. Il est attendu que les propriétés mécaniques d'un implant approprié pour une application spécifique soient presque similaires à celles de l'os naturel. Les propriétés mécaniques prises en compte lors de la sélection d'un biomatériau pour des applications médicales incluent la résistance à la traction, la dureté, le module de Young, la résistance à la fatigue et l'allongement [18].

Les alliages de titane possèdent de meilleures caractéristiques mécaniques que leurs concurrents polymères et céramiques. Cependant, pour obtenir des alliages de titane avec un module d'élasticité comparable à celui du tissu osseux, de nombreuses équipes de recherche se concentrent sur le développement d'alliages offrant le couple de propriétés « faible module d'élasticité - haute résistance mécanique ». La réduction du module d'élasticité des implants à base de titane est généralement réalisée en développant une couche poreuse en surface, soit de composition homogène (par dépôt d'une éponge de l'alliage), soit hétérogène (à base d'hydroxyapatite ou de céramique d'oxydes), ou en utilisant des alliages  $\beta$  métastables (tel que Ti-6Al-7Nb) [22]. Les propriétés mécaniques du titane et de ses alliages sont résumées dans le tableau I.6.

Tableau I.6 : Propriétés mécaniques du titane et de ses alliages [37, 39].

	Matériau	$\sigma$ limite d'élasticité/MPa	$\sigma$ résistance ultime/MPa	E/GPa
	Os spongieux	–	0.9–8.80	0.01–1.57
	Os cortical	30–70	194–195	5–23
Microstructure $\alpha$	cp-Ti (grade 1)	170	240	115
	cp-Ti (grade 2)	275	344	105
	cp-Ti (grade 3)	380	450	115
	cp-Ti (grade 4)	480	550	105
Microstructure $\alpha+\beta$	Ti-6Al-4V (recuit)	825–869	895–930	110–114
	Ti-6Al-7Nb	921	1024	105
	Ti-5Al-2.5Fe	914	1033	110
	Ti-3Al-2.5V	585	690	100
Microstructure $\beta$	Ti-(10–80)Nb	760–930	900–1030	65–93
	Ti-16Nb-10Hf	730–740	850	81
	Ti-13Nb-13Zr	900	1030	79
	Ti-24Nb-0.5O	665	810	54
	Ti-24Nb-0.5N	665	665	43
	Ti-23Nb-0.7Ta-2Zr	280	400	55
	Ti-23Nb-0.7Ta-2Zr-1.2O	830	880	60
	Ti-35Nb-5Ta-7Zr	530	590	55
	Ti-36Nb-2Ta-3Zr-0.3O	670–1150	835–1180	32
	Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr	368	593	65
	Ti-15Mo (recuit)	544	874	78
	Ti-15Mo-2.8Nb-3Al	771	812	82
	Ti-15Mo-5Zr-3Al	870–968	882–975	75
	Ti-12Mo-6Zr-2Fe	1000–1060	1060–1100	74–85

$\sigma$ résistance ultime : limite de résistance en traction ; E : Module d'élasticité

### b) Caractéristiques biologiques

Les biomatériaux, lorsqu'ils sont introduits dans le corps humain, subissent une série de réactions biologiques au sein du micro-environnement biologique. Ces réactions sont influencées par des facteurs tels que la composition des biomatériaux, les caractéristiques de surface, et la partie spécifique du corps humain remplacée, impliquant des interactions avec les fluides corporels, les protéines, ainsi que divers types de cellules et de tissus [39].

De nombreuses études ont été consacrées à l'examen des interactions cellulaires avec les surfaces de titane. L'acte de forage et de pose de l'implant déclenche un processus inflammatoire. La première

étape de la réaction avec la surface du titane (figure I.6) (après l'interaction avec l'eau et les ions présents dans le liquide interstitiel) est l'adsorption de protéines non spécifiques. Par la suite, les neutrophiles et les macrophages entrent en contact avec l'implant. Il est probable que l'interaction des macrophages et les cytokines qu'ils sécrètent soient responsables de l'attraction des fibroblastes, ce qui conduit à un processus d'encapsulation du corps étranger [37].

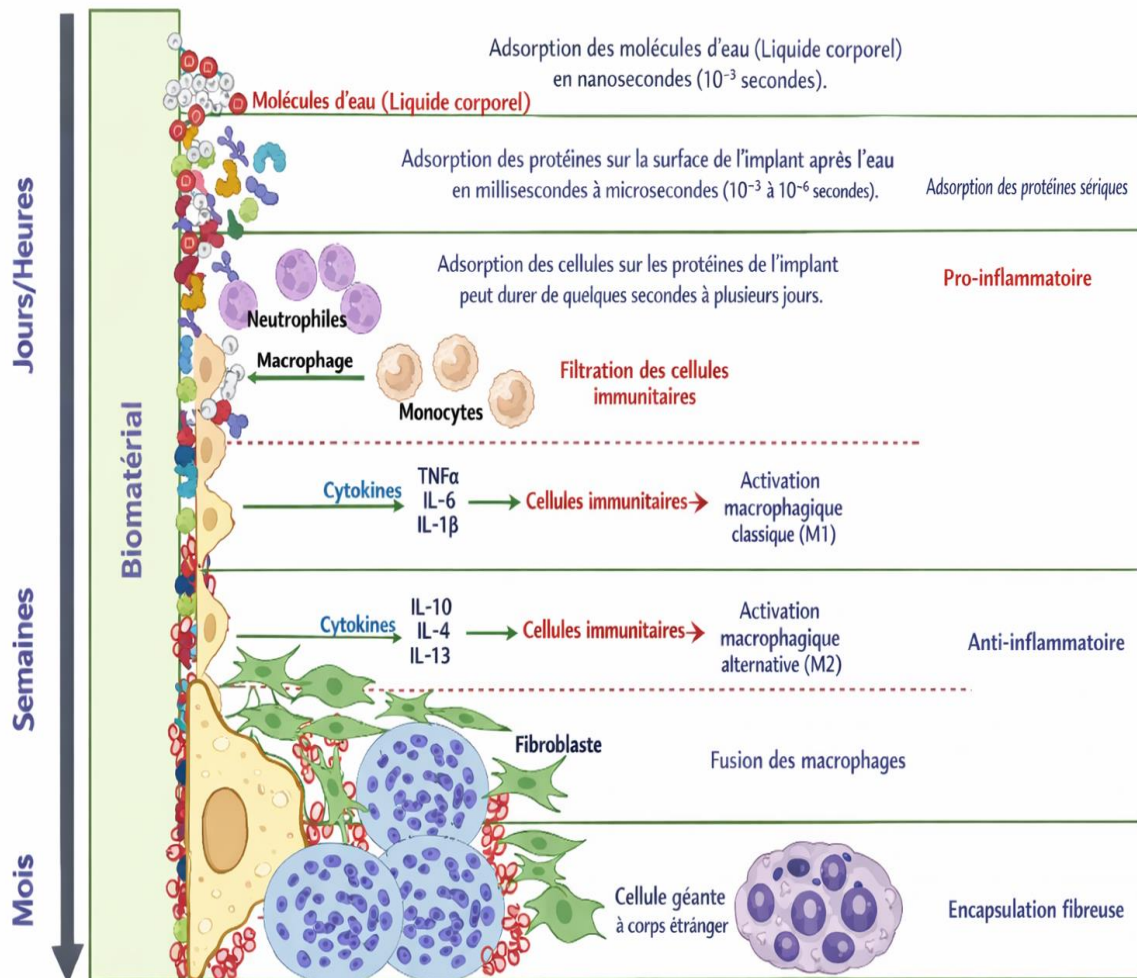
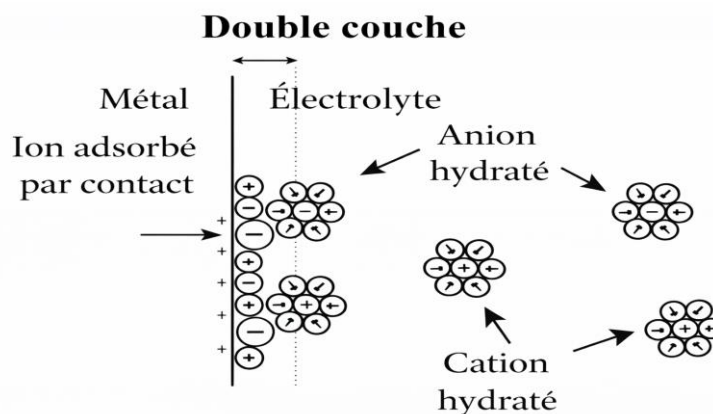


Figure I.6 : Évolution de l'interaction de l'os humain avec un implant orthopédique sur une période prolongée [39].

### c) Résistance à la corrosion

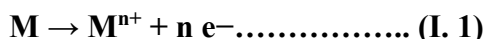
La corrosion est définie comme l'attaque destructive d'un métal par une réaction chimique ou électrochimique avec l'eau, l'oxygène ( $O_2$ ), le soufre (S), etc., dans son environnement. La corrosion des métaux dans les solutions aqueuses est inévitable car les éléments métalliques, à l'exception des métaux nobles, sont thermodynamiquement plus stables à l'état d'oxyde qu'à l'état métallique, selon leur tendance à l'ionisation [40]. A noter que l'immersion d'un métal dans un milieu aqueux, comme des biomatériaux ; l'interface métal/liquide se distingue par la formation d'une double couche

électrochimique, ce qui signifie qu'il existe d'une différence de potentiel électrochimique. La double couche est influencée par l'existence et la distribution des charges, qui dépendent de la solution (nature, composition, molécules et physisorption des cations et anions) et de son interaction avec la surface métallique (propriétés électroniques) [31].

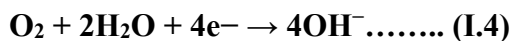
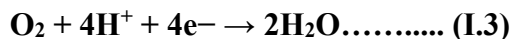


**Figure I.7 : Double couche électrochimique à l'interface métal-électrolyte [31].**

Lors de la corrosion d'un métal deux réactions se produisent simultanément : la réaction anodique, qui se caractérise par l'oxydation du métal, telle qu'exprimée par l'équation I.1 :



Et les réactions cathodiques. En solution, deux réductions peuvent avoir lieu : la réduction du proton et de l'oxygène dissous :



La différence de potentiel entre le milieu et le métal génère le potentiel de corrosion. Les diagrammes de Pourbaix relient ces potentiels au pH. Ils sont très utiles pour identifier les zones de corrosion, de passivité et d'immunité en fonction des considérations thermodynamiques.

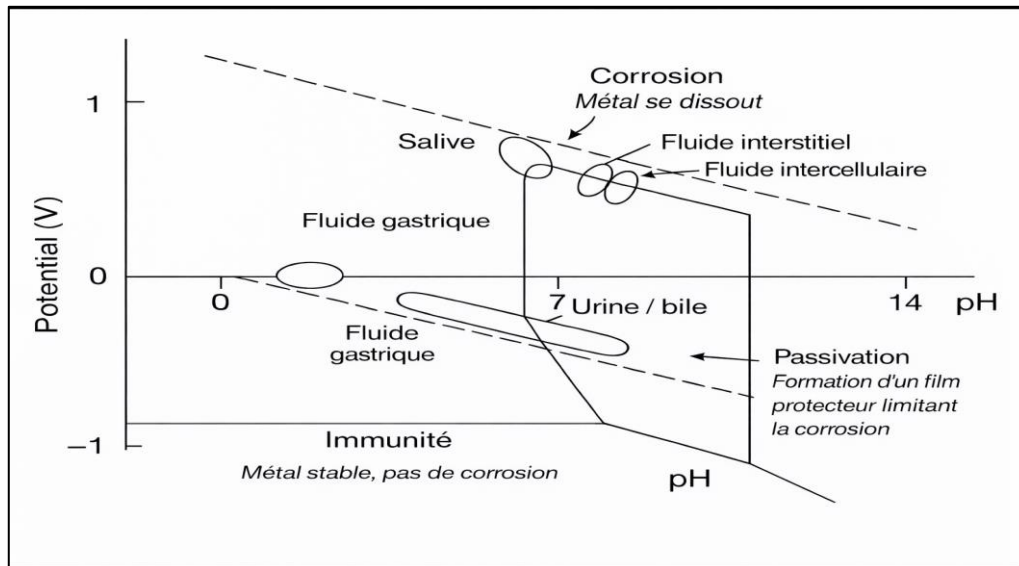
Le milieu interne du corps est constitué de liquide tissulaire produisant une solution de fluide interstitiel très réactif qui entoure les cellules des tissus et réagit ioniquement avec les biomatériaux en raison de la présence d'eau, d'oxygène dissous, d'ions chlorure et sodium, de plasma, de protéines et d'acides aminés, notamment dans le cas de la salive [21]. Par exemple, la concentration d'ion chlorure dans le liquide interstitiel est de 11 mEq/L, tandis que dans le plasma, elle est de 113 mEq/L.

C'est une concentration suffisamment élevée pour corroder les matériaux exposés. De plus, la présence des acides aminés ainsi que les protéines dans les fluides corporels tendent à augmenter encore le taux de corrosion [37]. Généralement, la valeur du pH du corps humain en bonne santé se situe autour de 7,35–7,45, pour une température de 37 °C. Après le processus initial d'implantation, le pH passe de 5,2 à 5,6 dans les tissus denses en raison des infections et d'autres facteurs, mais revient à une valeur de pH de 7,4 en deux semaines [20, 21, 37].

**Tableau I.7 : Comparaison de la composition de quelques fluides corporels [41, 42, 43]**

	Plasma	Liquide interstitiel	Liquide intracellulaire
<b>Protéines (g/L)</b>	70-75	10-34	45
<b>Na<sup>+</sup> (mM)</b>	142	135	10
<b>K<sup>+</sup> (mM)</b>	4,2	4,0	159
<b>Ca<sup>2+</sup> libre (mM)</b>	1,3	1,2	1
<b>Mg<sup>2+</sup> (mM)</b>	0,8	0,7	40
<b>Cl<sup>-</sup> (mM)</b>	111	117	3
<b>Glucose (mM)</b>	5,6	5,6	-
<b>Lactate (mM)</b>	1,2	1,2	-
<b>Urée (mM)</b>	4-7	4-7	-
<b>Créatinine (mM)</b>	61,9	61,9	-
<b>Phosphate (mM)</b>	2,1	2,1	-
<b>Albumine (g/L)</b>	37,6–54,9	-	-

En se référant au diagramme de Pourbaix, la Figure I.8 présente un diagramme adapté du pH-potentiel illustrant les conditions auxquelles les biomatériaux peuvent être exposés. Les différentes parties du corps possèdent des valeurs de pH et des concentrations d'oxygène variées. Dans les fluides physiologiques, la corrosion en milieu aqueux se produit dans la zone de stabilité de l'eau, entre les deux diagonales (Figure I.8). Lorsque les produits de corrosion du métal sont solides (oxydes, hydroxydes, hydrures ou sels métalliques) et recouvrent le métal, la corrosion est généralement ralentie et le métal se passive (région de passivité). Si ces produits sont solubles, la corrosion se poursuit (domaines de corrosion respectivement acide ou basique selon le pH de la solution). Lorsque la différence de potentiel est située dans la zone où le métal est stable, celui-ci est protégé : C'est le domaine d'immunité [31].



**Figure I.8 : Diagramme de Pourbaix des alliages métalliques, illustrant les zones correspondant aux différents fluides physiologiques [31].**

Les métaux présentent différentes morphologies de corrosion en raison de divers facteurs influençant leur comportement face à la corrosion, tels que la microstructure et la composition du métal, ainsi que le pH, la température et la concentration en  $O_2$  dissous de l'électrolyte. La morphologie de la corrosion en milieu biologique peut être grossièrement divisée en corrosion générale (uniforme) et corrosion locale (non uniforme) [21, 40].

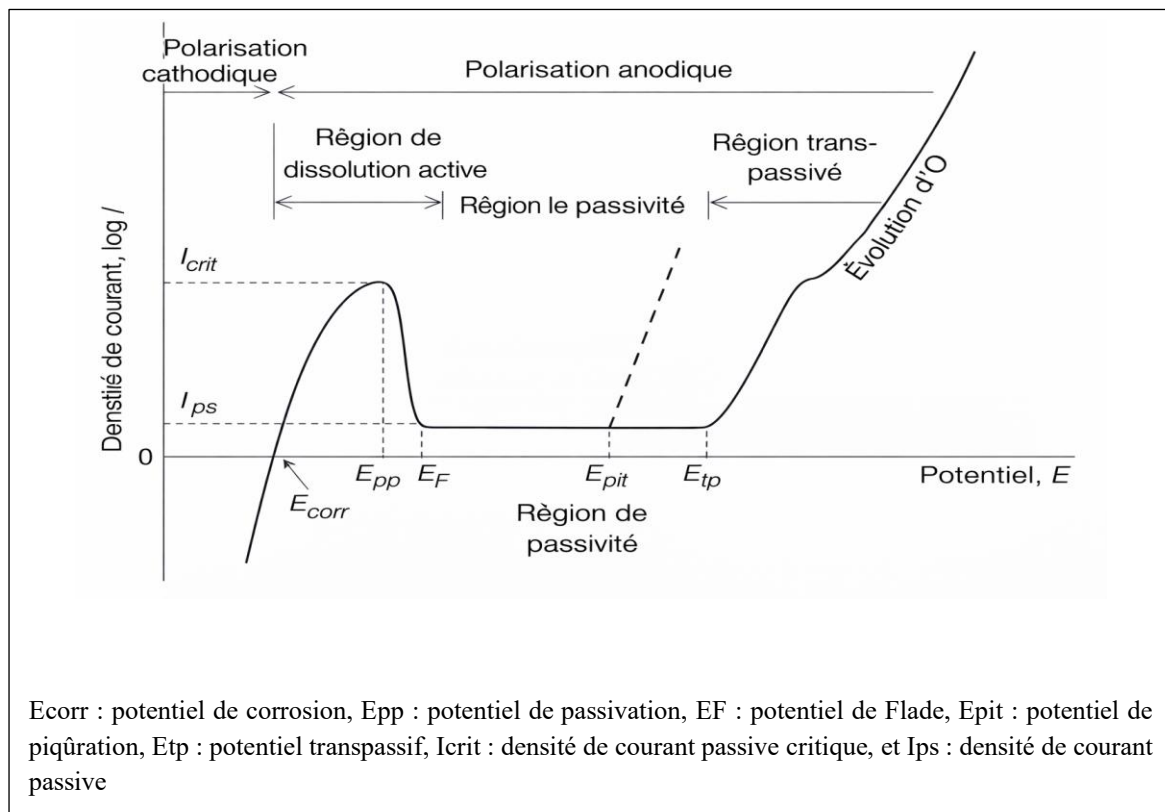
- Corrosion générale (uniforme) : Dans ce type de corrosion, la totalité de la surface du métal est uniformément corrodée. La corrosion générale des alliages passifs tels que les alliages de titane, les alliages Co-Cr et les aciers inoxydables est rarement observée dans le corps humain.
- Corrosion locale : Elle peut se manifester sous l'une des formes suivantes :
  - ❖ Corrosion par piqûre : La corrosion par piqûres est un type de corrosion locale qui se produit sur une zone très limitée tandis que la majeure partie de la surface passive reste intacte. La corrosion par piqûres se caractérise par la forme des piqûres, dont la profondeur est souvent supérieure au diamètre. La corrosion par piqûres tend à se produire sur les alliages passifs (tels que : aciers inoxydables, alliages Co-Cr et alliages de titane, etc.), en présence d'espèces halogénées telles que les ions  $Cl^-$ , bromure ( $Br^-$ ) et iodure ( $I^-$ ), ainsi que le HF.
  - ❖ Corrosion par crevasses : elle se produit à l'intérieur d'une crevasse métal-métal ou métal-non-métal. À l'intérieur de la crevasse, où la diffusion de masse est limitée, la concentration en  $O_2$  dissous et le pH diminuent et les ions  $Cl^-$  s'enrichissent. Ce changement dans l'environnement chimique à l'intérieur de la crevasse provoque la dépassivation de la surface métallique à l'intérieur de celle-ci ;

- ❖ Corrosion intergranulaire : Elle affecte particulièrement les alliages dont les joints de grains sont le lieu d'accumulation de composants oxydables (carbures, impuretés, etc.) [7].
- ❖ Corrosion galvanique Lorsque deux types de métaux montrent des potentiels de corrosion différents individuellement et sont mis en contact électrique l'un avec l'autre dans un électrolyte, la corrosion galvanique se produit sur le métal ayant un potentiel moins noble. Exemple : Certains stents en acier inoxydable sont partiellement revêtus d'or comme marqueur de contraste pour un appareil de radiographie angiographique, dans le domaine de la dentisterie : la couronne est réalisée à partir de divers alliages de métaux nobles, il arrive souvent que des couronnes faites de différents types d'alliages soient utilisées à proximité l'une de l'autre ;
- ❖ Corrosion sous contrainte : Elle provient de la combinaison de l'effet de contraintes localisées et d'un milieu corrosif où les contraintes augmentent fortement le processus de corrosion.

Comparé à d'autres biomatériaux métalliques et au fil du temps, Le titane et ses alliages ont une résistance plus élevée contre la corrosion dans les fluides corporels humains (pH quasiment neutre). Ils forment rapidement une couche de passivation épaisse de quelques nanomètres, constituée majoritairement d'oxyde de  $TiO_2$ , stable et protectrice en raison de leur affinité extrêmement élevée en oxygène [7, 18]. Cette couche est non toxique et inhibe les réactions auto-catalytiques entre le titane et les fluides corporels environnants [23]. La couche de passivation du titane est stable sur une large gamme de pH, de potentiel et de température [7].

Les alliages de titane, les alliages Co-Cr et les aciers inoxydables ne sont généralement pas dans un état actif dans les environnements physiologiques (figure I.9) et se passivent spontanément. Le film passif des aciers inoxydables est plus sensible aux ions  $Cl^-$  que ceux des alliages de titane et des alliages Co-Cr [40].

Il est généralement reconnu que le titane présente une grande stabilité et une excellente résistance à la corrosion in vitro. Cependant, des études ont montré une accumulation de titane dans les tissus adjacents à l'implant, ce qui suggère une libération d'ions métalliques et un certain degré de corrosion in vivo [37].



**Figure I.9 : Illustration schématique de la courbe de polarisation anodique d'un métal passif [40].**

Gurappa et al. [22] ont réalisé une étude comparative du comportement électrochimique du titane pur, de l'alliage Ti-6Al-4V, de l'acier inoxydable 316L et d'un alliage à base de cobalt dans une solution désaérée de Hanks à une température de 37°C. Il a été constaté que l'alliage Ti-6Al-4V présente une bonne stabilité du film avec un faible taux de corrosion.

Dans une autre étude, Hamid Reza et al. [22] ont étudié le comportement à la corrosion du titane commercialement pur (CP-Ti), de l'alliage Ti-6Al-4V et de l'acier inoxydable 316L dans la solution de SBF à 37 °C en utilisant le test de polarisation cyclique. Les résultats ont montré que le CP-Ti présente des propriétés de corrosion supérieures à celles de l'alliage Ti-6Al-4V et de l'acier 316L.

Deux principales méthodes peuvent améliorer la biocompatibilité du titane et de ses alliages. Premièrement, la réduction des éléments toxiques a conduit au développement d'alliages de titane de type  $\beta$ , qui montre une meilleure viabilité cellulaire et des taux de croissance supérieurs par rapport aux alliages traditionnels Ti-6Al-4V. Deuxièmement, les techniques de modification de surface [39, 44].

### I.3.3. Traitements de modification de surface de titane

Actuellement, il existe de nombreuses méthodes de traitement de surface, comprenant des méthodes chimiques et physiques. Parmi les méthodes physiques, on trouve le fraisage, le laser, le sablage et l'usinage par décharge électrique (EDM). Les méthodes chimiques incluent le traitement acide et alcalin, la nitruration et le traitement plasma. En outre, certaines méthodes électrochimiques sont disponibles, telles que l'électrodéposition (dépôt électrolytique et dépôt électrophorétique), l'électropolissage, le polissage électrolytique, l'oxydation anodique et l'oxydation micro-arc (MAO, également connue sous le nom d'oxydation électrolytique plasma). Les avantages et les inconvénients des différentes méthodes de traitement de surface sont présentés schématiquement à la figure I.10. Ces techniques peuvent améliorer la biocompatibilité de la surface du matériau en modifiant la morphologie, la mouillabilité, la rugosité, la charge de surface et les propriétés fonctionnelles de la surface de différentes manières afin de répondre aux exigences d'application [17, 20, 24].

Les composites en titane-céramique (TCC) sont devenus un choix de matériau prometteur pour les implants orthopédiques en raison de leur combinaison unique de résistance, de résistance à l'usure et de biocompatibilité pour les implants osseux et l'ostéo-intégration. Des études récentes indiquent que les TCC sont principalement composés de titane et de céramiques bioactives comme l'hydroxyapatite (HA), le phosphate de calcium et la wollastonite. Ces composites sont développés en utilisant diverses techniques, y compris la projection plasma et les méthodes électrophorétiques [39].

Dans notre étude, nous nous sommes concentrés uniquement sur les procédés opérant à basse température et en milieu liquide, en particulier l'électrodéposition. Cette méthode permet de revêtir des formes complexes telles que les implants dentaires et de former des phases de phosphate de calcium réactives et solubles [20].

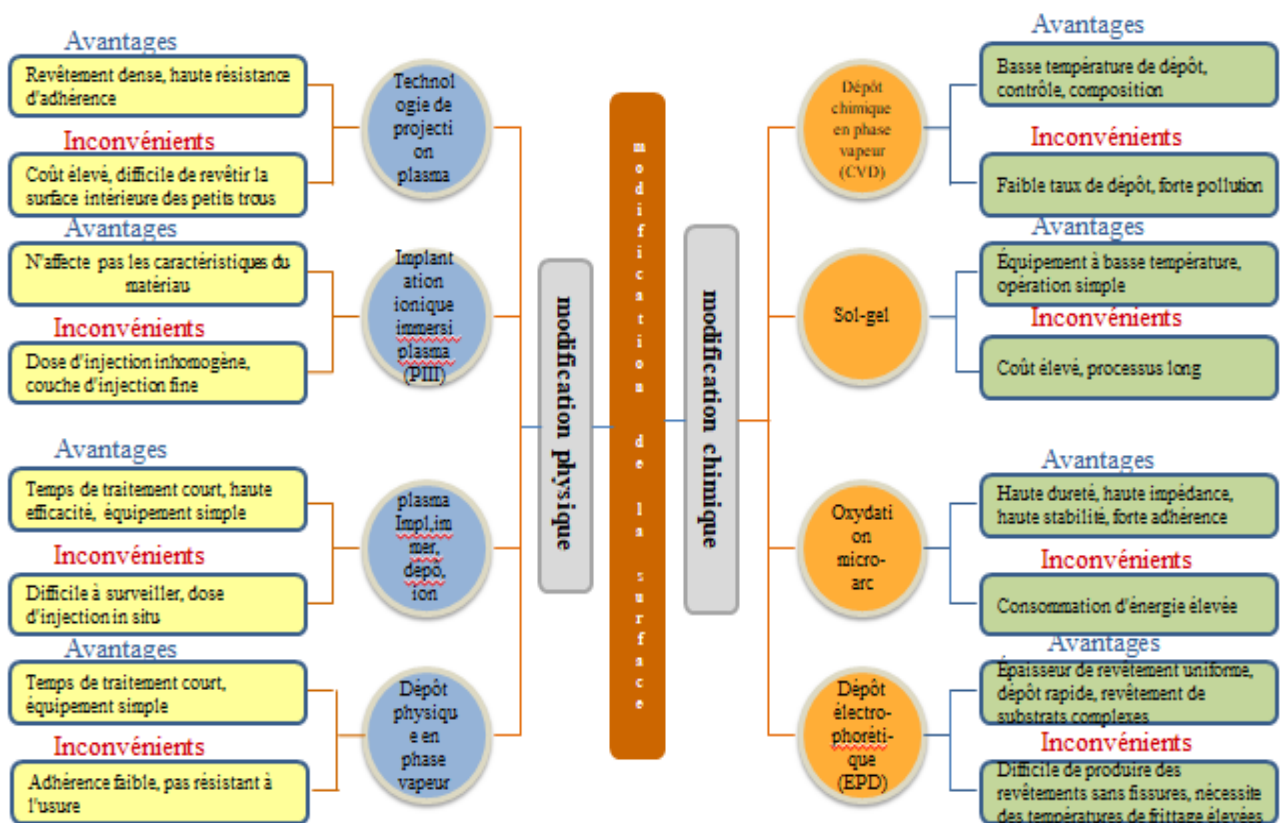


Figure I.10: Diverses méthodes de modification de surface avec leurs avantages, inconvénients et applications respectifs [17, 23].

### I.4. Les phosphate de calcium

Les phosphates de calcium (CaP) constituent une grande famille de matériaux céramiques. Ils sont très utilisés dans le domaine de la santé depuis les années 1980 [45]. Les biomatériaux à base de CaP sont bioactifs et possèdent une composition et une structure similaires à la phase minérale de l'os et peuvent être traités pour avoir des propriétés ostéoconductrices. En raison de cette similarité, les CaPs sont des substituts osseux de choix en chirurgie orthopédique et maxillo-faciale. De plus, ils ont une forte affinité pour l'adsorption des protéines et des facteurs de croissance, ce qui influence à son tour l'ostéoinductivité [27, 46].

Les phosphates de calcium regroupent un grand nombre de composés, dont la plupart résultent de la neutralisation des différentes acidités de l'acide orthophosphorique. Ces composés se présentent soit sous des phases cristallines bien définies, soit sous des phases amorphes. Ils peuvent exister sous forme hydratée, hydroxyde ou anhydre [19, 45] (figure I.11).

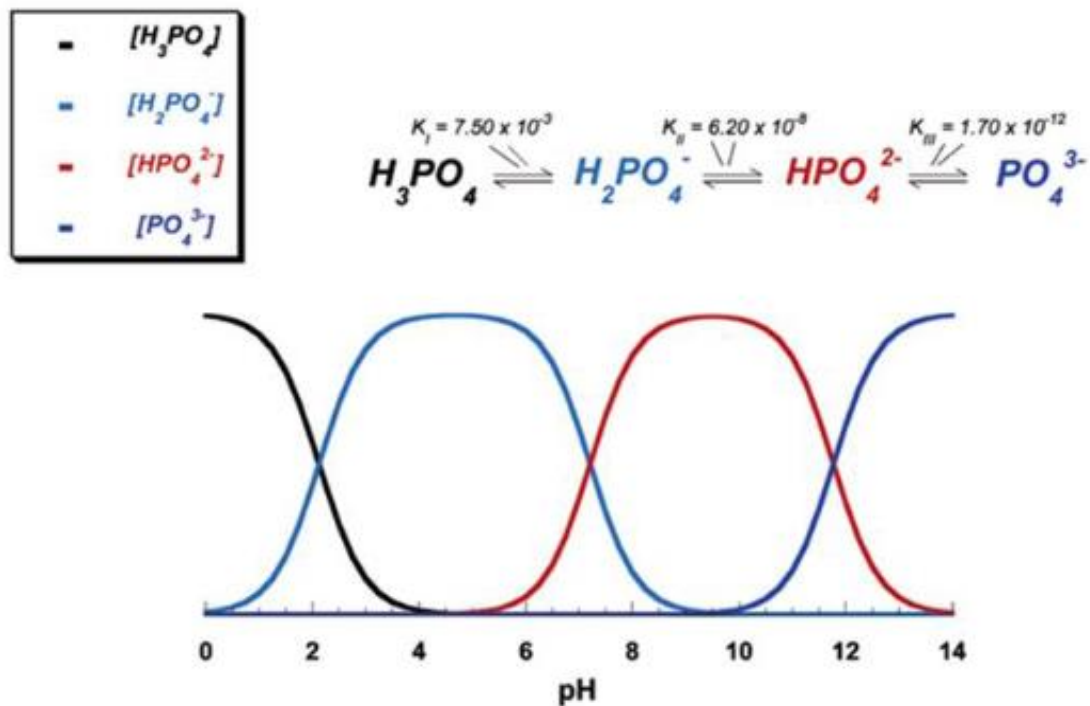


Figure I.11 : Concentrations ioniques en équilibre triprotique de l'acide phosphorique en solution en fonction du pH [45].

Cette polyvalence permet aux CaPs d'être utilisés dans de nombreuses applications biomédicales [27, 39, 47] : comme revêtements d'implants (ces revêtements comprennent l'hydroxyapatite, la fluor-apatite, la fluor-hydroxyapatite et le phosphate tricalcique  $\beta$ ), sous forme de pâtes moulables ou de ciment osseux injectable CaP, ou encore sous forme de granulés ou de blocs pour la régénération osseuse guidée. Les granulés poreux de CaP peuvent également être utilisés comme dispositif de libération de médicaments afin de libérer des médicaments (antimicrobiens) in situ.

Les principaux phosphates de calcium disponibles sur le marché des biomatériaux sont répertoriés dans le Tableau I.8 et classés selon leur rapport molaire Ca/P. Cette caractéristique est fréquemment utilisée car elle englobe les propriétés cristallographiques, morphologiques et chimiques des CaP, et également leur stabilité/réactivité chimique et leur cinétique de dissolution. En effet, la dissolution en milieu biologique est inversement proportionnelle au rapport Ca/P [45]. Les phosphates de calcium les plus utilisés sont le phosphate tricalcique  $\beta$  (TCP) et l'hydroxyapatite [27].

Tableau I.8 : Classification des phosphates de calcium [45].

Nom et formule chimique	Abréviation	Température d'obtention	Rapport Ca/P	Structure cristallographique (groupe d'espace)	Solubilité à 25°C pK <sub>s</sub>	Domaine de stabilité pH*
Phosphate monocalcique anhydre $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$	MCPA	Basse température	0,50	Triclinique (P-1)	1,14	[a]
Phosphate monocalcique hydraté $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	MCPM	Basse température	0,50	Triclinique (P-1)	1,14	0.0-2.0
Phosphate dicalcique anhydre (monétite) $\text{CaHPO}_4$	DCPA	Basse température	1,00	Triclinique (P-1)	6,9	[a]
Phosphate dicalcique hydraté (brushite) $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	DCPD	Basse température	1,00	Monoclinique (Ia)	6,59	2.0-6.0
Pyrophosphate de calcium $\alpha$ , $\beta$ ou $\gamma$ $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$	CPP	Haute température	1,00	Quadratique (P4 <sub>1</sub> )	-	-
Phosphate octocalcique triclinique $\text{Ca}_8(\text{PO}_4)_4(\text{HPO}_4)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	OCPt	Basse température	1,33	Triclinique (P1)	96,6	5.5-7.0
Phosphate octocalcique apatitique $\text{Ca}_8(\text{PO}_4)_2(\text{HPO}_4)_2(\text{OH})_{2,5}$	OCPa	Basse température	1,33	Hexagonale	-	-
Phosphate octocalcique amorphe $\text{Ca}_8(\text{PO}_4)_4(\text{HPO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	OCPam	Basse température	1,33	Amorphe	-	-
Phosphate tricalcique $\alpha$ ou $\beta$ $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	( $\alpha$ , $\beta$ ) TCP	Haute température	1,50	$\alpha$ : Monoclinique (P2 <sub>1</sub> ) $\beta$ : Rhomboédrique (R3 <sub>c</sub> )	25,5 29,9	[b] [b]
Phosphate tricalcique amorphe $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	ACP	Basse température	1,50	Amorphe	-	$\approx$ 5-12 [c]
Phosphate tricalcique apatitique $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2(\text{HPO}_4)(\text{OH})$	TCPa	Basse température	1,50	Hexagonale	-	-
Hydroxyapatite stœchiométrique $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	HAP	Basse et haute température	1,67	Monoclinique (P2 <sub>1</sub> /b) ou Hexagonale (P6 <sub>3</sub> /m)	$\approx$ 85,1	6.5-9.5
Hydroxyapatite déficiente ( $0 < x < 1$ ) $\text{Ca}_{10-x}(\text{HPO}_4)_x(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{OH})_{2-x}$ [d]	CDHA	Basse température	1,5-1,67	Hexagonale (P6 <sub>3</sub> /m)	116,8	9.5-12
Oxyapatite $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{O}$	OXA	Haute température	1,67	Hexagonale	-	-
Phosphate tétracalcique	TTCP	Haute température	2	Monoclinique (P2 <sub>1</sub> )	38-44	[b]

\*domaine de stabilité du pH dans une solution aqueuse à 25°C.

[a] stable au-dessus de 100°C

[b] ce composé ne se précipite pas à partir d'une solution aqueuse

[c] Toujours métastable

[d] Dans le cas  $x=1$  (la condition aux limites avec  $\text{Ca}/\text{P}=1,5$ ), la formule chimique de CDHA est comme suit :  $\text{Ca}_9(\text{HPO}_4)(\text{PO}_4)_5(\text{OH})$ .

## I.5. Revêtements d'hydroxyapatite (HAP) pour implants métalliques

L'hydroxyapatite est utilisée depuis plusieurs décennies comme revêtement dans l'industrie biomédicale, notamment pour les implants dentaires et orthopédiques [7]. Les recherches indiquent que les implants en titane et en alliage de titane revêtus d'hydroxyapatite favorisent une formation plus rapide de l'ostéoïde que leurs homologues non revêtus. Cependant, ces revêtements rencontrent des défis tels qu'une faible résistance à l'adhérence et un stress résiduel élevé, ce qui peut entraîner un décollement au fil du temps. Tandis que, les dérivées d'HAp obtenues en remplaçant les groupes OH<sup>-</sup> dans l'hydroxyapatite par des ions F<sup>-</sup> présentent une stabilité accrue en raison de leur solubilité réduite dans les fluides corporels. De plus, la concentration de F<sup>-</sup> joue un rôle crucial dans la performance de ces revêtements biocéramiques [39].

### I.5.1. Hydroxyapatite

L'hydroxyapatite (HAp) est la forme minérale des apatites de calcium que l'on trouve dans la nature [48]. La découverte de l'HAp remonte au début du 19<sup>e</sup> siècle, lorsqu'elle a été identifiée pour la première fois comme le principal composant minéral des os humains. Alors que l'HAp naturelle dérivée de sources osseuses était initialement utilisée en recherche, le besoin d'un matériau plus standardisé et contrôlable a conduit au développement de l'HAp synthétique. Dans les années 1980, les chercheurs ont réussi à synthétiser l'HAp en utilisant diverses méthodes [49]. Une étude comparative entre l'hydroxyapatite synthétique et naturelle est illustrée dans le tableau I.9. L'hydroxyapatite biologique, souvent pauvre en calcium, contient toujours des groupes carbonates dans sa structure [19].

**Tableau I.9 : Etude comparative entre l'HAp biologique et synthétique (% en poids) [19].**

	Ca/P	Ca	P	Na	K	Mg	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>
<b>HAp biologique</b>	1,65	24,5	11,5	0,7	0,03	0,55	5,8
<b>HAp synthétique</b>	1,67	39,6	18,5	traces	traces	traces	-

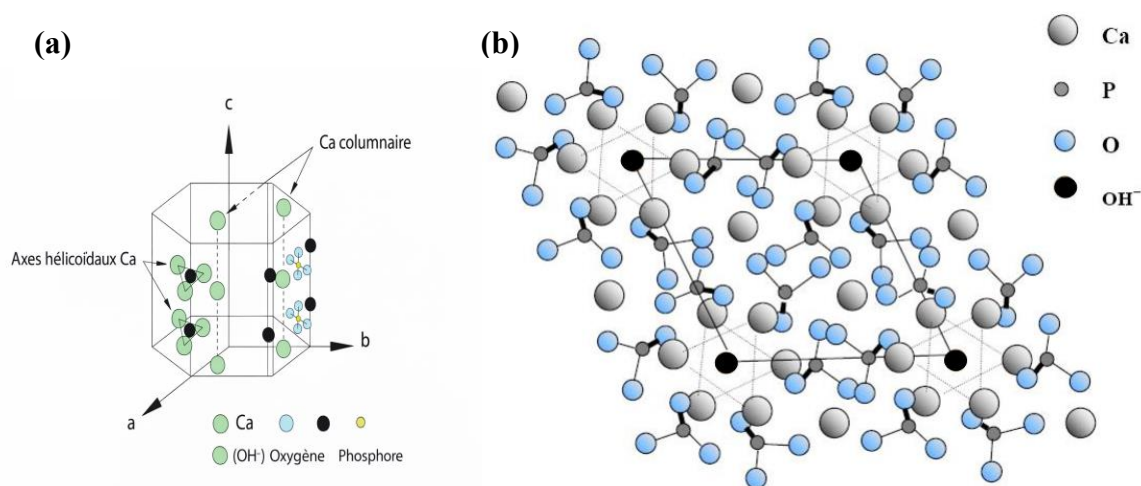
L'HAp est un composé qui a attiré une attention considérable dans le domaine des sciences des matériaux en raison de son évolution remarquable d'un biomatériau simple à un matériau fonctionnel avancé. En tant que principal composant inorganique de l'os humain, l'HAp possède des propriétés uniques qui la rendent très utilisée pour diverses applications au-delà de son contexte biologique [49].

Le revêtement d'hydroxyapatite est l'une des techniques les plus utilisées pour améliorer la biocompatibilité d'un biomatériau, tel qu'un alliage de titane [10]. Sous forme de couches minces (films) ou de revêtements, l'HAp maintient l'intégrité mécanique du dispositif métallique de la prothèse ou de l'implant. Compte tenu de son excellente bioactivité, l'HAp favorise le développement du tissu osseux naturel sur le dispositif prothétique par la formation d'une fine couche d'os attachée à l'os préexistant [7].

### I.5.2. Structures et propriétés

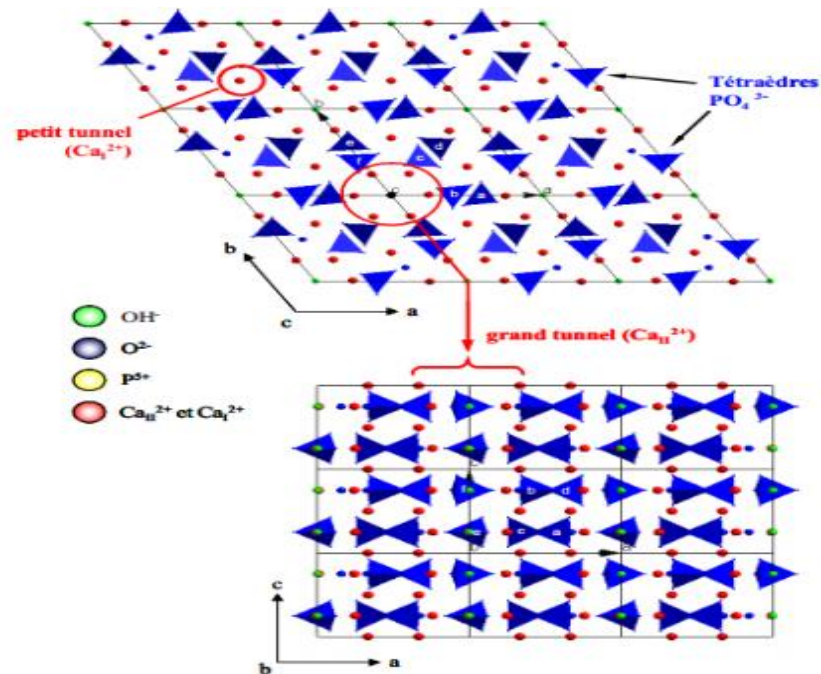
L'HAp est un composé de phosphate de calcium avec la formule chimique  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  [49]. Selon le rapport molaire Ca/P dans la structure apatite, la composition chimique de l'HAp peut varier. Une HAp avec un rapport atomique Ca/P d'environ 1,67 est dite stœchiométrique, tandis que les autres apatites ( $1,5 < \text{Ca/P} < 1,67$ ) sont appelées apatites déficientes [19].

L'HAp existe sous deux structures cristallines : monoclinique ou hexagonale. L'HAp monoclinique est thermodynamiquement stable par rapport au système hexagonal, où la principale différence entre les deux réside dans l'orientation des groupes hydroxyles colonnaires présents dans le réseau cristallin. Tandis que, la phase hexagonale est plus utilisée car la forme monoclinique est facilement déstabilisée par la présence d'impuretés et d'ions étrangers. Le système cristallin hexagonal, illustré à la Figure I.12, appartient au groupe d'espace  $P6_3/m$ . La forme hexagonale est caractérisée par les paramètres de réseau suivants :  $a = b = 9,418 \text{ \AA}$ ,  $c = 6,884 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = \beta = 90^\circ$ ,  $\gamma = 120^\circ$  [50, 51].



**Figure I.12 : Illustration schématique du système cristallin hexagonal de l'HAp (a) Projection dans le plan de base (001) de la cellule élémentaire de l'hydroxyapatite (b) [7, 52].**

La structure cristalline d'HAp est composée d'un empilement de tétraèdres  $\text{PO}_4$  qui forment le squelette de la structure apatitique. Cet empilement forme deux types de tunnels parallèles à l'axe  $c$  (perpendiculaires au plan (001)) [53, 54]. Le premier tunnel a un petit diamètre (environ  $2,5 \text{ \AA}$ ), est occupé par quatre atomes de calcium, appelés  $\text{Ca(I)}$ , entourés par neuf atomes d'oxygène des groupements phosphate  $\text{PO}_4$ . Le second type de tunnel, d'un diamètre de  $3 \text{ à } 4,5 \text{ \AA}$ , contient six autres cations de calcium, appelés  $\text{Ca(II)}$ , située à  $z = \frac{1}{4}$  et  $\frac{3}{4}$  et formant 2 triangles équilatéraux alternés autour de l'axe sénaire hélicoïdal. Les ions  $\text{OH}^-$  se logent le long de cet axe [27, 54, 55].



**Figure I.13 : Projection de la structure de l'hydroxyapatite selon les plans (001) et (010) [19].**

L'hydroxyapatite est faiblement soluble dans l'eau distillée, soluble dans les solutions acides et insoluble dans les solutions alcalines. La solubilité de l'hydroxyapatite dépend d'un ensemble de paramètres : le rapport  $\text{Ca/P}$ , le degré de cristallinité, les dimensions des cristallites, le taux de porosité et le degré de frittage [27].

### I.5.3. Substitution dans la structure apatitique

Il a été confirmé que les tissus durs tels que l'os, la dentine et l'émail sont non seulement composés de calcium et de phosphate, mais contiennent également divers ions d'oligo-éléments et des minéraux, tels que les ions  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Si}^{4+}$ ,  $\text{Cr}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ , et plus encore [56]. Un aperçu de la fonction et du contenu des oligo-éléments et des minéraux dans l'os, la dentine et l'émail humains est présenté dans le Tableau I.10.

**Tableau I.10 : Le contenu et la fonction des oligo-éléments et des minéraux dans l'os humain, la dentine et l'émail [56].**

Eléments	Os	Dentine	Email	Rayon ionique (Å) (Ca 0,99)	Fonction
<b>CO<sub>3</sub><sup>2-</sup></b> (wt.%)	7,40	5,60	3,50	-	Stimule la différenciation des ostéoblastes. Dissolution rapide in vivo et in vitro.
<b>Sr</b> (wt.%)	0,05	0,04	0,03	1,12	Favorise la prolifération et la différenciation des ostéoblastes. Inhibe l'activité des ostéoclastes et la résorption osseuse.
<b>Mg</b> (wt.%)	0,72	1,23	0,44	0,66	Favorise l'ostéointégration et la croissance osseuse. Améliore la résistance.
<b>Na</b> (wt.%)	0,90	0,60	0,50	0,98	Améliore l'adhésion cellulaire. Favorise la résorption et le métabolisme osseux.
<b>K</b> (wt.%)	0,03	0,05	0,08	1,33	Favorise le processus de nucléation minérale de l'apatite. Améliore la conductivité.
<b>F</b> (wt.%)	0,10	0,07	0,01	1,36	Inhibe l'adhésion bactérienne. Stimule la croissance et la formation osseuses.
<b>Cl</b> (wt.%)	0,13	0,01	0,30	1,81	Augmente l'acidité de la surface. Affecte positivement le processus de résorption osseuse.
<b>Ag</b> (ppm)		2,00	0,60	1,28	Propriétés antibactériennes. Augmente l'ostéointégration.
<b>Mn</b> (ppm)	0,17	0,60	0,60	0,80	Régule la prolifération et la différenciation des ostéoblastes.
<b>Si</b> (ppm)	500				Important dans la formation de l'apatite. Optimise la prolifération cellulaire et la néovascularisation.
<b>Cu</b> (ppm)	0,2			0,65	Inhibe l'adhésion bactérienne. Améliore la bioactivité.
<b>Zn</b> (ppm)	0,04			0,74	Active les enzymes liées au métabolisme osseux. Inhibe la différenciation des ostéoclastes et favorise l'activité des ostéoblastes.

La structure cristalline de l'hydroxyapatite contient deux types de tunnels (de type I et de type II), qui lui confèrent la capacité d'échange d'ions (substitution) au site calcium et au site phosphore ou hydroxyle [19]. Par exemple, les anions OH<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup> et F<sup>-</sup> peuvent se substituer les uns aux autres au niveau des sites de canaux dans presque toutes les proportions [55]. Des complexes anioniques trivalents (VO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, MnO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, AsO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, bivalents (CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) ou tétravalents (SiO<sub>4</sub><sup>4-</sup>, GeO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, etc.) peuvent remplacer le groupement phosphate (PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>) et un grand nombre de cations métalliques monovalents (N<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>), bivalents (Sr<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, Ba<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, etc.) et trivalents (Cr<sup>3+</sup>, Al<sup>3+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Gd<sup>3+</sup>, ions des terres rares REE<sup>3+</sup>, etc.) peuvent se substituer au calcium (Ca<sup>2+</sup>).

Le tableau I.11 rassemble des exemples de substitutions dans la structure de l'hydroxyapatite par des éléments présents dans la phase minérale de l'os [19, 27, 55].

**Tableau I.11 : Quelques exemples de substitutions dans la structure de l'hydroxyapatite [27].**

Substitutions	Formules chimiques théoriques	Notations
<b>Site Ca<sup>2+</sup></b>		
Mg <sup>2+</sup>	Ca <sub>10-x</sub> Mg <sub>x</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> (OH) <sub>2</sub>	Mg-HA
Zn <sup>2+</sup>	Ca <sub>10-x</sub> Zn <sub>x</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> (OH) <sub>2</sub>	Zn-HA
Sr <sup>2+</sup>	Ca <sub>10-x</sub> Sr <sub>x</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> (OH) <sub>2</sub>	Sr-HA
Ag <sup>+</sup>	Ca <sub>10-x</sub> Ag <sub>x</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> (OH) <sub>2-x</sub>	Ag-HA
<b>Site PO<sub>4</sub><sup>3-</sup></b>		
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	Ca <sub>10-x</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>6-x</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>x</sub> (OH) <sub>2-x</sub>	C-HA type B
SiO <sub>4</sub> <sup>4-</sup>	Ca <sub>10</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>6-x</sub> (SiO <sub>4</sub> ) <sub>x</sub> (OH) <sub>2-x</sub>	Si-HA
HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Ca <sub>10-x</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>6-x</sub> (HPO <sub>4</sub> ) <sub>x</sub> (OH) <sub>2-x</sub>	
<b>Site OH-</b>		
F <sup>-</sup>	Ca <sub>10</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> (OH) <sub>2-2x</sub> F <sub>2x</sub>	F-HA
Cl <sup>-</sup>	Ca <sub>10</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> (OH) <sub>2-2x</sub> Cl <sub>2x</sub>	Cl-HA
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	Ca <sub>10</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> (OH) <sub>2-2x</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>x</sub>	C-HA type A
<b>Sites PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> et OH<sup>-</sup></b>	Ca <sub>10-x+ux-u</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>6-x</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>x</sub> (OH) <sub>2-x+2u-2y</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>y</sub> <sub>x-</sub>	C-HA type A/B

Activer Wind  
Accédez aux nars

Cependant, tous les cations ne se substituent pas avec la même facilité et les quantités insérées dépendent aussi bien de la taille du cation que de sa charge. Dans le cas de substitutions de même charge, le paramètre important est de minimiser l'écart en taille par rapport au cation de référence [19].

De plus, L'incorporation d'ions dans la structure de l'HA peut entraîner certaines modifications structurales, détectables à l'aide de diverses techniques analytiques. La substitution ionique dans la structure apatitique peut affecter la structure cristalline, la cristallinité, la charge de surface, la solubilité et d'autres propriétés essentielles, entraînant des changements majeurs dans les performances biologiques lors de l'implantation [55, 56].

Le dopage de l'hydroxyapatite par différents ions, en substituant des sites spécifiques dans sa structure cristalline, offre une voie prometteuse pour ajuster sa composition chimique et ainsi optimiser ses propriétés physico-chimiques pour des applications biomédicales, notamment les revêtements à base d'hydroxyapatite synthétique [27, 56].

Pour cette raison, de nombreuses études se sont penchées sur le dopage des revêtements d'hydroxyapatite (HA) par des ions biologiquement fonctionnels. Par exemple, Weichang Xue et al. [57] ont mis en évidence l'intérêt des apatites dopées au strontium pour les revêtements d'implants orthopédiques et dentaires, en raison de leurs propriétés antibactériennes.

Vranceanu et al. [58] ont utilisé une cellule électrochimique typique à trois électrodes pour effectuer une déposition électrochimique en mode courant constant pulsé, incorporant différentes concentrations de Mg dans la structure de l'HA. Le revêtement d'HA dopé au Mg montre une cristallinité et une taille des cristaux accrues par rapport au revêtement d'HA non dopé. Ils ont également observé que ces revêtements dopés au magnésium modifiaient le comportement électrochimique des implants métalliques, notamment en ajustant leur taux de dissolution.

Li et al. [59] ont déposé différentes teneurs en cuivre d'hydroxyapatite cuivrique (CuHA) sur une surface de titane pur par dépôt électrochimique. Ils ont constaté que le revêtement de CuHA présentant une teneur en cuivre de 1,57 % possédait une bonne morphologie de surface, des propriétés antibactériennes et une bonne biocompatibilité, ce qui en ferait un matériau candidat prometteur pour des applications biomédicales.

Bai et al. [60] ont utilisé la technologie de projection plasma par suspension pour préparer un revêtement d'hydroxyapatite fluorée (FHA) sur un substrat en titane (Ti). Selon l'évaluation électrochimique, le substrat en Ti avec revêtement FHA a montré une résistance à la corrosion supérieure à celle du Ti non revêtu. Les résultats du test de solubilité révèlent que l'incorporation d'ions fluorures (F<sup>-</sup>) améliore la résistance à la dissolution du revêtement d'HA.

Comparée à l'hydroxyapatite, les apatites substituées aux ions fluorures présentent d'excellentes propriétés biologiques, mises en évidence par une réduction significative de la solubilité de l'hydroxyapatite [27].

## I.6. Fluorapatite et Fluorhydroxyapatite

Pour améliorer l'intégration chimique et la biocompatibilité à long terme des systèmes implantés, l'état de surface est l'un des facteurs les plus importants. À cette fin, les revêtements prothétiques comme l'hydroxyapatite phosphocalcique (HA :  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{OH}_2$ ) ont émergé au cours des trente dernières années comme des matériaux prometteurs en raison de leur composition chimique très proche de celle de l'os. Afin de se rapprocher de la partie minérale de l'os qui contient de nombreux substituts ioniques, des études ont été menées sur l'influence de divers ions, tels que l'ion

fluorure (F<sup>-</sup>) [61]. Ce dernier qui est un élément crucial dans la formation des os et est considéré comme un facteur non hormonal. De plus, il est également nécessaire pour la prévention des caries dentaires et le traitement de l'ostéoporose [56].

Les apatites fluorées ont été largement étudiées durant les dix dernières années en raison de leurs grandes stabilités chimique et thermique [54]. De manière générale, l'ion halogène F<sup>-</sup> a la capacité de s'incorporer au niveau de la structure de l'hydroxyapatite, jusqu'à remplacement total des groupements hydroxyle, pour donner lieu à la formation de la fluoroapatite (FA) de formules chimiques Ca<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>F<sub>2</sub> [27]. Les structures de l'hydroxyapatite (HA) et de la fluoroapatite (FA) sont très similaires [55]. Tandis que, la substitution partielle d'ion fluorure dans le réseau apatitique forme la fluorhydroxyapatite (FHA, Ca<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>(OH)<sub>2-xFx</sub> où 0 < x < 2, x est le degré de fluoration) [54, 62]. En comparaison avec les revêtements en hydroxyapatite (HA), les revêtements en FHA pourraient offrir une dissolution plus faible, une meilleure déposition de la couche semblable à l'apatite, une meilleure adsorption des protéines, une attache cellulaire comparable ou meilleure et une activité améliorée de la phosphatase alcaline en culture cellulaire [61].

Récemment, de nombreux chercheurs [62] se sont concentrés sur l'application de l'hydroxyapatite fluorée (FHA) comme revêtements bioactifs pour fournir à la fois une stabilité précoce et une performance à long terme.

Farley et al. (1983) [63] ont démontré que le fluor stimulait la formation osseuse à faibles doses, mais qu'un excès pouvait induire des pathologies squelettiques comme la fluorose.

S. Zhang et al. [64] ont fabriqué un revêtement dense et uniforme d'hydroxyapatite fluorée (FHA) sur des substrats de Ti6Al4V par la méthode de trempage sol-gel. Les résultats ont montré que les rapports Ca/P des revêtements sont presque égaux à la valeur stœchiométrique (1,67). De plus, les essais de rayure ont démontré une corrélation positive entre la teneur en fluor et l'adhérence du dépôt, cette dernière s'améliorant jusqu'à 35 % sur le substrat en titane. Cette amélioration de l'adhérence est bien plus marquée à des températures de cuisson plus élevées. L'augmentation de l'adhérence provient probablement de la formation de liaisons chimiques à l'interface et de la réduction du désaccord thermique due à l'incorporation du fluor dans la structure de HA. En conséquence, l'interface entre le revêtement et le substrat devient plus ductile.

Y. Huang et al. [65] ont développé un revêtement de ZnFHA sur une surface d'implant en Ti-cp par électrodéposition. Ils ont également étudié la résistance à la corrosion et la réponse cellulaire associées à ce matériau. La morphologie en forme d'aiguille des cristaux nanostructurés de ZnFHA

présentait un diamètre d'environ 100 nm. Le co-dopage de  $F^-$  et de  $Zn^{2+}$  dans HA a considérablement réduit la porosité. De plus, le revêtement est devenu plus dense avec cette approche. Le revêtement de ZnFHA offre un taux de corrosion significativement plus faible (0,11 mm/an) que le matériau non revêtu, grâce à la formation d'une couche dense et nanostructurée d'apatite qui assure une protection efficace du substrat contre la corrosion.

J. Cao et al. [66] ont ajouté du fluorure de calcium à un revêtement d'hydroxyapatite (F-HA) pour former un revêtement bioactif biomimétique par dépôt laser pulsé. Les effets de dégradation du revêtement F-HA ont été analysés dans un fluide corporel simulé (SBF). Selon leurs résultats, le revêtement HA dopé au  $CaF_2$  peut améliorer significativement l'activité de cicatrisation osseuse dans les premiers stades d'un défaut osseux.

## I.7. Revêtements en HA multi-substitués

Plusieurs études ont été menées sur les substitutions ioniques multiples [51, 55, 56] afin d'obtenir des systèmes dont la composition chimique et les propriétés structurales se rapprochent d'avantage des bio-apatites naturelles. Des co-substitutions cationiques [62], anioniques [55] et anionique-cationiques [61, 62, 65] ont été réalisées sur l'hydroxyapatite. Des cations tels que  $Mg^{2+}$  et  $Cu^{2+}$  ont été co-substitués avec le fluor dans l'hydroxyapatite pour former respectivement la Mg-FHA [67], la Cu-FHA [62] et la MgCu-FHA, afin de combiner les avantages de ces cations avec la faible solubilité de la FHA. Ces substitutions d'oligo-éléments ont conduit à de nouvelles propriétés physico-chimiques, mécaniques et biologiques par rapport aux matériaux non substitués.

### I.7.1. Substitution de magnésium dans la structure de Fluorhydroxyapatite

Le magnésium est l'un des ions clés de l'organisme humain, et environ 60 % du  $Mg^{2+}$  est stocké dans l'os humain. Les ions  $Mg^{2+}$  peuvent influencer positivement le métabolisme osseux, réguler l'activité des ostéoblastes et des ostéoclastes, l'adhésion et la prolifération cellulaire, ainsi que la différenciation des cellules souches en phénotype ostéoblastique [51]. Le remplacement par des ions  $Mg^{2+}$  peut modifier la taille et la densité des nanoparticules d'hydroxyapatite (HA), associées à des propriétés mécaniques spécifiques de l'os. Le dopage au  $Mg^{2+}$  peut conduire à une meilleure adhésion des ostéoblastes et à une activité biologique accrue par rapport à l'HA pure, car l'ajout de magnésium rapproche l'hydroxyapatite calcique de l'os naturel. De plus, une carence en magnésium peut nuire à la croissance osseuse et à la densité osseuse, conduisant finalement à une fragilité osseuse [56].

Cai et al. [67] ont utilisé l'incorporation de magnésium (Mg) et de fluor (F) pour améliorer la bioactivité des revêtements d'hydroxyapatite (HA) ( $\text{Ca}_{10-x}\text{Mg}_x(\text{PO}_4)_6\text{F}(\text{OH})$ ,  $x=1$ ) sur les alliages de Ti6Al4V. Dans leurs travaux suivants, Cai et al. [68] ont déterminé un effet positivement significatif des ions  $\text{Mg}^{2+}$  sur la prolifération cellulaire (MG63) et la différenciation tardive à  $x=1,5$ . Enfin, ils ont étudié l'interface entre le revêtement Mg-FHA et le substrat Ti6Al4V, et ont démontré que l'incorporation des ions  $\text{Mg}^{2+}$  dans le revêtement FHA améliore la résistance à la décohésion grâce à la diffusion mutuelle des éléments entre le revêtement et le substrat, et à la formation consécutive de liaisons chimiques.

J. Cao et al. [69] ont élaboré des revêtements Mg-F-HA sur la surface d'un substrat de titane par dépôt laser pulsé. L'effet de l'ajout de Mg et de F sur les propriétés des revêtements a été analysé. Les études de bioactivité in vitro ont été consacrées à l'évaluation du comportement de dissolution et de précipitation du revêtement HA dopé au Mg et au F dans un liquide simulant le fluide corporel (SBF) sur une période d'immersion à  $37 \pm 0,5$  °C pendant 7 et 14 jours. Les résultats ont indiqué que le revêtement HA dopé au Mg et au F pouvait accélérer la formation d'une couche d'apatite à la surface après immersion dans le SBF et également induire la prolifération cellulaire.

Kheradmandfard et Fathi [70] ont préparé des nano-poudres de fluoroapatite magnésienne (Mg-FA) avec différentes teneurs en magnésium ( $\text{Ca}_{10[1]x}\text{Mg}_x(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ , où  $x=0 ; 0,25 ; 0,5 ; 0,75$  et 1) par la méthode sol-gel. L'incorporation d'ions magnésium dans la FA a entraîné une diminution des paramètres de réseau, et seule une partie du magnésium est entrée dans le réseau de la FA, tandis que le reste a formé du  $\text{MgF}_2$ . Dans leurs recherches ultérieures [71], Kheradmandfard et Fathi ont constaté qu'avec l'augmentation de la substitution par le magnésium, la solubilité des nanopoudres et l'adsorption des ions  $\text{Ca}^{2+}$  à la surface des poudres augmentaient simultanément. Il a été conclu que la substitution par le magnésium améliore la bioactivité de la FA.

### **I.7.2. Substitution du cuivre dans la structure de Fluorhydroxyapatite**

Le cuivre (Cu) [56], l'un des oligo-éléments les plus abondants dans le corps humain, joue un rôle important dans le système immunitaire, la synthèse des acides nucléiques, l'élimination des radicaux libres, les réactions enzymatiques et la formation des tissus osseux. Par exemple, le cuivre présente des propriétés antibactériennes, ostéogéniques et angiogéniques. Il a été utilisé pour améliorer la bioactivité et les propriétés antibactériennes des implants dentaires en titane.

Cependant, au-delà d'une certaine concentration, la présence de cuivre peut être toxique pour l'homme.

F. Bir et al. [62] ont préparé un revêtement d'hydroxyapatite co-substitué avec Zn, Ag, Cu et F (Zn-FHA, Ag-FHA et Cu-FHA) sur des substrats en acier inoxydable 316L par une technique de dépôt électrochimique à différentes températures. Selon leurs résultats, le processus de dépôt électrochimique a été utilisé avec succès pour la synthèse de revêtements de fluorohydroxyapatite monophasique dopée avec des ions métalliques. De plus, tous les échantillons de FHA dopés présentent une excellente activité antimicrobienne « in vitro » contre les micro-organismes.

Totea et al. [72] ont synthétisé par électrodéposition des revêtements hydrophile, biomimétiques, à base de phosphate fluoré, dopés avec divers ions ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ) sur un alliage CoCrMo. Ils ont observé que l'incorporation de Cu ou Zn, ou des deux, dans les revêtements fluorés induit une diminution de la cristallinité et une augmentation de l'angle de contact, tout en restant dans le domaine hydrophile. Les revêtements sont non hémolytiques, à l'exception du FHA dopé au Zn qui est légèrement hémolytique. Concernant l'influence des ions dopants sur l'activité antibactérienne, la meilleure est attribuée au revêtement FHA incorporant du Cu.

### 1.7.3. Co-substitution cationique dans la structure de Fluorhydroxyapatite

L'introduction de multiples anions et cations dans la structure de l'HA constitue une approche novatrice visant à exploiter l'effet synergique des dopants multi-élémentaires. L'incorporation de diverses substitutions ioniques renforce non seulement la stabilité structurale mais améliore également la biocompatibilité et les propriétés antibactériennes. De plus, cette stratégie confère une plus grande adaptabilité à l'HA. Il convient de mentionner que le nombre d'articles de recherche sur le mécanisme de dopage binaire, ternaire et multi-ionique dans les structures HA est limité [56].

Xiao et al. [51] ont obtenu de l'hydroxyapatite co-substituée avec Zn/Sr/F. La substitution des ions  $\text{Zn}^{2+}$  et  $\text{Sr}^{2+}$  dans le réseau cristallin entraîne des distorsions et des déformations du réseau, ce qui entrave de nouvelles substitutions et entraîne une diminution du degré de substitution. Cependant, le degré de substitution des ions  $\text{Zn}^{2+}$  et  $\text{Sr}^{2+}$  augmente lorsque l'hydroxyapatite contient des ions  $\text{F}^-$  en raison d'une plus grande stabilité du réseau. Le même relargage rapide des ions  $\text{Zn}^{2+}$  et  $\text{Sr}^{2+}$  a été observé dans les études de Zhang et al. [73]. Cependant, l'incorporation des ions  $\text{F}^-$  diminue la solubilité et le relargage des ions. De plus, la co-substitution Zn/Sr a augmenté la prolifération des

cellules MC3T3-E1 et la sécrétion de phosphatase alcaline (ALP), tandis que la co-substitution Zn/Sr/F a encore amélioré la performance biologique de l'hydroxyapatite, indiquant un rôle crucial des ions  $F^-$  [51].

V. Sanyal et al. [74] ont étudié la contribution des ions  $Sr^{2+}$  et  $Zn^{2+}$  substitués dans la structure de la fluorohydroxyapatite ( $Ca_{10}(PO_4)_6F_{0,5}(OH)_{1,5}$ , FHA). Leurs résultats suggèrent que la co-substitution du strontium et du zinc dans la FHA améliore de manière significative ses propriétés mécaniques et sa bioactivité. En ajustant les concentrations de ces ions, il est possible d'obtenir les propriétés souhaitées, ce qui pourrait ouvrir la voie à des applications dans le domaine biomédical.

## I.8. Méthodes de synthèse

Il existe plusieurs méthodes pour déposer l'hydroxyapatite (HAp) de manière générale et la FHA (pure ou dopée) de manière spécifique sur les implants métalliques [61, 75]. La plupart des procédés industriels utilisent des techniques à haute température, incompatibles avec la préservation de la stœchiométrie nanocristalline des apatites. Ainsi, afin d'assurer une haute réactivité de surface du matériau, il est préférable d'utiliser des méthodes de revêtement à basse température [76], telles que les procédés d'électrodéposition. Voici quelques techniques de synthèse [61, 75, 65]:

### I.8.1. Précipitation humide

Cette méthode consiste à mélanger des précurseurs de calcium et de phosphate dans une solution aqueuse, ce qui entraîne la précipitation de l'HAp. Les paramètres du processus, tels que le pH, la température et le temps de réaction, peuvent être ajustés pour contrôler la taille, la morphologie et la cristallinité des particules d'HAp obtenues [49].

### I.8.2. Le dépôt par laser pulsé (DLP)

C'est une technique de dépôt physique de vapeur également connue sous le nom d'ablation laser pulsée (ALP). Il s'agit d'une méthode consistant à bombarder un objet avec un laser, puis à déposer le matériau issu de ce bombardement sur différents substrats pour former un précipité ou un film. La température du substrat pendant le dépôt DLP du film se situe généralement entre 350 et 600 °C, assurant ainsi la formation d'un revêtement hautement cristallin et monophasique sur le matériau implantaire, distribué uniformément à la surface du film. Même en DLP, la température du substrat affecte fortement le résultat final du dépôt, et en modifiant la température de dépôt, la texture, la rugosité et la cristallinité de la surface du revêtement peuvent être finement ajustées. Un revêtement dense ou poreux peut être obtenu par un choix judicieux des paramètres de dépôt. Le revêtement DLP présente une forte adhésion au substrat et montre une bonne biocompatibilité et bioactivité [56].

### I.8.3. Sol-Gel

La méthode sol-gel implique l'hydrolyse et la condensation de molécule précurseur pour former un sol, qui est ensuite transformé en gel et ensuite calciné pour obtenir l'HAp. Cette technique offre un meilleur contrôle sur la composition, l'homogénéité et la porosité du matériau obtenu [49], et est considérée comme une technologie de revêtement simple, peu coûteuse et durable. Les précurseurs de CaP les plus couramment utilisés sont le nitrate de calcium et le pentoxyde de phosphore, et deux solvants (généralement l'eau et l'éthanol) sont ajoutés lors de la préparation de la solution. Le mélange résultant est ensuite chauffé à reflux à différentes températures. Pour obtenir une suspension Sol-gel, le solvant est évaporé pour obtenir une solution plus visqueuse, ce qui aboutit au Sol-gel. Les principaux facteurs qui influencent la préparation Sol-gel incluent la valeur du pH, l'équilibre chimique et le temps [56].

### I.8.4. Hydrothermal/ Solvothermal

La synthèse hydrothermale ou solvothermale [49] implique la réaction de précurseurs de calcium et de phosphate dans une solution aqueuse à haute pression et haute température. Ce processus permet la formation d'HAp hautement cristallin avec une taille et une morphologie des particules contrôlées.

### I.8.5. Pulvérisation cathodique magnétron à radiofréquence (RF-MS)

Le revêtement d'HA par cette méthode a été appliqué avec succès sur la surface du titane (Ti) en utilisant la RF-MS. L'équipement typique pour la préparation du revêtement en HA comprend une chambre à vide, un générateur RF, un réseau d'adaptation, un magnétron, et un système de refroidissement. La pulvérisation se réfère au processus par lequel les atomes ou les molécules de certains matériaux sont bombardés et éjectés par des ions à haute énergie dans une chambre à vide, qui peuvent être obtenus en mode courant continu (DC) ou en mode radiofréquence (RF). Cependant, le revêtement en HA ne peut être déposé qu'en mode RF, car le mode DC nécessite que le matériau déposé soit conducteur. Le revêtement obtenu peut être très mince avec une épaisseur très uniforme et peut couvrir efficacement les irrégularités de surface. La morphologie de surface et la rugosité peuvent être contrôlées par un recuit post-déposition. Cependant, l'une des principales limitations de cette technique est que la composition du revêtement peut différer de celle de la cible déposée. Le rapport Ca/P du revêtement peut varier dans une large gamme (1,6 à 2,6 voire plus) et est généralement supérieur à celui des cibles en HA, en fonction du système de pulvérisation et des paramètres [56].

### **I.8.6. Sources biogéniques**

Pour synthétiser des céramiques d'HAp, une approche écologique utilise divers matériaux naturels, notamment les déchets osseux/dents, les coquilles d'œufs, les organismes marins, les biomolécules d'origine naturelle et les biomembranes. Cette méthode durable transforme les matériaux de déchets en ressources précieuses, résultant en une gamme variée de structures, y compris des sphères, des formes irrégulières, des flocons, des plaques, des tiges, des structures tubulaires, etc. Ces céramiques d'HAp peuvent présenter une gamme de tailles allant de 10 nanomètres à 200 micromètres [49].

### **I.8.7. Dépôt biomimétique**

Les approches biomimétiques visent à imiter le processus naturel de formation de l'HAp dans le corps. Cette méthode consiste à déposer l'HAp sur un substrat par précipitation contrôlée des ions calcium et phosphate dans des conditions qui imitent les environnements physiologiques. Cette technique permet la formation d'une couche d'HAp hautement bioactive et structurellement similaire [49].

### **I.8.8. La projection plasma (PS)**

C'est une technique traditionnelle pour préparer des revêtements en HA, utilisée en pratique clinique, offrant une solution pratique et fiable pour la formation de revêtements sur les implants. Le PS est un procédé de projection thermique, comprenant la projection plasma atmosphérique (APS), la projection plasma par poudre (PPS), la projection plasma sous vide (VPS), la projection plasma par suspension (SPS), la projection plasma liquide (LPS), et ainsi de suite. Dans le processus PS, sous l'action d'un gaz de travail ( $H_2$ ,  $N_2$ , Ar, etc.), les particules de matière première sont chauffées à un état fondu ou semi-fondu, accélérées à une certaine vitesse, puis frappent la surface du matériau de matrice prétraité, se déforment et déposent le revêtement sur la surface. Cette technique est caractérisée par une haute température et une haute vitesse [56].

### **I.8.9. La déposition électrophorétique (EPD)**

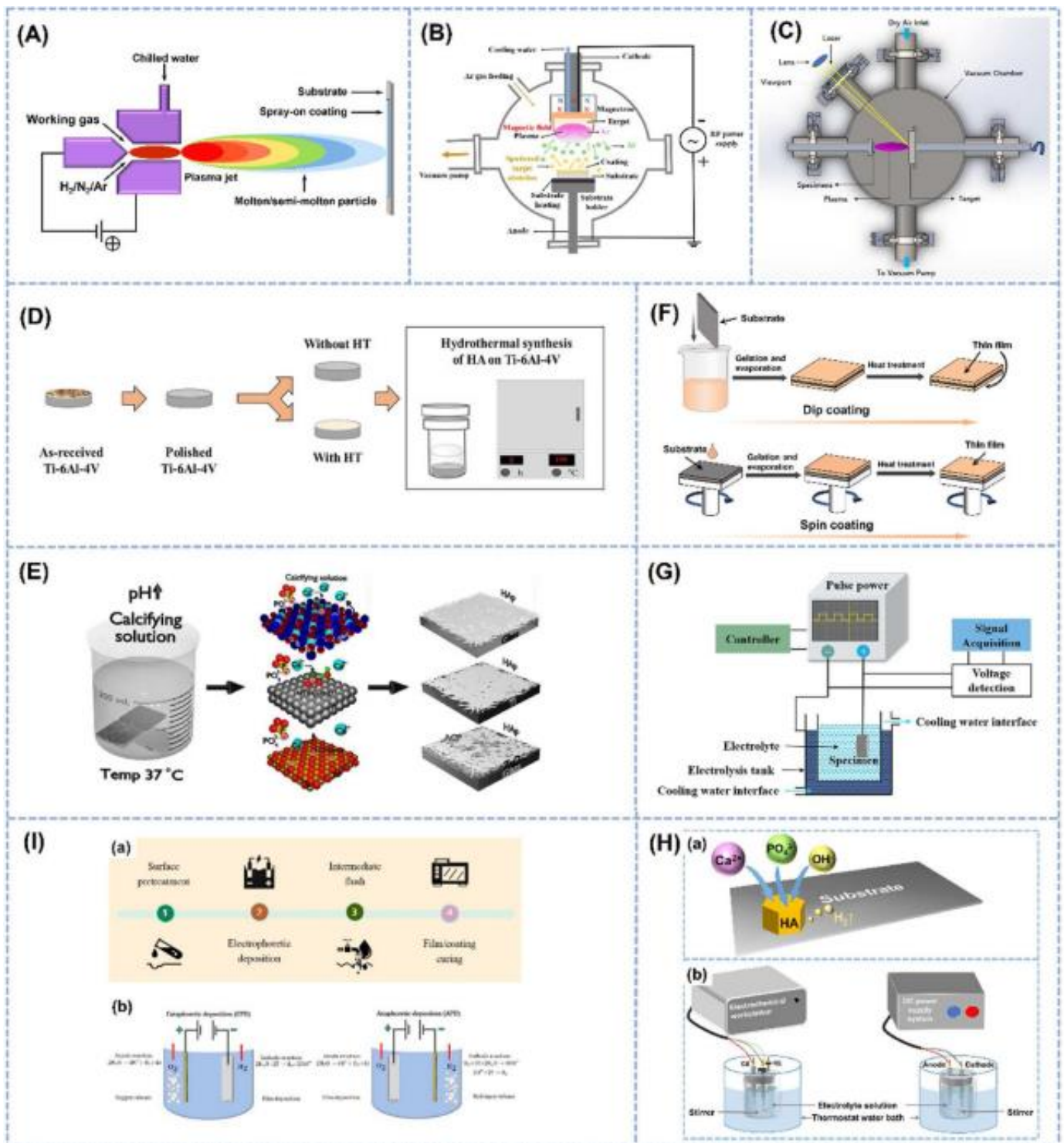
C'est un procédé de dépôt de particules en suspension sur la surface du substrat à l'aide d'un champ électrique à courant continu. Dans ce processus, les particules chargées en suspension dans le milieu liquide sont transférées vers l'électrode de charge opposée sous l'action d'un champ électrique, et un revêtement est progressivement déposé sur le matériau du substrat. Les facteurs clés influençant cette technique incluent la taille des particules, la constante diélectrique, la conductivité du fluide et le potentiel zeta. De plus, le temps de dépôt, la tension appliquée et la conductivité du substrat ont également un impact significatif sur le processus [56].

### **I.8.10. L'oxydation par micro-arc (MAO)**

C'est une technique de modification de surface largement utilisée pour produire des revêtements en HA sur des surfaces métalliques. La MAO a été développée à partir de la technologie d'oxydation anodique. La croissance du revêtement se déroule à travers plusieurs processus, tels que l'interaction du film fondu avec les composants de l'électrolyte dans le canal de décharge, la synthèse chimique par plasma, et la transformation thermique ou thermo-électrochimique des composants du plasma. Le revêtement en HA aboutit généralement à une nanostructure homogène et poreuse avec l'épaisseur et la morphologie souhaitées, favorisant l'adhésion des ostéoblastes et leur prolifération rapide. Il peut également incorporer des éléments bioactifs tels que l'Ag, le Zn, et le Sr pour stimuler l'interaction entre l'implant et l'environnement biologique environnant. Actuellement, cette méthode est largement utilisée pour préparer des revêtements bioactifs par modification de surface du Ti [56].

### **I.8.11. Dépôt électrochimique**

Les méthodes électrochimiques impliquent l'électrodéposition de l'HAp à l'aide d'une cellule électrolytique. Cette technique permet un contrôle précis sur le processus de dépôt, résultant en des revêtements avec une épaisseur, une morphologie et une composition sur mesure [49]. L'électrodéposition électrolytique (ED) est une méthode prometteuse pour le revêtement de phosphate de calcium sur différents métaux et alliages en raison de sa simplicité de mise en œuvre, de son coût économique, de sa capacité à former un revêtement uniforme, de son faible besoin en température et de sa possibilité de revêtement de formes complexes [75].



(A) la projection plasma (PP), (B) le dépôt par pulvérisation cathodique magnétron radiofréquence (DCMRF), (C) la chambre de dépôt par laser pulsé. (D) Diagramme de flux du processus de synthèse hydrothermale de l'HA sur substrat Ti6Al4V. (E) Dépôt de films d'HA sur substrats de verre, de Ti et de film mince de ZnO pulvérisé par dépôt biomimétique. (F) la technologie sol-gel, (G) le dispositif d'oxydation micro-arc (OMA). (H) Schéma de (a) le mécanisme réactionnel et (b) le dispositif expérimental du dépôt électrochimique. (I) (a) Le processus de production et (b) le dispositif et les processus expérimentaux du dépôt électrophorétique.

**Figure I.14 : Méthodes de préparation du revêtement d'HA, schéma de l'équipement expérimental [56].**

## I.9. Conclusion

Ce chapitre a fourni un aperçu sur les différentes classes de biomatériaux existants, en particulier des biomatériaux métalliques à base de titane. Ce qui précède met en évidence que les alliages de titane sont des biomatériaux de choix en raison de leurs propriétés chimiques, biologiques et mécaniques, ainsi que de leur excellente biocompatibilité. Toutefois, dans le cas d'un implant en titane, il est largement reconnu que ce dernier est presque inerte, même dans les environnements corporels, grâce à la couche d'oxyde passive formée à sa surface, qui sert également de barrière contre la corrosion. Bien que certains rapports aient montré une accumulation de titane dans les tissus adjacents à l'implant, suggérant une libération d'ions métalliques et un certain degré de corrosion in vivo, de nombreux efforts ont été concentrés sur les méthodes de modification de surface pour produire une surface bioactive sur les alliages à base de titane.

Les travaux étudiés montrent que les phosphates de calcium, notamment l'hydroxyapatite (HA), représente un espoir réel pour la médecine. En tant que revêtements sur des substrats métalliques, en particulier les alliages de titane, ils visent à améliorer la biocompatibilité du substrat et à favoriser l'ancrage de la prothèse après implantation. Selon la littérature, il apparaît que l'hydroxyapatite a une capacité d'échange ionique, permettant la substitution de sites calcium, phosphore ou hydroxyle par des ions tels que  $F^-$ ,  $Mg^{2+}$  et/ou  $Cu^{2+}$  dans sa matrice.

Dans ce chapitre, nous avons également présenté les techniques permettant d'obtenir ce type de revêtements, en particulier les revêtements d'hydroxyapatite fluorée (FHA) purs et dopés, telles que l'électrodéposition électrolytique. L'objectif de nos travaux est donc de mieux comprendre les relations entre la microstructure et la composition des revêtements nanostructurés, ainsi que leurs propriétés électrochimiques. Nous avons opté pour l'élaboration de ces revêtements par électrodéposition.

## Références bibliographiques

- [1] D. F. Williams, « Advanced applications for materials implanted within the human body », vol. 3, 1987.
- [2] A. Amsterdam, « Elsevier science publishers b.v. p.o. box 21 ».
- [3] Biomaterials. 2017. Consulté le: 16 décembre 2024. [En ligne]. Disponible sur: <https://shop.elsevier.com/books/biomaterials/love/978-0-12-809478-5>
- [4] 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, Université de Lorraine, 2012.
- [5] E. De La Vaissière, « Biocompatibilité », RBM-News, vol. 19, n° 7, p. 214-217, déc. 1997, doi: 10.1016/S0222-0776(97)82426-1.
- [6] M. C. Di Santo, et al., « Biocompatibility analysis of high molecular weight chitosan obtained from *Pleoticus muelleri* shrimps. Evaluation in prokaryotic and eukaryotic cells », Biochemistry and Biophysics Reports, vol. 24, p. 100842, déc. 2020, doi: 10.1016/j.bbrep.2020.100842.
- [7] C. Loubna, « Elaboration et étude des biomatériaux nanostructurés de type Hydroxyapatite/MWCNTs/TiO<sub>2</sub>/Ti », Thèse de doctorat, Université de Constantine 1, 2014.
- [8] J.-L. Pariente et al. , « Biomatériaux, Biomatériels et Biocompatibilité », Progrès en Urologie, vol. 15, p. 887-890, 2005.
- [9] C. J. Kirkpatrick et al. , « Current trends in biocompatibility testing », Proc Inst Mech Eng H, vol. 212, n° 2, p. 75-84, févr. 1998, doi: 10.1243/0954411981533845.
- [10] A. F. B. A. Fadzil et al. , « Role of surface quality on biocompatibility of implants - A review », Annals of 3D Printed Medicine, vol. 8, p. 100082, oct. 2022, doi: 10.1016/j.stlm.2022.100082.
- [11] F. Guillemot « Etude métallurgique d'alliages de titane pour applications biomédicales », Thèse de doctorat, France, 2000.
- [12] B. Abdelyamine, « Caractérisation et biocompatibilité des matériaux utilisés pour les plaques fémorales en vue de proposition d'un nouveau modèle expérimental et numérique », Thèse de doctorat, Université de Batna 2, 2018.
- [13] R. J. Narayan et al. , « Next generation biomaterials », Materials Science and Engineering: C, vol. 27, n° 3, p. 345-346, avr. 2007, doi: 10.1016/j.msec.2006.05.022.
- [14] V. Migonney, « History of Biomaterials », in Biomaterials, 1<sup>re</sup> éd., V. Migonney, Éd., Wiley, 2014, p. 1-10. doi: 10.1002/9781119043553.ch1.
- [15] A. Festas et al. , « Medical devices biomaterials – A review », Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part L : Journal of Materials: Design and Applications, vol. 234, n° 1, p. 218-228, janv. 2020, doi: 10.1177/1464420719882458.
- [16] A. B. Abla, « Développement de biomatériaux bio- actifs et fonctionnalisés par des domaines de la Fibronectine humaine », Thèse de doctorat, Université Sorbonne Paris Nord, 2021.
- [17] R. Davis et al. , « A comprehensive review on metallic implant biomaterials and their subtractive manufacturing », Int J Adv Manuf Technol, vol. 120, n° 3-4, p. 1473-1530, mai 2022, doi: 10.1007/s00170-022-08770-8.
- [18] K. Ronoh et al., « Advances in sustainable grinding of different types of the titanium biomaterials for medical applications: A review », Biomedical Engineering Advances, vol. 4, p. 100047, déc. 2022, doi: 10.1016/j.bea.2022.100047.
- [19] A. E. Yacoubi, « Propriétés structurales d'hydroxyapatites silicatées et élaboration des systèmes composites à base d'orthophosphate d'argent/hydroxyapatite en vue d'applications photocatalytiques et antibactériennes », Thèse de doctorat, Université Ibn Tofail ,Kénitra, 2018.
- [20] C. Pierre, « Elaboration, caractérisation et étude des propriétés de revêtements bioactifs à la surface d'implants dentaires », Thèse de doctorat, Université de Toulouse, 2018.

- [21] R. I. M. Asri et al. , « Corrosion and surface modification on biocompatible metals: A review », *Materials Science and Engineering: C*, vol. 77, p. 1261-1274, août 2017, doi: 10.1016/j.msec.2017.04.102.
- [22] S. Meddah, « Etude électrochimique comparative d'un alliage (TiNi) élaboré, avec un implant dentaire en milieu simulé », Thèse de doctorat, Université d'Annaba, 2018.
- [23] B. Priyadarshini et al. , « Bioactive coating as a surface modification technique for biocompatible metallic implants: a review », *Journal of Asian Ceramic Societies*, vol. 7, n° 4, p. 397-406, oct. 2019, doi: 10.1080/21870764.2019.1669861.
- [24] X. Duan et al., « Research progress of metal biomaterials with potential applications as cardiovascular stents and their surface treatment methods to improve biocompatibility », *Heliyon*, vol. 10, n° 4, p. e25515, févr. 2024, doi: 10.1016/j.heliyon.2024.e25515.
- [25] F. Mamoun, « Etude électrochimique et tribologique de deux prothèses totales de hanche en acier AISI 316L et en alliage Ti-Al-Nb », Thèse de doctorat, Université d'Annaba, 2014.
- [26] M. D. Costantino et al. , « Inflammatory response to magnesium-based biodegradable implant materials », *Acta Biomaterialia*, vol. 101, p. 598-608, janv. 2020, doi: 10.1016/j.actbio.2019.10.014.
- [27] Y. Belmamouni, « Contribution à l'élaboration et à la caractérisation de biocéramiques nanocomposites à base d'hydroxyapatite substituée en silicium / nanotubes de carbone multiparois », Thèse de doctorat, Université de Mohammed V, 2014.
- [28] S. Davaie et al. , « Different types of bioceramics as dental pulp capping materials: A systematic review », *Ceramics International*, vol. 47, n° 15, p. 20781-20792, août 2021, doi: 10.1016/j.ceramint.2021.04.193.
- [29] A. Mahapatro, K. Jensen, et al. , « Effect of polymer coating characteristics on the biodegradation and biocompatibility behavior of magnesium alloy », *Polymer-Plastics Technology and Materials*, vol. 59, n° 3, p. 301-310, févr. 2020, doi: 10.1080/25740881.2019.1634728.
- [30] Q. Yuan et al. , « Bioactive silver doped hydroxyapatite composite coatings on metal substrates: Synthesis and characterization », *Materials Chemistry and Physics*, vol. 218, p. 130-139, oct. 2018, doi: 10.1016/j.matchemphys.2018.07.038.
- [31] I. Amandine, « Interactions entre CoCrMo et milieu cellulaire: de la corrosion à la tribocorrosion », Thèse de doctorat, Université de Lyon, 2019.
- [32] S. Downes et A. A. Mishra, « Tissue-biomaterial interactions », in *Advanced Wound Repair Therapies*, Elsevier, 2011, p. 174-185. doi: 10.1533/9780857093301.2.174.
- [33] R. V. Badhe et al., « Systemic toxicity eliciting metal ion levels from metallic implants and orthopedic devices – A mini review », *Toxicology Letters*, vol. 350, p. 213-224, oct. 2021, doi: 10.1016/j.toxlet.2021.07.004.
- [34] S. S. Sidhu et al. , « A review on alloy design, biological response, and strengthening of  $\beta$ -titanium alloys as biomaterials », *Materials Science and Engineering: C*, vol. 121, p. 111661, févr. 2021, doi: 10.1016/j.msec.2020.111661.
- [35] M. Kaur et al. , « Review on titanium and titanium based alloys as biomaterials for orthopaedic applications », *Materials Science and Engineering: C*, vol. 102, p. 844-862, sept. 2019, doi: 10.1016/j.msec.2019.04.064.
- [36] S. S. Sidhu et al. , « A review on alloy design, biological response, and strengthening of  $\beta$ -titanium alloys as biomaterials », *Materials Science and Engineering: C*, vol. 121, p. 111661, févr. 2021, doi: 10.1016/j.msec.2020.111661.
- [37] A. Mousa, « L'état de surface du titane et de ses alliages en implantologie. Comparaison des implants dentaires de marques différentes », Thèse de doctorat, Université de Lorraine, 2012.
- [38] M. R. Siti Nur Hazwani et al. , « Fabrication of titanium-based alloys with bioactive surface oxide layer as biomedical implants: Opportunity and challenges », *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, vol. 32, n° 1, p. 1-44, janv. 2022, doi: 10.1016/S1003-6326(21)65776-X.

- [39] W. Abd-Elaziem et al., « Titanium-Based alloys and composites for orthopedic implants Applications: A comprehensive review », *Materials & Design*, vol. 241, p. 112850, mai 2024, doi: 10.1016/j.matdes.2024.112850.
- [40] S. Hiromoto, « Corrosion of metallic biomaterials », in *Metals for Biomedical Devices*, Elsevier, p. 131-152, 2019. doi: 10.1016/B978-0-08-102666-3.00004-3.
- [41] C. Valero Vidal et A. Igual Muñoz, « Influence of protein adsorption on corrosion of biomedical alloys », in *Bio-Tribocorrosion in Biomaterials and Medical Implants*, Elsevier, p. 187-219, 2013. doi: 10.1533/9780857098603.2.187.
- [42] M. Gilanyi et al., « Ion concentrations in subcutaneous interstitial fluid: measured versus expected values », *American Journal of Physiology-Renal Physiology*, vol. 255, n° 3, p. F513-F519, sept. 1988, doi: 10.1152/ajprenal.1988.255.3.F513.
- [43] I. Campbell, « Physiology of fluid balance », *Anaesthesia & Intensive Care Medicine*, vol. 7, n° 12, p. 462-465, déc. 2006, doi: 10.1053/j.mpaic.2006.09.012.
- [44] Q. Chen et al. , « Metallic implant biomaterials », *Materials Science and Engineering: R: Reports*, vol. 87, p. 1-57, janv. 2015, doi: 10.1016/j.mser.2014.10.001.
- [45] F. Olivier, « Elaboration, caractérisation, dopages et évaluations in vitro et in vivo de matériaux hybrides: Tissus de fibres de carbone / Phosphates de calcium », Thèse de doctorat, Université d'Orléans, 2018.
- [46] M. Ebrahimi et al. , « Biphasic calcium phosphates bioceramics (HA/TCP): Concept, physicochemical properties and the impact of standardization of study protocols in biomaterials research », *Materials Science and Engineering: C*, vol. 71, p. 1293-1312, févr. 2017, doi: 10.1016/j.msec.2016.11.039.
- [47] R. Kamphof et al. , « Antimicrobial activity of ion-substituted calcium phosphates: A systematic review », *Heliyon*, vol. 9, n° 6, p. e16568, juin 2023, doi: 10.1016/j.heliyon.2023.e16568.
- [48] A. Bandyopadhyay et al. , « Improving biocompatibility for next generation of metallic implants », *Progress in Materials Science*, vol. 133, p. 101053, mars 2023, doi: 10.1016/j.pmatsci.2022.101053.
- [49] S. Mondal et al. , « Hydroxyapatite : A journey from biomaterials to advanced functional materials », *Advances in Colloid and Interface Science*, vol. 321, p. 103013, nov. 2023, doi: 10.1016/j.cis.2023.103013.
- [50] P. R. Dev et al. , « Hydroxyapatite coatings : a critical review on electrodeposition parametric variations influencing crystal facet orientation towards enhanced electrochemical sensing », *Mater. Adv.*, vol. 3, n° 21, p. 7773-7809, 2022, doi: 10.1039/D2MA00620K.
- [51] A. Ressler et al. , « Ionic substituted hydroxyapatite for bone regeneration applications: A review », *Open Ceramics*, vol. 6, p. 100122, juin 2021, doi: 10.1016/j.oceram.2021.100122.
- [52] M. Milazzo et al., « Additive Manufacturing Approaches for Hydroxyapatite-Reinforced Composites », *Adv Funct Materials*, vol. 29, n° 35, p. 1903055, août 2019, doi: 10.1002/adfm.201903055.
- [53] C. Ortali, « Synthèse et consolidation à basse température de biocéramiques en apatite phosphocalcique carbonatée », Thèse de doctorat, Université de Limoges, 2017.
- [54] I. Demnati, « Développement et caractérisation de revêtements bioactifs d'apatite obtenus par projection plasma à basse énergie: application aux implants biomédicaux », Thèse de doctorat, Université de Toulouse, 2011.
- [55] M. Šupová, « Substituted hydroxyapatites for biomedical applications: A review », *Ceramics International*, vol. 41, n° 8, p. 9203-9231, sept. 2015, doi: 10.1016/j.ceramint.2015.03.316.
- [56] J. Li, T. Zhang et al. , « Engineered functional doped hydroxyapatite coating on titanium implants for osseointegration », *Journal of Materials Research and Technology*, vol. 27, p. 122-152, nov. 2023, doi: 10.1016/j.jmrt.2023.09.239.
- [57] W. Xue et al., « Osteoprecursor cell response to strontium-containing hydroxyapatite ceramics », *J Biomedical Materials Res*, vol. 79A, n° 4, p. 804-814, déc. 2006, doi: 10.1002/jbm.a.30815.

- [58] D. M. Vranceanu et al. , « Magnesium Doped Hydroxyapatite-Based Coatings Obtained by Pulsed Galvanostatic Electrochemical Deposition with Adjustable Electrochemical Behavior », *Coatings*, vol. 10, n° 8, p. 727, juill. 2020, doi: 10.3390/coatings10080727.
- [59] Q. Li et al. , « Antibacterial Properties and Biocompatibility of Hydroxyapatite Coating Doped with Various Cu Contents on Titanium », *Mater. Trans.*, vol. 63, n° 7, p. 1072-1079, juill. 2022, doi: 10.2320/matertrans.MT-M2021245.
- [60] Y. Bai et al. , « Fabrication and Characterization of Suspension Plasma-Sprayed Fluoridated Hydroxyapatite Coatings for Biomedical Applications », *J Therm Spray Tech*, vol. 27, n° 8, p. 1322-1332, déc. 2018, doi: 10.1007/s11666-018-0747-6.
- [61] F. Bir et al. , « Pulsed electrodeposition of Ag<sup>+</sup> doped prosthetic Fluorohydroxyapatite coatings on stainless steel substrates », *Materials Science and Engineering: C*, vol. 118, p. 111325, janv. 2021, doi: 10.1016/j.msec.2020.111325.
- [62] F. Bir et al. , « Electrochemical depositions of fluorohydroxyapatite doped by Cu<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Ag<sup>+</sup> on stainless steel substrates », *Applied Surface Science*, vol. 258, n° 18, p. 7021-7030, juill. 2012, doi: 10.1016/j.apsusc.2012.03.158.
- [63] J. R. Farley et al. , « Fluoride Directly Stimulates Proliferation and Alkaline Phosphatase Activity of Bone-Forming Cells », *Science*, vol. 222, n° 4621, p. 330-332, oct. 1983, doi: 10.1126/science.6623079.
- [64] S. Zhang et al. , « Adhesion strength of sol–gel derived fluoridated hydroxyapatite coatings », *Surface and Coatings Technology*, vol. 200, n° 22-23, p. 6350-6354, juin 2006, doi: 10.1016/j.surfcoat.2005.11.033.
- [65] Y. Huang et al. , « Corrosion resistance and cytocompatibility studies of zinc-doped fluorohydroxyapatite nanocomposite coatings on titanium implant », *Ceramics International*, vol. 42, n° 1, p. 1903-1915, janv. 2016, doi: 10.1016/j.ceramint.2015.09.160.
- [66] J. Cao et al. , « In vitro degradation assessment of calcium fluoride-doped hydroxyapatite coating prepared by pulsed laser deposition », *Surface and Coatings Technology*, vol. 416, p. 127177, juin 2021, doi: 10.1016/j.surfcoat.2021.127177.
- [67] Y. Cai et al. , « Improvement of bioactivity with magnesium and fluorine ions incorporated hydroxyapatite coatings via sol–gel deposition on Ti6Al4V alloys », *Thin Solid Films*, vol. 517, n° 17, p. 5347-5351, juill. 2009, doi: 10.1016/j.tsf.2009.03.071.
- [68] Y. Wang et al. , « Osteoblastic cell response on fluoridated hydroxyapatite coatings », *Acta Biomaterialia*, vol. 3, n° 2, p. 191-197, mars 2007, doi: 10.1016/j.actbio.2006.10.002.
- [69] J. Cao, R. Lian, et X. Jiang, « Magnesium and fluoride doped hydroxyapatite coatings grown by pulsed laser deposition for promoting titanium implant cytocompatibility », *Applied Surface Science*, vol. 515, p. 146069, juin 2020, doi: 10.1016/j.apsusc.2020.146069.
- [70] M. Kheradmandfard et al. , « Preparation and characterization of Mg-doped fluorapatite nanopowders by sol–gel method », *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 504, n° 1, p. 141-145, août 2010, doi: 10.1016/j.jallcom.2010.05.073.
- [71] M. Kheradmandfard et al. , « In vitro bioactivity evaluation of magnesium-substituted fluorapatite nanopowders », *Ceramics International*, vol. 38, n° 1, p. 169-175, janv. 2012, doi: 10.1016/j.ceramint.2011.05.157.
- [72] G. Totea et al. , « Influence of Doping Ions on the Antibacterial Activity of Biomimetic Coating on CoCrMo Alloy », *J Bionic Eng*, vol. 12, n° 4, p. 583-591, déc. 2015, doi: 10.1016/S1672-6529(14)60148-7.
- [73] X. Zhang et al. , « Chemical stability, antibacterial and osteogenic activities study of strontium-silver co-substituted fluorohydroxyapatite nanopillars: A potential multifunctional biological coating », *Ceramics International*, vol. 46, n° 17, p. 27758-27773, déc. 2020, doi: 10.1016/j.ceramint.2020.07.275.
- [74] V. Sanyal et al. , « Synthesis, characterization and in-vitro studies of strontium-zinc co-substituted fluorohydroxyapatite for biomedical applications », *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 445-446, p. 81-87, août 2016, doi: 10.1016/j.jnoncrysol.2016.05.010.

- [75] H. R. Bakhsheshi-Rad et al., « In-vitro degradation behavior of Mg alloy coated by fluorine doped hydroxyapatite and calcium deficient hydroxyapatite », Transactions of Nonferrous Metals Society of China, vol. 24, n° 8, p. 2516-2528, août 2014, doi: 10.1016/S1003-6326(14)63378-1.
- [76] Z. S. Seyedraoufi et al. , « Effects of pulse electrodeposition parameters and alkali treatment on the properties of nano hydroxyapatite coating on porous Mg–Zn scaffold for bone tissue engineering application », Materials Chemistry and Physics, vol. 148, n° 3, p. 519-527, déc. 2014, doi: 10.1016/j.matchemphys.2014.06.067.

# *Partie expérimentale*

*Chapitre II :*  
*Méthodes d'étude et conditions*  
*expérimentales*

## II.1. Introduction

De manière générale, les propriétés finales d'un matériau résultent d'une combinaison de facteurs, tels que sa composition chimique, les traitements qu'il subit lors de sa fabrication et les conditions environnementales auxquelles il est exposé. Dans ce contexte, la qualité d'un revêtement, qui est une couche mince déposée sur un substrat, dépend étroitement de la méthode utilisée pour le réaliser. Des études antérieures ont montré qu'il était possible d'obtenir des revêtements d'hydroxyapatite, substitué et non substitué, par électrodéposition [1, 2, 3]. Fort de ces résultats, nous avons choisi cette technique pour élaborer des films de fluorhydroxyapatite (FHA) (sous différentes conditions) une variante de l'hydroxyapatite présentant des propriétés améliorées. Ces films sont composés de particules de très petite taille (nanoparticules) et peuvent être soit purs, soit dopés avec des éléments tels que le magnésium et le cuivre, afin de modifier leurs propriétés.

L'objectif de ce chapitre sera de lister les paramètres opératoires fixes ou modifiables et de présenter les méthodes expérimentales mises en place lors de la synthèse des revêtements à base des apatites stoechiométriques de diverses compositions chimiques : hydroxyapatite (HA), fluorhydroxyapatite (FHA) et Métal-fluorhydroxyapatite (M-FHA) ( $M \equiv \text{Cu}^{2+}, \text{Mg}^{2+}$ ). Une description du matériau, de l'électrolyte et du montage, permet, dans un premier temps, de fixer une démarche expérimentale assurant une bonne reproductibilité des résultats.

Plusieurs techniques ont été mises en œuvre pour la caractérisation de nos dépôts. La morphologie, la composition chimique ainsi que la structure et la microstructure des couches déposées ont été déterminées en utilisant la microscopie électronique à balayage (MEB), la spectrométrie d'émission X dispersive en énergie (EDX), la diffraction des rayons X (DRX) et la spectroscopie infrarouge (IR-TF). Les techniques électrochimiques ont également été présentées, soulignant leur intérêt pour évaluer la stabilité et la résistance à la corrosion de ces films dans des milieux simulant les conditions physiologiques.

## II.2. Matériaux et conditions expérimentales

### II.2.1. Matériaux

Deux matériaux de nature différente ont été utilisés dans ce travail, à savoir :

- a) **La fluorhydroxyapatite pur et dopée par le cuivre, le magnésium et le cuivre-magnésium**

Ces échantillons sont utilisés sous forme des revêtements appliqués sur des substrats métalliques en titane. Ces revêtements sont élaborés par la méthode d'électrodéposition électrolytique ;

### b) Le substrat métallique

Le substrat métallique utilisé dans cette étude est du titane commercialement pur (Ti Cp), sous forme de plaques de dimensions 20 mm × 10 mm × 1 mm. Une analyse par spectrométrie de fluorescence X (ZSX Primus II, Rigaku, Japon) a révélé une pureté en titane de 99,20 %. La composition chimique détaillée du Ti Cp est présentée dans le tableau II.1.

**Tableau II.1 : Composition chimique de Ti Cp**

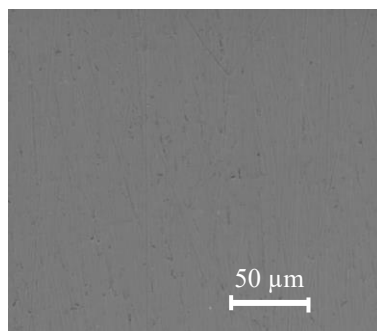
Matériau	Composition (wt %)										
	Si	V	Al	Fe	Na	P	Ni	Cr	S	Mo	Ti
	0,34	0,286	0,0988	0,0373	0,0348	0,0147	0,0111	0,0067	0,0027	0,0016	99,2

Le titane Cp [4] est utilisé comme implant grâce à sa meilleure résistance à la corrosion et à sa plus grande résistance mécanique par rapport au Co-Cr et à l'acier inoxydable 316L. Sa résistance à la traction varie de 240 à 550 MPa, son module d'Young est de 100 GPa et sa dureté est de 70-100 HRB.

### II.2.2. Préparation des échantillons

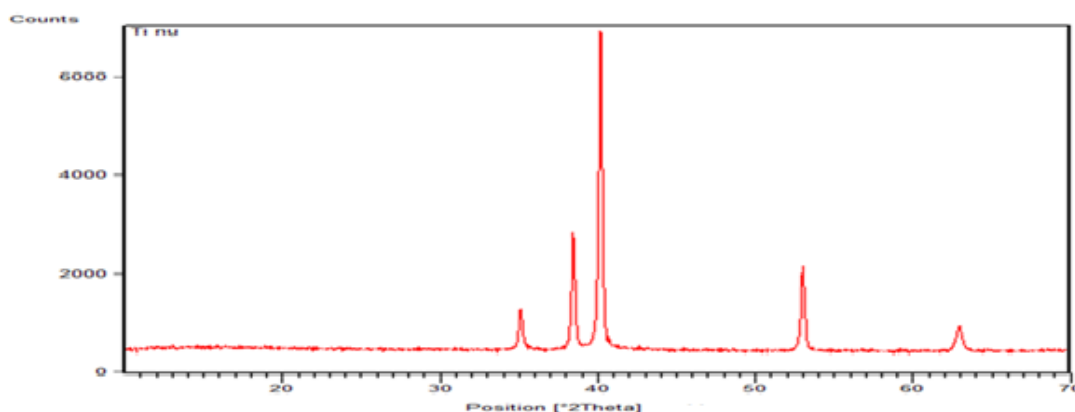
Les échantillons de titane ont été enveloppés dans un ruban de Téflon, ne laissant exposée qu'une surface de 1 cm<sup>2</sup> aux bains d'électrodéposition et aux solutions corrosives. Le contact électrique est assuré par un fil conducteur relié à une pince crocodile fixée à l'extrémité supérieure des échantillons. Avant la réalisation du dépôt, les échantillons ont été polis mécaniquement à l'aide de papier abrasif en carbure de silicium jusqu'à un grain de 4000, puis dégraissés à l'acétone, nettoyés à l'eau distillée, et enfin séchés à l'air chaud (conformément à la norme ASTM G1-03) [5]. Ils sont ensuite immédiatement plongés dans l'électrolyte afin de minimiser l'oxydation superficielle.

La microscopie à balayage (MEB) permet d'observer la morphologie de surface de Ti Cp. L'image MEB (Figure II.1) témoigne de l'efficacité du polissage mécanique sur le titane. La surface obtenue est lisse et uniforme, bien que l'on puisse observer de fines rayures, caractéristiques de ce type de traitement.



**Figure II.1 : Observation en MEB de la surface de titane après polissage**

Le diffractogramme de rayons X de la surface de Ti Cp est présenté sur la figure II.2. Il montre les pics caractéristiques liés à la phase Ti aux angles  $2\theta$  de 35,09 ; 38,43 ; 40,16 ; 52,99 et 62,92 (carte JCPDS n° 01-089-2959).



**Figure II.2 : Diagramme de diffraction des rayons X de Ti Cp.**

### II.2.3. Milieux d'étude

Dès leur implantation dans l'organisme, les biomatériaux sont confrontés à un milieu hétérogène et dynamique. Outre les contraintes mécaniques liées au site d'implantation, ils vont subir une attaque chimique par le milieu biologique [6]. Si l'on considère le sang humain, rappelons qu'il est constitué de cellules en suspension dans un liquide complexe, le plasma, une solution aqueuse aérée (environ 90 % d'eau) d'éléments minéraux ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ , etc.) et de substances organiques diverses : glucides, lipides, protéines. Parmi les protéines plasmatiques d'origine hépatique, on trouve l'albumine, la plus importante sur le plan quantitatif, des globulines et du fibrinogène (facteur de coagulation). On considère que les ions chlorure accélèrent la corrosion et que la présence de protéines peut la ralentir. Les solutions de type SBF (Simulated Body Fluid) sont très fréquemment utilisées pour les tests de corrosion des biomatériaux métalliques [7]. Elles simulent le plasma sanguin

dans l'évaluation in vitro de la biocompatibilité. Il s'agit d'une solution mise au point en 1990 par Kokubo [8]. Le protocole détaillé de préparation de cette solution a été proposé par Kokubo et al. [9] et dans la norme ISO 23317:2014. La solution de SBF préparée ne peut être conservée que quelques jours (max 30 jours) [10].

Dans ce travail, afin d'évaluer la résistance à la corrosion des revêtements synthétisés, quatre types de solutions sont principalement utilisés : SBF standard, SBF modifiée, salive artificielle et NaCl 9 g/L (voir tableau II.2).

**Tableau II.2 : Caractéristiques des solutions tests [11, 12, 13, 14]**

	Solution de NaCl (g/L)	Solution SBF standard (g/L)	Solution SBF modifiée (g/L)	Salive artificielle (mol/L)
NaCl	9	7.996	7.996	0,7
KCl	-	0.222	0.222	1,2
CaCl <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O	-	0.278	0.278	-
MgCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	-	0.305	0.305	-
NaHCO <sub>3</sub>	-	0.350	0.350	1,5
K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> .3H <sub>2</sub> O	-	0.228	0.228	-
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-	0.071	0.071	-
Albumine (HSA)	-	-	2	-
KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>				0,2
Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>				0,26
KSCN				0,33
NH <sub>2</sub> CONH <sub>2</sub>				0,13
pH	6.65	7.15	7.4	6,7

La solution SBF, modifiée par l'ajout d'albumine sérique humaine (HSA) pour former une solution A-SBF (SBF avec albumine), a été préparée en dissolvant 0,05 g (dans 250mL) de HSA dans la solution SBF standard [13]. Ce choix est justifié par la complexité des fluides corporels, qui contiennent non seulement des ions inorganiques mais aussi des molécules organiques comme les glucides et les protéines. Ces derniers peuvent influencer significativement le comportement des implants [15].

L'HSA est la protéine la plus abondante dans le plasma ou le sérum humain. Cette protéine est normalement présente dans le sérum à des concentrations variant de 30 à 50 g/L et représente environ 60 % du contenu protéique total du sérum. L'HSA est impliquée dans de nombreux processus physiologiques. Par exemple, cette protéine aide à réguler la pression osmotique et le pH du sang. De plus, l'HSA intervient dans le métabolisme des lipides, séquestre les toxines et agit comme un antioxydant (c'est-à-dire qu'elle lie les radicaux libres). Une autre fonction importante de l'HSA est son rôle de protéine de transport pour une large gamme de solutés, incluant certaines hormones de faible masse, des acides gras et des médicaments. Jusqu'à 80 % de l'albumine libre se trouve dans les espaces interstitiels. En tant que protéine modèle, l'albumine de sérum bovin (BSA) est couramment utilisée pour étudier les interactions protéine-surface grâce à son coût économique et à la caractérisation détaillée de ses propriétés, qui présentent des similitudes avec celles de l'HSA [16, 17].

Xie, J. et al. [18] et Balint et al. [19] ont souligné l'impact des protéines, notamment de l'albumine, sur les biomatériaux à base de phosphate de calcium, comme l'hydroxyapatite (HA). L'adsorption rapide des protéines plasmatiques sur la surface de l'HA après implantation *in vivo* influence fortement la réponse cellulaire initiale (voir figure II.3), notamment l'adhésion, la différenciation et la production de matrice extracellulaire. Ces protéines affectent également les propriétés physico-chimiques de l'HA, comme sa dissolution, sa nucléation et sa croissance cristalline. L'albumine est particulièrement étudiée en raison de sa haute concentration plasmatique, de sa diffusion efficace et de ses capacités de liaison [15]. Il est donc essentiel de considérer l'influence des composants organiques lors des tests *in vitro*.

L'objectif de cette étude est d'évaluer l'impact des protéines sur le comportement électrochimique d'un revêtement de FHA (fluorohydroxyapatite) sur titane dans un environnement simulant le milieu physiologique.

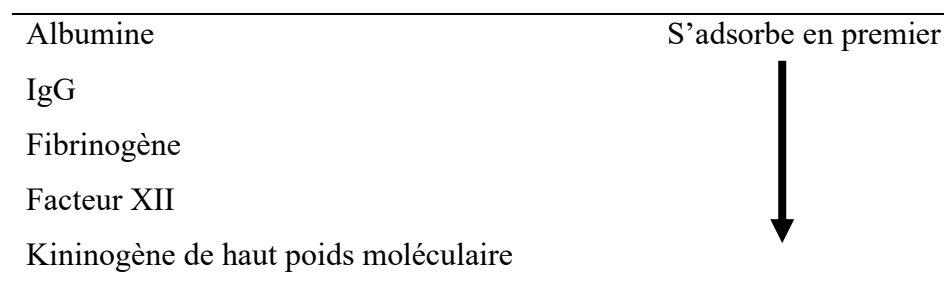


Figure II.3 : Hiérarchie d'échange de protéines sur le verre et les oxydes métalliques [20].

#### II.2.4. Dispositif expérimental

Pour réaliser notre partie expérimentale (l'électrodéposition de FHA et les tests de corrosion) nous avons utilisé un montage classique, il comprend un potentiostat-galvanostat modèle PGZ 402 (Radiometer Analytical), relié d'une part à la cellule électrochimique à trois électrodes et d'autre part à un micro-ordinateur muni d'un logiciel Volta Master 4. Le potentiostat-galvanostat impose une perturbation en potentiel et mesure la réponse en courant. Le micro-ordinateur permet de piloter le potentiostat-galvanostat, de collecter et traiter les données (figure II.4). La cellule électrochimique est composée d'un récipient à un volume de 200 mL en verre pyrex muni d'un couvercle dans lequel sont aménagés les orifices permettant l'introduction des trois électrodes :

**E<sub>T</sub>** : Électrode de travail : constituée d'un substrat en titane, soit à l'état nu, soit revêtu de FHA;

**E<sub>R</sub>** : Électrode de référence : est une électrode d'Ag/AgCl, saturée en KCl. Elle permet de mesurer le potentiel de l'électrode de travail. A titre indicatif, le potentiel standard de cette électrode, à 25°C, par rapport à l'électrode normale à hydrogène est de 199mV. Dans ce travail, toutes les valeurs des potentiels sont exprimées par rapport à cette électrode de référence ;

**E<sub>a</sub>** : Électrode auxiliaire (contre électrode) : permet la mesure et le contrôle de l'intensité de courant qui passe dans la cellule électrochimique. Elle est constituée d'une plaque de 1 cm<sup>2</sup> de platine, inerte dans le milieu d'étude et disposée parallèlement à l'électrode de travail afin d'obtenir une homogénéité du champ électrique.

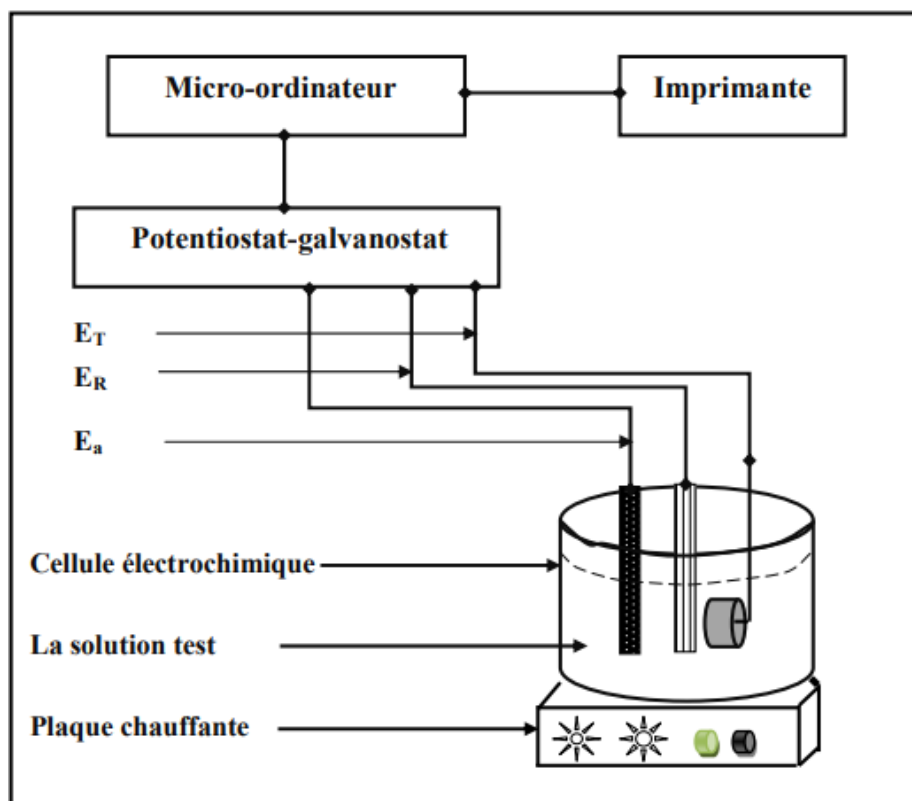


Figure II.4 : Dispositif expérimental pour l'électrodéposition de FHA et le tracé des courbes de polarisation i-E.

## II.3. Elaboration des revêtements

### II.3.1. Protocole expérimental

Le protocole de dépôt de revêtements utilisé dans ce travail a été largement rapporté dans la littérature [1, 3, 21, 22]. Les revêtements de FHA ont été appliqués sur du titane poli. L'électrolyte a été préparé en dissolvant 0,042 M de chlorure de calcium dihydraté ( $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , Sigma-Aldrich), 0,025 M de phosphate d'ammonium ( $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ , Sigma-Aldrich), 0,012 M de fluorure de sodium ( $\text{NaF}$ , Sigma-Aldrich) et 2,5 % de peroxyde d'hydrogène ( $\text{H}_2\text{O}_2$ , Biochem Chemopharma) dans de l'eau distillée. Ces concentrations correspondent à un rapport molaire calcium / phosphore égal à 1,67, caractéristique du rapport stœchiométrique de l'hydroxyapatite [1, 3]. Le peroxyde d'hydrogène  $\text{H}_2\text{O}_2$  a été ajouté pour améliorer le dépôt de revêtements denses par la libération de  $\text{H}_2$  gazeux et la production d'ions  $\text{OH}^-$  uniquement, comme présenté dans l'équation suivante :



Le pH de l'électrolyte a été ajusté en ajoutant de l'hydroxyde de sodium ( $\text{NaOH}$ , Sigma-Aldrich) et de l'acide nitrique ( $\text{HNO}_3$ , Sigma-Aldrich). Le mélange réactionnel a été agité à une vitesse constante

(120 tr/min). Après le processus de dépôt, les échantillons ont été délicatement rincés à l'eau distillée pour éliminer l'électrolyte résiduel et séchés à l'air pendant 24 heures. Enfin, les échantillons obtenus ont été calcinés à 200 °C pendant 1 heure pour augmenter la cristallinité, la pureté et la résistance à l'adhésion des revêtements d'apatite. Le revêtement de HA pur a été préparé comme témoin.

### ➤ Imprégnation d'ions $\text{Cu}^{2+}$ et $\text{Mg}^{2+}$

La flexibilité de l'électrodéposition permet le développement de revêtements phosphatés dopés avec des ions tels que le cuivre ou le magnésium. Cette partie est donc consacrée à la synthèse des revêtements de fluorohydroxyapatite dopés par le cuivre, le magnésium, et les ions mixtes cuivre/magnésium (notés Cu-FHA, Mg-FHA et Cu/Mg-FHA). Toutes ces expériences ont été réalisées à 65 °C. Les revêtements métal-FHA ont été produits en ajoutant (0,05, 0,1 et 1 g/L) de sulfate de cuivre ( $\text{CuSO}_4$ , Sigma-Aldrich) pour le revêtement dopé aux ions cuivre ( $\text{Cu}^{2+}$ ) et (0,05, 0,1 et 1 g/L) de sulfate de magnésium ( $\text{MgSO}_4$ , Biochem Chemopharma) pour le revêtement dopé aux ions magnésium ( $\text{Mg}^{2+}$ ) dans le mélange réactionnel précédent. Les quantités de chaque élément ont été ajustées pour maintenir les rapports atomiques  $(\text{Ca} + \text{M})/\text{P}$  fixés à 1,67 [1, 3].

Deux méthodes d'électrodéposition ont été utilisées pour réaliser les dépôts : la chronopotentiométrie et la voltammétrie cyclique. Les paramètres utilisés sont présentés dans le tableau II.3.

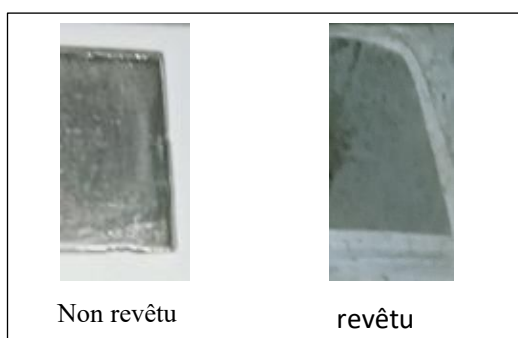


Figure II.5 : Substrats en Ti Cp non revêtu et revêtu.

### II.3.2. Paramètres de synthèse des revêtements de FHA

Les paramètres de la synthèse ayant une influence sur les caractéristiques d'un revêtement sont nombreux. Afin d'évaluer les meilleures conditions d'élaboration des revêtements de FHA, différents essais préliminaires ont été réalisés en faisant varier le temps de dépôt, la densité du courant, le nombre de cycles et la température. Cela nous a permis d'obtenir une surface de revêtement

phosphocalcique homogène et adhérente sur les supports en titane. Le tableau II.3 récapitule les paramètres variables et invariants de ces synthèses.

**Tableau II.3 : Différents milieux et paramètres testés pour élaborer les revêtements FHA**

Méthodes électrochimiques	Paramètres variables	Paramètres invariants
<b>Chronopotentiométrie</b> [1, 3, 23]	-Densité de courant (déposition cathodique) : -0.8, -0.9 et -1mA/cm <sup>2</sup> ; -Temps : 20, 30 et 60 min ; -pH : 4.8 ; -Température 65°C.	-Electrolyte : CaCl <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O (0,042M), (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> (0.025 M), NaF (0.012 M) et H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (2,5 %) en milieu aqueux ;  -Volume de solution : 200 mL ;
<b>Voltamétrie cyclique (CV)</b> [1-3, 11]	-Nombre de cycles : 30, 55 et 60 cycle ; -Température : 30±1 °C, 55±1 °C et 65 ±1 °C ; -pH : 4.0 ; -Potentiel : [-2, 0 V/Ag/AgCl] ; -Vitesse de balayage : 0.1 V/s ; -Concentration des ions Cu <sup>2+</sup> et Mg <sup>2+</sup> : 50, 100 et 1000 ppm.	-Vitesse d'agitation du milieu réactionnel : 120 tr/min ;  -Température et temps de calcination : 200°C pendant 1 heure ;  - Le rapport molaire Ca/P = 1.67.

### II.3.3. Méthodes d'élaboration des revêtements

Les travaux pionniers de Shirkhazadeh, datant de 1991, ont marqué le début de l'étude de l'électrodéposition des revêtements phosphocalciques [24]. Il s'agit d'un procédé de chimie douce qui permet d'obtenir des dépôts fins à basse température avec une épaisseur contrôlée. L'électrodéposition de revêtements de HA implique généralement l'électrolyse dans une solution aqueuse contenant des ions calcium et des ions phosphate (ou des ions dihydrogénophosphate ou hydrogénophosphate). La réaction a lieu dans une cellule électrochimique équipée de trois électrodes reliées à un générateur électrique : la cathode, également appelée électrode de travail, qui est le substrat en titane, une contre-électrode (en platine ou en graphite) et une électrode de référence. Les cations et les anions de l'électrolyte migrent vers la cathode avec la réaction redox sous l'action du champ électrique appliqué

pour former le revêtement. Simultanément, l'électrolyse de l'eau fournit le groupe hydroxyle nécessaire à la formation de HA à la cathode, générant un grand nombre de bulles d'hydrogène (figure II.6). Le système d'électrodéposition peut être aussi un système à deux électrodes [25]. Le courant électrique dans la déposition électrochimique est généralement contrôlé par un potentiostat (potentiel fixé) et un galvanostat (courant fixé) [26].

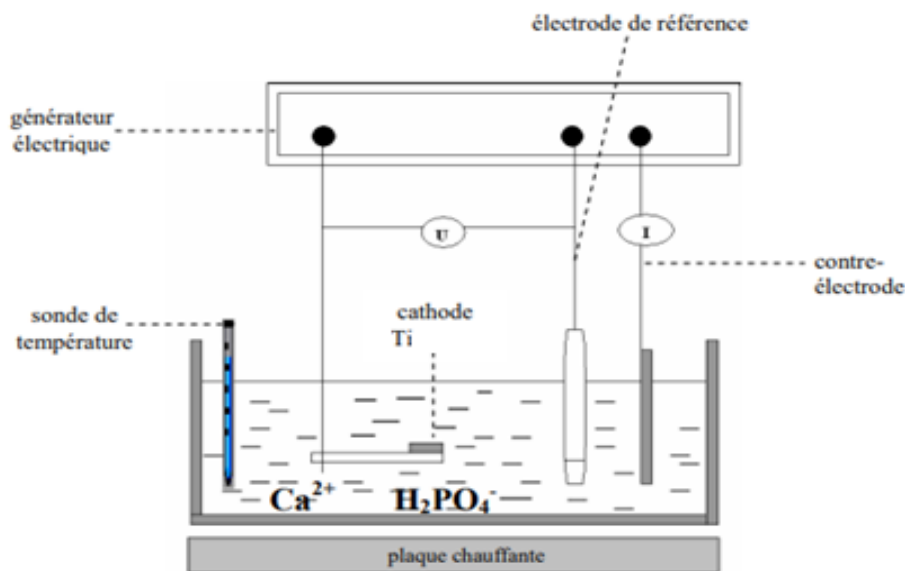


Figure II.6 : Schéma de la cellule d'électrodéposition de revêtements phosphocalciques [25].

Dans ce travail, afin de réaliser les revêtements de FHA pur et dopés, deux méthodes électrochimiques d'électrodéposition ont été utilisées, à savoir :

### II.3.3.1. Chronopotentiométrie

C'est une méthode électrochimique qui permet de réaliser une électrolyse à courant constant. Elle consiste à imposer un courant électrique et à mesurer l'évolution du potentiel de l'électrode au cours du temps. Cette variation de potentiel est directement liée à la concentration de l'espèce électroactive à proximité de l'électrode. Le temps de transition ( $\tau$ ) correspond au moment où l'espèce électroactive est totalement consommée à l'électrode. Grâce à cette méthode, on peut compter le nombre de réactions électrochimiques correspondant aux différents plateaux observés[27].

En régime de diffusion linéaire et pour des temps courts, le temps de transition  $\tau$  suit la loi de Sand :

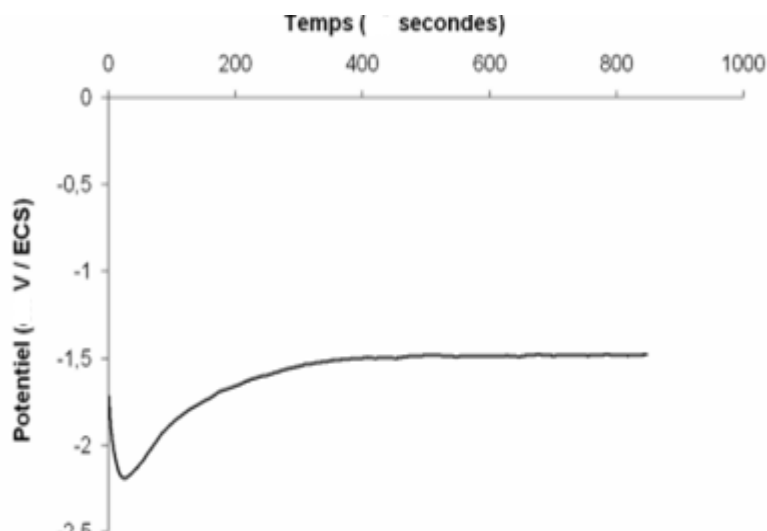
$$\sqrt{\tau} = \frac{CnF\pi^{1/2}D^{1/2}}{2i} \dots\dots\dots(\text{II.2}).$$

$$\tau = \left( \frac{CnF}{2i} \right)^2 \pi D \dots\dots\dots(\text{II.3}).$$

Avec  $i$  : la densité de courant ( $\text{A.m}^{-2}$ ) ;  $\tau$  : le temps de transition (seconde).

Lorsque cette relation est vérifiée, la limitation de la réaction par la diffusion est démontrée et permet de calculer le coefficient de diffusion  $D$ .

Dans ce travail, les dépôts électrolytiques ont été réalisés en mode courant imposé. Un courant électrique constant a été imposé entre l'électrode de travail et la contre-électrode, tandis que le potentiel de l'électrode de travail a été enregistré en fonction du temps. La figure II.7 représente la variation du potentiel en fonction du temps en régime courant continu.



**Figure II.7 : Courbe chronopotentiométrique acquise à une densité de courant de  $10 \text{ mA.cm}^{-2}$  pour la synthèse électrochimique d'hydroxyapatite [25].**

### II.3.3.2. Voltamétrie cyclique

La voltammétrie cyclique (VC) a été décrite par Randles en 1938. Elle consiste à balayer linéairement le potentiel dans une direction (balayage direct) puis à l'inverser (balayage inverse) à une vitesse de balayage fixe pour créer un motif cyclique. Le courant résultant, qui est proportionnel à la vitesse de la réaction électrochimique, est mesuré. La VC est la technique couramment utilisée pour obtenir des informations qualitatives sur les réactions électrochimiques. Son efficacité réside dans la rapidité avec laquelle elle fournit des informations sur la thermodynamique des processus redox, les réactions chimiques des analytes et la cinétique des événements de transfert d'électrons

hétérogènes. À partir du voltammogramme de VC, on obtient le potentiel de pic cathodique,  $E_{Pc}$  (obtenu lors d'un balayage de potentiel vers des valeurs plus négatives, c'est-à-dire une réduction), et le potentiel de pic anodique  $E_{Pa}$  (obtenu lors d'un balayage de potentiel vers des valeurs plus positives, c'est-à-dire une oxydation). Les courants de pic cathodique ( $I_{Pc}$ ) et anodique ( $I_{Pa}$ ) sont également déterminés. Le courant de pic est caractéristique du transfert d'électrons et de la concentration des espèces électroactives, tandis que la différence entre  $E_{Pc}$  et  $E_{Pa}$ , connue sous le nom de séparation des pics ( $\Delta p$ ), indique la nature de la réaction redox. De plus, la VC est utilisée pour la modification de la surface de l'électrode de travail par activation électrochimique ou électropolymérisation [28, 29, 30].

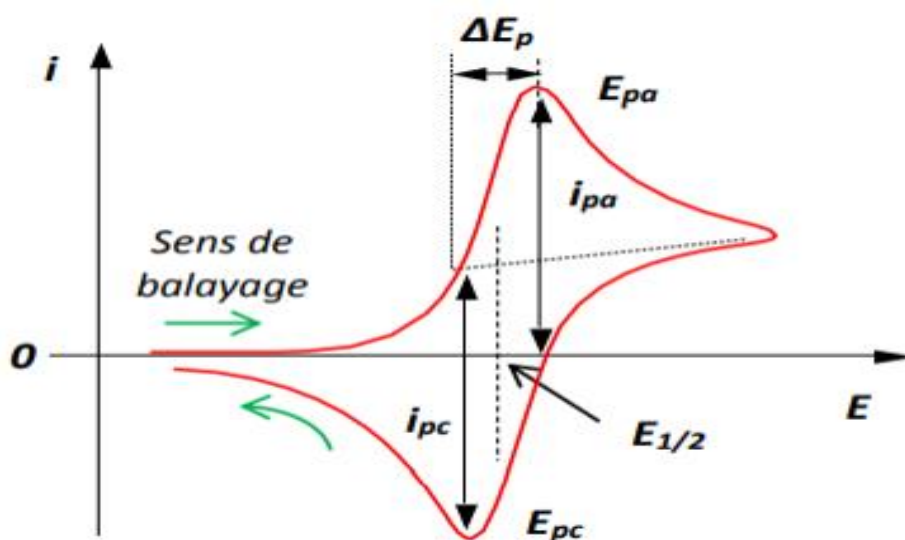


Figure II.8 : Voltampérogramme pour un système réversible [30].

Lorsque la réaction électrochimique est limitée par la diffusion des ions et que le produit formé est insoluble, l'intensité du pic de courant ( $I_p$ ) est directement liée à la racine carrée de la vitesse de balayage. Cette relation, connue sous le nom de loi de Berzins-Delahay, est valable pour les transferts électroniques réversibles ou quasi-réversibles.

$$I_p = -0,61nFSC \sqrt{\frac{nF}{RT} Dv} \dots\dots\dots (II.4).$$

Avec :  $n$  : le nombre d'électrons échangés ;

$F$  : la constante de Faraday ( $96500 \text{ C.mol}^{-1}$ ) ;

$S$  : la surface de l'électrode ( $\text{m}^2$ ) ;

$C$  : la concentration de l'espèce électroactive ( $\text{mol.m}^{-3}$ ) ;

R : la constante des gaz parfaits ( $8,31 \text{ J.K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) ;

D : le coefficient de diffusion ( $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ) ;

T : la température absolue (K) ;

v : la vitesse de balayage ( $\text{V} \cdot \text{s}^{-1}$ )

Lorsque le produit de la réaction électrochimique est soluble, la variation de  $I_p$  avec  $v^{0,5}$  est donnée par l'équation de Randles-Sevcik :

$$I_p = -0,446nFSC \sqrt{\frac{nF}{RT}} Dv \dots\dots\dots(\text{II.5}).$$

Le coefficient de diffusion D varie avec la température suivant une relation de type Arrhenius :

$$D = D^0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \dots\dots\dots(\text{II.6}).$$

Avec :  $E_a$  : énergie d'activation ( $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) ;

$D^0$  : facteur pré exponentiel ( $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ).

A partir de cette loi, le coefficient de diffusion est estimé pour une gamme de température donnée.

## II.4. Caractérisation physico-chimique des dépôts

Cette section présente les techniques utilisées pour caractériser la morphologie, la cristallinité et les propriétés de surface des couches de FHA synthétisées (purs et dopés), ainsi que leur comportement électrochimique en milieu physiologique simulé.

### II.4.1. Méthodes électrochimiques

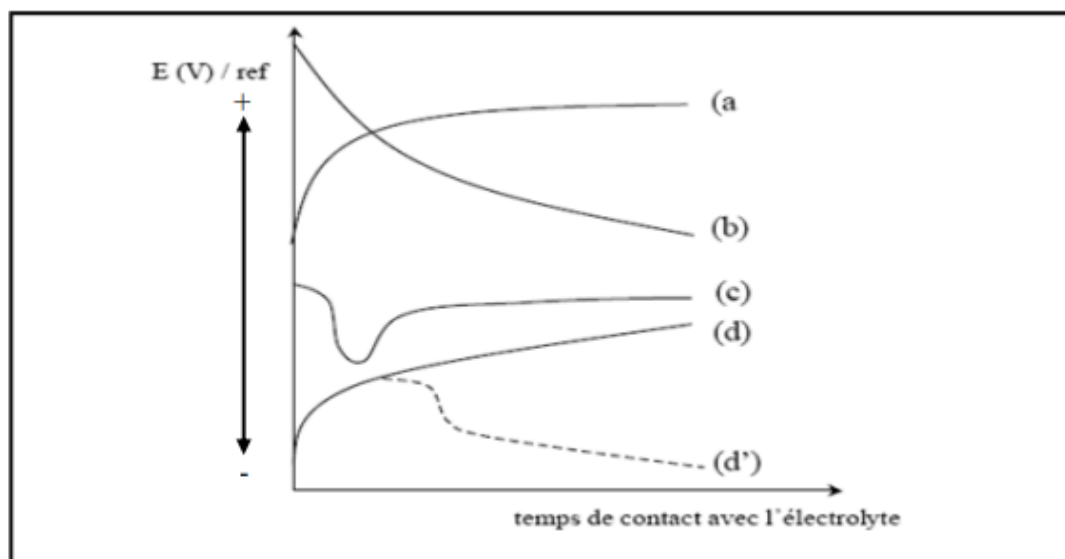
La corrosion des implants métalliques représente un défi majeur en biomatériaux. Elle peut compromettre l'intégrité de l'implant, altérer ses propriétés mécaniques et libérer des substances nocives. Pour garantir la performance à long terme des implants, il est crucial de comprendre et de limiter les phénomènes de corrosion. Cette étude utilise des techniques électrochimiques pour évaluer la résistance à la corrosion des matériaux biomédicaux dans différents milieux biologiques. Ces techniques peuvent être classées en deux groupes, à savoir [31]:

### II.4.1.1. Méthodes électrochimiques stationnaires

Les techniques stationnaires sont utilisées pour étudier un système en pseudo-équilibre.

#### a) Chronopotentiométrie : suivi du potentiel d'abandon

Lorsqu'un métal est plongé dans un électrolyte, après un certain temps, il atteint un potentiel stable, appelé potentiel libre, potentiel d'abandon, potentiel de repos ou potentiel en circuit ouvert (OCP), qui correspond à un courant nul traversant l'électrode. Ce potentiel n'est pas une caractéristique propre au métal, mais dépend de nombreux facteurs tels que la nature de la solution, sa température, son pH et l'état de surface du métal. L'établissement de ce potentiel est influencé par la dissolution du métal dans la solution et la formation éventuelle de produits de corrosion. L'évolution temporelle du potentiel peut fournir des informations précieuses sur les mécanismes de corrosion et de passivation [31, 32]. Les courbes de figure II.9 illustrent les différents cas.



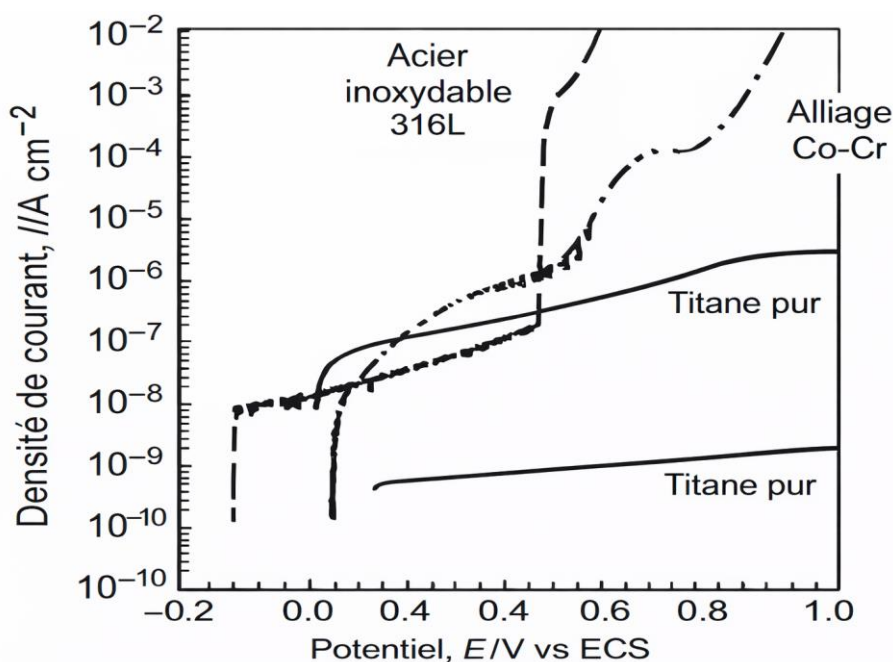
- (a) : Il y a formation d'un film protecteur dit film de passivation ;
- (b) : Attaque continue du métal ;
- (c) : Attaque de la surface du métal suivie de passivation ;
- (d) : Évolution d'une couche protectrice qui peut se détruire par la suite (d').

Figure II.9 : Évolution du potentiel d'abandon en fonction du temps d'immersion [32].

**b) Les courbes de polarisation**

La voltampérométrie ou la voltamétrie à balayage linéaire est une technique électrochimique qui consiste à appliquer une rampe de potentiel à vitesse de balayage contrôlée entre une électrode de travail et une électrode de référence. L'enregistrement du courant, mesuré entre l'électrode de travail et la contre électrode, en fonction du potentiel permet de tracer une courbe du courant en fonction du potentiel (courbe I-E), appelée courbe de polarisation. En pratique, on utilise une vitesse de balayage suffisamment faible (inférieure à 1 mV/s) afin de pouvoir considérer le système étudié comme quasi-stationnaire.

L'analyse de ces courbes permet d'obtenir des informations précieuses sur le comportement électrochimique de l'alliage dans l'électrolyte. On peut ainsi déterminer sa tendance à former une couche passive protectrice, sa vulnérabilité à la corrosion localisée (piqûres) et le processus par lequel la corrosion se produit (transfert d'électrons, diffusion des espèces, adsorption). Il est important de noter que ces résultats sont fortement dépendants de l'état de surface de l'alliage, de la composition de l'électrolyte et de la présence d'impuretés [31, 32]. La figure II.10 montre, à titre d'exemples, les courbes de polarisation anodique du Ti pur, de l'acier inoxydable 316L et de l'alliage Co-Cr, mesurées après une immersion d'une semaine dans la solution de Hanks.



**Figure II.10 : Courbes de polarisation anodique du Ti pur, de l'acier inoxydable 316 L et de l'alliage Co-Cr dans la solution de Hanks [33].**

• Détermination de la vitesse de corrosion

❖ Droites de Tafel

La densité de courant de corrosion, qui correspond à la vitesse de corrosion au potentiel de corrosion, peut être obtenue par la méthode d'extrapolation des droites de Tafel (à partir du courbe  $\log i = f(E)$ ). Cette densité peut être déterminée à partir de la relation suivante [32]:

$$i_{\text{corr}} = \left( \frac{b_a b_c}{2,3 (b_a + b_c)} \right) \left( \frac{\Delta i}{\Delta E} \right) \dots \dots \dots \text{(II. 7).}$$

Où :  $b_a$  et  $b_c$  sont respectivement les pentes de Tafel anodique et cathodique.

La vitesse de corrosion peut être reliée directement à la densité du courant de corrosion par la relation suivante :

$$V_{\text{corr}} = \frac{M \cdot i_{\text{corr}}}{n \cdot F} \dots \dots \dots \text{(II. 8).}$$

Avec :  $V_{\text{corr}}$  : Vitesse de corrosion ( $\text{g/s.cm}^2$ ) ;  $M$  : Masse atomique ( $\text{g/mole}$ ) ;  $i_{\text{corr}}$  : Densité du courant de corrosion ( $\text{A.cm}^2$ ) ;  $F$  : Nombre de Faraday ( $96500 \text{ C.mol}^{-1}$ ) ;  $n$  : Nombre d'électrons (valence) ;

L'intersection des droites de Tafel donne  $i_{\text{corr}}$  et  $E_{\text{corr}}$  (figure II.11).

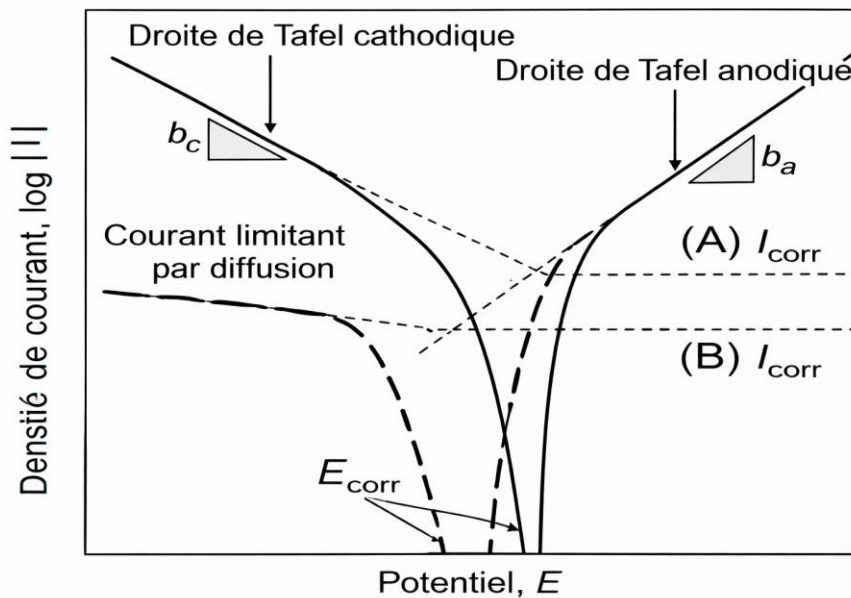


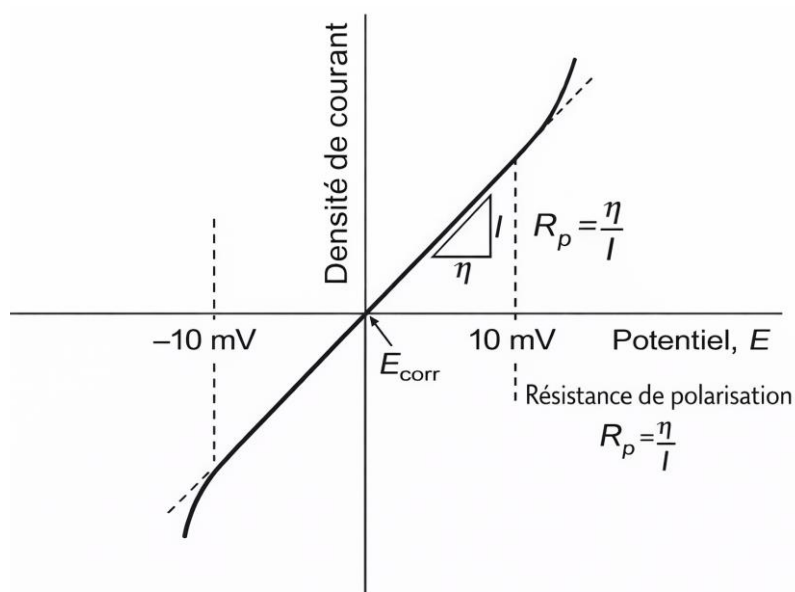
Figure II.11 : Illustration schématique de la méthode d'extrapolation de Tafel [33].

### ❖ La résistance de polarisation

La résistance de polarisation ( $R_p$ ), qui correspond à la résistance à la corrosion, est obtenue par la méthode de résistance de polarisation linéaire. Le courant dépend linéairement du potentiel dans une étroite région de potentiel de  $E_{\text{corr}} \pm 10 \text{ mV}$ , exprimé par l'équation (II.9), appelée équation de Stern-Geary [32, 33].

$$R_p = \left( \frac{dE}{di} \right)_{E_{\text{corr}}} = \frac{b_a b_c}{2.3(b_a + b_c) i_{\text{corr}}} \dots\dots\dots \text{(II.9)}$$

Où :  $b_a$  et  $b_c$  correspondent respectivement aux pentes anodique et cathodique de Tafel.



**Figure II.12 : Illustration schématique du test de polarisation linéaire ( $R_p$  : résistance à la polarisation,  $E_{\text{corr}}$  : potentiel de corrosion,  $\eta$  : surtension, et  $I$  densité de courant) [33].**

#### II.4.1.2. Méthodes électrochimiques transitoire : Spectroscopie d'impédance électrochimique

La spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) est une technique transitoire (non-stationnaire), non destructive et fiable permettant de recueillir des informations sur les processus électrochimiques se produisant à la surface de l'électrode et d'étudier les propriétés des matériaux.

## a) Principe

L'impédance électrochimique ou AC est une technique non stationnaire qui repose sur la mesure de fonction de transfert, suite à une perturbation de faible amplitude (afin de répondre au critère de linéarité) du système électrode/solution. La perturbation est un signal sinusoïdal, qui peut être soit un potentiel soit un courant, appliqué en un point de fonctionnement ( $E_0, I_0$ ) supposé quasi stationnaire pendant la durée des mesures. L'impédance est une grandeur complexe définie comme le rapport potentiel/courant et le paramètre que l'on fait varier est la fréquence du signal sinusoïdal. Le signal d'excitation est présenté en fonction du temps, comme indiqué dans l'équation (II.10) [31, 34]:

$$E_t = E_0 \sin(\omega t) \dots\dots\dots (II.10).$$

Où :  $E_t$  est le potentiel au temps  $t$ ,  $E_0$  est l'amplitude du signal, et  $\omega$  est la fréquence radiale.

La corrélation entre la fréquence radiale ( $\omega$ ) et la fréquence appliquée ( $f$ ) est calculée par l'équation (II.11).

$$\omega = 2\pi f \dots\dots\dots (II.11).$$

Dans un système linéaire, le signal est déphasé ( $\Phi$ ) et a une amplitude différente de  $I_0$  (équation (II.12)).

$$I_t = I_0 \sin(\omega t + \Phi) \dots\dots\dots (II.12).$$

Ainsi, l'impédance de l'ensemble du système peut être obtenue à partir de l'équation (II.13) :

$$Z = E/I = Z_0 \exp(i\Phi) = Z_0 (\cos\Phi + i\sin\Phi) \dots\dots\dots (II.13).$$

Où :  $Z$ ,  $E$ ,  $I$ ,  $\omega$ , et  $\Phi$  sont respectivement l'impédance, le potentiel, le courant, la fréquence et le déphasage entre  $E$  et  $I$ . L'impédance est exprimée en termes d'une amplitude,  $Z_0$ , et d'un déphasage,  $\Phi$ . Si le signal sinusoïdal appliqué est tracé sur l'axe X et le signal de réponse sinusoïdal ( $I$ ) sur l'axe Y, le résultat est une "courbe de Lissajous", (figure II.13A).

Avant l'existence des instruments modernes d'EIS, l'analyse de Lissajous était le seul moyen de mesurer l'impédance.

### b) Représentation des données d'impédance

Les données d'impédance sont généralement représentées dans des diagrammes sur le plan complexe, les fameux diagrammes de Nyquist (Figure II.13B), où la composante imaginaire de l'impédance ( $-Z''$ ) est tracée en fonction de la composante réelle de l'impédance ( $Z'$ ) à chaque fréquence d'excitation. Alternativement, le diagramme de Bode peut être utilisé pour une analyse des données plus claire et directe, consistant en une représentation de la magnitude de l'impédance absolue  $|Z|$  et de l'angle de phase ( $\theta$ ) en fonction de la fréquence sur une échelle logarithmique ( $\log |Z|$  et  $\theta = f(\log f)$ ) (voir figure II.13C) [31, 35].

### c) Circuit équivalent de Randles

Les processus électrochimiques associés à l'électrolyte/interface et aux réactions rédox sont simulés/calculés sous la forme d'un circuit électrique (circuit équivalent) impliquant des composants électriques (résistances, condensateurs, inductances). Ce circuit équivalent est conçu et mis en œuvre pour comprendre et évaluer les composants individuels du système EIS. La résistance de la solution ( $R_s$ ), la capacité de la double couche à la surface de l'électrode ( $C_{dl}$ ), la résistance au transfert de charge ( $R_{ct}$ ), et la résistance de Warburg ( $Z_w$ ) sont simplifiées dans les circuits équivalents de Randles, comme le montre la Figure II.13D. La résistance de Warburg résulte d'un processus de diffusion se produisant à l'interface électrode-électrolyte. Expérimentalement, le condensateur parfait n'existe pas régulièrement, ainsi un élément supplémentaire appelé élément de phase constante (CPE) est appliqué pour imiter/modéliser ce comportement non idéal de la capacité. Les raisons évoquées derrière cela incluent la rugosité de surface, l'hétérogénéité ou la porosité de surface des matériaux étudiés [34].

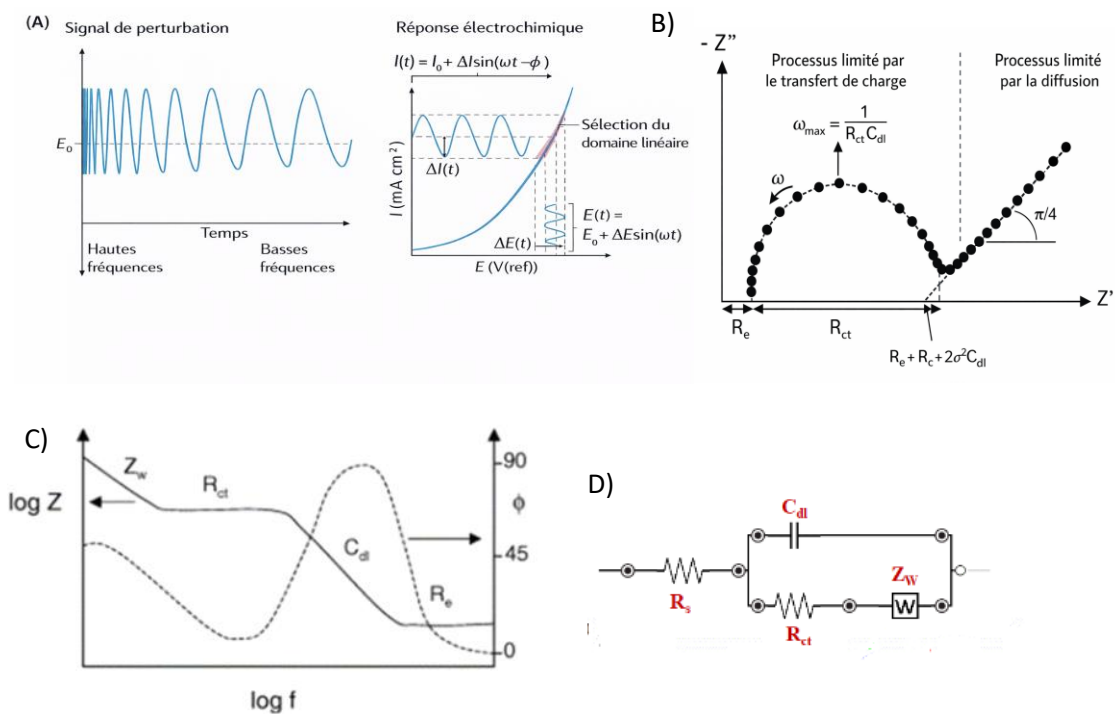


Figure II. 13 : La courbe de Lissajous (A) [35] Diagramme de Nyquist (B) Diagramme de Bode (C) [36] et circuit équivalent de Randles (D) [34].

Dans ce travail, les mesures électrochimiques relatives à l'étude du comportement à la corrosion du Ti Cp, revêtu et non revêtu, ont été effectuées dans les conditions opératoires présentées dans le tableau II.4.

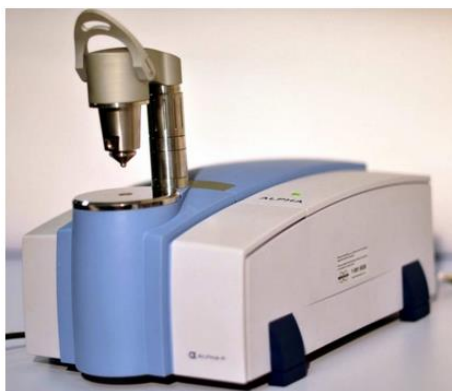
Tableau II.4 : Paramètres opératoires des essais électrochimiques.

Paramètres	Choix
solution	SBF, SBF modifiée, NaCl 9g/L et la salive
surface	1 cm <sup>2</sup>
Vitesse de balayage	0,5 mV/s
Intervalle de balayage (potentiel)	De 0,5 to 0,6 V/Ag/AgCl
Tension de perturbation	10 <sup>-2</sup> V
Gamme de fréquences	De 10 <sup>6</sup> à 10 <sup>-1</sup> Hz
Electrode de référence	Ag/AgCl/KCl saturé
Distance E <sub>T</sub> /E <sub>Ref</sub>	1 cm
Température	37 °C
Caractéristique du milieu	Non agité, normalement aéré

## II.4.2 Techniques d'analyse de surface

### II.4.2.1 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) est une méthode d'analyse structurale largement utilisée pour l'analyse d'échantillons dans divers domaines, allant de la chimie alimentaire à la pratique clinique. La spectroscopie vibrationnelle tire parti de l'interaction entre les liaisons chimiques d'un composé donné et le rayonnement infrarouge (IR). Cela produit un spectre infrarouge qui constitue l'empreinte digitale de l'échantillon analysé. Un spectre IR peut être divisé en trois sous-régions : l'IR lointain ( $< 400 \text{ cm}^{-1}$ ), l'IR moyen ( $4000\text{-}400 \text{ cm}^{-1}$ ) et l'IR proche ( $13000\text{-}4000 \text{ cm}^{-1}$ ). Typiquement, pour l'analyse des échantillons biologiques ainsi que des matériaux amorphes et cristallins, la région de l'IR moyen est utilisée [30, 37]. La spectroscopie infrarouge moyen (MIR), en tant que technique analytique, mesure l'absorbance du rayonnement IR des liaisons dipolaires au sein des groupes fonctionnels des molécules. L'absorbance du rayonnement IR excite les électrons des liaisons vers un état de vibration supérieur, provoquant des mouvements de flexion ou d'étirement des liaisons moléculaires. Une molécule absorbera le rayonnement IR uniquement si l'absorption de la longueur d'onde particulière provoque un changement dans les états vibrationnels au repos ou excités [38]. L'analyse des couches d'hydroxyapatite substitué préparés a été effectuée en utilisant un spectrophotomètre Infrarouge FTIR ((ALPHA), Bruker) (Figure II.14), au Centre de recherche d'analyses physico-chimiques (CRAPC) de Tipaza. Les spectres ont été enregistrés dans la région de fréquence  $4000\text{-}400 \text{ cm}^{-1}$  avec une résolution de  $2 \text{ cm}^{-1}$ .



**Figure II. 14 : Spectrophotomètre Infrarouge FTIR ((ALPHA), Bruker) (CRAPC, Tipaza).**

### II.4.2.2. Diffraction de rayon X (DRX)

La diffraction des rayons X (DRX) est une technique non destructive puissante pour la caractérisation des matériaux cristallins. Elle fournit des informations sur les structures, les phases, les orientations cristallines préférentielles (la texture) et d'autres paramètres structuraux tels que la taille moyenne des grains, la cristallinité, la déformation et les défauts cristallins. Les pics de diffraction des rayons X sont produits par l'interférence constructive d'un faisceau monochromatique de rayons X diffusé à des angles spécifiques par chaque ensemble de plans réticulaires dans un échantillon (figure II.15A). L'interaction des rayons incidents avec l'échantillon produit une interférence constructive (et un rayon diffracté) lorsque les conditions satisfont la loi de Bragg (équation II.14) [30, 39] :

$$n\lambda = 2d \sin\theta \dots\dots\dots (II.14).$$

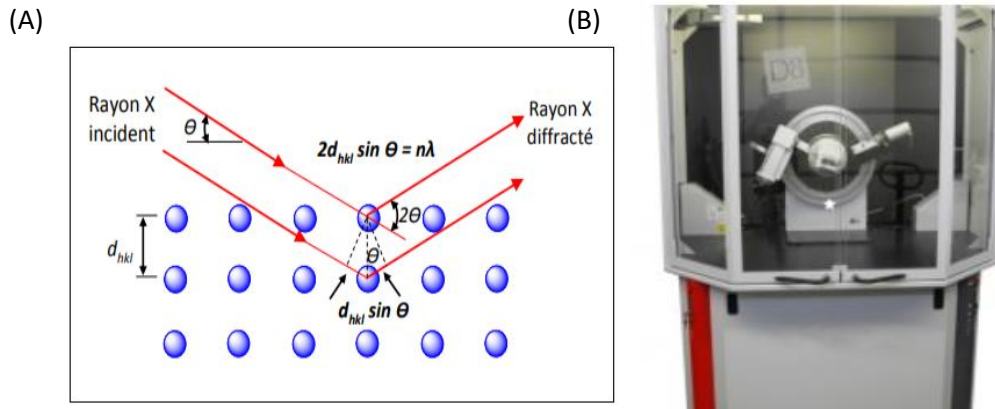
Où :  $n$  est un entier,  $\lambda$  est la longueur d'onde des rayons X,  $d$  est l'espacement inter-planaire générant la diffraction, et  $\theta$  est l'angle de diffraction.

La taille des cristallites peut être évaluée par diverses méthodes, dont la méthode de Scherrer (équation II.15), largement utilisée pour calculer la taille à partir de la largeur à mi-hauteur des pics de diffraction [40].

$$\beta = \frac{0,89\lambda}{t \cos\theta} \dots\dots\dots (II.15).$$

Où :  $\beta$  représente la largeur à mi-hauteur du pic de diffraction,  $\lambda$  la longueur d'onde des rayons X,  $t$  la taille moyenne des cristallites (nm) et  $\theta$  l'angle de diffraction de Bragg.

Dans le cadre de ce travail, les phases cristallines des revêtements dopés et non dopés ont été analysées par diffraction des rayons X à l'aide d'un diffractomètre Bruker D8 Advance A 25 (radiation Cu-K $\alpha$ ) au Centre de recherche d'analyses physico-chimiques (CRAPC) de Tipaza. Les mesures ont été réalisées avec un angle de balayage compris entre 10° et 70° de  $2\theta$  et un pas de 0,02°  $2\theta$ .



**Figure II. 15: Schéma de diffraction des rayons X par une famille des plans réticulaires (A) [30]. Diffractomètre X Bruker D8 Advance A 25 (radiation Cu-K $\alpha$ ) (CRAPC, Tipaza) (B).**

#### II.4.2.3. Microscope électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique d'imagerie qui exploite les interactions entre un faisceau d'électrons focalisé et la matière. Lorsque le faisceau d'électrons frappe la surface d'un échantillon, il induit diverses émissions (électrons secondaires, rétrodiffusés, rayons X, etc.) qui sont détectées pour former une image.

La combinaison MEB-EDX est un outil puissant pour l'analyse locale de la composition élémentaire d'une grande variété de matériaux. En irradiant un échantillon avec un faisceau d'électrons focalisé, le spectromètre EDX permet d'identifier et de quantifier les éléments présents dans un volume très petit. Cette technique trouve de nombreuses applications en sciences des matériaux, en métallurgie, en géologie, en biologie et en archéologie [30, 25].

Dans le présent travail, les morphologies de surface des échantillons revêtus et non revêtus ont été examinées à l'aide d'un microscope électronique à balayage (MEB-EDX Quanta 250 à filament de tungstène, FEI Company) (CRAPC). De plus, un système de spectroscopie à dispersion d'énergie des rayons X (EDS, Bruker Quantax 200, résolution : 123) a été utilisé pour identifier la composition chimique des revêtements déposés.



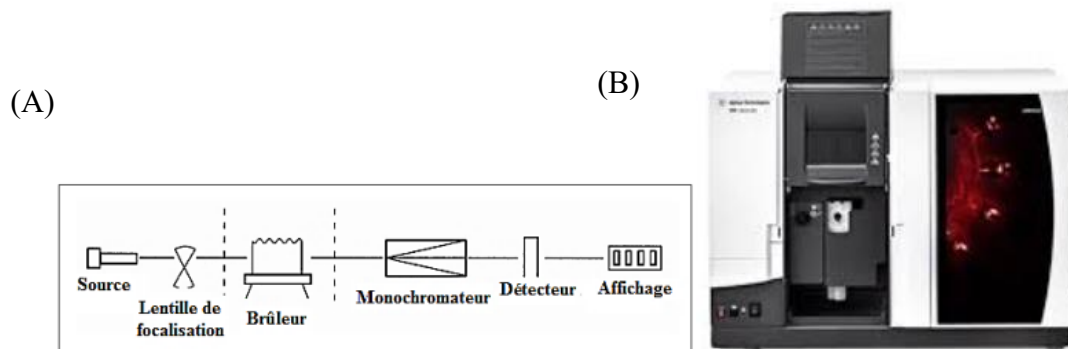
**Figure II. 16 : Image de microscope électronique à balayage (MEB-EDX Quanta 250 à filament de tungstène, FEI Company) (de CRAPC, Tipaza).**

#### **II.4.2.4. Spectrophotométrie d’Absorption Atomique (SAA)**

La spectrométrie d'absorption atomique (SAA) est une technique analytique de référence pour quantifier près de 70 éléments, en particulier les métaux, ainsi que des éléments majeurs et des traces dans une grande variété de matrices (végétaux, sols, eaux, etc.).

Cette technique consiste à vaporiser l'échantillon liquide en le chauffant avec une flamme. Dans ce mode, l'équipement peut être utilisé à la fois pour la spectrométrie d'absorption et d'émission. La flamme est exposée à une lumière émise par une lampe spécifique, qui produit les longueurs d'onde caractéristiques de l'élément recherché. En traversant la flamme, les longueurs d'onde correspondant à l'élément à analyser sont absorbées par les ions excités présents dans la flamme. L'absorption est mesurée à l'aide d'un prisme dispersif et d'une cellule photoélectrique, et elle est directement proportionnelle à la concentration de l'élément. Lorsque les atomes d'un élément sont excités, leur retour à l'état fondamental s'accompagne de l'émission de lumière à une fréquence bien définie, spécifique à cet élément. Ce même élément, lorsqu'il est dispersé dans une flamme, a la capacité d'absorber tout rayonnement de la même fréquence. Cette absorption du rayonnement incident est proportionnelle à la concentration de l'élément en question [41].

Dans notre étude, pour estimer les quantités d'ions calcium libérées par les revêtements FHA pur, les échantillons revêtus ont été immergés dans 0,075 L de NaCl à 9 g/L (pH = 7,4, température  $37 \pm 1^\circ\text{C}$ ) (sans ions  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{PO}_4^{3-}$ ) pendant 1 heure, ainsi que pendant 1, 3, 5 et 7 jours. La concentration des ions  $\text{Ca}^{2+}$  dans la solution de NaCl a été mesurée par spectroscopie d'absorption atomique (SAA, Agilent AA 240 FS) au CRAPC, Tipaza.



**Figure II. 17 : Principe de La SAA (A) [41] Spectromètre d'absorption atomique Agilent AA 240 FS (B).**

#### II.4.2.5. Spectrophotométrie UV-Visible

La spectrophotométrie d'absorption dans l'ultraviolet et le visible est une technique basée sur la mesure de l'atténuation du rayonnement électromagnétique par une substance absorbante. Ce rayonnement a une gamme spectrale d'environ 190 à 800 nm. Cette atténuation résulte de la réflexion, de la diffusion, de l'absorption ou des interférences. Cependant, des mesures précises de l'atténuation peuvent être effectuées en enregistrant uniquement l'absorbance. Dans certaines limites, l'absorbance est proportionnelle à la concentration de l'analyte à déterminer et à la distance parcourue par la lumière lorsqu'elle traverse l'échantillon pendant l'irradiation. Cette relation est appelée loi de Beer-Lambert et elle est généralement exprimée par l'équation II.16 [42] :

$$A = \varepsilon \times \ell \times c \dots\dots\dots (II.16).$$

Où : A représente l'absorbance,  $\varepsilon$  est le coefficient d'absorbance molaire (dépendant de la longueur d'onde),  $\ell$  est la longueur du trajet optique en cm, et c est la concentration de l'absorbeur en mol/L.

Pour estimer les quantités d'ions phosphate libérées par les revêtements FHA non dopés, les échantillons revêtus ont été immergés dans 0,075 L de NaCl à 9 g/L (pH = 7,4, température 37 °C) (sans ions  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{PO}_4^{3-}$ ) pendant 1 heure, ainsi que pendant 1, 3, 5 et 7 jours. La concentration des ions  $\text{PO}_4^{3-}$  dans la solution de NaCl a été déterminée par spectroscopie UV/Visible (SPECORD Plus Analytik Jena).

#### II.5. Conclusion

Ce chapitre décrit en détail les matériaux, les milieux d'étude et les protocoles expérimentaux mis en œuvre. Il présente également les techniques utilisées, d'une part, pour l'élaboration des films

de fluorohydroxyapatite (FHA) purs et dopés et, d'autre part, pour l'étude du comportement à la corrosion du titane commercialement pur (Ti Cp), nu et revêtu. Les méthodes employées incluent :

- Caractérisation de surface : DRX, MEB, EDX et FTIR ;
- Techniques électrochimiques : polarisation potentiodynamique et spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) ;
- Analyses de libération ionique : spectrophotométrie d'absorption atomique (SAA) et UV-Visible pour le dosage des ions calcium et phosphate.

**Références bibliographiques**

- [1] Y. Huang et al. , « Corrosion resistance and cytocompatibility studies of zinc-doped fluorohydroxyapatite nanocomposite coatings on titanium implant », *Ceramics International*, vol. 42, n° 1, p. 1903-1915, janv. 2016, doi: 10.1016/j.ceramint.2015.09.160.
- [2] Y. Yan et al. , « Antibacterial and bioactivity of silver substituted hydroxyapatite/TiO<sub>2</sub> nanotube composite coatings on titanium », *Applied Surface Science*, vol. 314, p. 348-357, sept. 2014, doi: 10.1016/j.apsusc.2014.07.027.
- [3] F. Bir et al. , « Electrochemical depositions of fluorohydroxyapatite doped by Cu<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Ag<sup>+</sup> on stainless steel substrates », *Applied Surface Science*, vol. 258, n° 18, p. 7021-7030, juill. 2012, doi: 10.1016/j.apsusc.2012.03.158.
- [4] K. Ronoh et al. , « Advances in sustainable grinding of different types of the titanium biomaterials for medical applications: A review », *Biomedical Engineering Advances*, vol. 4, p. 100047, déc. 2022, doi: 10.1016/j.bea.2022.100047.
- [5] F. Oil, « Standard practice for preparing, cleaning, and evaluating corrosion test specimens 1 », Consulté le : 20 décembre 2024. [En ligne]. Disponible sur : [https://www.academia.edu/32647885/Standard\\_Practice\\_for\\_Preparing\\_Cleaning\\_and\\_Evaluating\\_Corrosion\\_Test\\_Specimens\\_1](https://www.academia.edu/32647885/Standard_Practice_for_Preparing_Cleaning_and_Evaluating_Corrosion_Test_Specimens_1)
- [6] H. Chaouki et al. , « Résistance à la corrosion des alliages utilisés comme implants en milieu biologique », *Scientific study & research*, Vol. VI (1), 2005.
- [7] Simona Andraia JACOTA POPESCU, films minces de dioxyde de titane déposés sur titane par mocvd : microstructure et biocompatibilité, Thèse de doctorat, Université de Toulouse, 2008.
- [8] T. Kokubo et al. , « Solutions able to reproduce in vivo surface-structure changes in bioactive glass-ceramic A-W<sup>3</sup> », *J. Biomed. Mater. Res.*, vol. 24, n° 6, p. 721-734, juin 1990, doi: 10.1002/jbm.820240607.
- [9] T. Kokubo et al. , « How useful is SBF in predicting in vivo bone bioactivity? », *Biomaterials*, vol. 27, n° 15, p. 2907-2915, mai 2006, doi: 10.1016/j.biomaterials.2006.01.017.
- [10] «Implants for surgery — In vitro evaluation for apatite-forming ability of implant materials », ISO 23317, 2014.
- [11] D. T. M. Thanh et al., « Controlling the electrodeposition, morphology and structure of hydroxyapatite coating on 316L stainless steel », *Materials Science and Engineering: C*, vol. 33, n° 4, p. 2037-2045, mai 2013, doi: 10.1016/j.msec.2013.01.018.
- [12] S. Virtanen et al. , « Special modes of corrosion under physiological and simulated physiological conditions », *Acta Biomaterialia*, vol. 4, n° 3, p. 468-476, mai 2008, doi: 10.1016/j.actbio.2007.12.003.
- [13] O. R. Cámara et al. , « Protein adsorption on titanium dioxide : Effects on double layer and semiconductor space charge region studied by EIS », *Electrochimica Acta*, vol. 55, n° 15, p. 4519-4528, juin 2010, doi: 10.1016/j.electacta.2010.03.003.
- [14] A. M. Deliormanlı, « Investigation of In Vitro Mineralization of Silicate based 45S5 and 13–93 Bioactive Glasses in Artificial Saliva Solutions for Dental Applications », *Ceramics International*, doi: 10.1016/j.ceramint.2016.11.078.
- [15] Y. Wang et al. , « In vitro behavior of fluoridated hydroxyapatite coatings in organic-containing simulated body fluid », *Materials Science and Engineering: C*, vol. 27, n° 2, p. 244-250, mars 2007, doi: 10.1016/j.msec.2006.03.012.
- [16] J. Anguizola et al. , « Review: Glycation of human serum albumin », *Clinica Chimica Acta*, vol. 425, p. 64-76, oct. 2013, doi: 10.1016/j.cca.2013.07.013.
- [17] G. Rabbani et al. , « Review: Roles of human serum albumin in prediction, diagnoses and treatment of COVID-19 », *International Journal of Biological Macromolecules*, vol. 193, p. 948-955, déc. 2021, doi: 10.1016/j.ijbiomac.2021.10.095.

- [18] J. Xie et al. , « Effect of albumin on brushite transformation to hydroxyapatite », *J. Biomed. Mater. Res.*, vol. 57, n° 3, p. 357-365, déc. 2001, doi: 10.1002/1097-4636(20011205)57:3<357::AID-JBM1178>3.0.CO;2-1.
- [19] Q. Luo et al. , « Cooperative adsorption of proteins onto hydroxyapatite », *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 200, n° 1, p. 104-113, avr. 1998, doi: 10.1006/jcis.1997.5364.
- [20] I. Amandine, « Interactions entre CoCrMo et milieu cellulaire : de la corrosion à la tribocorrosion », Thèse de doctorat, Université de Lyon, 2019.
- [21] J. Wang et al. , « Fluoridated hydroxyapatite coatings on titanium obtained by electrochemical deposition », *Acta Biomaterialia*, vol. 5, n° 5, p. 1798-1807, juin 2009, doi: 10.1016/j.actbio.2009.01.005.
- [22] H. R. Bakhsheshi-Rad, « In-vitro degradation behavior of Mg alloy coated by fluorine doped hydroxyapatite and calcium deficient hydroxyapatite », *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, Vol. 24, p. 2516-2528, 2014, doi: 10.1016/S1003-6326(14)63378-1.
- [23] H. R. Bakhsheshi-Rad et al. , « Effect of Electrodeposition Parameters on the Microstructure and Corrosion Behavior of DCPD Coatings on Biodegradable Mg–Ca–Zn Alloy », *Int J Applied Ceramic Tech*, vol. 12, n° 5, p. 1054-1064, sept. 2015, doi: 10.1111/ijac.12301.
- [24] M. Shirkhazadeh, « Bioactive calcium phosphate coatings prepared by electrodeposition », *J Mater Sci Lett*, vol. 10, n° 23, p. 1415-1417, 1991, doi: 10.1007/BF00735695.
- [25] R. Drevet, « Élaboration de nouveaux revêtements prothétiques phosphocalciques par électrodéposition. : caractérisation physico-chimique et structurale », These de doctorat, Université de Reims, 2011.
- [26] W. S. W. Harun et al. , « A comprehensive review of hydroxyapatite-based coatings adhesion on metallic biomaterials », *Ceramics International*, vol. 44, n° 2, p. 1250-1268, févr. 2018, doi: 10.1016/j.ceramint.2017.10.162.
- [27] M. Gibilaro, « Co-réduction électrochimique de l'aluminium et des lanthanides en milieu fluorures fondus : application au traitement pyrochimique des effluents nucléaires », These de doctorat, Université de Toulouse 3, 2008.
- [28] M. Chaudhary et al. , « Prospects of nanostructure-based electrochemical sensors for drug detection: a review », *Mater. Adv.*, vol. 4, n° 2, p. 432-457, 2023, doi: 10.1039/D2MA00896C.
- [29] J. Jjagwe et al. , « Electrochemical sensors modified with iron oxide nanoparticles/nanocomposites for voltammetric detection of Pb (II) in water: A review », *Heliyon*, vol. 10, n° 8, p. e29743, avr. 2024, doi: 10.1016/j.heliyon.2024.e29743.
- [30] A. Kherfi, « Élaboration électrochimique de matériaux composites à base de films de polypyrrole et de nanoparticules d'oxyde de zinc (PPy/ZnO) : application à la protection des aciers contre la corrosion », Thèse de doctorat, Université de Ferhat Abbas, Sétif 1, 2022.
- [31] P. Marcus et al. , « Évolution des méthodes et outils de recherche sur la corrosion », *Matériaux & Techniques*, vol. 99, n° 1, p. 13-33, 2011, doi: 10.1051/mattech/2010113.
- [32] N. kenchoul, « Comportement électrochimique d'un implant métallique en acier inoxydable dans un milieu physiologique », Mémoire de magister, Université de 20 Aout 1955, Skikda, 2010.
- [33] S. Hiromoto, « Corrosion of metallic biomaterials », in *Metals for Biomedical Devices*, Elsevier, 2019, p. 131-152. doi: 10.1016/B978-0-08-102666-3.00004-3.
- [34] H. S. Magar et al. , « Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS): Principles, Construction, and Biosensing Applications », *Sensors*, vol. 21, n° 19, p. 6578, oct. 2021, doi: 10.3390/s21196578.
- [35] S. Wang et al. , « Electrochemical impedance spectroscopy », *Nature Reviews Methods Primers*, Vol. 1, n° 41, 2021.
- [36] C. Fernández-Sánchez et al. , « Electrochemical impedance spectroscopy studies of polymer degradation: application to biosensor development », *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, vol. 24, n° 1, p. 37-48, janv. 2005, doi: 10.1016/j.trac.2004.08.010.

- [37] S. Magalhães et al. , « FTIR spectroscopy in biomedical research: how to get the most out of its potential », *Applied Spectroscopy Reviews*, vol. 56, n° 8-10, p. 869-907, nov. 2021, doi: 10.1080/05704928.2021.1946822.
- [38] R. Valand et al. , « A review of Fourier Transform Infrared (FTIR) spectroscopy used in food adulteration and authenticity investigations », *Food Additives & Contaminants: Part A*, vol. 37, n° 1, p. 19-38, janv. 2020, doi: 10.1080/19440049.2019.1675909.
- [39] A. A. Bunaciu et al. , « X-Ray Diffraction: Instrumentation and Applications », *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, vol. 45, n° 4, p. 289-299, oct. 2015, doi: 10.1080/10408347.2014.949616.
- [40] N. Khenchoul et al. , « Corrosion resistance studies of copper and magnesium-doped fluorohydroxyapatite coatings on titanium biomaterial », *Journal of Adhesion Science and Technology*, vol. 38, n° 7, p. 1101-1123, avr. 2024, doi: 10.1080/01694243.2023.2251762.
- [41] A. ZAABAR, « Electrodeposition, par voltampérométrie et cémentation, des métaux cuivre et zinc en présence d'extrait de la plante d'ortie (*Urtica dioica* L.). Application de l'extrait à la corrosion ». Thèse de doctorat, Université de Béjaïa, 2015.
- [42] M. L.C. Passos et al. , « Detection in UV-visible spectrophotometry: Detectors, detection systems, and detection strategies », *Measurement*, vol. 135, p. 896-904, mars 2019, doi: 10.1016/j.measurement.2018.12.045.

*Chapitre III :*  
*Résultats et discussion*

### III.1. Introduction

L'objectif de ce chapitre est d'étudier l'élaboration de revêtements de FHA sur des substrats de Ti Cp, ainsi que l'incorporation possible de certains cations métalliques tels que  $\text{Cu}^{2+}$  et/ ou  $\text{Mg}^{2+}$  dans la matrice de la FHA. Ce travail accorde une attention particulière à la détermination de la nature et de la localisation des différentes phases chimiques présentes dans les matériaux. Pour cette étude, les films sont synthétisés par deux méthodes d'électrodéposition électrolytique. Le chapitre est divisé en trois parties :

La première partie concerne les films de FHA obtenus par chronopotentiométrie (en régime continu). Elle décrit l'influence des paramètres opératoires (densité de courant et durée d'électrodéposition) sur les caractéristiques microstructurales des films (composition allotropique, morphologie, porosité). Ces caractéristiques sont susceptibles de jouer un rôle important sur le comportement électrochimique. Pour cette raison, nous avons également étudié le pouvoir protecteur de ces revêtements dans différents milieux physiologiques simulés.

La deuxième partie est consacrée aux films de FHA non dopés avec des cations métalliques, obtenus par voltamétrie cyclique. Elle examine l'étude paramétrique de leur synthèse, leur caractérisation morphologique, ainsi que leurs comportements électrochimiques dans différents milieux physiologiques. Les travaux présentés dans cette section serviront de base à nos expérimentations avant d'augmenter la complexité du système par l'ajout d'éléments de dopage.

La troisième partie traite la synthèse et la caractérisation physicochimique des composés d'apatites nanocristallines enrichis en ions  $\text{Cu}^{2+}$  et/ou  $\text{Mg}^{2+}$ . Une étude préliminaire sur l'influence des paramètres de synthèse (notamment la concentration des cations métalliques) est également décrite afin de déterminer la concentration optimale pour la préparation d'apatites fluorées dopées.

### III.2. Dépôts réalisés par chronopotentiométrie (régime continu)

Cette partie a pour objectif de présenter une étude approfondie de l'optimisation des paramètres expérimentaux en chronopotentiométrie (régime continu) afin d'élaborer des revêtements FHA non dopés présentant des caractéristiques améliorées. L'influence de la densité de courant et du temps de dépôt sur la microstructure, la morphologie, la porosité et les performances anti-corrosion des revêtements sera évaluée à l'aide de diverses techniques de caractérisation.

### III.2.1. Investigation de l'influence des paramètres expérimentaux

L'état de l'art a permis de définir la préparation d'un électrolyte avec un rapport Ca/P égal à 1,67, correspondant à celui d'une apatite stœchiométrique [1, 2]. Pour cela, dans cette section, tous les films de FHA réalisés afin d'étudier les paramètres expérimentaux d'électrodéposition ont été électrolytiquement déposés à partir d'une solution aqueuse contenant :  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (0,042 M),  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  (0,025 M), NaF (0,012 M) (pH = 4,0). De plus, un volume de  $\text{H}_2\text{O}_2$  à 2,5 % a été ajouté à la solution afin d'améliorer la qualité du dépôt. L'électrodéposition a été réalisée sous agitation (120 tr/min) et à une température de 65 °C. Afin d'obtenir les paramètres expérimentaux optimaux, trois valeurs de densité de courant cathodique (-0,8 ; -0,9 et -1  $\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ ) et trois durées d'électrodéposition (20, 30 et 60 min) ont été étudiées.

#### III.2.1.1. Influence de la densité de courant

##### III.2.1.1.1. Elaboration et étude de l'électrodéposition des films de FHA sur le substrat de Ti Cp

En électrodéposition en courant continu, la densité de courant (exprimée en  $\text{A} \cdot \text{dm}^{-2}$ ) constitue un facteur déterminant de la microstructure du dépôt, notamment en ce qui concerne la taille des grains [3]. Pour étudier l'influence de la densité de courant sur les revêtements fluorohydroxyapatite, nous avons réalisé des dépôts à différentes valeurs de courant cathodique (-0,8 ; -0,9 et -1  $\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ ).

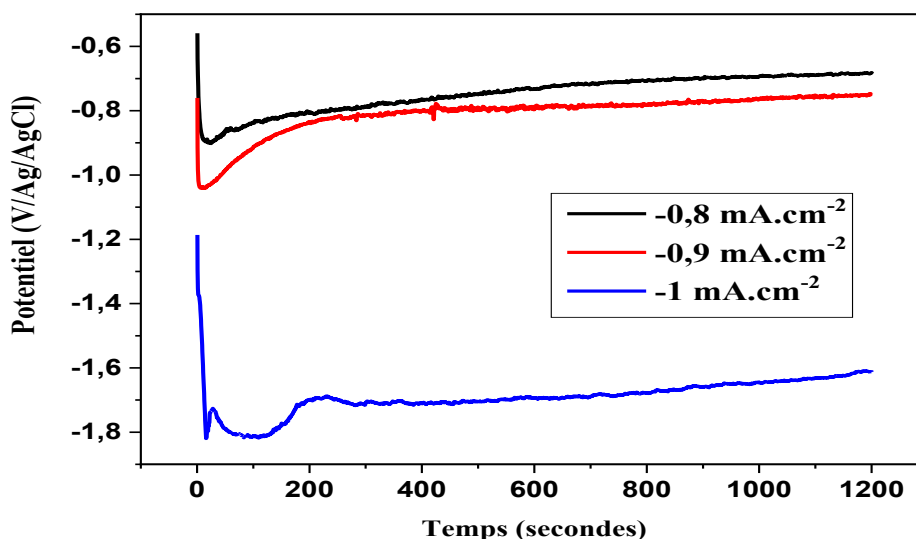


Figure III.1 : Courbes chronopotentiométriques obtenues à différentes valeurs de densité de courant lors de l'électrodéposition de FHA sur Ti Cp pendant 20 minutes.

La figure III.1 présente les chronopotentiogrammes obtenus lors du dépôt électrochimique de revêtements d'apatite fluorée sur Ti Cp à différentes densités de courant (-0,8, -0,9 et -1 mA.cm<sup>-2</sup>). Nous observons que les courbes obtenues ont toutes la même allure. Plusieurs chercheurs [4, 5, 6, 7] ont observé une tendance similaire, qu'ils expliquent par un mécanisme de croissance spécifique du revêtement phosphocalcique. Pendant les premières secondes de déposition, une chute brutale et rapide du potentiel est enregistrée. Cette chute correspond à la charge de la double couche à l'interface électrode-électrolyte (étape de la nucléation progressive des cristaux phosphocalciques à la surface de la cathode). Ensuite, une inflexion du potentiel est détectée à un instant  $t$ , défini comme le temps de transition ( $\tau$ ). Ce temps de transition met en évidence les limites de transport de matière à l'interface électrode-électrolyte (étape potentiellement liée à la croissance unidimensionnelle du revêtement). Enfin, la stabilité relative du potentiel suggère que les modifications de surface de la cathode sont considérablement ralenties, voire arrêtées.

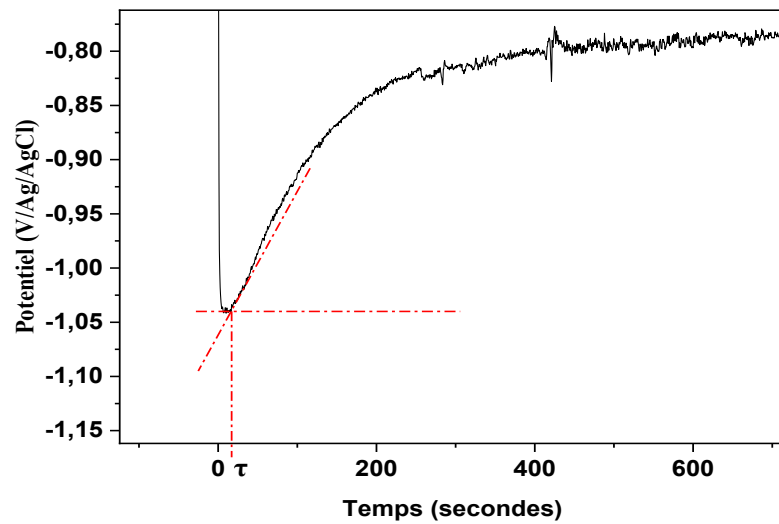
Nous constatons que le potentiel cathodique s'est déplacé vers des valeurs plus négatives avec l'augmentation du courant (densité de courant). Pour la gamme de densité de courant explorée, les potentiels varient entre -683,8 et -1700 mV/Ag/AgCl. La différence de potentiels cathodiques entre -0,8 mA.cm<sup>-2</sup> et -0,9 mA.cm<sup>-2</sup> est relativement faible, tandis que le potentiel cathodique correspondant à -1 mA.cm<sup>-2</sup> est nettement plus négatif que ceux des deux autres échantillons. A une densité de courant de -1 mA.cm<sup>-2</sup>, le dégagement de dihydrogène devient plus intense, ce qui semble être associé à une augmentation du potentiel de dépôt au cours du temps qui s'explique probablement par une augmentation de la rugosité de surface.

Les recherches [4, 8] portant sur l'électrodéposition de revêtements phosphocalciques en mode continu s'appuient sur l'utilisation de faibles densités de courant. Cette approche permet de limiter la production de dihydrogène à la cathode, évitant ainsi une augmentation excessive du pH local.

### ➤ Exploitation des courbes chronopotentiométriques

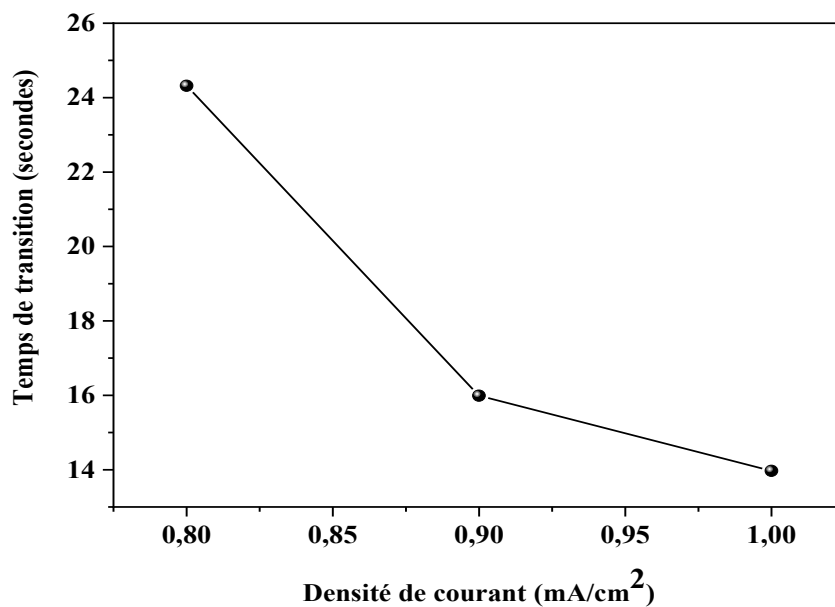
Afin de mieux comprendre les mécanismes de dépôt de FHA à la surface de notre électrode, nous avons étudié l'évolution de la racine carrée de  $\tau$  en fonction de la densité de courant en appliquant la loi de Sand. Les courbes chronopotentiométriques obtenues pour différentes densités de courant (Figure III.1) nous ont permis de déterminer les temps de transition  $\tau$ .

La figure III.2 illustre la détermination du temps de transition  $\tau$ , pour une densité de courant de -0,9 mA.cm<sup>-2</sup>, à partir de la courbe  $E = f(t)$ .



**Figure III.2 : Exemple de détermination de  $\tau$  à partir de la courbe chronopotentiométrique obtenue à  $i = -0,9 \text{ mA.cm}^{-2}$  lors de l'électrodéposition du FHA sur Ti Cp.**

En répétant cette opération pour différentes valeurs de densité de courant, nous avons pu établir la courbe représentative de l'évolution de  $\tau$  en fonction de la densité de courant, présentée sur la figure III.3.



**Figure III.3 : Temps de transition  $\tau$  relevés à partir des courbes  $E(t)$  obtenues à différentes valeurs de la densité de courant lors de l'électrodéposition du FHA sur Ti Cp.**

Les données présentées dans la figure III.3 montrent que le temps de transition diminue lorsque la densité de courant augmente. Ces résultats confirment la relation théorique établie par Sand

(équation III.1) [9, 10] : le temps de transition est inversement proportionnel au carré de la densité de courant.

$$\sqrt{\tau} = \frac{C.n.F.\pi^{1/2}.D^{1/2}}{2i} \dots\dots\dots (III.1).$$

Et par conséquent :

$$i \times \sqrt{\tau} = 0,5 . C . n . F . \pi^{1/2} . D^{1/2} \dots\dots\dots (III.2).$$

L'équation (III.2) prévoit une dépendance du temps de transition  $\tau$  vis-à-vis de la densité de courant ( $i$ ) durant l'électrodéposition, de la concentration initiale de l'électrolyte ( $C$ ) et du coefficient de diffusion ( $D$ ) des espèces électro-actives.

Afin de confirmer expérimentalement la relation théorique établie par Sand, nous avons tracé  $i \times \sqrt{\tau}$  en fonction de la densité de courant appliquée (figure III.4). Cette représentation graphique montre une droite quasi horizontale, confirmant ainsi que la diffusion est le processus limitant de la réaction de dépôt de FHA sur le titane pur, comme prévu par la théorie de Sand [10].

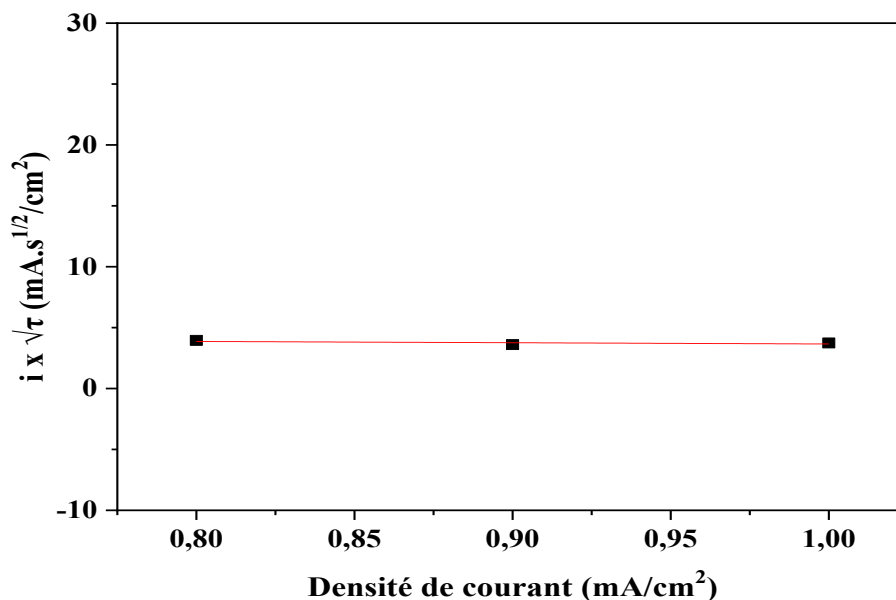
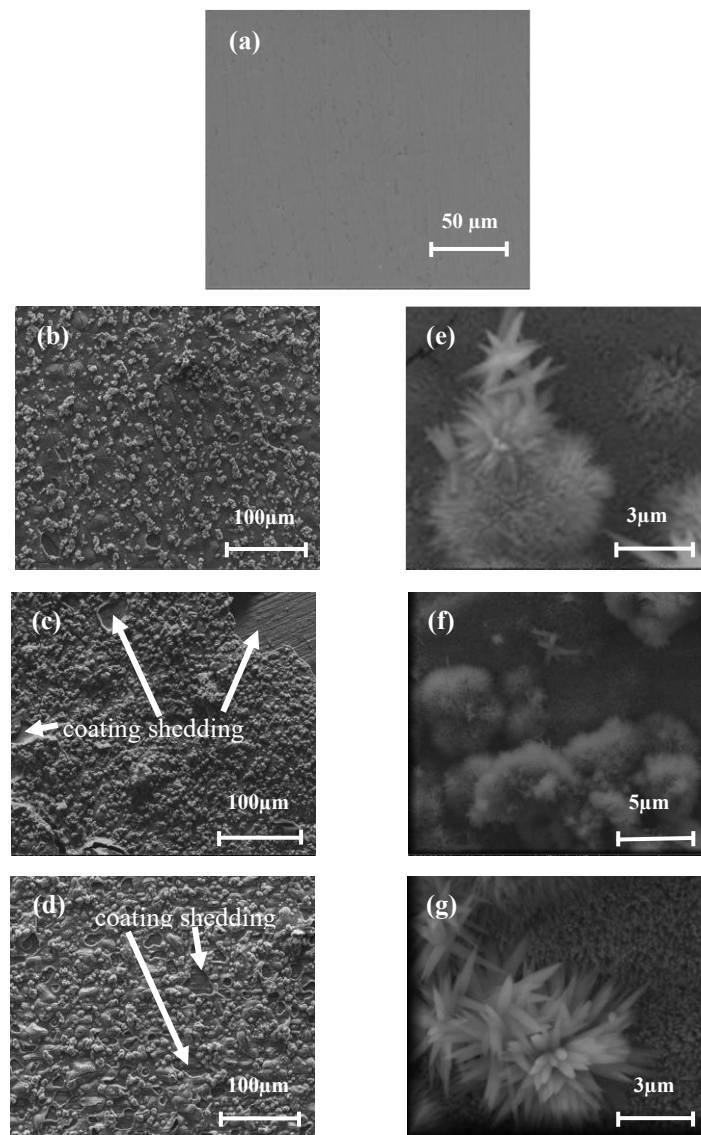


Figure III.4 : Variation de  $i \times \sqrt{\tau}$  en fonction de  $i$  lors de l'électrodéposition du FHA sur Ti Cp.

### III.2.1.1.2. Caractérisation morphologique et structurale

#### a) Caractérisation morphologique par MEB

Les surfaces des dépôts ont ensuite été observées au MEB. La figure III.5 montre les différentes morphologies obtenues par le microscope électronique à balayage des couches électrolytiques de FHA sur les substrats de titane pur. Ces revêtements sont préparés avec un temps de dépôt constant de 20 minutes pour différentes densités de courant ( $-0,8$  ;  $-0,9$  et  $-1 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ).



**Figure III.5 : Images MEB de la surface de Ti Cp : (a) non revêtu, et des revêtements de FHA électrodéposés à : (b-e)  $-0,8 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ , (c-f)  $-0,9 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ , et (d-g)  $-1 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  (temps de dépôt : 20 minutes).**

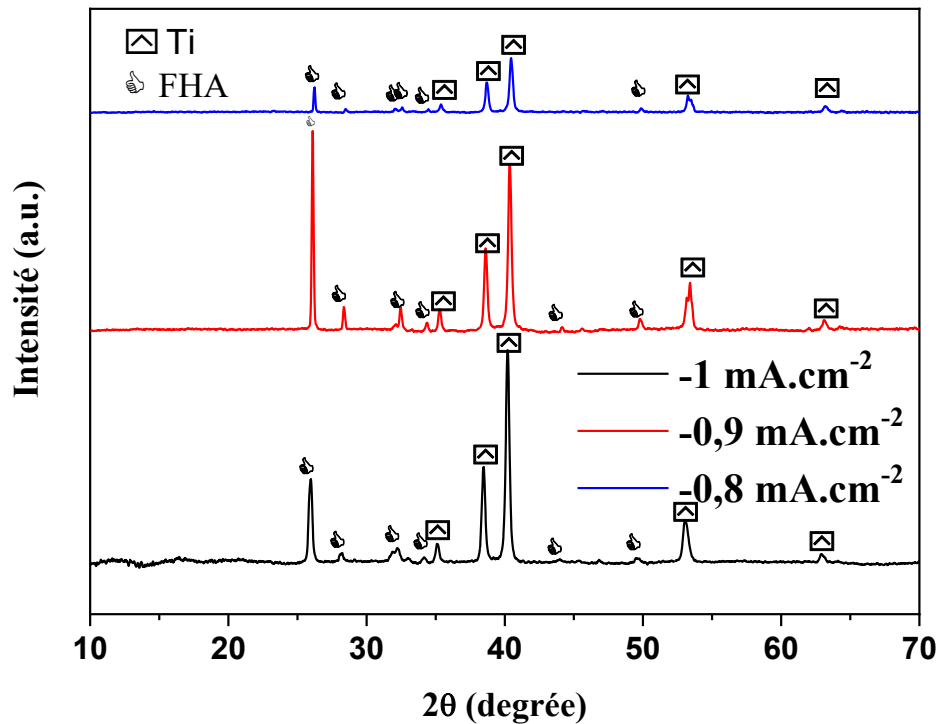
Les images obtenues par microscopie électronique à balayage, présentées dans la Figure III.5, montrent que la morphologie des dépôts évolue différemment en fonction de la densité de courant appliquée (-0,8, -0,9 et -1 mA.cm<sup>-2</sup>) lors de l'électrodéposition. La Figure III.5.a révèle que la structure métallique est homogène et compacte, sans formation de structures dendritiques. On observe que les revêtements de FHA obtenus à -0,9 et -1 mA/cm<sup>2</sup> présentent une morphologie de surface avec une faible homogénéité (Figures III.5.c et d). En revanche, pour le dépôt préparé à -0,8 mA/cm<sup>2</sup>, le revêtement apparaît uniforme et compact, avec quelques agrégats sphériques dispersés à sa surface (Figure III.5.b).

À fort grossissement (Figures III.5.e, f et g), l'apparence visuelle de tous les échantillons est similaire. Le revêtement de FHA présente une structure bicouche : la couche inférieure est composée de nano-aiguilles disposées de manière hautement radiale et presque perpendiculaire à la surface du substrat. Cet alignement nano-structuré serré réduit considérablement la porosité du revêtement FHA [11]. Quant à la couche de surface, elle est constituée de sphéroïdes formés par l'agglomération de très fines et petites aiguilles.

Une morphologie similaire pour des revêtements d'apatite dopée au fluor a été rapportée par d'autres chercheurs [12, 13, 14]. L'homogénéité du revêtement ainsi que l'absence de trous et de cratères indiquent qu'une densité de courant de 0,8 mA/cm<sup>2</sup> peut être appliquée en régime continu pour obtenir un revêtement de FHA.

### **b) Caractérisation structurale par DRX**

Afin d'étudier la microstructure des dépôts de FHA sur le titane, des analyses par diffraction des rayons X (DRX) ont été réalisées. Ces analyses permettent non seulement de caractériser la texture des dépôts, mais également d'estimer la taille des grains au sein des revêtements. Les spectres DRX obtenus pour des dépôts effectués pendant 20 minutes à différentes densités de courant (-0,8 ; -0,9 et -1 mA.cm<sup>-2</sup>) sont présentés dans la Figure III.6.



**Figure III.6 : Spectre de diffraction des rayons X du revêtement FHA déposé pendant 20 minutes à différentes densités de courant.**

Les diffractogrammes des revêtements (FHA) préparés à différentes densités de courant sont présentés dans figure III.6. Les spectres DRX obtenus indiquent que la ligne de base est relativement droite et que les pics sont nets, suggérant une cristallisation partielle des couches. Tous les revêtements présentent des pics de diffraction correspondant aux phases cristallines de FHA (PDF 01-074-4173) et de titane (Ti) (JCPDS card #01-089-2959). La présence de pics de Ti suggère que le revêtement de FHA n'est pas en mesure de masquer complètement le substrat sous-jacent en raison de zones de faible couverture de surface. Nous avons également noté que les pics de Ti observés sur les spectres DRX à des densités de courant de  $-0,9$  et  $-1 \text{ mA.cm}^{-2}$  (figure III.6) affichent une intensité de diffraction supérieure à celle enregistrée à une densité de courant de  $-0,8 \text{ mA.cm}^{-2}$ . Ces phénomènes sont confirmés par les zones de revêtement endommagées ou fissurées illustrées à la figure III.5. La substitution du fluor dans le réseau de l'HA a été analysée à partir du déplacement des pics de FHA. De plus, le pic le plus intense à  $2\theta : 26,08^\circ$  (plan (002)) indique que les cristaux de FHA sont préférentiellement orientés le long de l'axe c [2, 12, 15]. En revanche, il est utile de mentionner que l'augmentation de la densité de courant de  $-0,8$  à  $-1 \text{ mA.cm}^{-2}$  n'entraîne pas de changement dans les types de phase FHA présente, mais se traduit par une variation de l'intensité des pics

caractéristiques de cette phase sur les diffractogrammes. Par exemple, pour la phase cristalline de FHA au pic (002), l'intensité augmente lorsque la densité de courant augmente de -0,8 à -0,9 mA.cm<sup>-2</sup>. Cependant, à la même position, l'intensité du pic diminue de nouveau lorsque la densité de courant atteint -1 mA.cm<sup>-2</sup>. Un effet similaire est observé pour d'autres pics caractéristiques de la phase FHA. En outre, les spectres DRX pour toutes les densités de courant ne révèlent aucune autre phase cristalline étrangère.

Ce qui précède a également été observé dans des travaux antérieurs, où ils ont obtenus aussi des diffractogrammes qui exhibent des pics distincts et bien définis qui reflètent la cristallinité des dépôts avec l'orientation (002) qui est prépondérante et préférée [1, 15].

Cependant, il est important de mentionner l'influence de ces conditions expérimentales sur les dimensions des cristallites. Pour cette raison, La taille moyenne des cristallites des différents revêtements a été calculée à l'aide de l'équation de Scherrer (équation III.3), tandis que le degré de cristallinité a été déterminé à partir des données de DRX [16] (Tableau III.1) :

$$\beta_{1/2} = \frac{0,89\lambda}{(t \cos\theta)} \dots \dots \dots \text{(III. 3)}$$

Avec  $\beta$  : la largeur du pic de diffraction à mi-hauteur, en radians ;  $\lambda$  : la longueur d'onde des rayons X ;  $t$  : la taille moyenne des cristallites (nm) et  $\theta$  : l'angle de diffraction de Bragg (radians).

**Tableau III.1 : Effet de la densité de courant sur la taille des cristaux et la cristallinité des revêtements FHA**

Échantillons	Taille des cristallites (10 <sup>-9</sup> m)	Cristallinité (%)
-0.8 mA.cm <sup>-2</sup>	27	49
-0.9 mA.cm <sup>-2</sup>	42	60
-1 mA.cm <sup>-2</sup>	36	56

Le Tableau III.1 montre que l'augmentation de la densité de courant de -0,8 à -0,9 mA.cm<sup>-2</sup> est accompagnée d'une augmentation de la taille des cristallites entre 27 et 42 nm. Cependant, une densité de courant de -1 mA.cm<sup>-2</sup> entraîne une diminution de cette taille ( $\approx$  36 nm). On peut ainsi affirmer que les revêtements de FHA électrodéposés possèdent un caractère nanocristallin. Selon

l'équation de Scherrer, la taille des particules augmente avec l'augmentation de la cristallinité du revêtement. De manière générale, il est bien connu qu'un degré élevé de cristallinité entraîne la non-dégradabilité du revêtement en hydroxyapatite pure (HAP) lorsqu'il est implanté dans un organe, ce qui réduit son efficacité pour les implants [17, 18]. Par conséquent, à partir des résultats DRX, on peut conclure que le meilleur revêtement est celui déposé à une densité de courant plus faible.

### III.2.1.1.3. Résistance à la corrosion de Ti Cp nu/revêtu

Les propriétés de surface et la résistance à la corrosion d'un métal ou d'un alliage sont des facteurs clés influençant leur biocompatibilité et, par conséquent, leur comportement en milieu biologique. Lors de cette étude, nous avons évalué le comportement à la corrosion de titane commercial pur (Ti Cp) nu et revêtu de dépôts électrolytiques de FHA préparés à différentes densités de courant (-0,8, -0,9 et -1 mA.cm<sup>-2</sup>). Les caractérisations ont été réalisées en milieu physiologique simulé (SBF) à 37 ± 1 °C, par : Mesure du potentiel à circuit ouvert (E<sub>OCP</sub>) jusqu'à stabilisation, la spectroscopie d'impédance électrochimique et l'enregistrement des courbes de polarisation.

#### a) Courbes de polarisation (droites de Tafel)

Les courbes de Tafel ont été enregistrées dans SBF à 37 ± 1°C (pH= 7,15) en effectuant un balayage linéaire de potentiel de -0,5 à 0,6 V/Ag/AgCl avec une vitesse de balayage de 0,5 mV/s. Les courbes de Tafel obtenues sont regroupées dans la figure III.7. Les paramètres électrochimiques (E<sub>corr</sub>, i<sub>corr</sub>, et R<sub>p</sub>) obtenus à partir de l'extrapolation des pentes de Tafel, sont listés dans le tableau III.2.

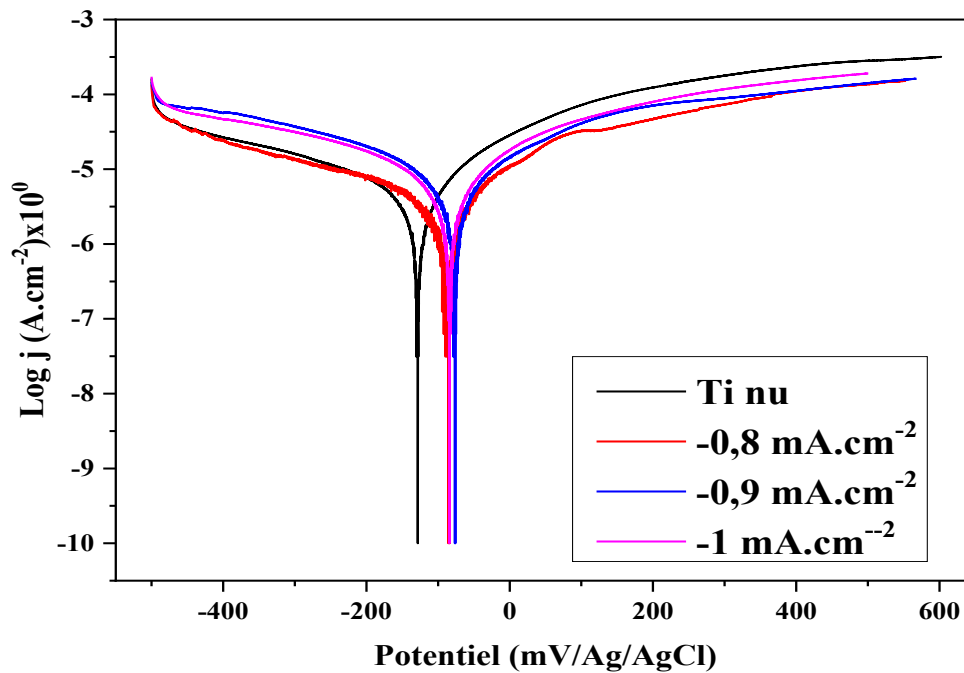


Figure III.7 : Courbes de Tafel du Ti Cp non revêtu et revêtu de FHA, préparés à différentes densités de courant, obtenues en solution SBF.

Tableau III.2 : Paramètres électrochimiques du Ti Cp nu et revêtu à différentes densités de courant, obtenus en SBF.

Paramètres Echantillons	$E_{i=0}$ (mV)	$R_p$ ( $k\Omega.cm^2$ )	$i_{corr}$ ( $\mu A.cm^{-2}$ )	$V_{corr}$ ( $\mu m/an$ )
	Ti nu	-128,4	1,14	43,8310
-0.8 mA.cm <sup>-2</sup>	-86,7	6,90	7,3757	86,26
-0.9 mA.cm <sup>-2</sup>	-77,2	3,56	7,5364	88,14
-1 mA.cm <sup>-2</sup>	-84	2,88	8,7470	102,3

L'examen de la figure III.7 indique que l'ensemble des échantillons testés a présenté un comportement électrochimique similaire et toutes les courbes  $I=f(E)$  sont proches. Ils se composent de deux domaines :

- Un domaine cathodique correspondant à la superposition des courants résultant des réactions de réduction ;

- Un domaine anodique correspondant à la superposition des courants résultant des réactions d'oxydation (une dissolution anodique sans passivation).

De plus, quelque soit la densité de courant appliquée, les branches anodiques des échantillons revêtus ont évolué vers des densités de courant plus faible. Alors que, l'allure de la courbe de Ti nu traduit une corrosion uniforme.

L'analyse des données du tableau III.2, révèle que :

- Aucun déplacement notable de potentiel de corrosion ( $E_{\text{corr}}$ ) n'est observé entre le substrat nu et revêtu (car  $E_{\text{corr}(\text{substrat})} - E_{\text{corr}(\text{revêtement})} < 84 \text{ mV}$ ) [19], laissant supposer l'absence d'un couplage galvanique avec la couche [20] ;
- La réduction de la densité de courant de corrosion pour le titane revêtu par rapport au substrat nu montre le rôle très bénéfique du revêtement base FHA sur la résistance à la corrosion. Cela est dû à la formation du FHA, un dépôt barrière sur la surface de Ti Cp, qui limite la réaction de transport des espèces agressives (telles que l'eau et le chlore), augmentant ainsi la résistance à la corrosion des échantillons revêtus. On outre, l'efficacité de fluor dans la matrice apatite vis-à-vis de la corrosion de titane en milieu physiologique simulé, a été confirmée par d'autres chercheurs [1, 2, 11] ;
- Les densités de courant de corrosion des substrats revêtus croissent alors que leurs résistances de polarisation diminuent avec l'augmentation de la densité de courant appliquée. Parmi les trois échantillons revêtus de FHA à différentes densités de courant, celui revêtu à  $-0,8 \text{ mA.cm}^{-2}$  a présenté la densité de courant de corrosion la plus faible ( $7,3757 \text{ }\mu\text{A.cm}^{-2}$ ), tandis que celui revêtu à  $1 \text{ mA.cm}^{-2}$  a montré la densité de courant de corrosion la plus élevée ( $8,7470 \text{ }\mu\text{A.cm}^{-2}$ ). Ce qui indique que le comportement à la corrosion de l'alliage revêtu est considérablement affecté par les densités de courant appliquées pour le revêtement ;
- La diminution de la densité de courant de corrosion, observée avec le revêtement FHA, indique une réduction de la vitesse de corrosion.

En exploitant les paramètres électrochimiques obtenus à partir des courbes de polarisation potentiodynamique (Tableau III.2), la porosité totale (P) du revêtement (Tableau III.3) a été estimée en utilisant l'équation empirique d'Elsener (équation III.4) [21].

$$P = \left( \frac{R_{ps}}{R_p} \right) \cdot 10^{\frac{|\Delta E^{\circ}|}{b_a}} \dots \dots \dots \text{(III. 4)}.$$

Où :  $R_{ps}$  et  $R_p$  sont respectivement la résistance à la polarisation du substrat et du revêtement,  $\Delta E^\circ$  la différence entre les potentiels de corrosion des revêtements et des substrats, et  $b_a$  est la pente anodique du substrat, où  $b_a = 704,9 \text{ mV} \cdot \text{decade}^{-1}$ .

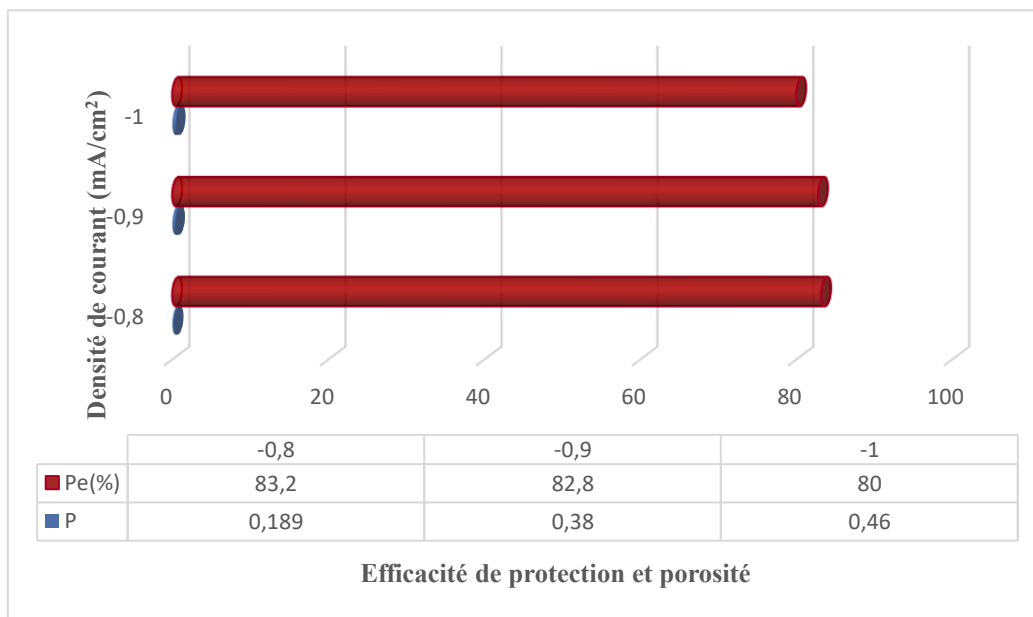
De plus, l'efficacité de protection ( $P_e$ ) (Tableau III.3) a été calculée à partir de l'équation III.5 [22].

$$P_e = \left(1 - \frac{i_{\text{corr revêtement}}}{i_{\text{corr substrat}}}\right) \cdot 100 \dots \dots \dots \text{(III. 5)}$$

Où :  $i_{\text{corr revêtement}}$  et  $i_{\text{corr substrat}}$  sont les densités de courant de corrosion en présence et en l'absence du revêtement, respectivement.

**Tableau III.3 : Porosité et efficacité de protection des revêtements en fonction de la densité de courant**

Echantillons	P	$P_e$ (%)
-0.8 mA.cm <sup>-2</sup>	0,189	83,2
-0.9 mA.cm <sup>-2</sup>	0,380	82,8
-1 mA.cm <sup>-2</sup>	0,46	80



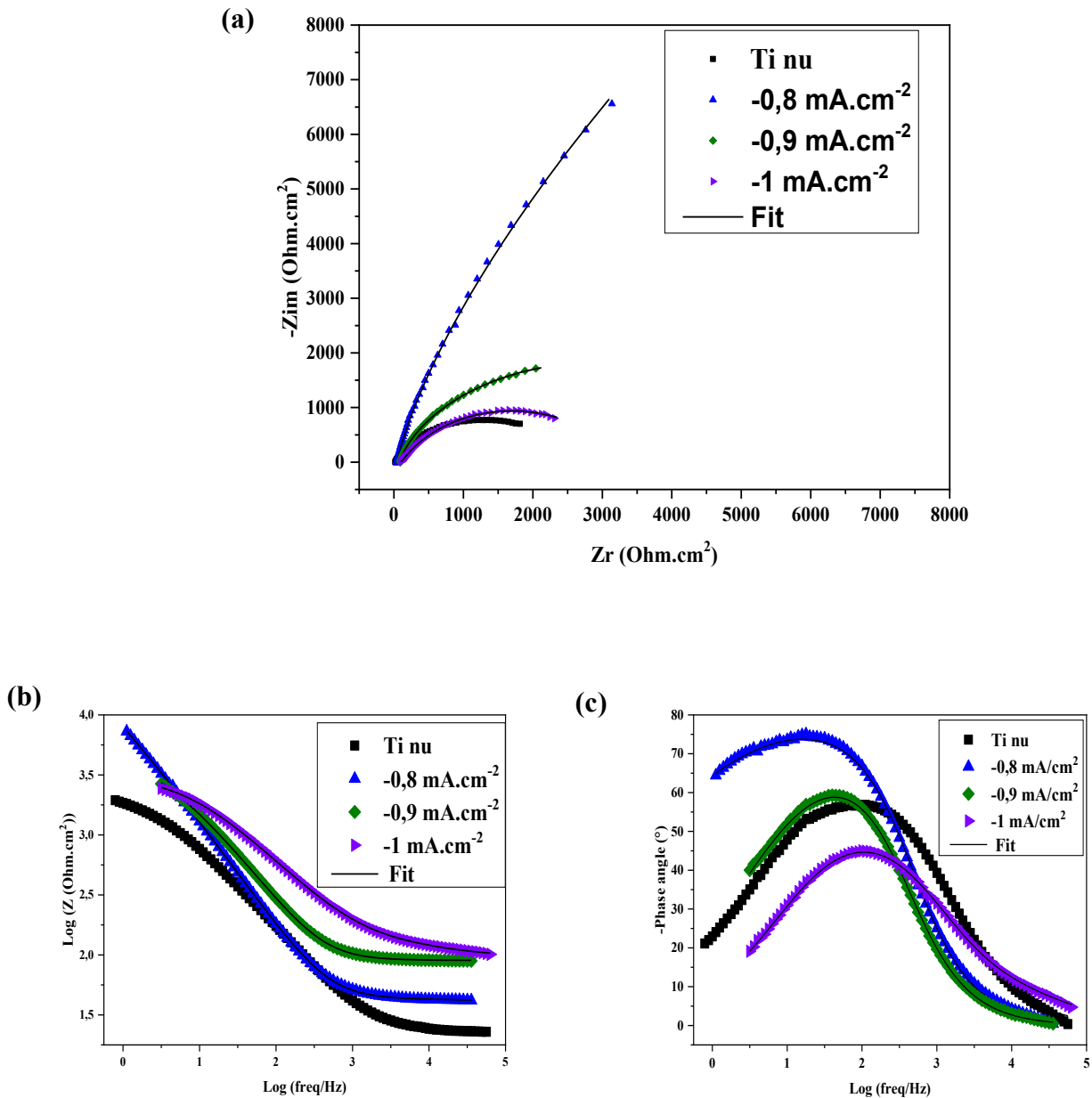
**Figure III.8 : Effet de la densité de courant sur l'efficacité de protection ( $P_e$ ) et la porosité du revêtement.**

La figure III.8 présente des histogrammes mettant en évidence l'influence de la densité de courant appliquée sur l'efficacité de protection ( $P_e$ ) et la porosité des revêtements. Les résultats indiquent que le revêtement électrodéposé à une densité de courant de  $-0,8 \text{ mA.cm}^{-2}$  présente une porosité inférieure à celle des dépôts obtenus à  $-0,9$  et  $-1 \text{ mA.cm}^{-2}$ . De plus, ce même revêtement affiche une efficacité de protection maximale de 83,2 %. Ces observations sont corroborées par les images MEB et les analyses DRX, qui révèlent une morphologie plus dense et des tailles de grains plus fines à la surface du revêtement obtenu à  $-0,8 \text{ mA.cm}^{-2}$ . Cette microstructure favorise une réduction de la surface spécifique, entraînant une amélioration de la résistance à la corrosion.

Il est bien établi qu'un matériau à grains fins présente une meilleure résistance à la corrosion qu'un matériau à grains grossiers. En effet, la distribution uniforme du courant de corrosion sur une surface réduite (due aux grains fins) limite les phénomènes de corrosion [23].

#### **b) Etude par spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS)**

La spectroscopie d'impédance électrochimique permet d'analyser les processus électrochimiques élémentaires associés aux phénomènes de corrosion. Pour cette raison, et afin de compléter la caractérisation électrochimique des revêtements sélectionnés pour l'étude, les échantillons sont soumis à des mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique. La figure III.9 présente les mesures d'impédance en représentation de Nyquist (figure III.9.a) et de Bode (figure III.9.b et III.9.c) obtenues pour le titane non revêtu (Ti Cp) et les systèmes FHA/Ti (préparés à différentes densités de courant :  $-0,8$  ;  $-0,9$  et  $-1 \text{ mA.cm}^{-2}$ ) immergés dans une solution de SBF à  $37 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ . La modélisation de l'interface métal / électrolyte a été réalisée à l'aide d'un circuit électrique équivalent présentés à la figure III.10. Les paramètres électrochimiques  $R_s$ , CPE,  $n$  et  $R_{tc}$  extraites de la procédure d'ajustement sont regroupés dans le tableau III.4.



**Figure III.9 : Diagrammes d'impédance du Ti nu et du Ti revêtu d'un revêtement FHA, obtenus en solution SBF : (a) Diagrammes de Nyquist et (b, c) Diagramme de Bode.**

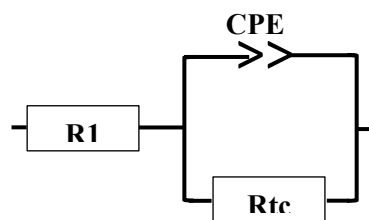
La figure III.9-a montre que, pour l'ensemble des densités de courant étudiées (-0,8 ; -0,9 et -1 mA.cm<sup>-2</sup>), les diagrammes de Nyquist se caractérisent par une réponse fréquentielle similaire. Ils sont décrits par un arc de demi-cercle indiquant l'existence d'une seule boucle capacitive, qui n'est pas un demi-cercle parfait. Cela est dû à la dispersion de la fréquence de l'impédance à l'interface électrode / électrolyte [24], conséquence d'une hétérogénéité de la surface de l'électrode. Cette hétérogénéité peut dépendre de la rugosité, des impuretés, des dislocations [25, 26], tandis que

certain auteurs l'expliquent par la formation d'une couche poreuse ou par le changement des caractéristiques de cette couche (épaisseur, composition, etc.) [27]. On observe également que le rayon du demi-cercle associé à la résistance de transfert de charge diminue avec l'augmentation de la densité de courant. Ainsi, la couche FHA obtenue à une densité de courant  $0,8 \text{ mA.cm}^{-2}$  présente le plus grand rayon et, par conséquent, la meilleure résistance à la corrosion.

Les diagrammes de Bode-impédance (figure 9.III-b) montrent que quelque soit l'échantillon, le module de l'impédance décroît avec l'augmentation de la fréquence jusqu'à environ 1000 Hz, puis reste stable au-delà. Ces diagrammes révèlent deux régions distinctes : la région des hautes fréquences où l'impédance est dominée par la résistance de l'électrolyte, et la région des basses et moyennes fréquences où le comportement capacitif du film de surface influence considérablement l'impédance.

La figure 9.III.c, met en évidence l'existence d'une seule constante de temps pour toutes les densités de courant étudiées, ce qui concorde bien avec la représentation de Nyquist. L'existence d'un pic unique dans le diagramme de phase de Bode manifeste le rôle du phénomène de transfert de charge dans la dissolution du métal [28]. Le déphasage est maximal aux moyennes fréquences, puis tend vers 0 aux fréquences élevées. Selon les travaux réalisés par De Assis et al., ce comportement est caractéristique d'une électrode métallique recouverte d'un film isolant, mince et poreux [29]. L'analyse du diagramme de phase révèle que l'angle de phase augmente avec la diminution de la densité de courant. Pour l'échantillon FHA ( $-0,8 \text{ mA.cm}^{-2}$ ), cet angle atteint un maximum d'environ  $75^\circ$  dans la région des moyennes fréquences avant de décroître légèrement jusqu'à environ  $65^\circ$  aux basses fréquences. Cette valeur maximale souligne les propriétés barrières du film de FHA à la surface de TiCp.

Les courbes d'impédance ont été ajustées à l'aide d'un circuit électrique équivalent (CEE) (figure III.10), déterminé à partir du logiciel EC-Lab 10.32. Ce modèle électrique a également été validé par d'autres études [15, 30, 31].



**Figure III.10 : Circuit électrique équivalent utilisé pour modéliser l'interface métal/ solution.**



**Tableau III.4 : Paramètres électrochimiques (EIS) du Ti Cp nu et revêtu à différentes densités de courant, obtenus en SBF.**

	$R_s (\Omega.cm^2)$	$R_{tc} (\Omega.cm^2)$	$Q(F.s^{(a-1)})$	$n$	$\chi^2$	$P_e(\%)$
<b>Ti nu</b>	21,82	2276	$49,53 \cdot 10^{-6}$	0,75	0,0791	-
<b>-0.8 mA.cm<sup>-2</sup></b>	41,76	24410	$21,55 \cdot 10^{-6}$	0,87	0,05753	90
<b>-0.9 mA.cm<sup>-2</sup></b>	87,7	4159	$18,89 \cdot 10^{-6}$	0,83	0,0658	45
<b>-1 mA.cm<sup>-2</sup></b>	102,3	3298	$23,13 \cdot 10^{-6}$	0,67	0,03192	31

Les paramètres d'impédance électrochimique (Tableau III.4) révèlent des valeurs de  $\chi^2$  (statistique du Chi-deux) comprises entre 0,03 et 0,07, attestant d'une concordance satisfaisante entre le modèle et les données expérimentales. La littérature suggère qu'un  $\chi^2$  inférieur à 0,1 indique une adéquation acceptable entre le modèle et les résultats expérimentaux [35]. Il apparaît clairement que l'augmentation de la densité de courant entraîne une diminution de la résistance de transfert de charge  $R_{tc}$  (tableau III.4). De plus, nous avons remarqué que la couche FHA obtenue à  $-1 \text{ mA.cm}^{-2}$  présente la plus faible valeur de  $R_{tc} = 3298 \Omega$ . Ce qui indique la facilité du transfert des électrons au niveau de l'interface Ti revêtu/électrolyte, due à l'augmentation de la porosité de la couche [3, 36]. Tandis que la couche de FHA obtenue à  $-0,8 \text{ mA.cm}^{-2}$  présente les meilleures valeurs de la résistance de transfert de charge ( $R_{ct} = 24410 \Omega$ ) et de l'efficacité protectrice ( $P_e = 90\%$ ). Grâce à ses propriétés isolantes, ce revêtement limite considérablement les sites de transfert de charge et améliorent éventuellement les propriétés passives de la couche d'oxyde de titane.

Il est important de souligner que les résultats obtenus par cette technique (SIE) concordent avec ceux obtenus par les courbes de polarisation. En outre, on observe l'augmentation du coefficient  $n$  (associé à la distribution non uniforme du courant ; phénomène lié à la rugosité et aux défauts sur la surface de l'échantillon) au fur à mesure que la densité de courant diminue, ce qui reflète la diminution de l'hétérogénéité de la surface [33, 37].

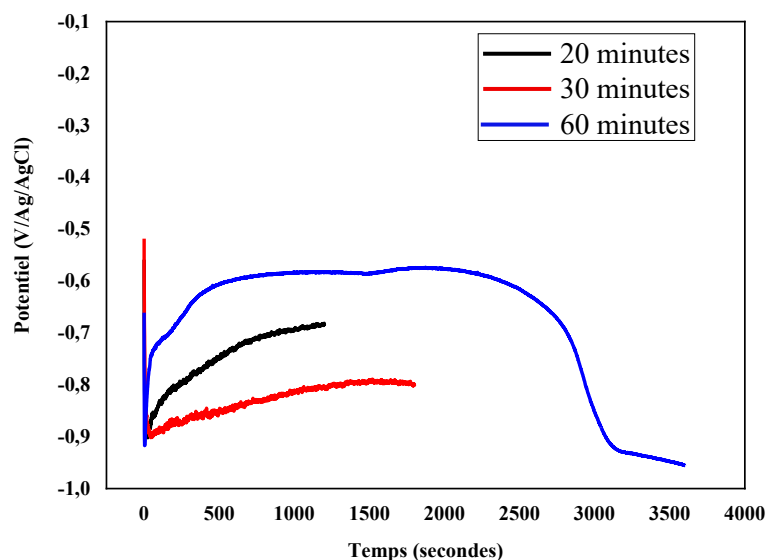
A la lumière des résultats précédents, une densité de courant de  $-0.8 \text{ mA.cm}^{-2}$ , semble la valeur la plus adaptée à la formation d'un dépôt homogène, non fragilisé par le dégagement d'hydrogène et possédant un caractère nanocristallin, une activité électrochimique réduite et une résistance à la corrosion plus grande. Les dépôts de FHA seront élaborés à une densité de courant de  $-0.8 \text{ mA.cm}^{-2}$  pour la prochaine partie de cette étude.

### III.2.1.2. Influence du temps d'électrodéposition

L'étude de l'influence de la durée de déposition pour les revêtements d'apatites de calcium, qu'ils soient substitués ou non, est essentielle. Elle permet de déterminer la durée optimale d'électrodéposition (afin de minimiser la consommation d'énergie) pour obtenir un revêtement offrant des performances anticorrosion maximales. Dans cette partie nous examinons l'effet du temps de déposition pour des valeurs supérieures à 20 minutes (30 et 60 minutes) en maintenant la même densité de courant  $-0.8 \text{ mA.cm}^{-2}$ . Les couches de FHA obtenues ont été caractérisées par MEB, DRX, et des méthodes électrochimiques.

#### III.2.1.2.1. Elaboration et étude de l'électrodéposition des films de FHA sur le substrat de Ti Cp

Dans le but d'étudier l'effet du temps sur les propriétés des dépôts FHA, ces derniers ont été déposés sur l'électrode de Ti Cp, sous contrôle galvanostatique, pendant 20, 30 et 60 minutes dans la même solution et à une densité de courant de  $-0,8 \text{ mA.cm}^{-2}$ . La réponse chronopotentiométrique (E en fonction du temps) correspondante est représentée dans la figure III.11.



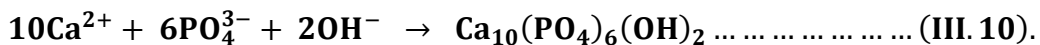
**Figure III.11 : Courbes chronopotentiométriques obtenues à une densité de courant de  $-0,8 \text{ mA.cm}^{-2}$  lors de l'électrodéposition de FHA sur Ti Cp pendant 20, 30 et 60 minutes.**

Une étude comparative de la cinétique de formation du dépôt FHA sur Ti Cp a été réalisée, en faisant varier les durées d'électrodéposition et en maintenant une densité de courant constante de  $-0,8 \text{ mA.cm}^{-2}$ . Les chronopotentiogrammes enregistrés dans ces conditions (figure III.11) révèlent

des courbes d'allures similaires (allures observées précédemment dans la partie III.1.1.1.A) ; elles sont caractéristiques d'une réduction électrochimique [38], en tenant compte des temps court d'électrodéposition. En effet, pour les différentes valeurs de temps explorées, le métal va progressivement se recouvrir d'un dépôt phosphate de calcium fluoré du fait de la réduction de  $\text{H}_2\text{O}_2$  existant dans la solution de précurseurs. Par la suite, les potentiels se stabilisent à des valeurs moins cathodiques, entre -577 et -800 mV/Ag/AgCl. Le  $\text{H}_2\text{O}_2$  pourra alors favoriser la déposition du phosphate de calcium fluoré, précédemment expliqué et démontré par J.Wang et al. et D. Gopi et al. [5, 39, 40]. Le principal problème dans l'électrodéposition traditionnelle est la réduction de  $\text{H}_2\text{O}$ , ce qui entraîne la formation d'une grande quantité de  $\text{H}_2$  et une forte consommation d'énergie [39]. Le  $\text{H}_2\text{O}_2$  est un réactif oxydant puissant et peut remplacer  $\text{H}_2\text{O}$  pour être réduit à la cathode, produisant uniquement des ions  $\text{OH}^-$  comme suit (équation III.9) [39, 40] :



Lorsque des ions  $\text{OH}^-$  excédentaires sont produits, la formation de HA est favorisée à la surface de la cathode par la réaction suivante (équation III.10) [40] :



Après l'introduction de  $\text{H}_2\text{O}_2$  dans l'électrolyte, l'évolution de  $\text{H}_2$  a été supprimée et des revêtements homogènes ont été déposés avec succès sur le substrat en Ti à un potentiel de polarisation plus faible [39] (figure III.11).

Pour un temps de déposition court de 20 minutes, la période d'électrodéposition n'est pas suffisante pour produire un film de FHA effectif. Alors que, l'augmentation de la durée d'électrodéposition conduit à une augmentation de l'épaisseur du film.

Pour des durées plus longues (60 minutes), le potentiel diminue pendant environ 10 secondes, puis augmente et se stabilise relativement, période durant laquelle le film s'épaissit. Ensuite, il diminue à nouveau, atteignant des valeurs plus cathodiques. Cette dernière étape peut s'expliquer par la consommation totale du  $\text{H}_2\text{O}_2$  présent dans l'électrolyte, qui sert de source aux ions  $\text{OH}^-$  nécessaires à la formation de la couche de FHA. Par conséquent, la polarisation du système provoque la réduction de l' $\text{H}_2\text{O}$  pour générer de nouveaux ions  $\text{OH}^-$ , conformément à l'équation III.11 :

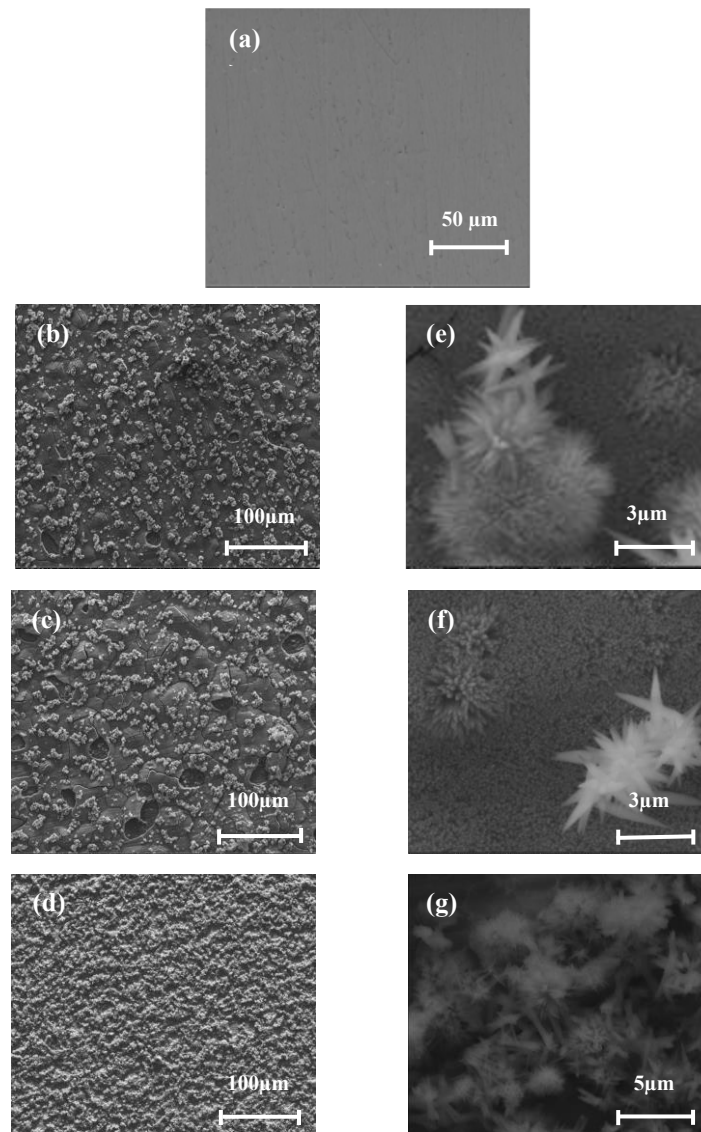


Néanmoins, la couche de FHA formée tend à se décoller en raison du fort dégagement de dihydrogène, résultant de la réduction de l'eau [41].

### III.2.1.2.2. Caractérisation morphologique et structurale

#### a) Caractérisation morphologique par MEB

La figure III.12 montre l'évolution de la morphologie des échantillons en fonction de la durée d'électrodéposition (20, 30 et 60 minutes) pour une densité de courant de  $-0,8 \text{ mA.cm}^{-2}$ .



**Figure III.12 : Visualisation de la morphologie au MEB de : (a) Ti Cp non revêtu, et revêtement FHA à  $-0,8 \text{ mA.cm}^{-2}$  pour différents temps de dépôt : (b-e) 20 minutes, (c-f) 30 minutes, et (d-g) 60 minutes.**

On observe clairement que la morphologie de la surface des couches déposées est influencée par la durée d'électrodéposition. A faible grossissement, Il est remarqué que la surface du dépôt obtenu à 20 minutes (figure III.12.b) présente un aspect similaire à celui du dépôt obtenu après 30 minutes (figure III.12.c). Les revêtements FHAs présentent une surface rugueuse. Ils sont constitués d'une couche compacte recouvrant complètement le substrat, avec des agrégats sphériques dispersés dans le revêtement. Ce qui pourrait être due à une distribution inégale du courant à la surface du substrat [42]. Cependant, de nombreux trous peuvent être observés sur ces revêtements. A des temps de dépôt plus longs (figure III.12.d), la morphologie du revêtement change significativement. Des agrégats d'apatite fusionnent pour former une couche continue et dense, ce qui entraîne des topographies très irrégulières et rend le revêtement fluoré plus rugueux.

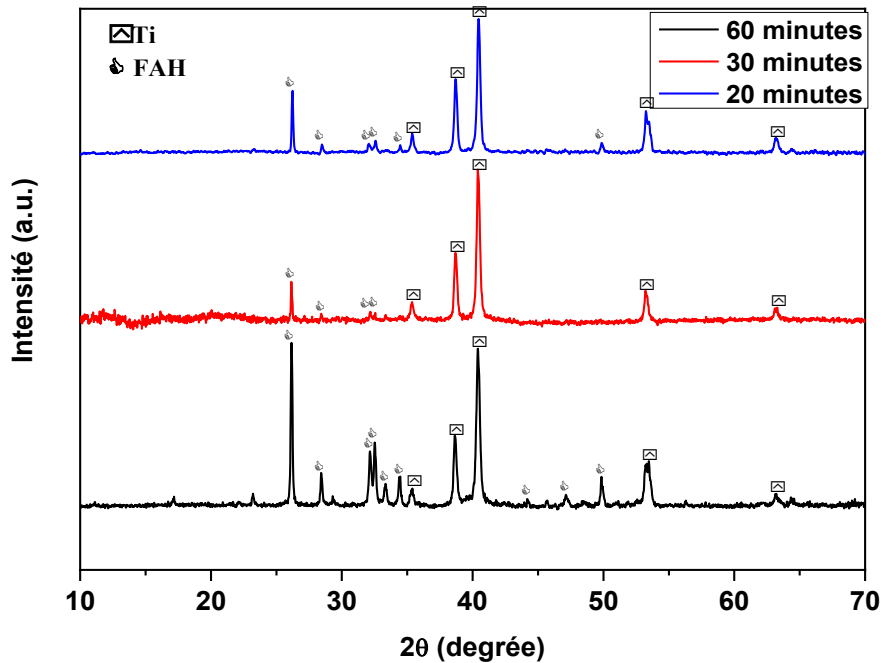
À fort grossissement, les figures III.12. e et f montrent que les dépôts obtenus après 20 et 30 minutes, respectivement, présentent une surface homogène et uniforme, avec des cristaux en forme d'aiguilles (sachant que la morphologie de la phase minérale osseuse est sous forme de nano-aiguilles ou de nano-bâtonnets [43]). Ces aiguilles cristallisées s'alignent verticalement et étroitement par rapport au substrat, ce qui rend le revêtement plus compact et réduit considérablement sa porosité. De plus, des agrégats en forme de pissenlit, composés de cristaux en forme d'aiguille, ont été observés. On constate également l'apparition de microfissures dans le dépôt élaboré pendant 20 minutes (figures III.12. e). En revanche, la couche préparée pendant 60 minutes (figures III.12. g) est composée de grands agglomérats d'aiguilles fines (en forme de pissenlit). Ce revêtement semble plus compact, mais présente une porosité apparente ainsi qu'une hétérogénéité.

Lin et al. [44] ont évalué l'évolution morphologique et le mécanisme de croissance des films d'HA électrodéposés en mode potentiostatique pendant 10 à 60 minutes, et ont rapporté que de multiples cristaux en forme de plaques de taille submicronique se forment à la surface de l'électrode de travail au cours des 10 premières minutes du processus. Une couche uniforme précipite sur le substrat après l'agrégation de ces cristaux. Après 20 minutes, une couche supplémentaire contenant des îlots isolés de phosphate de calcium (CaP) se forme sur les cristaux en plaques préexistants, comprenant des particules à morphologie en forme de bâtonnets. Une couche plus dense recouvrant uniformément le substrat peut se former juste après 60 minutes d'électrodéposition.

### **b) Caractérisation structurale par DRX**

Les dépôts de FHA sur un substrat de Ti Cp ont été analysés par diffraction des rayons X (DRX), en configuration  $2\theta$ , afin de déterminer la nature des phases cristallines présentes dans le

revêtement, ainsi que la taille des cristaux. Les diffractogrammes de rayons X (DRX) des dépôts de FHA obtenus après 20, 30 et 60 minutes d'électrodéposition, à une densité de courant de  $-0,8 \text{ mA.cm}^{-2}$ , sont présentés sur la figure III.13.



**Figure III.13 : Spectre de diffraction des rayons X du revêtement FHA déposé pendant 20, 30 et 60 minutes.**

La figure III.13 montre que tous les diffractogrammes RX comportent des pics provenant à la fois des revêtements déposés et du substrat Ti (en accord avec la carte JCPDS n° 01-089-2959). La présence des pics du substrat est probablement due à la porosité des revêtements. En excluant les pics du substrat, l'analyse des diffractogrammes révèle que tous les pics restants correspondent à l'apatite (selon la fiche PDF 01-074-4173). Aucune autre phase n'a été détectée, ce qui suggère la formation d'apatite pure pour tous les revêtements, indiquant une composition chimique similaire.

Bien que la position des pics caractéristiques ne change pas avec la durée de déposition, leur intensité par contre varie. Ainsi l'intensité des pics de diffraction de l'échantillon revêtu pendant 30 minutes était plus faible que celle de l'échantillon revêtu pendant 20 minutes. Ce qui peut être dû d'une part au fait que les cristaux du revêtement FHA obtenu après 30 minutes étaient trop petits pour exhiber une grande cristallinité [45]. D'autre part, cette diminution d'intensité pourrait également être attribuée à une porosité plus élevée du revêtement formé après 30 minutes. En effet, la présence de pores crée des discontinuités structurales qui diffusent et absorbent les rayons X, ce qui entraîne une

diminution de l'intensité des pics de diffraction issus des plans cristallins. Il est également observé que les intensités des pics de diffraction de la phase FHA à un temps de dépôt plus long (60 minutes) sont considérablement plus élevées par rapport à un temps plus court (20 et 30 minutes). Ce qui suggère une formation accrue de FHA en fonction du temps de dépôt. Les revêtements obtenus après 20, 30 et 60 minutes d'électrodéposition présentent tous un pic intense attribué à la face cristalline (002), ce qui signifie que les grains cristallins dans le revêtement FHA étaient préférentiellement orientés dans la direction (002), c'est-à-dire l'axe c [39].

Afin de déterminer le degré de cristallinité et la taille moyenne des cristallites (en utilisant l'équation III.3) des revêtements FHA préparés, les données XRD ont été exploitées et les résultats sont présentés dans le tableau III.5.

**Tableau III.5 : Taille des cristallites et taux de cristallinité du revêtement de FHA en fonction de la durée d'électrodéposition.**

Échantillons	Taille des cristallites ( $10^{-9}$ m)	Cristallinité (%)
20 minutes	27	49
30 minutes	40	39
60 minutes	60	47

Les résultats (tableau III.5) montrent que la taille des cristallites ainsi que le degré de cristallinité varient en fonction de la durée d'électrodéposition des couches de FHA. En ce qui concerne la taille des cristallites pour les dépôts obtenus, on observe que l'augmentation du temps d'électrodéposition conduit à une augmentation de la taille des cristallites (27 nm pour 20 minutes, 40 nm pour 30 minutes et 60 nm pour 60 minutes). Ce résultat est en accord avec les travaux précédents [46, 47, 48]. Cette tendance est attendue en raison de la coalescence des grains constituant la couche de FHA en croissance après qu'ils aient atteint une taille donnée [46]. D'une manière générale, l'électrodéposition implique deux étapes principales : la nucléation (formation de petits germes cristallins) et la croissance de ces germes [49, 50]. Un temps d'électrodéposition court favorise généralement une nucléation plus importante par rapport à la croissance. Cela conduit à la formation d'un grand nombre de petits cristaux. Tandis qu'un temps d'électrodéposition plus long permet aux germes de cristaux déjà formés de croître davantage, résultant en une taille de cristaux plus

importante. La nucléation de nouveaux cristaux peut devenir moins significative après un certain temps [50, 51].

### III.2.1.2.3. Résistance à la corrosion de Ti Cp nu/revêtu

Dans le but de mieux comprendre l'effet du temps d'électrodéposition sur les processus de corrosion des électrodépôts FHA, des mesures électrochimiques par des techniques stationnaires et non stationnaires ont été effectuées sur différents dépôts élaborés à différents temps : 20, 30 et 60 minutes.

#### a) Courbes de Tafel

La figure III.14 montre les représentations de Tafel des courbes de polarisation, enregistrées dans le SBF à  $37 \pm 1^\circ\text{C}$  ( $\text{pH} = 7,15$ ), pour les substrats revêtus par FHA pendant 20, 30 et 60 minutes. Ces courbes ont été tracées en effectuant un balayage linéaire de potentiel de -0,5 à 0,6 ou 0,8 V/Ag/AgCl à une vitesse de balayage de 0,5 mV/s. Les paramètres électrochimiques ( $E_{\text{corr}}$ ,  $i_{\text{corr}}$ ,  $R_p$ ,  $V_{\text{corr}}$  et  $P_e$ ) obtenus à partir de l'extrapolation des pentes de Tafel sont listés dans le tableau III.6.

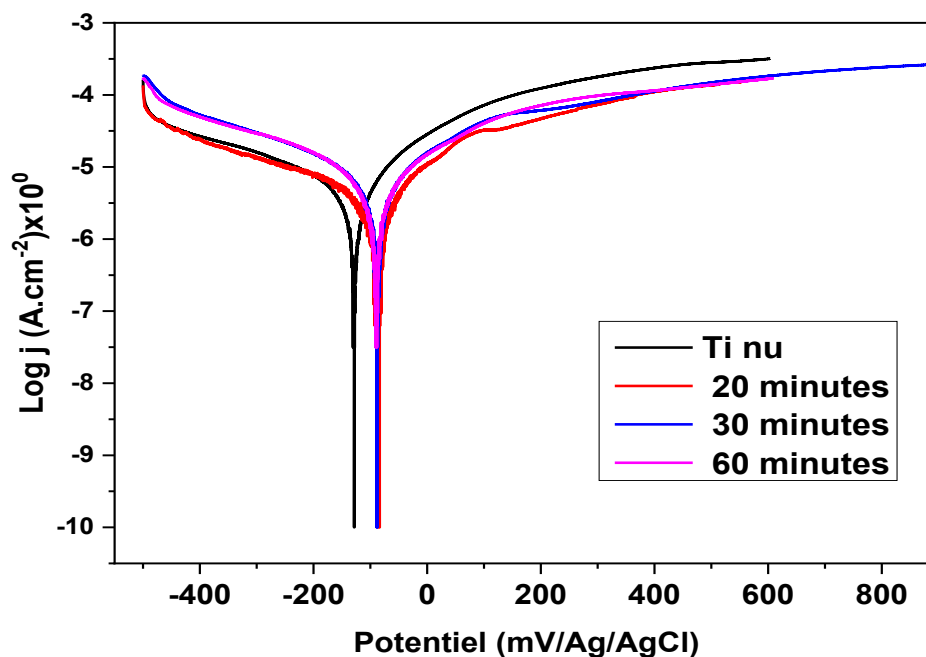


Figure III.14 : Courbes de Tafel du Ti Cp non revêtu et revêtu de FHA, préparés pendant 20, 30 et 60 minutes, enregistrées en SBF.

**Tableau III.6 : Paramètres électrochimiques du Ti Cp nu et revêtu à différents temps de dépôt, obtenus en SBF.**

<b>Paramètres</b> <b>Echantillons</b>	<b><math>E_{i=0}</math> (mV)</b>	<b><math>R_p</math> (k<math>\Omega</math>.cm<sup>2</sup>)</b>	<b><math>i_{corr}</math> (<math>\mu</math>A.cm<sup>-2</sup>)</b>	<b><math>V_{corr}</math> (<math>\mu</math>m/an)</b>
<b>Ti nu</b>	-128,4	1,14	43,8310	514,6
<b>20 minutes</b>	-86,7	6,90	7,3757	86,26
<b>30 minutes</b>	-87,8	2,84	7,6347	88,48
<b>60 minutes</b>	-89,7	4,26	7,5999	88,89

D'après les courbes globales de polarisation potentiodynamique comparant le Ti Cp nu aux couches de FHA déposées pendant différentes durées (20, 30 et 60 minutes) (figure III.14), Il a été observé que tous les échantillons testés présentaient un comportement de dissolution active. La présence de la couche d'apatite fluorée sur les substrats en titane, ainsi que l'augmentation de la durée d'électrodéposition, n'ont pas modifié de manière significative l'allure générale de ces courbes. Cela suggère que le processus électrochimique aux électrodes n'a pas été significativement altéré. On observe également que les courbes de polarisation des revêtements de FHA se déplacent légèrement vers des potentiels de corrosion ( $E_{corr}$ ) plus positifs par rapport au substrat en Ti Cp. En revanche, la durée d'électrodéposition des couches de FHA n'a pas d'effet notable sur la valeur du potentiel de corrosion.

En comparant le comportement des trois dépôts dans le domaine cathodique, qui correspond à la réduction de l'oxygène dissous, nous observons une faible différence entre les dépôts préparés durant 30 et 60 minutes. Leurs comportements sont très similaires, avec des branches cathodiques pratiquement superposées. En revanche, le dépôt obtenu pendant 20 minutes présente un comportement distinct, sa branche cathodique se déplaçant vers des valeurs de densité de courant plus faibles. Ceci indique que le processus de réduction d'oxygène est ralenti en présence de la couche de FHA élaborée pendant 20 minutes.

Finalement, sous polarisation anodique, il est à signaler l'existence d'un léger épaulement au niveau de la branche anodique pour toutes les courbes des substrats revêtus. La densité de courant anodique ne suit pas une tendance aussi régulière que le potentiel de corrosion ( $E_{corr}$ ). Néanmoins, les densités de courant de la branche anodique se déplacent vers des valeurs plus faibles lorsque le temps

d'électrodéposition diminue à 20 minutes, ce qui suggère une activité électrochimique réduite et une résistance à la corrosion plus grande dans le cas de ce dépôt.

L'analyse des données du tableau III.6 révèle que les valeurs de la résistance de polarisation enregistrées pour les systèmes Ti/FHA préparés entre 20 et 60 minutes sont supérieures à celle obtenue pour le Ti nu. Ceci suggère que le Ti/FHA est plus résistant à la corrosion que le substrat de Ti pur. Il apparaît également que la résistance à la corrosion des dépôts en milieu physiologique a été influencée par la durée d'électrodéposition. Les variations de la résistance à la corrosion des matériaux revêtus peuvent être attribuées aux variations de l'épaisseur, de la rugosité ainsi qu'à la porosité de surface des différents revêtements. Le revêtement FHA-Ti réalisé pendant 20 min, qui présente une surface lisse et moins poreuse, montre la résistance à la corrosion la plus élevée ( $I_{corr} = 7,3757 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$  et  $R_p = 6,90 \text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^2$ ). De plus, le revêtement FHA-Ti préparé durant 60 minutes, un revêtement à structure dense, présente une résistance à la corrosion relativement élevée ( $I_{corr} = 7,5999 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$  et  $R_p = 4,26 \text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^2$ ). En effet, la résistance à la corrosion peut également dépendre de l'épaisseur du revêtement. Une augmentation de l'épaisseur du revêtement agit comme une barrière contre la corrosion du substrat. Cependant, cette augmentation entraîne une diminution de la force d'adhérence du revêtement au substrat. Pour cette raison, l'épaisseur doit être bien contrôlée afin d'obtenir un compromis entre l'adhérence et les paramètres de corrosion [52, 53]. Des études de corrosion électrochimique in vitro dans une solution physiologique ont révélé que l'épaisseur du revêtement ainsi que l'introduction d'ions fluor amélioreraient la résistance à la corrosion des revêtements en phosphate de calcium [54].

L'évolution de la porosité ainsi que l'efficacité de protection de FHA en fonction de la durée d'électrodéposition sont présentées dans le tableau III.7.

**Tableau III.7 : Taux de porosité et efficacité de protection du FHA en fonction du temps d'électrodéposition.**

Echantillons	P	$P_e$ (%)
20 minutes	0,189	83,2
30 minutes	0,46	82,6
60 minutes	0,30	82,7

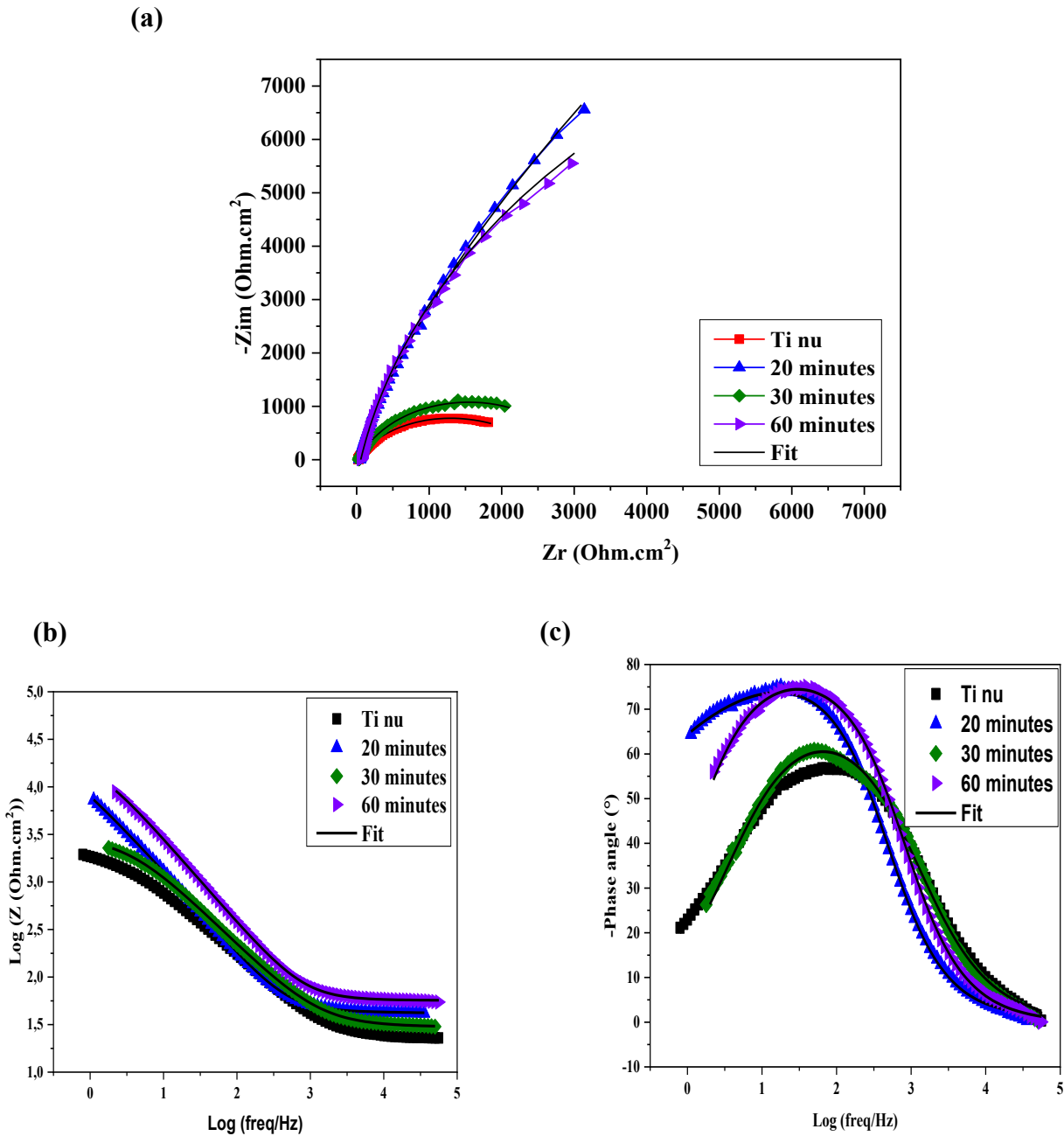
D'après le tableau III.7, le taux de porosité des trois revêtements est relativement faible. Il est à noter que la porosité des revêtements élaborés en 20 et 60 minutes est plus faible que celle calculée

pour le dépôt obtenu en 30 minutes, ce qui indique que le revêtement de 20 minutes est plus parfait. On constate également que l'efficacité protectrice des revêtements FHA rapportée pour les systèmes Ti / revêtement FHA / solution physiologique varie de 82,6 % à 83,2 %, en fonction de la durée de déposition électrolytique. La meilleure efficacité protectrice (83,2 %) correspond à la couche de FHA obtenue en 20 minutes. Ces résultats sont en bon accord avec les images MEB, qui ont identifié le revêtement FHA préparé en 20 minutes comme le plus performant.

Les résultats ci-dessous montre que le meilleur dépôt résiste bien à la corrosion et celui électrodéposé pendant une durée de 20 min. En raison du potentiel de corrosion plus positif, densité de courant faible, résistance de polarisation élevée, faible porosité et efficacité protectrice élevée. Ces résultats sont dus à l'état morphologique de ce dépôt hétérogène, uniforme et compact.

#### **b) Etude par spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS)**

Une analyse dynamique par spectroscopie d'impédance électrochimique a été menée afin d'étudier le comportement de trois dépôts de FHA (obtenus pendant 20, 30 et 60 minutes) durant le processus de corrosion. Ces échantillons ont été testés dans une solution physiologique simulée (SBF) en utilisant un domaine de fréquence allant de  $10^6$  à  $10^{-1}$  Hz. Les résultats enregistrés ont été présentés sous forme de diagrammes de Nyquist (figure III.15.a) et de Bode (figure III.15.b et figure III.15.c). Les valeurs des paramètres électrochimiques déduits des diagrammes de Nyquist sont rassemblées dans le tableau III.8.



**Figure III.15 : Diagrammes d'impédance du Ti nu et du Ti revêtu d'un revêtement FHA, obtenus en solution SBF : (a) Diagrammes de Nyquist et (b, c) Diagramme de Bode.**

D'après la Figure III.15.a, les spectres obtenus pour le titane commercialement pur (Ti Cp), à la fois nu et revêtu de fluorohydroxyapatite synthétisée pendant 20, 30 et 60 minutes, présentent la même allure. Ils sont décrits par un arc capacitif, une portion d'un demi-cercle relatif à une seule boucle capacitive, ce qui nous renseigne sur l'existence d'une seule constante de temps. En général, un rayon plus grand de la boucle capacitive indique une résistance au transfert de charge plus élevée [55, 56], ce qui signifie que le substrat nu (Ti Cp) présente une résistance à la polarisation plus faible. En outre, l'analyse des diagrammes de Nyquist montre que les diamètres des demi-cercles

correspondant à tous les échantillons revêtus sont supérieurs à celui de l'échantillon non traité, ce qui met en évidence l'effet barrière exercé par la fluorohydroxyapatite sur le titane commercialement pur (Ti Cp) lorsqu'il est en contact avec le milieu physiologique (SBF). Il est particulièrement notable que le revêtement déposé pendant 20 minutes, présentant une surface homogène et uniforme avec des cristaux en forme d'aiguilles de fluorohydroxyapatite, comme l'illustre l'image SEM, présente un diamètre de demi-cercle plus important que ceux des revêtements élaborés pendant 30 et 60 minutes.

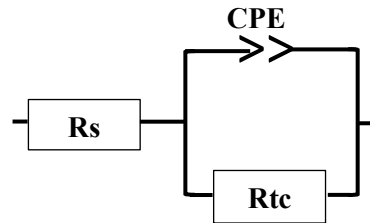
Sur le diagramme d'impédance de Bode (figure III.15.b), on observe que sur l'ensemble de la plage de fréquences, la valeur de l'impédance est influencée par la présence de la couche de FHA, d'une part, et par la durée d'électrodéposition, d'autre part. Ces observations suggèrent un ralentissement du taux de corrosion avec l'application du revêtement de fluorohydroxyapatite [28].

Les diagrammes de Bode-phase dans la Figure III.15.c montrent un seul pic dans la plage des fréquences moyennes, ce qui reflète l'existence d'une seule constante de temps et le rôle du phénomène de transfert de charge dans la dissolution du métal. Les angles de phase maximaux s'écartent de la valeur capacitive idéale de  $90^\circ$ , ce qui souligne le comportement non idéal de Ti nu et revêtu (couche de FHA) dans la solution de SBF [28]. Cette réponse évoque la présence d'un circuit équivalent contenant un seul élément de phase constant à l'interface métal/électrolyte [57]. L'angle de phase chute vers 0 avec la réponse de la résistance de l'électrolyte dans la région des hautes fréquences [58].

Ces diagrammes (Nyquist, Bode-impédance, Bode-phase) révèlent la présence d'une seule constante de temps. Dans le cas du Ti Cp non revêtu, celle-ci résulte de la combinaison de deux processus : le transfert de charge et l'effet de film associé à la couche d'oxyde ( $\text{TiO}_2$ ) [59, 60]. En revanche, la présence du revêtement FHA se manifeste également par une seule constante de temps, liée à la formation progressive d'un film protecteur homogène à la surface du métal. Cela indique une inhibition du processus de corrosion, contrôlé par le transfert de charge. Ce comportement est attribué à la porosité du revêtement, permettant à l'électrolyte de pénétrer jusqu'au substrat, ce qui entraîne la formation de précipités salins à l'intérieur des pores. Ce phénomène a été déjà rapporté par d'autres auteurs [60].

Les résultats de l'analyse EIS sont simulés à l'aide d'un circuit équivalent (Modèle  $R_s(Q R_{ct})$ ), comme illustré dans la figure III.16, Où  $R_s$ ,  $R_{ct}$  et  $Q_{dl}$  sont attribués respectivement à la résistance de la solution, à la résistance au transfert de charge ( $R_{ct}$ ) à travers l'interface entre le film d'oxyde et l'électrolyte pour Ti nu ou l'interface entre le revêtement poreux et

l'électrolyte pour Ti revêtu, et à la capacité non idéale de la double couche. La prépondérance du comportement du CPE, traduit par l'exposant  $n$ . L'impédance  $Z$  de la CPE est donnée par l'équation III.6 [28, 33]. La capacité de la double couche du système incluant la CPE est donnée par l'équation III.7 [28]. L'efficacité protectrice ( $P_e$ ) (Tableau III.8) du revêtement FHA a été calculée à partir de l'équation III.8 [28, 34].



**Figure III.16 : Circuits électriques équivalents utilisés pour modéliser l'interface métal/solution.**

Les valeurs des éléments du circuit sont calculées en utilisant le logiciel EC-Lab 10.32, et sont compilées dans le tableau III.8 ci-dessous.

**Tableau III.8 : Paramètres électrochimiques extraits des diagrammes de Nyquist du Ti Cp nu et revêtu en fonction du temps d'électrodéposition, obtenus en SBF.**

	$R_s$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	$R_{tc}$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	$Q$ ( $F \cdot s^{(n-1)}$ )	$n$	$X^2$	$P_e$ (%)
<b>Ti nu</b>	21,82	2276	$49,53 \cdot 10^{-6}$	0,75	0,0791	-
<b>20 minutes</b>	41,76	24410	$21,55 \cdot 10^{-6}$	0,87	0,05753	90
<b>30 minutes</b>	29,94	3029	$28,88 \cdot 10^{-6}$	0,79	0,05065	25
<b>60 minutes</b>	56,69	21473	$5,29 \cdot 10^{-6}$	0,89	0,04328	89

La résistance de transfert de charge ( $R_{tc}$ ) calculée à partir des données EIS (tableau III.8) est bien plus élevée ( $24410 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ) pour le titane revêtu de FHA pendant 20 minutes, comparativement aux autres échantillons étudiés. La présence du film de revêtement en FHA limite la pénétration de l'électrolyte jusqu'à la surface de substrat métallique et crée une couche barrière qui offre une efficacité protectrice de 90 %.

Déterminer la durée optimale, ou le temps nécessaire, pour que le processus de conception, de fabrication, et surtout de validation aboutisse à un revêtement présentant des caractéristiques

similaires à celles du minéral osseux naturel, favorables à la biocompatibilité, a constitué l'objectif de cette section de notre étude. Un revêtement de FHA a été élaboré sur la surface du titane (Ti Cp) en utilisant des temps de dépôt compris entre 20 et 60 minutes. Les résultats ont montré qu'un temps de dépôt de 20 minutes permettait d'obtenir un revêtement homogène et uniforme, constitué de cristaux nanométriques en forme d'aiguilles (une morphologie proche de celle de la phase minérale osseuse) et offrant la meilleure résistance à la corrosion.

### III.2.2. Caractérisation électrochimique de l'interface substrat/revêtement développé dans des conditions optimales

Les propriétés protectrices contre la corrosion dans trois milieux physiologiques différents (SBF, SBF + albumine et salive) du dépôt FHA ( $-0.8 \text{ mA.cm}^{-2}$ , 20 minutes) ont été évaluées par les techniques électrochimiques stationnaires.

#### III.2.2.1. Courbes de polarisation (Droites de Tafel)

Les courbes de Tafel ainsi que les caractéristiques électrochimiques ( $E_{\text{corr}}$ ,  $i_{\text{corr}}$ ,  $R_p$  et  $V_{\text{corr}}$ ) du titane revêtu de FHA pendant 20 minutes, obtenues dans différents liquides physiologiques (SBF, SBF avec albumine et salive), sont présentées respectivement dans la figure III.17 et le tableau III.9.

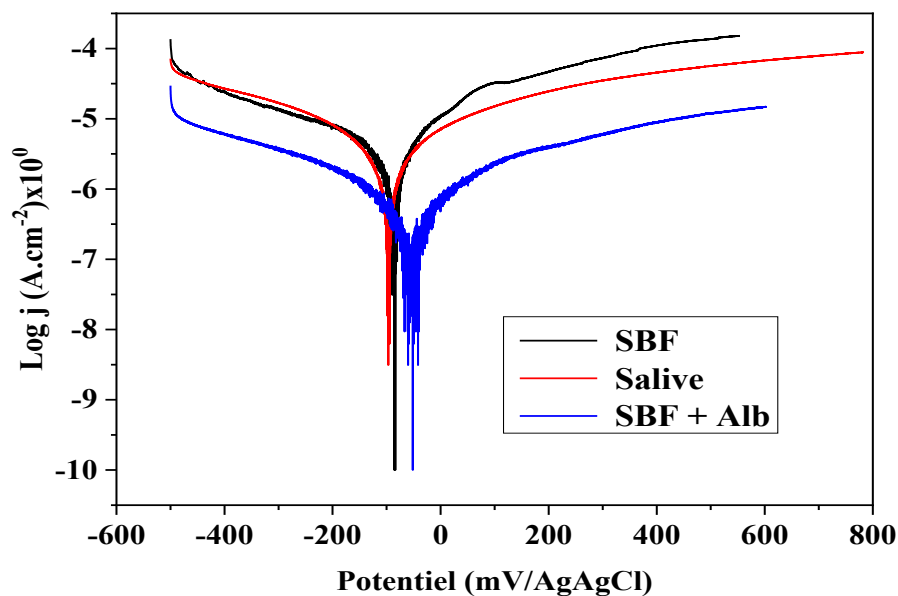


Figure III.17 : Courbes de Tafel du substrat Ti Cp revêtu de FHA, obtenues dans différents environnements physiologiques simulés.

Les courbes de tafel (figure III.17), qui présentent des allures similaires, peuvent être divisées en plusieurs domaines de potentiel. Le domaine cathodique (branche cathodique) comprend les potentiels inférieurs à OCP V/Ag/AgCl. La branche cathodique est dominée par les réactions de réduction, principalement de l'oxygène dissous et de l'eau. Le courant de polarisation du Ti revêtu dans le SBF est bien plus élevé que celui du Ti revêtu dans l'alb-SBF et dans la salive, cela indique que la réaction cathodique est cinétiquement plus facile et nécessite une plus faible surtension dans le SBF [61].

En ce qui concerne les parties anodiques, un effet de dissolution active peut être observé pour tous les échantillons testés. Il est intéressant de noter que l'ajout de l'albumine dans la solution de SBF provoque une chute brutale de la branche anodique vers des densités de courant plus faibles. En d'autres termes, les protéines agissent comme une couche barrière, inhibant le processus de corrosion. Y. Wang et al. [62] ont étudié le comportement in vitro de revêtements d'hydroxyapatite fluorée dans un fluide corporel simulé contenant des matières organiques (BSA). Leurs résultats confirment que l'incorporation de fluor dans l'HA a un effet de bio-activation positif dans le SBF contenant des matières organiques.

En outre, la courbe de polarisation de Ti revêtu dans la salive se caractérise par une branche cathodique qui se superpose presque parfaitement à celle du Ti revêtu dans le SBF. En revanche, sa branche anodique révèle une légère diminution de la densité de courant par rapport à celle du Ti dans le SBF, ce qui suggère un effet protecteur de FHA pour le Ti immergé dans la salive.

**Tableau III.9 : Paramètres électrochimiques du Ti Cp revêtu, obtenues dans différents environnements physiologiques simulés.**

Echantillons	Paramètres			
	$E_{i=0}$ (mV)	$R_p$ (k $\Omega$ .cm <sup>2</sup> )	$i_{corr}$ ( $\mu$ A.cm <sup>-2</sup> )	$V_{corr}$ ( $\mu$ m/an)
SBF	-86,7	6,90	7,3757	86,26
Salive	-96,4	15,39	5,2134	60,97
SBF + Alb	-56,6	128,67	0,3579	4,186

D'après le tableau III.9, on observe clairement que le titane revêtu de FHA dans la solution de alb-SBF se caractérise par une résistance à la polarisation ( $R_p$ ) élevée, égale à 128,67 Kohm.cm<sup>2</sup>, En revanche, dans la salive et le SBF, la valeur de cette résistance n'est que de 15,39 Kohm.cm<sup>2</sup> et 6,90

Kohm.cm<sup>2</sup> respectivement. De plus, le potentiel de corrosion ( $E_{\text{corr}}$ ) se déplace vers des valeurs légèrement plus positives, passant de  $-86,5$  mV dans le SBF à  $-56,6$  mV dans l'alb-SBF. Simultanément, le courant de corrosion ( $i_{\text{corr}}$ ) diminue, passant de  $7,3757$   $\mu\text{A}$  à  $0,3579$   $\mu\text{A}$ . Cette réduction significative des valeurs de courant et l'augmentation du potentiel indiquent que la présence d'albumine dans le SBF pourrait améliorer efficacement la résistance à la corrosion du Ti revêtu de FHA. L'adsorption rapide de l'albumine [62] rend le substrat revêtu plus noble. Ces résultats sont en accord avec la littérature, qui souligne l'effet des protéines, notamment de l'albumine, sur les biomatériaux à base de phosphate de calcium, comme l'hydroxyapatite (HA).

Afin de mieux comprendre le mécanisme d'interaction des protéines en présence de couches d'hydroxyapatite (HA), de nombreuses études [32, 61, 62, 63] ont été menées sur l'effet de la BSA (albumine de sérum bovin). Elles montrent que les interactions entre la BSA et ces revêtements sont complexes. En général, après immersion du revêtement dans la solution A-SBF, la BSA est immédiatement adsorbée à la surface, inhibant à la fois la dissolution du revêtement dans la solution et la précipitation de l'apatite sur la surface [64]. Il a été suggéré que les protéines entrent en compétition avec les ions (par exemple :  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{PO}_4^{3-}$ ) pour les mêmes sites de liaison à la surface. Ainsi, l'adsorption de la BSA à la surface du revêtement réduit le nombre de sites disponibles pour la nucléation et la croissance de l'apatite [62, 65].

D'autre part, le point isoélectrique de la BSA est de 4,7 ; elle est donc chargée négativement dans une solution physiologique à pH 7,4, ce qui la rend apte à se lier avec des ions positifs tels que  $\text{Ca}^{2+}$  présents dans la solution. Cela affecte fortement la disponibilité des ions  $\text{Ca}^{2+}$  nécessaires à la nucléation et à la croissance de l'apatite.

### III.3. Dépôts réalisés par voltamétrie cyclique (VC)

Dans cette partie, nous présentons la synthèse électrochimique de couches de FHA par voltamétrie cyclique (VC), en faisant varier certains paramètres de synthèse tels que la température du bain électrolytique et le nombre de cycles. Les caractérisations physico-chimiques (morphologie et microstructure) des couches d'apatite fluorée nanocristalline, ainsi déposées à la surface du titane, ont été réalisées à l'aide de la microscopie électronique à balayage (MEB) et de la diffraction des rayons X (DRX). Par ailleurs, le comportement électrochimique de ces revêtements a été étudié dans un fluide physiologique simulé (SBF), à l'aide des méthodes stationnaires et non stationnaires.

### III.3.1. Etude de l'influence de la température sur la synthèse de FHA

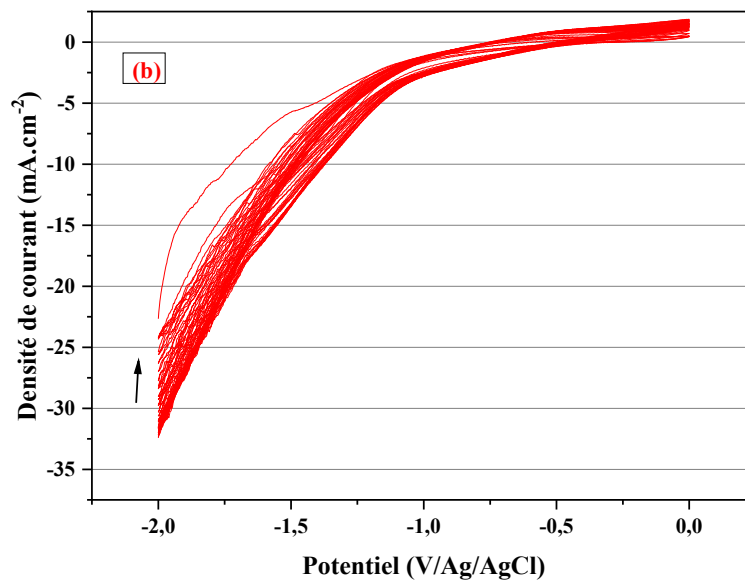
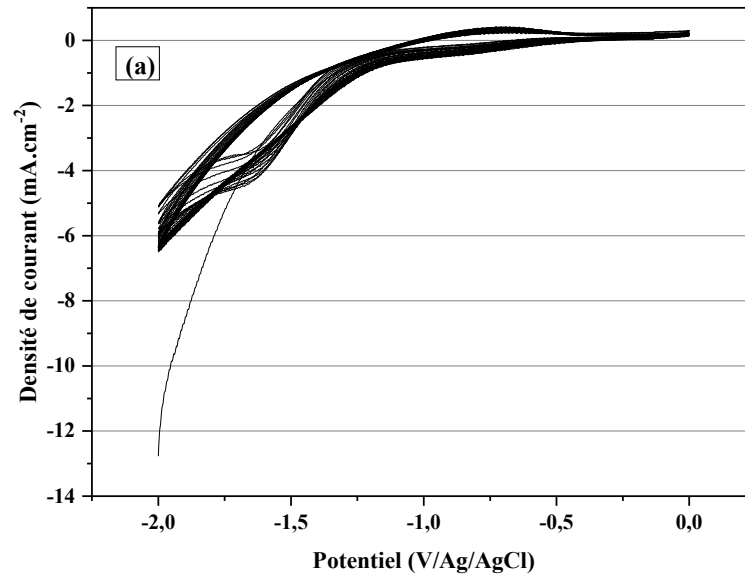
La température constitue un paramètre essentiel, ayant un impact direct sur la morpho-structure des couches formées. Il apparaît donc indispensable de déterminer une température optimale afin d'obtenir un dépôt de bonne qualité. Pour cette raison, les dépôts de FHA ont été synthétisés à différentes températures : 30 °C, 55 °C et 65 °C. Étant donné que la température ambiante varie en fonction du jour de l'expérience, elle n'a pas été retenue comme condition de synthèse. Par ailleurs, une température supérieure à 65 °C n'a pas pu être envisagée en raison des limitations de notre dispositif expérimental.

#### III.3.1.1. Elaboration des revêtements

La figure III.18 (a, b et c) présente les voltampérogrammes cycliques successifs (30 cycles) obtenus lors de l'électrodéposition de FHA à partir de la solution décrite précédemment. Ils ont été enregistrés à différentes températures (30, 55 et 65 °C), sur un domaine de potentiel allant de -2 V à 0 V (vs Ag/AgCl), avec une vitesse de balayage de 100 mV/s.

L'intervalle de balayage du potentiel est compris entre -2 V et 0 V/ECS, et le choix de cet intervalle est un paramètre très important, car si le potentiel de départ est trop négatif, il entraîne un dégagement d'hydrogène correspondant à la réduction de l'eau, et à un potentiel positif, il provoque un dégagement d'oxygène correspondant à l'oxydation de l'eau.

Les voltammogrammes obtenus à différentes températures (figure III.18 (a, b et c)) montrent que les enregistrements successifs (cyclage répétitif) restent inchangés, ce qui témoigne de la stabilité de la couche de fluorhydroxyapatite (FHA) formée.



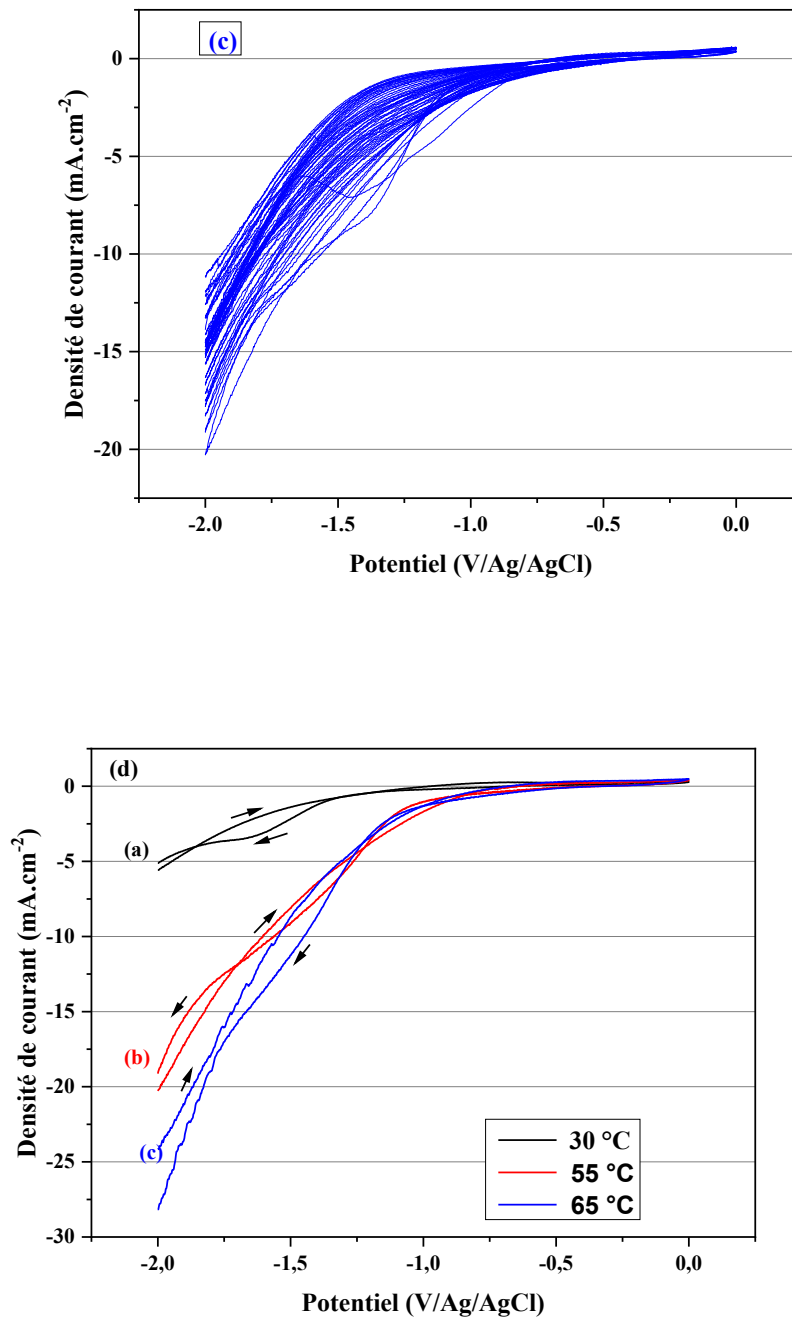


Figure III.18 : Voltammogrammes cycliques obtenus lors de l'électrodéposition de la FHA sur Ti Cp à différentes températures : (a) 30°C (b) 55°C (c) 65°C.

Afin de mieux comprendre le processus d'électrodéposition et de déterminer la nature des réactions électrochimiques se produisant à la surface de la cathode, un seul cycle de chaque expérience a été enregistré, comme le montre la figure III.18.d. Comme on peut le constater, de manière générale, tous les voltampérogrammes se caractérisent par une faible hystérésis et de faibles

densités de courant anodique. Lors du balayage direct, à des potentiels inférieurs à  $-0,5$  V/Ag/AgCl, un palier anodique est observé.

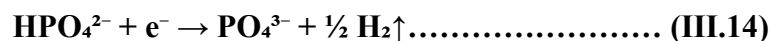
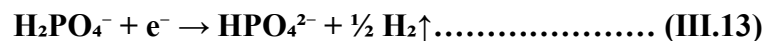
Lorsque la température de synthèse est de  $30$  °C, le balayage direct révèle un épaulement anodique entre  $-200$  et  $-400$  mV/Ag/AgCl, probablement lié à un processus d'oxydation faible. Celui-ci pourrait être attribué à la formation d'une couche passive d'oxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ ) sur le substrat, résultant de l'oxydation anodique du titane dans cette plage de potentiel. Cette hypothèse est renforcée par l'absence relative de cet épaulement à température élevée (balayages b et c), suggérant une passivation plus rapide ou moins marquée du substrat.

On observe également que l'augmentation de la température n'affecte pas significativement l'allure des courbes cathodiques. En revanche, elle provoque un déplacement du pic de réduction vers des potentiels plus positifs, ainsi qu'une diminution de la densité de courant de réduction cathodique.

De nombreux chercheurs ont expliqué le mécanisme de formation de l'HA synthétisé par la méthode de voltamétrie cyclique [2, 54, 66, 67]. Lorsque le potentiel appliqué devient plus négatif que  $-0,5$  V/SCE, un courant cathodique peut être observé, correspondant aux différentes réactions se produisant à la surface du substrat métallique. Aussi, lorsque la tension est moins négative que  $-0,7$  V, le courant cathodique est principalement dû à la réduction de l'oxygène sur la surface du substrat [67].



Des potentiels plus négatifs induisent la réduction d'autres espèces. Les réactions suivantes peuvent être proposées :



La réduction de l'eau a lieu lorsque la tension est plus négative que  $-1,5$  V/ECS, entraînant un changement rapide du courant cathodique :



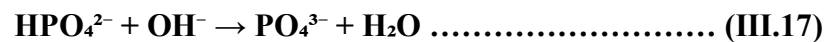
Comme il a été mentionné précédemment, les réactions électrochimiques (équations (III.13) (III.15)) ayant lieu à la surface du métal génèrent des bulles de gaz d'hydrogène, lesquelles peuvent

ensuite attaquer les sites de surface, empêcher le dépôt de HAp et/ou réduire l'adhésion des revêtements d'HAp à la surface du substrat [68].

Pour limiter ce problème, une stratégie consiste à augmenter la quantité d' $\text{OH}^-$  à la surface du substrat en ajoutant du peroxyde d'hydrogène [66] :



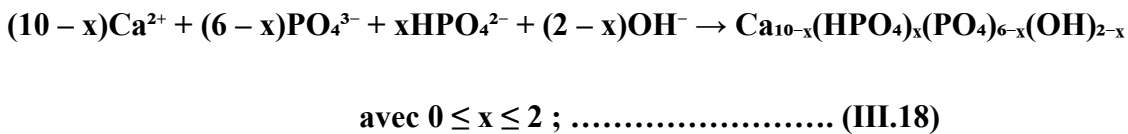
L'ajout direct de  $\text{H}_2\text{O}_2$  à l'électrolyte peut modifier le mécanisme du processus de dépôt, car il fournit une source alternative d' $\text{OH}^-$ . L'abondance d'ions  $\text{OH}^-$  peut favoriser les réactions chimiques conduisant à la formation d'ions phosphate.



Par conséquent, la formation de  $\text{H}_2$  est supposée être minimisée, et l'adhésion du dépôt d'HAp sera certainement améliorée [66].

Les ions hydroxyde et phosphate générés réagissent avec les ions  $\text{Ca}^{2+}$  pour former un revêtement d'HA sur le substrat cathodique.

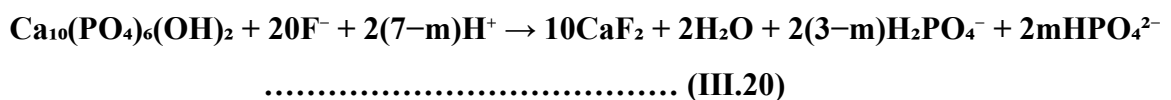
Ainsi, à partir des réactions (III.12) et (III.17), deux phases d'apatite [2] peuvent être déposées : l'hydroxyapatite déficiente en calcium (HA pauvre en Ca ; CDHA) selon la réaction (III.18) :



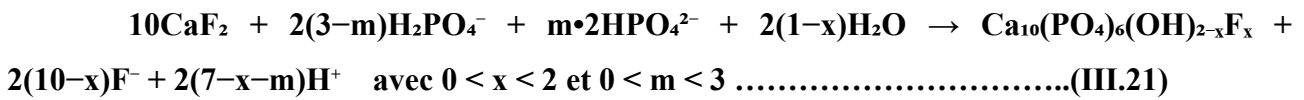
L'hydroxyapatite stœchiométrique selon la réaction suivante (III.19)



En complément, Plusieurs études [2, 54, 69] ont été réalisées sur le mécanisme de formation de la fluorohydroxyapatite (FHA) par électrodéposition. Wang et al. [39] ont décrit ce mécanisme comme suit : après l'ajout d'ions  $\text{F}^-$  dans l'électrolyte, les ions  $\text{Ca}^{2+}$  consomment rapidement les ions  $\text{F}^-$  pour former du  $\text{CaF}_2$ , ce qui peut s'exprimer par la réaction suivante [39] :



Ensuite, les particules de  $\text{CaF}_2$  réagissent avec  $\text{HPO}_4^{2-}$  ou  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  en solution pour former des précipités de fluorhydroxyapatite [39] :



En combinant les réactions (III.20) et (III.21), nous supposons que le mécanisme de précipitation de la FHA dans notre étude peut être représenté comme suit [39] :



Li et al. [70] ont constaté que, dans une solution électrolytique exempte d'ions fluorure, les phases de phosphate de calcium déposées se transforment en brushite (DCPD). En revanche, la phase d'apatite pure (FHA) apparaît lorsque la concentration en ions  $\text{F}^-$  augmente dans la solution.

### III.3.1.2. Caractérisation morphologique et structurale des dépôts

#### III.3.1.2.1. Analyses morphologiques par MEB

Diverses morphologies avec différentes microporosités des revêtements de FHA sont obtenues à 30 °C, 55 °C et 65 °C. Elles sont représentées dans les figure III.19 (b, c, d, e, f, g, h et i). Les résultats de MEB ont montré que la morphologie des revêtements évolue en fonction de la température de synthèse.

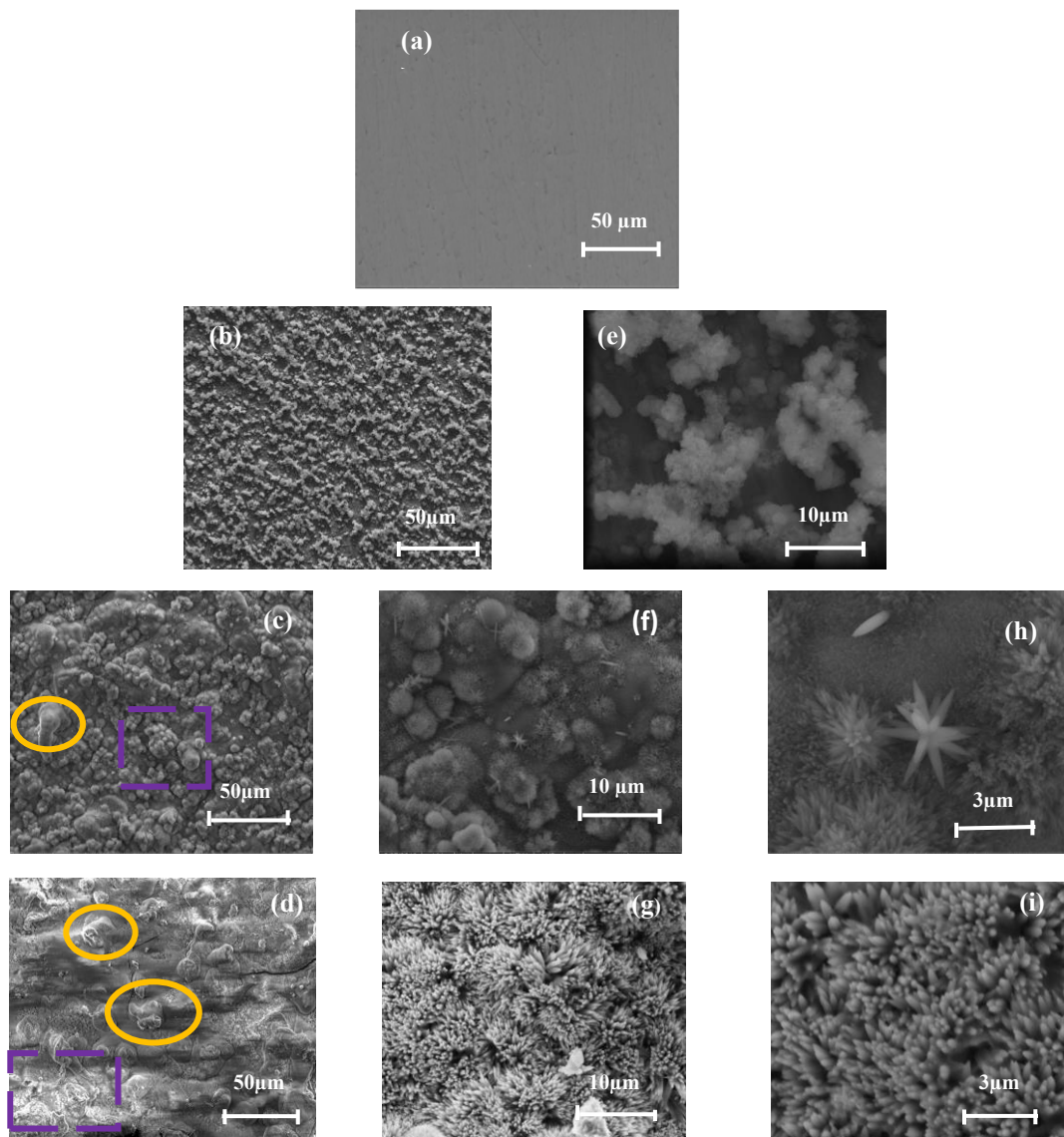
Le revêtement produit à 30 °C (figure III.19.e) présente des précipités blancs de structure fibreuse, ressemblant à du coton, qui sont répartis de manière homogène sur le substrat. Cette couche de dépôt semble très fine, car elle suit fidèlement la rugosité du substrat, formant un "tapis" uniforme. Cependant, on observe de nombreuses fissures sur ce dépôt. Ces fissures sont probablement causées par la différence de coefficient de dilatation thermique entre la couche de revêtement et le substrat pendant les phases de frittage et de refroidissement [71]. Des résultats similaires ont été rapportés par F. Bir et al. [2] pour un revêtement préparé à 35 °C. Le revêtement réalisé à 55 °C est nettement différent de celui préparé à 30 °C. Il présente une structure compacte, rugueuse et dense, avec un arrangement irrégulier des particules. Sa morphologie est constituée d'une structure aciculaire (en forme d'aiguilles) surmontée de nodules (figure III.19.f). Les observations à forts grossissements (figure III.19.h) révèlent que ces nodules sont formés par l'agglomération d'aiguilles très fines et de petite taille. Le revêtement produit à 65 °C (figure III.19.d) présente une surface continue, non

homogène et rugueuse, parsemée de quelques agrégats de forme arrondie ou irrégulière. La couche continue et les agrégats sont tous deux constitués d'aiguilles (figures III.19.g et III.19.i).

Un examen détaillé des figures III.19.f et III.19.d permet de distinguer deux morphologies principales à la surface des dépôts : Des particules fondues, de formes arrondies et aplaties "splats", dont la partie centrale est d'apparence cristallisée (cercles jaunes). Des regroupements de particules cristallisées (rectangle violet). On observe également quelques fissures sur ces dépôts.

Les revêtements en FHA élaborés à 55 °C et 65 °C sont constitués de cristaux d'apatite à l'échelle nanométrique, avec une apparence particulière. L'augmentation de la température de synthèse rend la structure du revêtement plus dense et augmente la taille des cristaux.

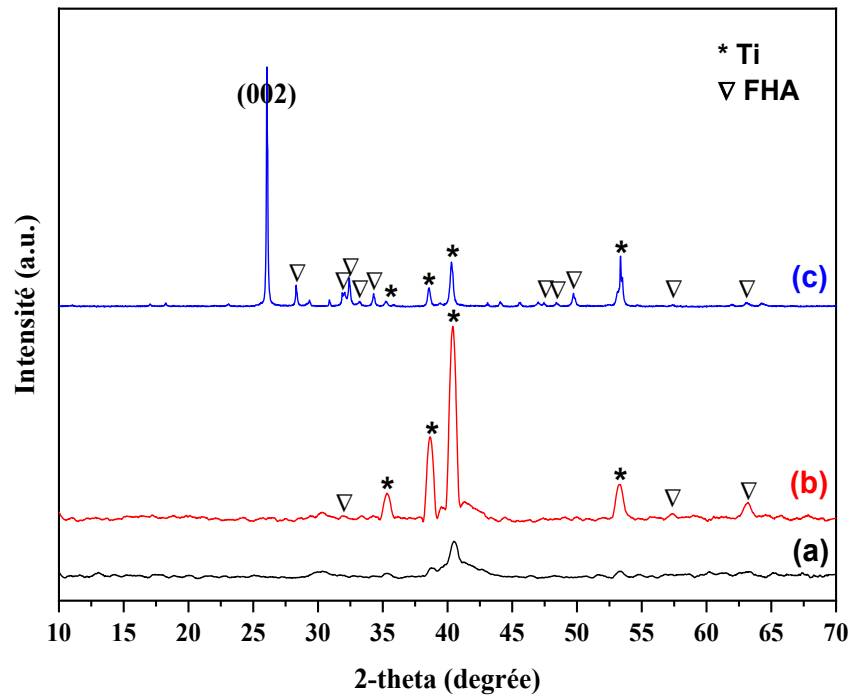
Ces résultats sont en accord avec ceux de la littérature, qui indiquent que les températures plus élevées favorisent la formation d'OCP (Octacalcium phosphate) et d'apatite, tandis que les températures plus basses privilégient la formation de DCPD (Dicalcium phosphate dihydrate) [72].



**Figure III.19 : Images MEB de la surface du Ti Cp : (a) non revêtu, et des revêtements de FHA électro-déposés par voltamétrie cyclique à : (b-e) 30 °C, (c-f-h) 55 °C, et (d-g-i) 65 °C (nombre de cycles : 30 cycles).**

### III.3.1.2.2. Analyses par diffraction des rayons X (DRX)

Les spectres DRX des revêtements préparés à différentes températures (30, 55 et 65°C) sont présentés dans la figure III.20.



**Figure III.20 : Diffractogrammes des FHA électro-déposés par voltamétrie cyclique à différentes températures : (a) 30°C, (b) 55°C et (c) 65 °C (nombre de cycles : 30 cycles).**

Les diffractogrammes (Figure III.20) indiquent clairement la présence des pics caractéristiques du substrat de titane (Ti Cp) à  $2\theta = 35,09^\circ, 38,43^\circ, 40,16^\circ, 52,99^\circ$  et  $62,92^\circ$  (carte JCPDS #01-089-2959). La majorité de ces pics est visible dans tous les revêtements, ce qui est probablement dû à la structure poreuse des dépôts.

Le spectre de diffraction des rayons X (XRD) du revêtement synthétisé à 30°C (Figure III.20.a) ne révèle aucun pic de diffraction significatif (phase apatite). Le large pic observé entre  $40^\circ$  et  $45^\circ$  ( $2\theta$ ) n'est pas attribuable à l'apatite mais indique plutôt une phase amorphe sans pics cristallins discernables.

Le diffractogramme du dépôt préparé à 55°C (Figure III.20.b) montre des pics larges et de faible intensité, caractéristiques d'une fluoro-hydroxyapatite (FHA) faiblement cristallisée. Il est important de noter qu'il a déjà été observé que l'augmentation de la température affectait l'uniformité des revêtements. Une élévation de la température facilite à la fois le transport des ions et la croissance des cristaux d'apatite, conduisant à des revêtements plus uniformes et plus épais [73].

Pour le revêtement déposé à 65°C, le diffractogramme XRD présente des pics de diffraction bien définis. Leur position correspond à une phase de fluoro-hydroxyapatite, conformément à la fiche PDF 01-074-4173. De plus, le pic intense à  $2\theta = 25,883^\circ$  confirme que les cristaux de FHA se développent préférentiellement selon la direction (002), ce qui est en accord avec les résultats rapportés dans des travaux antérieurs [1, 2, 39, 73]. L'incorporation du fluor dans la matrice de HA favorise la cristallisation de l'apatite. L'augmentation de la cristallinité correspond à une amélioration de la stabilité thermique et chimique des céramiques de FHA.

L'ensemble de ces résultats confirment les observations rapportées dans la littérature : une diminution de la température de synthèse conduit à une réduction de la cristallinité des échantillons [74, 75].

### III.3.1.3. Résistance à la corrosion du substrat métallique nu/revêtu

Dans cette partie, nous présentons une étude du comportement vis-à-vis de la corrosion des matériaux élaborés à différentes températures (30, 55 et 65°C). Les échantillons sont immergés dans une solution physiologique simulé 'SBF' dont la température est maintenue à  $37 \pm 1$  °C. Leur comportement à la corrosion est étudié par une méthode stationnaire, la représentation de Tafel des courbes de polarisation et par une méthode dynamique : la spectroscopie d'impédance électrochimique (S.I.E.).

#### III.3.1.3.1. Courbes de polarisation (droites de Tafel)

La figure III.21 illustre les courbes de Tafel obtenues dans un milieu physiologique simulé 'SBF' pour le Ti Cp non revêtu ainsi que pour le Ti Cp revêtu de FHA, déposé à différentes températures. Ces courbes ont été tracées en effectuant un balayage linéaire de potentiel de -0,5 à 0,6 V/Ag/AgCl à une vitesse de balayage de 0,5 mV/s. Les paramètres de corrosion déterminés à partir de ces courbes par l'extrapolation des droites de Tafel, le potentiel de corrosion ( $E_{\text{Corr}}$ ), la résistance de polarisation ( $R_p$ ) et la densité de courant de corrosion ( $i_{\text{Corr}}$ ), sont rassemblés dans le tableau III.10.

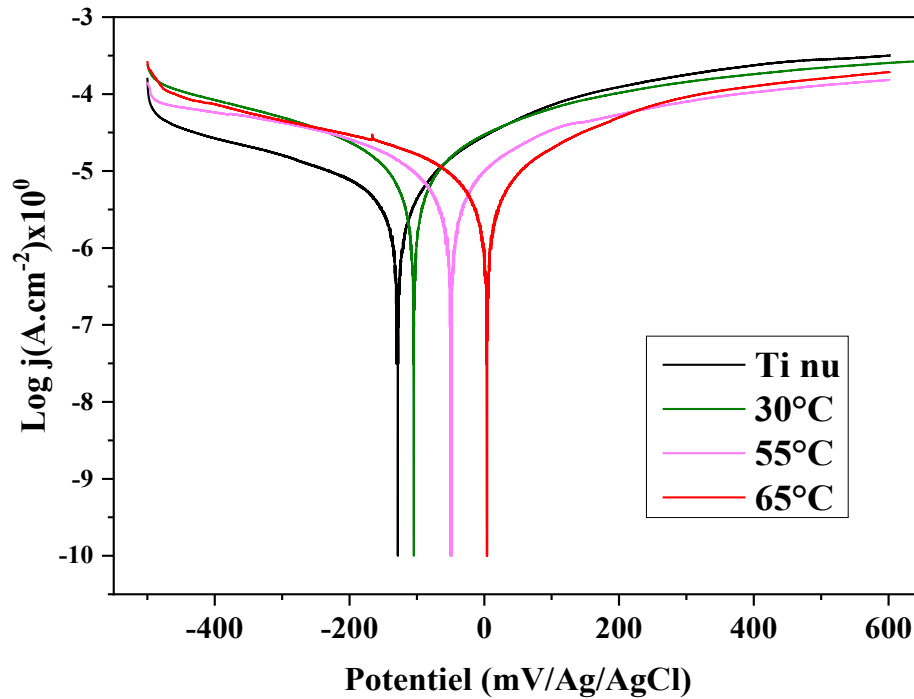


Figure III.21 : Courbes de Tafel du Ti Cp non revêtu et revêtu de FHA, préparés à différentes températures de dépôt, enregistrées en SBF.

Tableau III.10 : Paramètres électrochimiques extraits des courbes de Tafel du Ti-Cp nu et revêtu à différentes températures de dépôt, obtenues en SBF.

Echantillons	Paramètres	$E_{i=0}$ (mV)	$R_p$ ( $k\Omega.cm^2$ )	$i_{corr}$ ( $\mu A.cm^{-2}$ )	$V_{corr}$ ( $\mu m/an$ )
	Ti nu		-128,4	1,14	43,8310
30°C		-104,7	2,98	8,7668	102,5
55°C		-49,6	6,49	7,4940	87,65
65°C		3,7	8,27	6,9898	81,75

Sur les représentations  $\log j = f(E)$  (figure III.21), on distingue que l'allure des courbes de polarisation reste presque la même en l'absence et en présence d'un revêtement. Ce qui indique un mécanisme identique. La branche anodique est caractéristique d'une corrosion active. Les échantillons ne présentent aucune capacité de passivation dans le milieu corrosif dont le taux de dissolution anodique du substrat recouvert d'un revêtement FHA diminue lorsque la température de

dépôt augmente. Du côté cathodique, l'amplitude du palier de diffusion de l'oxygène augmente avec l'augmentation de la température.

Les paramètres cinétiques résultants des courbes de Tafel (tableau III.10) montrent que les valeurs de  $E_{\text{corr}}$  des échantillons revêtus sont légèrement déplacées positivement par rapport à celui de l'échantillon non traité, ce qui indique que la tendance à la corrosion du substrat Ti Cp est réduite après l'application du revêtement. Nous observons également une légère diminution de la densité de courant de corrosion  $i_{\text{corr}}$  (la vitesse de corrosion) avec l'augmentation de la température de dépôt. Parmi ces trois revêtements, celui préparé à 65 °C présente la plus faible densité de courant de corrosion ( $i_{\text{corr}} = 6,9898 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ), inférieure à celle du substrat nu, et offre une bonne protection contre la corrosion à l'alliage de Ti dans une solution de SBF.

L'efficacité protectrice  $P_e$  (%) et la porosité totale (P) des revêtements réalisés à différentes températures de dépôts en milieu physiologique simulé sont rassemblées dans le tableau III.11.

**Tableau III.11 : Taux de porosité et efficacité de protection de la FHA en fonction de la température de dépôt.**

Echantillons	P	$P_e$ (%)
30°C	0,41	79,9
55°C	0,23	82,9
65°C	0,21	84,05

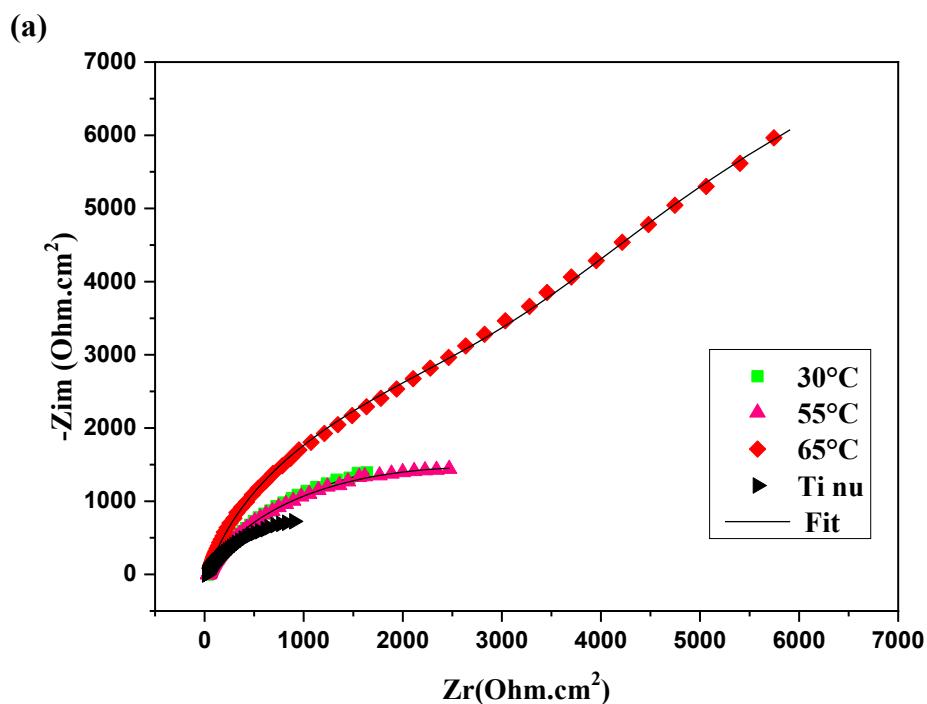
D'après le tableau III.11, nous pouvons classer l'efficacité protectrice et la porosité des revêtements, par ordre croissant, respectivement comme suit :  $P_e$  (FHA 30°C) <  $P_e$  (FHA 55°C) <  $P_e$  (FHA 65°C) et  $P$  65°C <  $P$  55°C <  $P$  30°C. Il est observé que le substrat revêtu de FHA, synthétisée à 65°C, présente un bon comportement électrochimique dans l'environnement physiologique simulé. Ceci démontré par une efficacité inhibitrice maximale d'environ 84,05 % par rapport aux autres revêtements. Cette amélioration des propriétés anticorrosion est attribuée à la porosité réduite de cette couche formée. Etant donné que la porosité élevée augmente considérablement la surface réelle du substrat exposée au milieu corrosif. Bien que la surface apparente du revêtement ne correspond pas directement à la surface de corrosion, une porosité élevée favorise l'exposition des zones vulnérables, ce qui peut entraîner une augmentation de la densité de courant de corrosion [76].

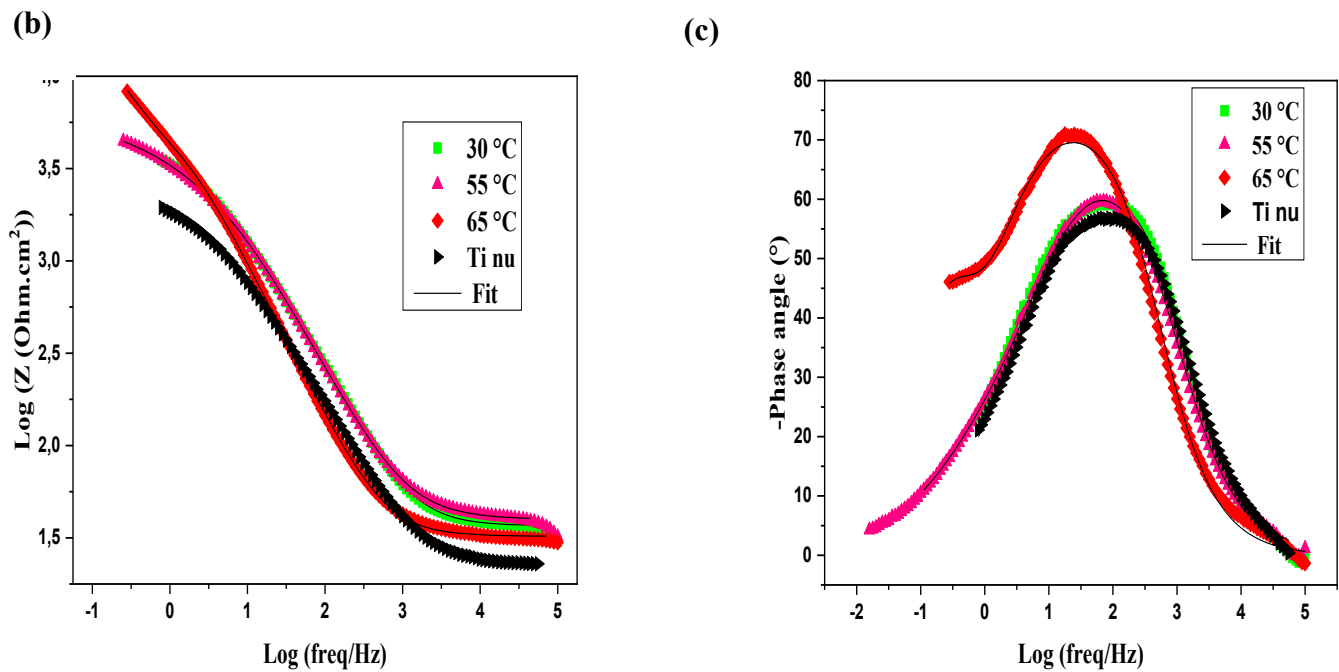
Thanh et al. [66] ont étudié l'influence de la température sur la masse des revêtements de l'hydroxyapatite déposée sur l'acier inoxydable 316L. Les mesures ont été réalisées pour des températures comprises entre 60 et 85°C. Ils ont démontré que la masse de HAP augmente avec la température et atteint un maximum à 70 °C. La température élevée peut favoriser la formation d'HAP, ce qui rend les revêtements de HAP uniforme et plus adhérents.

J. Yuan et al. [77] ont étudié l'effet de la température d'électrodéposition sur la morphologie et la résistance à la corrosion des revêtements de calcium-phosphore sur un alliage de magnésium. Ils ont rapporté que le revêtement préparé à 60 °C avait la densité de courant de corrosion plus faible et la meilleure résistance à la corrosion. La température d'électrodéposition influence considérablement la résistance d'un revêtement à la corrosion, principalement en agissant sur sa morphologie et sa structure cristalline.

### III.3.1.3.2. Etude par spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS)

Les figure III.22.a et III.22.b et c présentent les diagrammes de Nyquist et de Bode du substrat non revêtu et des échantillons revêtus (préparés à différentes températures), évalués dans une solution de SBF à  $37 \pm 1$  °C.





**Figure III.22 : Diagrammes d'impédance du Ti nu et du Ti revêtu de FHA, à différentes températures de dépôt, enregistrés en SBF : (a) Diagrammes de Nyquist et (b, c) Diagramme de Bode.**

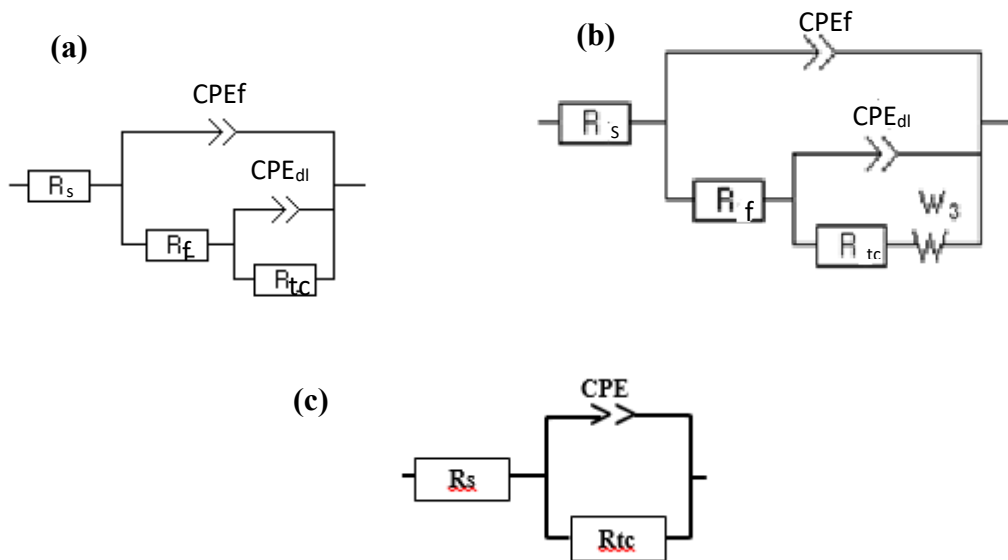
D'après la figure III.22.a, deux formes principales de diagrammes de Nyquist peuvent être observées. Pour les revêtements obtenus à des températures de 30 °C et 55 °C, les échantillons présentent un comportement capacitif, comme en témoignent les demi-cercles incomplets dans leurs diagrammes de Nyquist (figure III.22.a). Cependant, ces diagrammes ne sont pas parfaits, ce qui peut être attribué à l'hétérogénéité de la surface de l'électrode, due à la rugosité, à la présence d'impuretés ou à des dislocations [25, 26].

Pour le revêtement préparé à une température de 65 °C, le diagramme de Nyquist se compose d'un arc capacitif entre les hautes et moyennes fréquences, suivi d'une ligne droite formant un angle de 45° avec l'axe Zre aux basses fréquences. Cette dernière partie est généralement associée à un processus de diffusion (appelé impédance de Warburg) qui contrôle la réaction aux basses fréquences [26].

Pour tous les revêtements, on observe la présence d'une seule boucle capacitif, ce qui indique l'existence d'une unique constante de temps de relaxation, relative au processus de transfert de charge [55, 56]. De plus, nous remarquons que l'augmentation de la température de dépôt entraîne une augmentation du rayon de l'arc d'impédance capacitif. Un rayon plus grand de l'arc capacitif

reflète une meilleure performance en termes de résistance à la corrosion [55]. Ainsi, le revêtement préparé à 65 °C présente le plus grand rayon d'arc capacitif, ce qui indique qu'il offre la meilleure résistance à la corrosion. Par conséquent, ce revêtement est plus isolant que les autres.

Deux modèles de circuits équivalents donnant la réponse de l'interface électrochimique des revêtements, préparés à différentes températures, sont illustrés dans la figure III.23.



**Figure III.23 : Circuits électriques équivalents utilisés pour modéliser l'interface métal/solution : (a) : 30 °C et 55 °C, (b) : 65 °C, (c) Ti nu**

Dans les circuits électriques, nous observons la présence de deux constantes de temps. Ils contiennent :  $R_s$  représente la résistance de la solution d'essai SBF.  $R_{tc}$  est la résistance au transfert de charge, liée à la vitesse de réaction associée à la pénétration du SBF à travers les pores ou les microfissures de la couche de fluorohydroxyapatite.  $R_f$  est la résistance de polarisation.  $R_f$  est inversement proportionnelle à la densité de courant de corrosion ( $i_{corr}$ ) et constitue un indicateur de la résistance à la corrosion des revêtements en hydroxyapatite.  $CPE_{dl}$  et  $CPE_f$  sont les éléments à phase constante représentant respectivement la capacité de la double couche électrique ( $C_{dl}$ ) et la capacité inter-faciale du revêtement ( $C_f$ ), dont la relation entre CPE, C et Q est donnée par l'équation III.23 [78] :

$$C = (Q_0 * R)^{\frac{1}{N}} / R \dots\dots\dots\text{III.23.}$$

L'élément « w » dans le circuit donné dans la figure III.23.b est l'impédance de Warburg.

Les valeurs des éléments du circuit sont calculées en utilisant le logiciel EC-Lab 10.32, et sont regroupés dans le tableau III.12 ci-dessous.

**Tableau III.12 : Paramètres électrochimiques extraits des diagrammes de Nyquist du Ti Cp nu et revêtu à différentes température de dépôt, enregistrés en SBF.**

T°C	$R_s$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	$Q_f$ ( $F \cdot s^{(a-1)}$ )	n1	$R_f$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	$Q_{dl}$ ( $F \cdot s^{(a-1)}$ )	n	$R_{tc}$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	W ( $\Omega \cdot s^{1/2}$ )
Ti nu	21,82	-	-	-	$49,59 \cdot 10^{-6}$	0,75	2276	-
30°C	36,38	$15,19 \cdot 10^{-6}$	0,84	987,2	$28,10 \cdot 10^{-6}$	0,70	3532	-
55°C	39,37	$22,38 \cdot 10^{-6}$	0,80	2679	$0,173 \cdot 10^{-6}$	0,52	4277	-
65°C	32,01	$28,82 \cdot 10^{-6}$	0,86	6910	$57,63 \cdot 10^{-6}$	1	8349	4625

Selon le Tableau III.12, la résistance de transfert de charge ( $R_{tc}$ ) du revêtement, un indicateur clé de sa performance anticorrosion, varie significativement en fonction de la température de dépôt. Nous observons qu'à une température de 30°C, le revêtement présente la plus faible impédance capacitive, avec une résistance de transfert de charge de 3532  $\Omega \cdot \text{cm}^2$ . Ce faible niveau de  $R_{tc}$  indique une capacité de protection limitée contre la corrosion. L'augmentation progressive de la température de dépôt se traduit par une amélioration marquée de l'impédance. C'est à une température de 65°C que l'on obtient le revêtement possédant la performance optimale : sa résistance de transfert de charge atteint une valeur maximale (8349  $\Omega \cdot \text{cm}^2$ ). Ce résultat atteste d'un excellent comportement en termes d'effet barrière à l'eau et aux ions agressifs, soulignant une efficacité protectrice supérieure.

L'augmentation conjointe de  $R_{tc}$  et de l'impédance de Warburg, de l'échantillon revêtu à une température de 65°C, traduit un contrôle mixte (activation/diffusion) du processus de corrosion, un phénomène classiquement observé pour des revêtements céramiques denses sur substrats métalliques. Cette synergie indique que le dépôt de FHA bloque non seulement le transfert électronique, mais limite également l'accès des ions agressifs à la surface du titane par un effet barrière efficace.

Compte tenu de l'ensemble des résultats (issus de la DRX, de la MEB, des courbes de polarisation potentiodynamiques et des diagrammes d'EIS), la température initialement choisie de 65 °C est donc maintenue pour la suite des expériences.

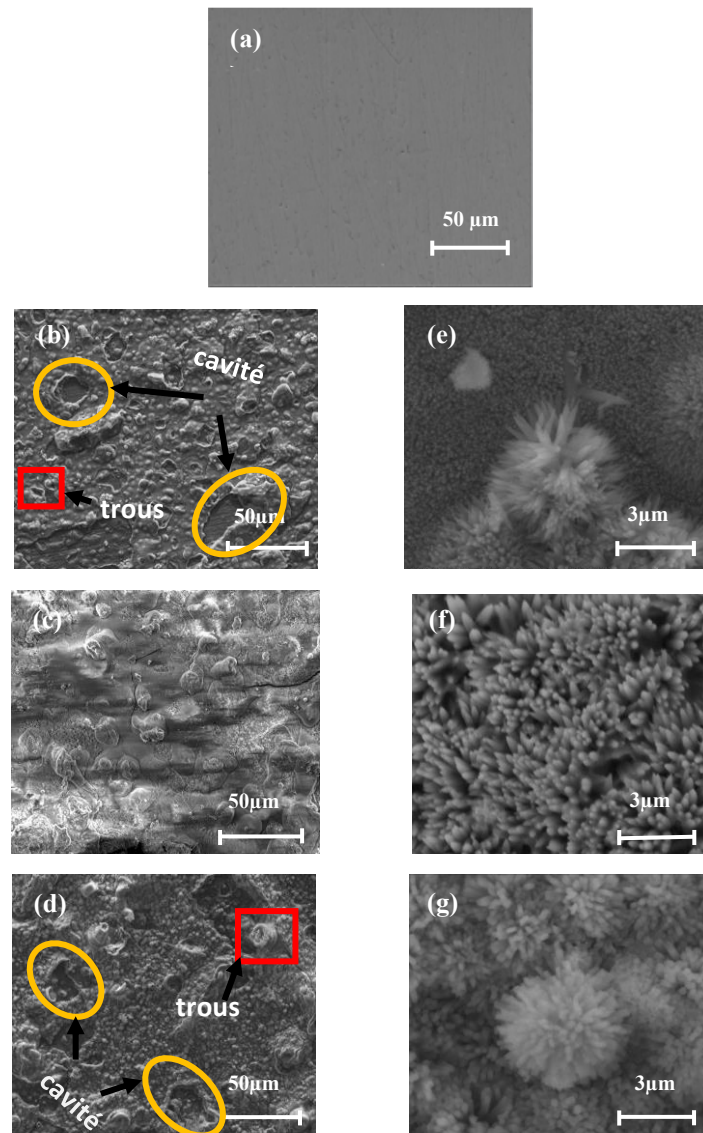
### **III.3.2. Etude de l'influence du nombre de cycles**

Afin d'identifier le nombre de cycles de dépôt optimal, des revêtements d'apatite fluorée ont été préparés avec un nombre de cycles croissant (10, 30 et 60 cycles). Les dépôts ont été réalisés à une température de 65 °C, une vitesse de balayage fixée à 100 mV/s et une plage de potentiel comprise entre -2 et 0 V/Ag/AgCl. Après élaboration, les revêtements ont été rincés deux fois à l'eau distillée, puis calcinés à 200 °C pendant une heure.

#### **III.3.2.1. Caractérisation morphologique et structurale des dépôts**

##### **III.3.2.1.1. Analyses morphologiques par MEB**

Les morphologies des revêtements électrolytiques FHA produites avec un nombre différent de cycles de dépôt (10,30 et 60 cycles) sont représentées sur la Figure III.24.



**Figure III.24 : Visualisation de la morphologie au MEB de : (a) Ti Cp non revêtu, et revêtements FHA élaborés à différents nombres de cycles de dépôt : (b-e) 10 cycles, (c-f) 30 cycles, et 60 cycles.**

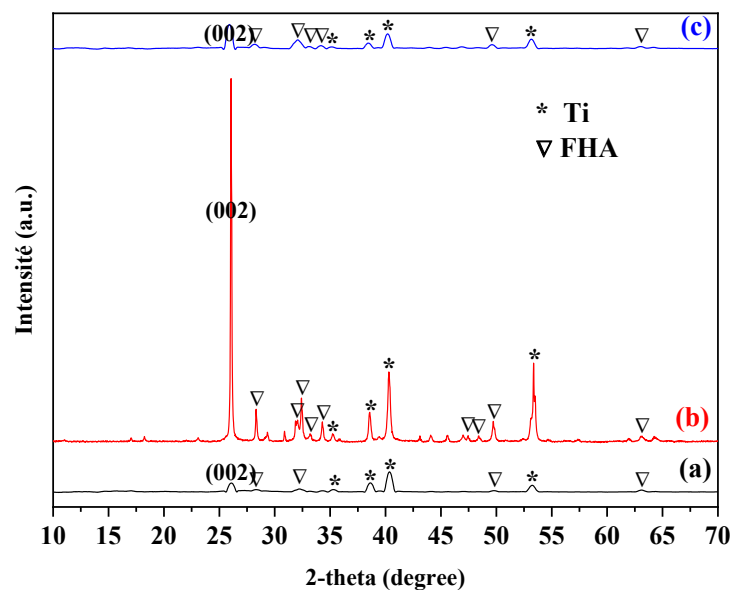
La figure III.24 montre que la variation du nombre de cycles de dépôt entraîne des morphologies différentes. Après un faible nombre de cycles, soit 10 cycles (figure III. 24. b), on observe la formation d'un revêtement sous forme d'un tapis d'aiguilles très fines. Le dépôt présente un aspect globuleux, irrégulier et hétérogène, avec la présence de certaines cavités et de cratères à sa surface. Après 30 cycles de dépôt (figure III. 24. c), le revêtement obtenu est dense et compact, caractérisé par une absence notable de cavités et de cratères. Cependant, avec l'augmentation du nombre de cycles à 60 cycles (figure III. 24. d), la croissance du dépôt devient plus tridimensionnelle, ce qui entraîne une augmentation de la rugosité de la surface, et des cavités sont de nouveau visibles. À plus fort grossissement, les revêtements obtenus après 10 et 30 cycles (figure III. 24. e et III. 24.f)

présentent une apparence similaire, étant composés de cristaux d'apatite en forme d'aiguilles. Ces aiguilles cristallisées sont alignées verticalement par rapport au substrat, ce qui est en accord avec les résultats de la littérature [12]. Pour le dépôt obtenu après 60 cycles (figure III. 24. g), la morphologie évolue vers des cristaux typiques en forme de nano-rods, qui croissent majoritairement le long de l'axe c. On observe également la présence de nano-porosités entre les deux types de cristaux. Il est à noter que la taille des cristaux augmente avec l'augmentation du nombre de cycles.

### III.3.2.1.2. Analyses par diffraction des rayons X (DRX)

Afin d'accéder aux différentes phases constituant nos dépôts, réalisés en faisant varier le nombre de cycles appliqués (10, 30 et 60 cycles), une analyse par diffraction des rayons X (DRX) a été réalisée. Les diffractogrammes obtenus sont présentés dans la Figure III.25.

Les analyses DRX ne montrent qu'un faible effet du nombre de cycles. Les positions des pics sont identiques dans tous les diffractogrammes. Nous avons également constaté que la majorité des pics de diffraction présentés sur les diagrammes DRX sont attribués à la phase cristalline de fluorohydroxyapatite (PDF 01-074-4173). Cependant, la Figure III.25.b montre que l'intensité de la réflexion (002) est élevée lors de la production de FHA avec l'application de 30 cycles. Ce résultat est cohérent avec celui de Y. Huang et al.[1].



**Figure III.25 : Diffractogrammes des FHA électro-dépôtés par voltamétrie cyclique à différents nombres de cycles de dépôt : (a) 10 cycles, (b) 30 cycles et (c) 60 cycles (T = 65°C).**

### III.3.2.2. Résistance à la corrosion du substrat métallique nu/revêtu

Afin d'évaluer la résistance à la corrosion des revêtements de FHA appliqués sur un alliage de titane avec un nombre croissant de cycles (10, 30 et 60), des courbes de polarisation potentiodynamique ainsi que des mesures d'EIS ont été réalisées dans une solution SBF à  $37 \pm 1$  °C dans le cadre de cette étude.

#### III.3.2.2.1. Courbes de polarisation (droites de Tafel)

Les courbes de polarisation potentiodynamique présentées dans la Figure III.26 illustrent le comportement électrochimique du substrat et des revêtements de fluoro-hydroxyapatite (FHA) électrodéposés à différents nombres de cycles. Le tableau III.13 récapitule les principaux paramètres électrochimiques (potentiel de corrosion, densité de courant de corrosion, etc.) dérivés de ces courbes.

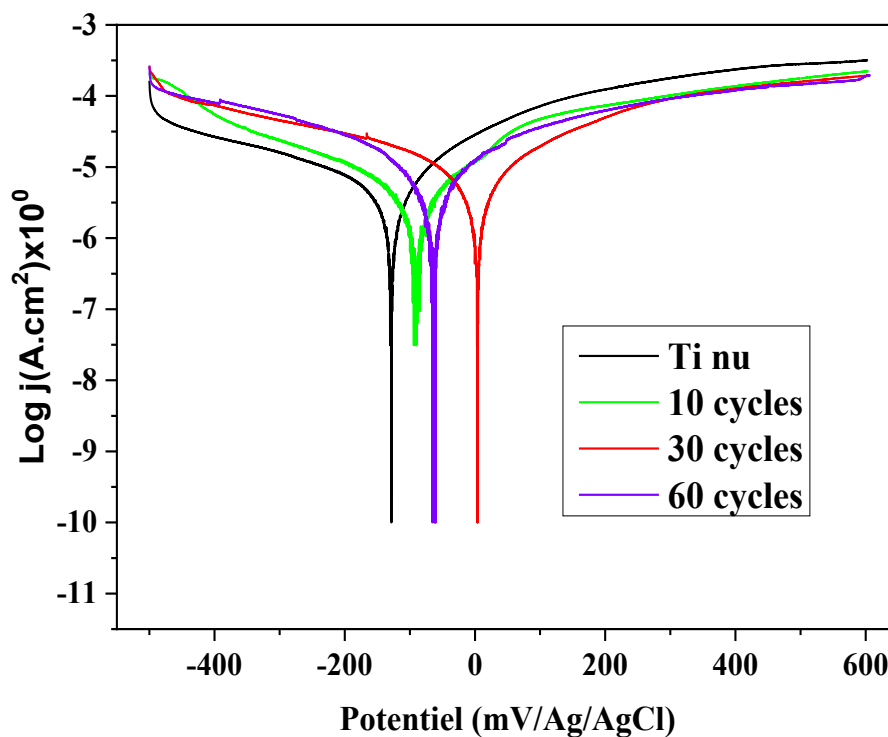


Figure III.26 : Courbes de Tafel du Ti Cp non revêtu et revêtu de FHA, élaborés à différents nombres de cycles de dépôt, obtenues en SBF.

**Tableau III.13 : Paramètres électrochimiques extraits des courbes de Tafel du Ti-Cp nu et revêtu à différents nombres de cycles de dépôt, obtenues en SBF.**

Paramètres Echantillons	$E_{i=0}$ (mV)	$R_p$ ( $k\Omega.cm^2$ )	$i_{corr}$ ( $\mu A.cm^{-2}$ )	$V_{corr}$ ( $\mu m/an$ )	$P_e$ (%)
	Ti nu	-128,4	1,14	43,8310	514,6
10 cycles	-90,9	2,36	8,3125	97,22	81,03
30 cycles	3,7	8,27	6,9898	81,75	84,05
60 cycles	-62,9	3,74	7,5324	88,10	82,8

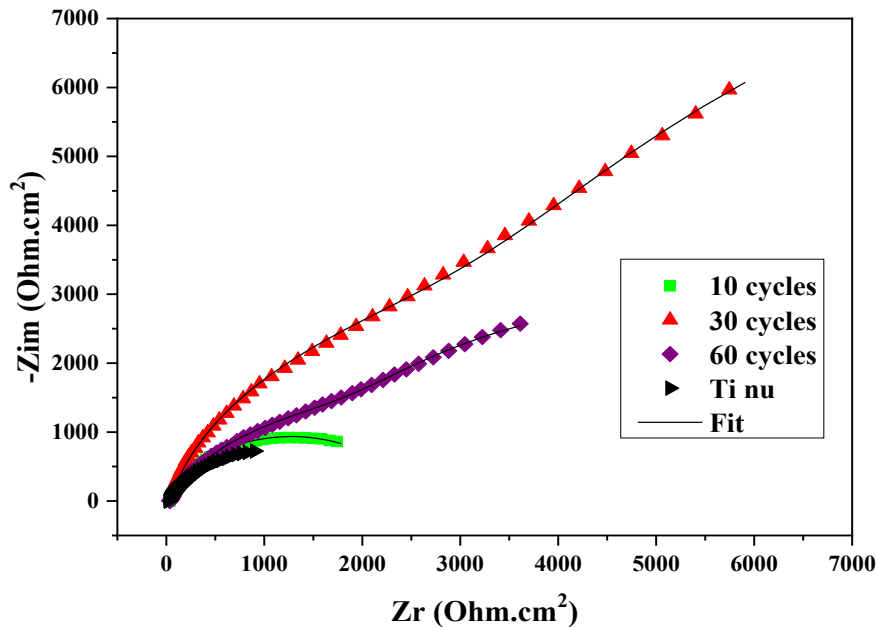
Les courbes de Tafel présentées sur la figure III.26 révèlent que l'électrodéposition de fluoro-hydroxyapatite (FHA) sur le titane a un effet sur la résistance à la corrosion, quelque soit le nombre de cycles appliqués. Bien que le titane revêtu de FHA affiche un potentiel de corrosion légèrement supérieur à celui du titane nu, leurs branches anodiques demeurent comparables, indiquant un mécanisme de dissolution active similaire. Cependant, par rapport au titane non revêtu, les branches anodiques des échantillons traités sont décalées vers des densités de courant inférieures.

L'examen des données résumées dans le tableau III.13 confirme cette tendance. On observe une diminution progressive de la densité de courant de corrosion ( $i_{corr}$ ) lorsque le nombre de cycles augmente. Simultanément, l'efficacité inhibitrice ( $P_e\%$ ) du revêtement s'améliore, atteignant son pic à 84,05% pour un total de 30 cycles. Il est important de noter qu'au-delà de cette valeur optimale, une réduction de l'efficacité inhibitrice est enregistrée.

En résumé, l'augmentation du nombre de cycles améliore généralement la résistance à la corrosion jusqu'à un certain point, principalement en assurant une épaisseur de barrière suffisante et en réduisant la porosité et les défauts du revêtement. Au-delà de ce point, d'autres facteurs microstructuraux et mécaniques peuvent commencer à dégrader la performance [79].

### III.3.2.2.2. Etude par spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS)

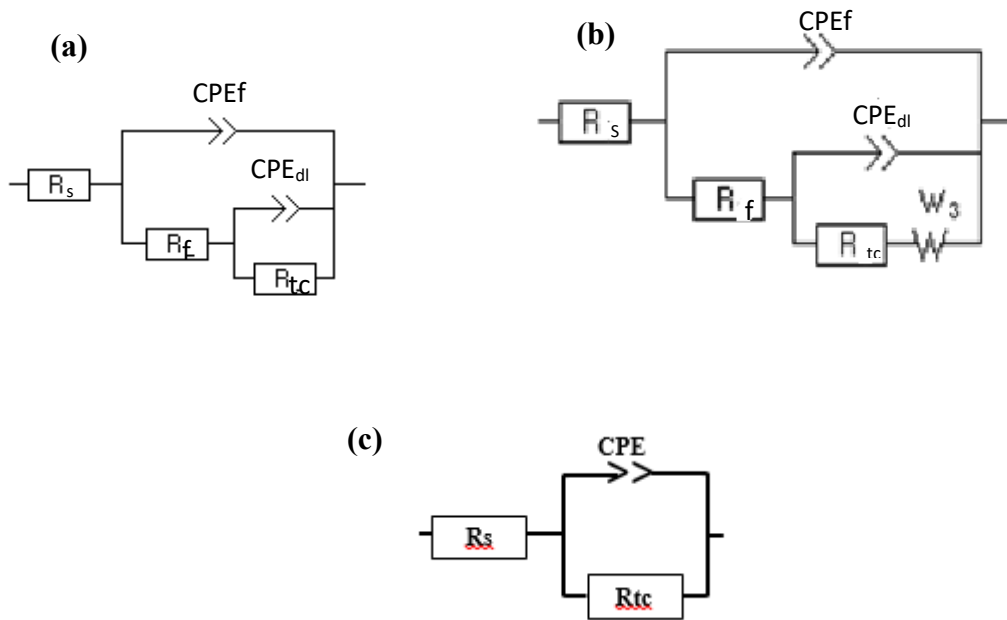
Les diagrammes de Nyquist, représentés sur la Figure III.27, présentent les résultats de la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE). Ces données correspondent au substrat revêtu de FHA élaboré à différents nombres de cycles, après immersion dans une solution de SBF maintenue à  $37\pm 1$  °C.



**Figure III.27 : Diagrammes de Nyquist du Titane (Ti) nu et revêtu de FHA en fonction du nombre de cycles de dépôt, enregistrés en SBF.**

D'après la figure III.27, le nombre de cycles d'électrodéposition est un paramètre déterminant qui affecte les propriétés électrochimiques des revêtements élaborés. L'impact se manifeste clairement par l'évolution des formes des diagrammes de Nyquist tracés en fonction du nombre de cycles de dépôt de FHA. Il est évident que le revêtement préparé avec un faible nombre de cycles (10 cycles) présente un diagramme de Nyquist composé d'un seul arc capacitif incomplet (ou demi-boucle). En revanche, les revêtements élaborés avec un nombre de cycles élevé (30 et 60 cycles) affichent un diagramme plus complexe, caractérisé par deux composantes distinctes : Un arc capacitif dans la gamme des hautes et moyennes fréquences. Une ligne droite formant un angle d'environ  $45^\circ$  avec l'axe Zr aux basses fréquences. Cette dernière partie est généralement associée à un processus de diffusion (appelé impédance de Warburg) qui contrôle la réaction électrochimique aux basses fréquences [26]. Ceci indique que l'augmentation de l'épaisseur du revêtement (liée au nombre de cycles) rend la diffusion des ions l'étape cinétique la plus lente du processus de corrosion, provoquant ainsi l'apparition de l'élément de Warburg dans les diagrammes d'impédance [80].

Les circuits équivalents utilisés pour modéliser la réponse de l'interface électrochimique sont présentés dans la figure III.28.



**Figure III.28 : Circuits électriques équivalents utilisés pour modéliser l’interface métal/ solution : (a) : 10 cycles, (b) : 30 et 60 cycles, (c) : Ti nu.**

**Tableau III.14 : Paramètres électrochimiques extraits des diagrammes de Nyquist du Ti Cp nu et revêtu de FHA en fonction du nombre de cycles de dépôt, enregistrés en SBF.**

	$R_s$ ( $\Omega.cm^2$ )	$Q_f$ ( $F.s^{(a-1)}$ )	n1	$R_f$ ( $\Omega.cm^2$ )	$Q_{dl}$ ( $F.s^{(a-1)}$ )	n	$R_{tc}(\Omega.cm^2)$	W ( $\Omega.s^{1/2}$ )
<b>Ti nu</b>	21,82	-	-	-	$49,59.10^{-6}$	0,75	2276	-
<b>10 cycles</b>	22,13	$42,33 . 10^{-6}$	0,82	2482	$1,66 . 10^{-3}$	1	2487	-
<b>30 cycles</b>	32,19	$28,82 . 10^{-6}$	0,86	6910	$57,63 . 10^{-6}$	1	8349	4625
<b>60 cycles</b>	36,9	$65,02 . 10^{-6}$	0,76	3651	$0,205 . 10^{-3}$	0,93	4867	0,4956

Les paramètres électrochimiques des différents revêtements sont récapitulés dans le tableau III.14. Nous observons que l’échantillon revêtu de FHA élaboré avec 30 cycles possède la résistance de transfert de charge ( $R_{tc}$ ) la plus élevée. Cette caractéristique démontre que ce revêtement possède d'excellentes propriétés de barrière contre la corrosion et confère une résistance à la corrosion supérieure dans la solution de SBF.

Sur la base des résultats obtenus, l'ensemble des expérimentations ultérieures sera effectué en maintenant la température à 65 °C et le nombre de cycles à 30.

### **III.4. Synthèse et caractérisation physico-chimique de FHA enrichi en ions métalliques ( $\text{Cu}^{2+}$ et/ou $\text{Mg}^{2+}$ )**

La flexibilité de l'électrodéposition permet d'obtenir des revêtements d'HA de grande pureté et l'incorporation d'agents actifs au sein de ces revêtements, en vue d'améliorer les propriétés biologiques des supports. Cette sous-section, est dédiée à l'étude du co-dopage d'ions essentiels ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  et  $\text{F}^-$ ), naturellement présents dans l'os, au sein de revêtements d'HA par la méthode d'électrodéposition. Les revêtements obtenus, sont désignés sous le nom de Cu-FHA, Mg-FHA et Cu-Mg-FHA. En effet, plusieurs études [2, 72] ont démontré l'effet positif de la substitution des cations métalliques  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  dans la matrice des revêtements FHA, à des concentrations spécifiques. Nous nous sommes intéressés, dans un premier temps, à l'évaluation de la résistance à la corrosion des revêtements composites à base de F-hydroxyapatite contenant différentes quantités de nanoparticules de cuivre ou de magnésium. Ces revêtements ont été appliqués sur un alliage de Ti selon le protocole de synthèse de « référence », décrit dans le chapitre II, section II.2.1. Les échantillons préparés ont été analysés et testés in vitro dans une solution SBF ainsi que dans une solution de NaCl à 0,9 %. Dans une deuxième étape, Des caractérisations physico-chimiques, structurales et morphologiques des revêtements obtenus dans des conditions optimales (température, nombre de cycles et concentrations des cations métalliques) ont été réalisées.

#### **III.4. 1. Influence de la concentration en ions $\text{Cu}^{2+}$ sur la résistance à la corrosion de revêtements de FHA dopés au cuivre, en milieu SBF**

La pré-sélection de conditions propices à l'élaboration du revêtement FHA par voltamétrie cyclique permet de mettre en évidence, dans cette sous-section, l'influence de l'introduction des ions  $\text{Cu}^{2+}$  dopants sur la réactivité du FHA dans une solution SBF. Nous avons étudié le comportement électrochimique d'échantillons enrichis à des concentrations de 50, 100 et 1000 ppm de  $\text{Cu}^{2+}$  en mode stationnaires et non stationnaires.

##### **III.4.1.1. Courbes de polarisation**

La figure III.29 présente les courbes de Tafel obtenues pour le titane non revêtu ainsi que pour le titane revêtu de FHA enrichie en ions  $\text{Cu}^{2+}$  à des concentrations croissantes (50, 100 et 1000 ppm), évalués dans une solution SBF à  $37 \pm 1^\circ\text{C}$ . Les paramètres électrochimiques ont été déterminés à partir de ces courbes en appliquant la méthode d'extrapolation de Tafel, et sont regroupés dans le tableau III.15.

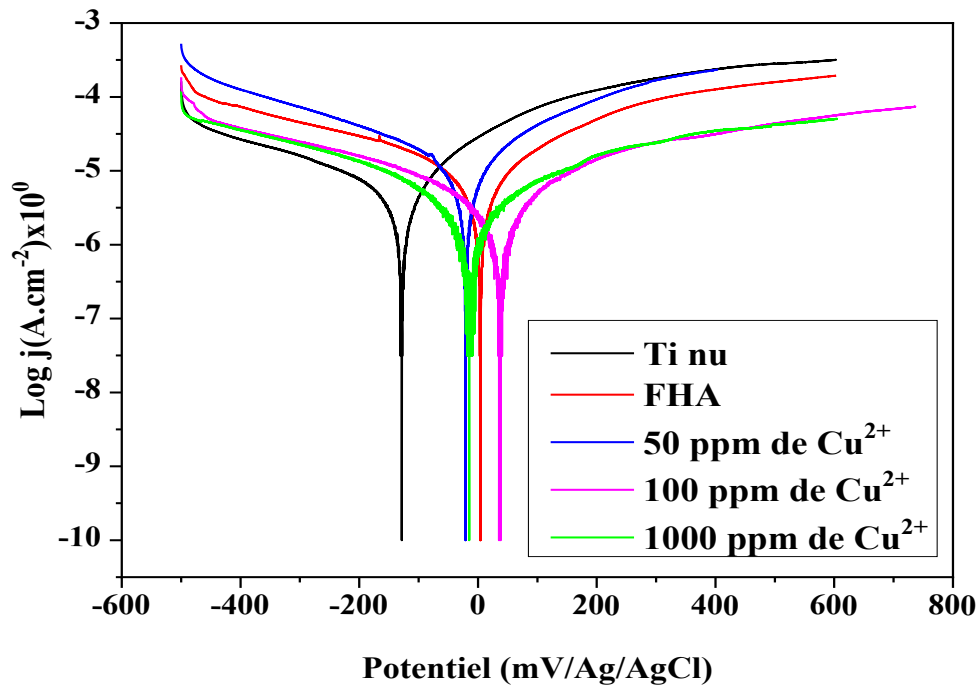


Figure III.29 : Courbes de Tafel du Ti Cp non revêtu, revêtu de FHA enrichie en ions  $\text{Cu}^{2+}$  à des concentrations croissantes, obtenues en SBF.

Tableau III.15 : Paramètres électrochimiques extraits des courbes de polarisation du Ti-Cp nu et revêtu de FHA enrichie en ions  $\text{Cu}^{2+}$  à des concentrations croissantes, obtenues en SBF

Paramètres Echantillons	$E_{i=0}$ (mV)	$R_p$ ( $\text{k}\Omega\cdot\text{cm}^2$ )	$i_{\text{corr}}$ ( $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ )	$V_{\text{corr}}$ ( $\mu\text{m}/\text{an}$ )	$P_e$ (%)
Ti nu	-128,4	1,14	43,8310	514,6	-
FHA	3,7	8,27	6,9898	81,75	84,05
50 ppm	-20,9	3,95	8,8488	103,4	79,8
100 ppm	36,0	14,24	1,9147	22,39	95,6
1000 ppm	-15,0	12,22	2,0666	24,17	95,3

D'après la figure III.29, l'enrichissement de la FHA avec une concentration de 100 ppm en ions  $\text{Cu}^{2+}$  entraîne un déplacement du potentiel de corrosion ( $E_{\text{corr}}$ ) vers des valeurs plus positives (plus nobles), comparé à l'échantillon revêtu de FHA non dopée.

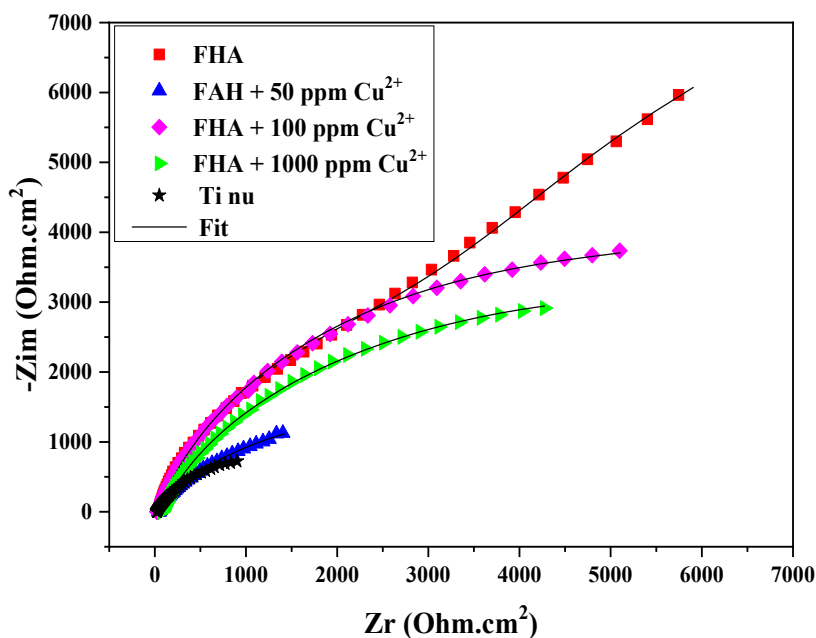
Selon les résultats présentés dans le tableau III.15, une amélioration significative de la résistance à la corrosion est observée pour les échantillons revêtus de FHA enrichis en ions  $\text{Cu}^{2+}$  à

100 ppm et 1000 ppm. La densité de courant de corrosion  $y$  est réduite, ce qui correspond à une augmentation de la résistance de polarisation ( $R_p$ ), ces deux paramètres étant inversement proportionnels.

Il en ressort que la teneur optimale en ions  $\text{Cu}^{2+}$  est de 100 ppm. En revanche, le revêtement contenant 50 ppm de  $\text{Cu}^{2+}$  présente un comportement électrochimique moins performant que celui de la FHA non dopée, avec une augmentation du courant de corrosion, traduisant une élévation du taux de corrosion du matériau.

### III.4.1.2. Etude par spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS)

La figure III.30 présente les diagrammes de Nyquist des échantillons revêtus de FHA enrichie en ions  $\text{Cu}^{2+}$  à des concentrations croissantes (50, 100 et 1000 ppm), évalués dans une solution SBF à  $37 \pm 1$  °C.

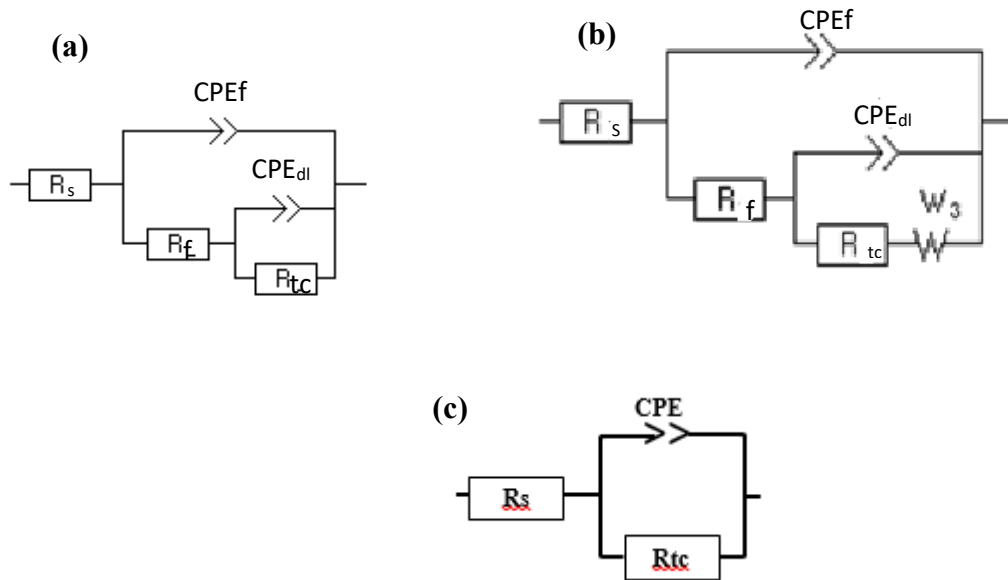


**Figure III.30 : Diagrammes de Nyquist du Ti Cp nu, revêtu de FHA pure ou de FHA enrichie en ions  $\text{Cu}^{2+}$  à des concentrations croissantes, enregistrés en SBF.**

La figure III.30 présente les diagrammes de Nyquist obtenus pour le titane commercialement pur (Ti Cp) revêtu de FHA enrichie en ions  $\text{Cu}^{2+}$  à différentes concentrations, comparés à celui revêtu de FHA pure. Tous les diagrammes correspondant aux échantillons dopés au cuivre montrent un arc

de demi-cercle dans la région des hautes fréquences, dont le diamètre est maximal pour une concentration de 100 ppm en  $\text{Cu}^{2+}$ .

Les circuits équivalents utilisés pour modéliser la réponse de l'interface électrochimique sont présentés dans la Figure III.31.



**Figure III.31 : Circuits électriques équivalents utilisés pour modéliser l'interface métal/solution : (a) : FHA enrichie en ions  $\text{Cu}^{2+}$  à 50, 100 et 1000 ppm, (b) : FHA, (c) : Ti nu.**

**Tableau III.16 : Paramètres électrochimiques extraits des diagrammes de Nyquist du Ti Cp nu et revêtu de FHA pure ou de FHA enrichie en ions  $\text{Cu}^{2+}$  à des concentrations croissantes, enregistrés en SBF**

	$R_s$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	$Q_f$ ( $\text{F} \cdot \text{s}^{(a-1)}$ )	n1	$R_f$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	$Q_{dl}$ ( $\text{F} \cdot \text{s}^{(a-1)}$ )	N	$R_{tc}$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	W ( $\Omega \cdot \text{s}^{1/2}$ )
<b>Ti nu</b>	21,82	-	-	-	$49,59 \cdot 10^{-6}$	0,75	2276	-
<b>FHA</b>	32,01	$28,82 \cdot 10^{-6}$	0,86	6910	$57,63 \cdot 10^{-6}$	1	8349	4625
<b>50 ppm</b>	46,96	$15,89 \cdot 10^{-6}$	0,83	917,5	$67,5 \cdot 10^{-6}$	0,60	3730	-
<b>100ppm</b>	29,58	$30,03 \cdot 10^{-6}$	0,82	9026	$0,266 \cdot 10^{-3}$	0,938	10688	-
<b>1000ppm</b>	77,88	$32,63 \cdot 10^{-6}$	0,8	4886	$0,148 \cdot 10^{-3}$	0,5	8846	-

Dans le tableau III. 16, nous avons observé que l'alliage de titane recouvert de FHA dopé par 100 ppm en cuivre a fourni la meilleure résistance à la corrosion avec 10688 ohm.cm<sup>2</sup>.

### III.4. 2. Influence de la concentration des ions $Mg^{2+}$ sur la résistance à la corrosion des revêtements de FHA dopés en magnésium dans SBF

Après avoir étudié l'introduction du cuivre dans la matrice de la FHA, une étude similaire a été menée pour évaluer l'effet du magnésium. Des revêtements de FHA imprégnés de magnésium, à des concentrations allant de 50 à 1000 ppm de  $Mg^{2+}$ , ont été examinés afin de mieux comprendre l'influence de cet élément sur la réactivité de la FHA dans un environnement physiologique simulé.

#### III.4.2.1. Courbes de polarisation

La figure III.32 regroupe les représentations de Tafel des courbes de polarisation du titane non revêtu et du titane revêtu par FHA enrichis à une teneur croissante en ions  $Mg^{2+}$  (50,100 et 1000 ppm), immergé dans une solution SBF à  $37 \pm 1$  °C. Les paramètres électrochimiques ont été calculés à partir des courbes en utilisant la méthode d'extrapolation de Tafel et sont rassemblés dans le tableau III.17.

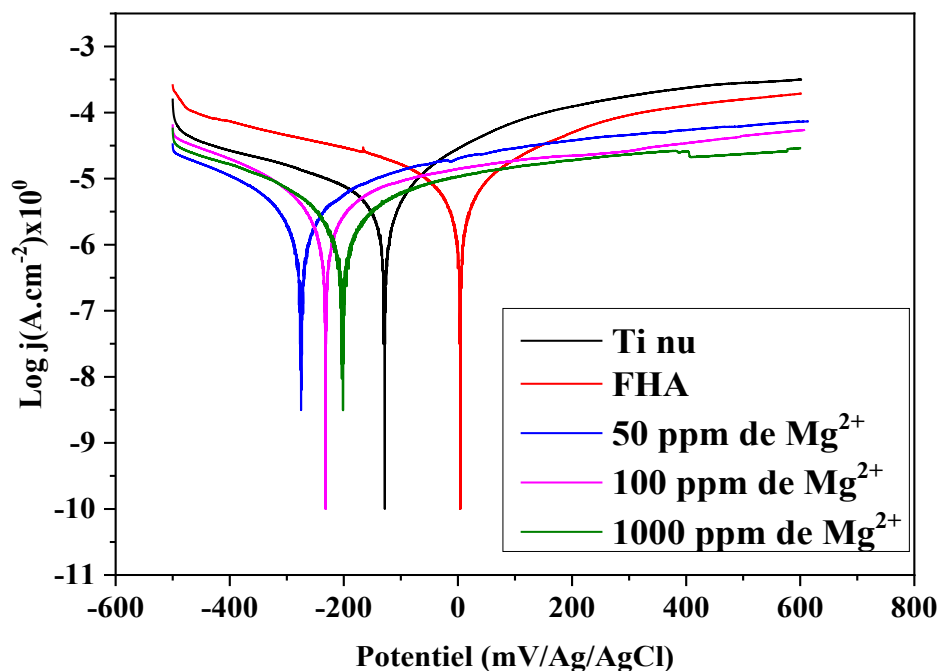


Figure III.32 : Courbes de Tafel du Ti Cp non revêtu et revêtu de FHA enrichie en ions  $Mg^{2+}$  à des concentrations croissantes, obtenues en SBF.

**Tableau III.17 : Paramètres électrochimiques extraits des courbes de polarisation du Ti-Cp nu et revêtu de FHA enrichie en ions  $Mg^{2+}$  à des concentrations croissantes, obtenues en SBF.**

Paramètres Echantillons	$E_{i=0}$ (mV)	$I_{corr}$ ( $\mu A \cdot cm^{-2}$ )	$V_{corr}$ ( $\mu m/an$ )	$P_e$ (%)
Ti nu	-128,4	43,8310	514,6	-
FHA	3,7	6,9898	81,75	84,05
50 ppm	-275,5	6,8040	79,58	84,5
100 ppm	-231,8	3,0992	36,24	92,9
1000 ppm	-202,7	2,3809	27,84	94,6

L'analyse de la figure III.32 montre que, quelque soit la concentration en ions  $Mg^{2+}$ , l'incorporation de ces ions dans la matrice FHA provoque un déplacement du potentiel de corrosion vers des valeurs plus négatives. De plus, nous avons observé une tendance à la diminution des densités de courant anodique et cathodique en fonction des différentes concentrations de l'ion dopant.

L'analyse du tableau III.17 montre que, le revêtement en présence de 1000 ppm en ions  $Mg^{2+}$  présente la densité de courant de corrosion la plus faible ( $2,3809 \mu A \cdot cm^{-2}$ ). Ces résultats confirment l'excellente performance anti-corrosion du revêtement lorsqu'il est dopé avec cette teneur optimale en ions  $Mg^{2+}$ .

Le dopage par les ions  $Mg^{2+}$  améliore la résistance à la corrosion de la FHA par un double effet : d'une part, il induit un affinement de la structure cristalline augmentant la compacité du dépôt (effet barrière), et d'autre part, il renforce l'adhérence du revêtement au substrat, limitant ainsi les sites de réaction électrochimique à l'interface.

#### III.4.2.2. Etude par spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS)

La figure III.33 présente les diagrammes de Nyquist des échantillons revêtus de FHA enrichie en ions  $Mg^{2+}$  à des concentrations croissantes (50, 100 et 1000 ppm), évalués dans une solution SBF à  $37 \pm 1$  °C.

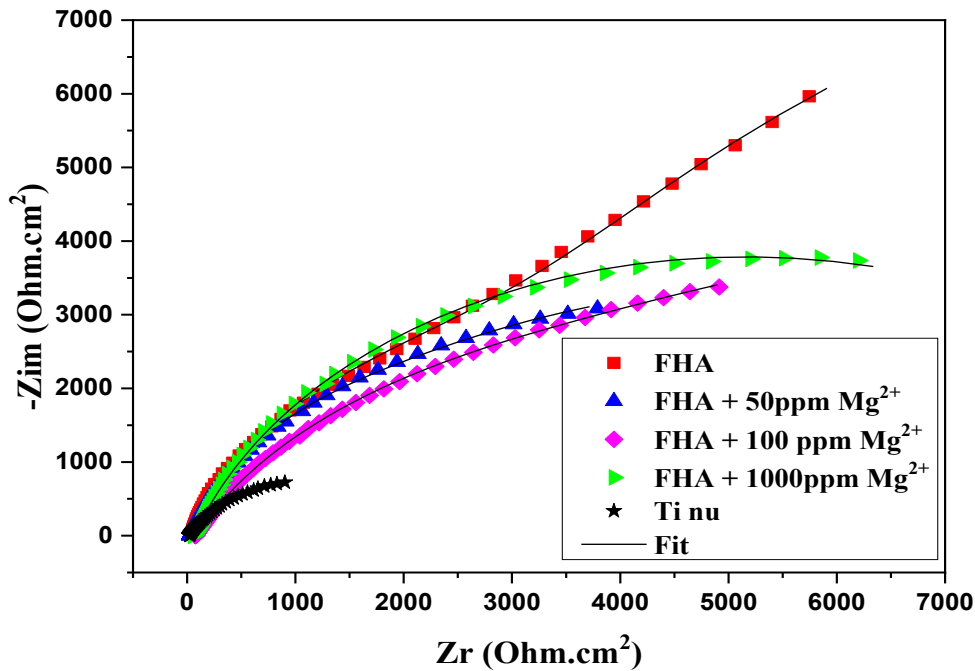
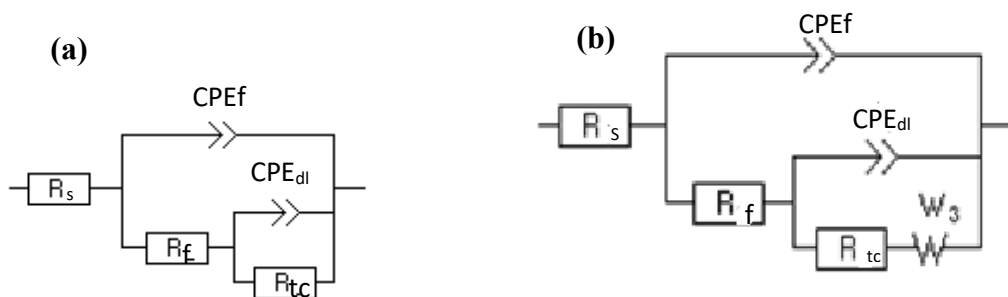
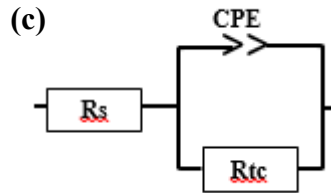


Figure III.33 : Diagrammes de Nyquist du Ti Cp nu, revêtu de FHA pure ou de FHA enrichie en ions  $Mg^{2+}$  à des concentrations croissantes, enregistrés en SBF.

La figure III.33 expose les diagrammes de Nyquist du titane commercialement pur (Ti Cp) revêtu de FHA pure ou dopée par différentes concentrations d'ions  $Mg^{2+}$ . Pour l'ensemble des échantillons dopés, les spectres d'impédance révèlent une boucle capacitive dans le domaine des hautes fréquences. Le diamètre de cet arc, représentatif de la résistance du système, atteint son maximum pour une teneur de 1000 ppm en  $Mg^{2+}$ .

Les circuits équivalents utilisés pour modéliser la réponse de l'interface électrochimique sont présentés dans la Figure III.34.





**Figure III.34 : Circuits électriques équivalents utilisés pour modéliser l'interface métal/solution : (a) : FHA enrichie en ions  $Mg^{2+}$  à 50, 100 et 1000 ppm, (b) : FHA, (c) : Ti nu.**

**Tableau III.18 : Paramètres électrochimiques extraits des diagrammes de Nyquist du Ti Cp nu et revêtu de FHA pure ou de FHA enrichie en ions  $Cu^{2+}$  à des concentrations croissantes, enregistrés en SBF**

	$R_s(\Omega.cm^2)$	$Q_f (F.s^{(a-1)})$	n1	$R_f(\Omega.cm^2)$	$Q_{dl} (F.s^{(a-1)})$	n	$R_{tc}(\Omega.cm^2)$	W ( $\Omega.s^{1/2}$ )
<b>Ti nu</b>	21,82	-	-	-	$49,59.10^{-6}$	0,75	2276	-
<b>FHA</b>	32,01	$28,82 \cdot 10^{-6}$	0,86	6910	$57,63 \cdot 10^{-6}$	1	8349	4625
<b>50 ppm</b>	25,12	$55,3 \cdot 10^{-6}$	1	975,6	$55,5 \cdot 10^{-6}$	0,77	9331	-
<b>100ppm</b>	75,87	$53,07 \cdot 10^{-6}$	0,72	9580	$2,3 \cdot 10^{-3}$	1	9571	-
<b>1000ppm</b>	57,22	$32,89 \cdot 10^{-6}$	0,98	8497	$28,16 \cdot 10^{-6}$	0,79	10739	-

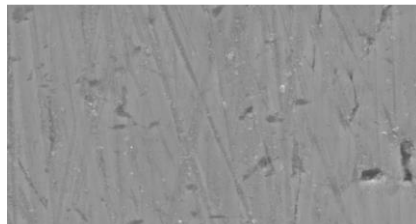
Les données du tableau III.18 révèlent que le revêtement FHA dopé à 1000 ppm en ions  $Mg^{2+}$  présente la résistance de transfert de charge ( $R_{tc}$ ) la plus élevée. Cette valeur maximale témoigne d'une résistance à la corrosion optimale parmi les quatre configurations étudiées.

### III.4.3. Caractérisation physico-chimique et structurale de revêtements de FHA dopée (Cu ou / et Mg) synthétisés dans des conditions optimales.

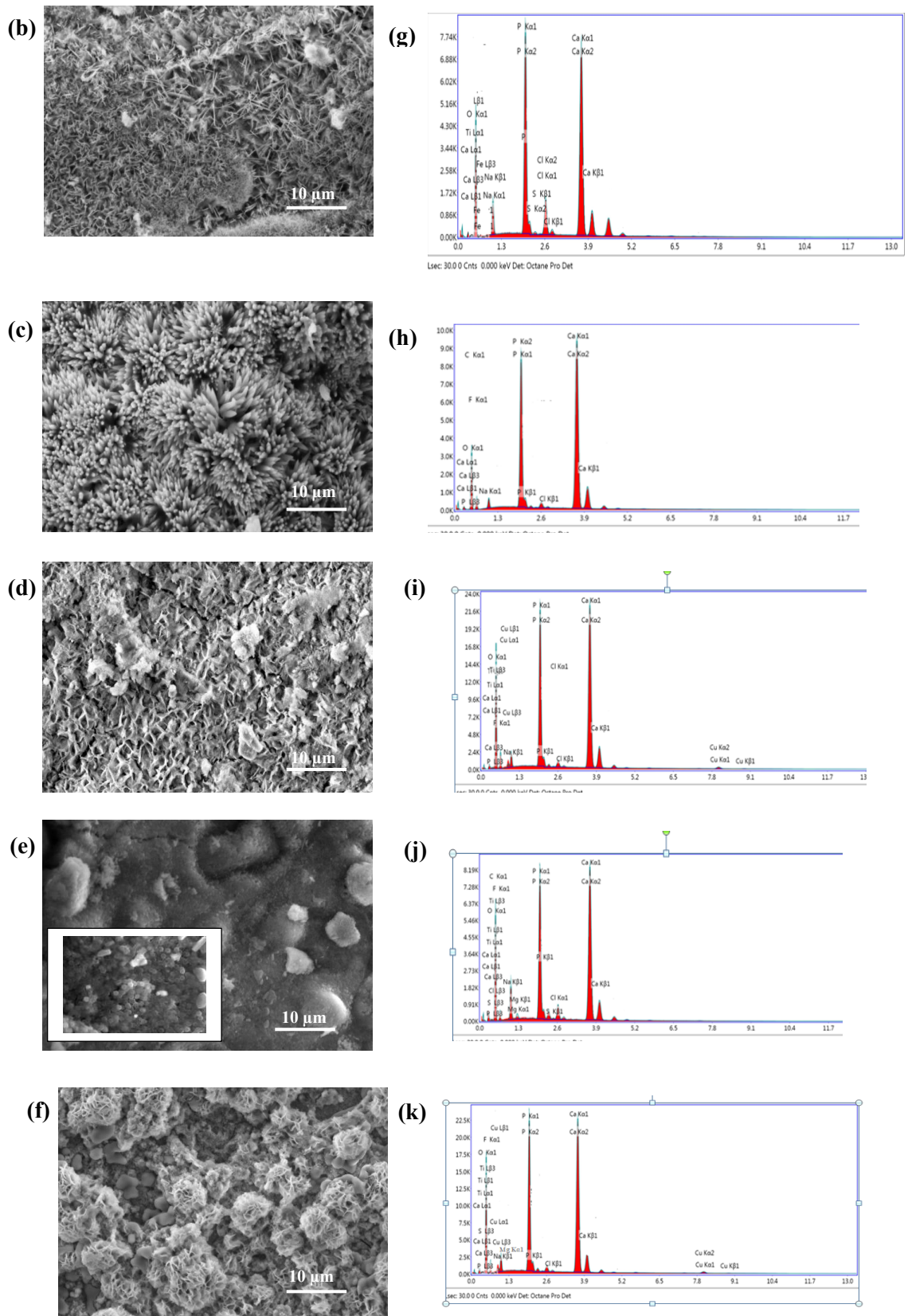
La composition chimique, la microstructure et la morphologie des différents revêtements d'HA, de FHA pur et de FHA dopée – synthétisés dans des conditions optimales (65°C, 30 cycles,  $[Cu^{2+}] = 100\text{ppm}$  et  $[Mg^{2+}] = 1000\text{ppm}$ ) – ont été analysées à l'aide des techniques suivantes : diffraction des rayons X (DRX), spectrométrie d'absorption infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) et microscopie électronique à balayage (MEB) couplée à la spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDX). La spectrophotométrie d'absorption atomique (SAA) et la spectrophotométrie UV-Visible ont également été utilisées, respectivement, pour estimer les quantités d'ions calcium et phosphate libérées par les revêtements dans le milieu physiologique après immersion.

### III.4.3.1. Analyse de la morphologie et de la composition chimique des revêtements

Les morphologies de surface des échantillons de titane non revêtus, revêtus de HA, FHA, Cu-FHA, Mg-FHA et Cu-Mg-FHA sont respectivement présentées sur la Figure III.35(a–f). La surface de l'échantillon non revêtu est relativement lisse et dense (Figure III.35(a)). Tous les revêtements présentent une structure uniforme et dense. Toutefois, les micrographies révèlent moins de fissures à la surface des revêtements Cu-FHA et Mg-FHA. La Figure III.35(b) illustre que la couche de HA pure est caractérisée par des cristaux en forme d'aiguilles ou de plaques (de fines lamelles orientées perpendiculairement au substrat), similaires à ceux obtenus par Y. Huang et al. [81]. Contrairement au revêtement HA, lorsque l'ion  $F^-$  remplace l'ion  $OH^-$ , les cristaux de FHA prennent une forme d'aiguilles et forment également des agrégats en forme de pissenlit (Figure III.35(c)). Les ions métalliques (cuivre, magnésium et cuivre-magnésium) incorporés dans les revêtements FHA (Figure III.35 (d–f)) influencent significativement la morphologie des particules de FHA. Le revêtement Cu-FHA présente une structure en forme de feuille (Figure III.35(d)). En revanche, le revêtement Mg-FHA est constitué de cristaux colonnaires étroitement regroupés ainsi que d'agrégats en forme de bulles formés au sein du film de surface (Figure III.35(e)). Le revêtement Cu-Mg-FHA, quant à lui, présente un mélange non uniforme de grands cristaux en forme d'œillets et de plus petits cristaux en



(a)



**Figure III.35: Images MEB et spectres élémentaires EDS de la surface du substrat de titane non revêtu (a), de la couche de HA (b-g), de la couche de FHA (c-h), de la couche de Cu-FHA (d-i), de la couche de Mg-FHA (e-j) et de la couche de Cu-Mg-FHA (f-k).**

**Tableau III.19: Rapports molaires atomiques des revêtements FHA dopés avec des ions métalliques**

Revêtements	Rapports atomiques		
	(Ca+M)/P	F/(Ca+M)	M/(Ca+M)
<b>Cu-FHA</b>	1,53	0,53	0,033
<b>Mg-FHA</b>	1,57	0,30	0,042
<b>Cu/Mg-FHA</b>	1,51	0,40	0,031 (Mg <sup>2+</sup> ) 0,028 (Cu <sup>2+</sup> )

M = Cu, Mg.

La spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie (EDX) a été utilisée pour analyser la composition élémentaire des couches de HA, FHA, FHA substituée par le Cu, FHA substituée par le Mg, et FHA substituée par le Mg/Cu. Les Figures III.35 (g–k) révèlent la présence de Ca, P et O dans tous les échantillons. Comme le montre la Figure III.35(h), le fluor est également détecté dans les couches modifiées de HAP selon les mesures EDS. La présence de fluor est due à la substitution des ions OH<sup>-</sup> par des ions F<sup>-</sup> qui se produit durant le processus de revêtement, ce qui favorise la minéralisation et la cristallisation du phosphate de calcium lors de la formation du nouvel os [82]. Le fluor joue un rôle essentiel dans les propriétés physiques et biologiques du film de dépôt [82, 83]. Dans le cas des revêtements FHA, Cu-FHA, Mg-FHA et FHA substituée Mg/Cu, la présence respective de Cu, Mg et du couple Cu/Mg a également été confirmée. On note également la présence d'ions C, Na<sup>+</sup> et Cl<sup>-</sup>. L'apparition du pic de carbone peut être attribuée à la quantité de calcite précipitée dans les dépôts ainsi qu'aux résidus de papier abrasif (SiC). Tandis que la présence des ions Na<sup>+</sup> et Cl<sup>-</sup> (Figures III.35 (g–k)) est principalement liée aux conditions de travail.

Les résultats (Tableau III.19) montrent que les rapports atomiques (Ca + M / P) des couches de FHA modifiées sont inférieurs à ceux de l'hydroxyapatite stœchiométrique (1,67), ce qui confirme la présence de différentes phases de phosphate de calcium dans la couche [84, 2].

#### III.4.3.2. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IR-TF)

Les spectres FTIR des revêtements HA, FHA, Cu-FHA, Mg-FHA et Mg-Cu-FHA sont présentés dans la Figure III.36 (a–e). Tous les spectres montrent des bandes pouvant être attribuées à des groupes fonctionnels (PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, OH<sup>-</sup>) présents dans la structure de l'apatite (Tableau III.20) [85, 86].

La bande d'absorption située dans la plage de 970 à 1190  $\text{cm}^{-1}$  est attribuée aux modes d'élongation asymétrique P-O ( $\nu_3$ ) du groupe phosphate. Les modes de flexion asymétrique P-O ( $\nu_4$ ) des groupes phosphate se situent entre 540 et 660  $\text{cm}^{-1}$  [87], tandis que les pics à 461, 476, 474 et 476  $\text{cm}^{-1}$  correspondent aux modes de flexion symétrique O-P-O ( $\nu_2$ ) du phosphate [88]. Comme aucune divergence significative n'a été observée entre les intensités des pics liés au  $\text{PO}_4^{3-}$  dans tous les échantillons, on suppose que la présence de F, Cu et Mg n'affecte pas les bandes du  $\text{PO}_4^{3-}$  [1]. Les pics à 1971, 1967 et 1965  $\text{cm}^{-1}$  sont également attribués au  $\text{PO}_4^{3-}$  dans les échantillons FHA et metal-FHA [89].

Il a été rapporté que les groupes hydroxyles structuraux dans la HA présentent des bandes à 3570  $\text{cm}^{-1}$  (vibration d'élongation  $\nu_1$ ), 630  $\text{cm}^{-1}$  (vibration de flexion dans le plan  $\nu_2$ ) et 715  $\text{cm}^{-1}$  (vibration de flexion dans le plan  $\nu_3$ ). Par ailleurs, l'incorporation de fluor dans le réseau cristallin de la HA ( $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_{2-x}(\text{OH})_x$ ) déplace les bandes OH ( $\nu_2$  et  $\nu_3$ ) vers des nombres d'onde plus élevés [1, 90, 15].

Les bandes OH à 633, 642, 646 et 723  $\text{cm}^{-1}$ , observées respectivement dans les Figures III.36 (b, e, d, c), confirment la substitution du fluor ( $\text{F}^-$ ) aux ions hydroxyles ( $\text{OH}^-$ ) [88, 15, 91]. De plus, les modes d'élongation du groupe OH dans HA et Cu-FHA sont présents à 2318  $\text{cm}^{-1}$  et 2926  $\text{cm}^{-1}$  [82, 88]. Cependant, aucune absorption à 3570  $\text{cm}^{-1}$  n'a été détectée pour ces deux revêtements.

La présence de carbonate ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) est observée autour de 859  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_2$ ) dans la HA et à 1410  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_3$ ) dans Mg-Cu-FHA [92, 93], ce qui suggère une substitution partielle de groupes phosphate ou hydroxyle par des ions carbonate dans la structure de l'apatite [94], provenant de la dissolution chimique du  $\text{CO}_2$  [95]. Simultanément, la disparition des groupes carbonate dans les revêtements FHA, Cu-FHA et Mg-FHA est une indication de la pureté de ces revêtements [15].

Enfin, les faibles bandes d'absorption observées à 2362, 2360, 2361 et 2367  $\text{cm}^{-1}$  dans les spectres FTIR b, c, d et e sont attribuées aux groupes hydrogénophosphate ( $\text{HPO}_4^{2-}$ ) [96].

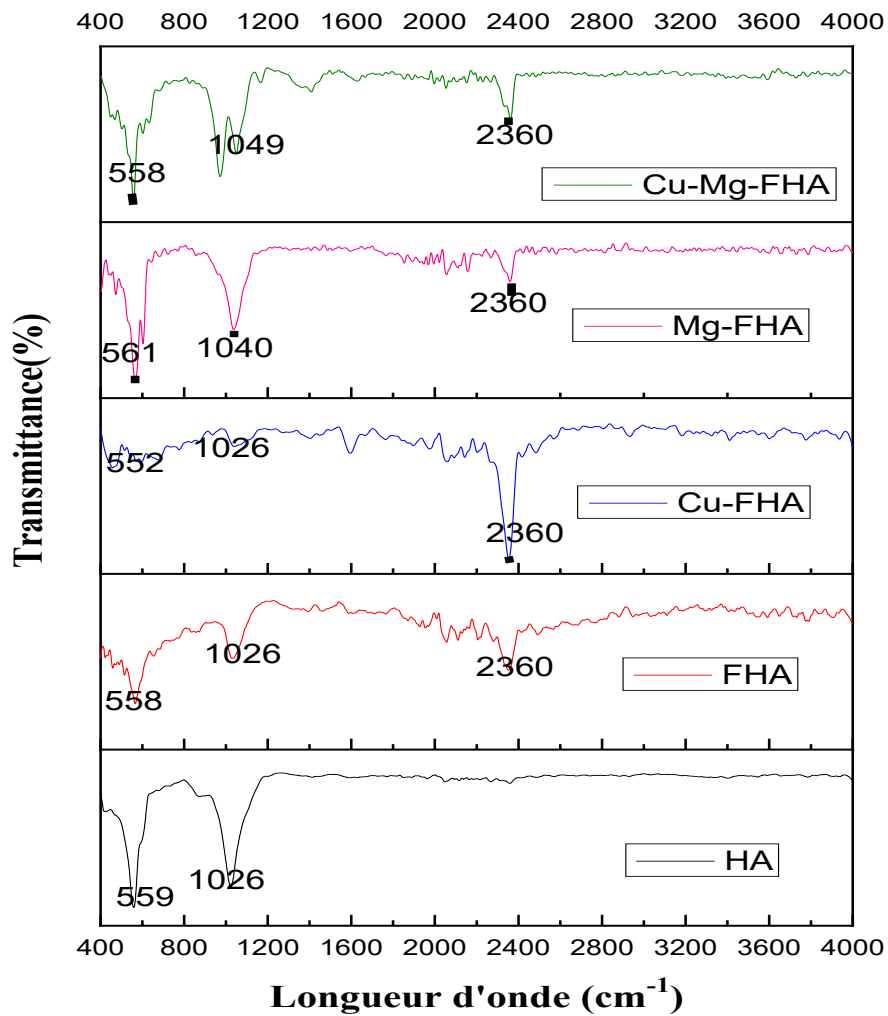


Figure III. 36: Spectres IR-TF des revêtements obtenus dans les conditions optimales: HA (a), FHA (b), Cu-FHA (c), Mg-FHA (d) et Cu-Mg-FHA (e).

Tableau III. 20: Positions des bandes d'absorption IR-TF pour les échantillons synthétisés dans les conditions optimales.

No. Attribution	Fréquence infra-rouge (cm <sup>-1</sup> )				
	HA	FHA	Cu-FHA	Mg-FHA	Cu-Mg-FHA
OH <sup>-</sup> (ν <sub>1</sub> )	-	-	2926	-	-
	-	2367	2360	2360	2361
	-	-	-	-	-

HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	-	1971	1967	1971	1965
OH <sup>-</sup>	2318	-	-	-	1410
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	-	-	-	-	1164
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> (v <sub>3</sub> )	-	1028	1026	1040	1040
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> (v <sub>3</sub> )	-	-	-	-	-
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> (v <sub>3</sub> )	1026	-	-	723	-
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> (v <sub>2</sub> )	859	642	646	-	633
OH <sup>-</sup> (v <sub>3</sub> )	-	-	-	602	602
OH <sup>-</sup> (v <sub>2</sub> )	-	558	552	561	558
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> (v <sub>4</sub> )	601	476	474	474	465
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> (v <sub>4</sub> )	559				
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> (v <sub>2</sub> )	461				

### III.4.3.3. Caractérisations structurales des revêtements électro-déposés

Les diagrammes de diffraction des rayons X (XRD) des couches de HA, FHA et FHA dopé telles qu'électrodéposées sur les substrats de titane sont illustrés de manière comparative dans la Figure III.37. La taille moyenne des cristallites a été calculée à l'aide de l'équation de Scherrer III.3 [14], tandis que le degré de cristallinité a été déterminé à partir des données de diffraction X [97] (Tableau III.21) :

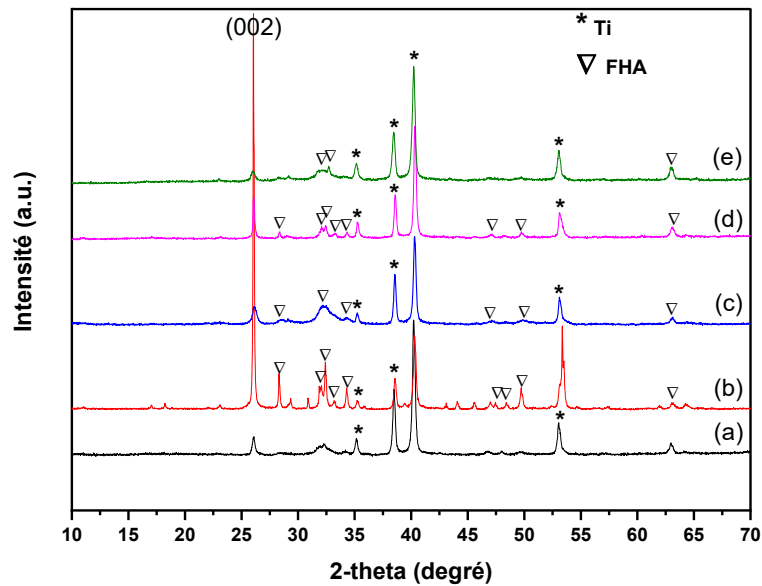


Figure III.37: Diagrammes de diffraction des rayons X (XRD) des revêtements obtenus dans les conditions optimisées: Hap (a), FHA (b), Cu-FHA (c), Mg-FHA (d) et Cu-Mg-FHA (e).

Table III.21: Tailles moyennes des cristallites et degré de cristallinité des échantillons synthétisés dans les conditions optimales.

Échantillons	Dimension de l'axe du cristal ( $10^{-9}\text{m}$ )		Taille des cristallites ( $10^{-9}\text{m}$ )	Cristallinité (%)
	a-Axis	c-Axis		
			-	-
<b>Ha</b>	9,428	6,83	27	69,29
<b>FHA</b>	9,416	6,83	43	80,98
<b>FCuHA</b>	9,409	6,806	21	70,98
<b>FMgHA</b>	9,416	6,826	37	66,36
<b>CuMgFHA</b>	9,417	6,82	23.5	56,02

Les diagrammes de la Figure III.37 (a–e) montrent les pics caractéristiques associés à la phase Ti aux angles  $2\theta = 35,09^\circ, 38,43^\circ, 40,16^\circ, 52,99^\circ$  et  $62,92^\circ$  (carte JCPDS #01–089-2959), ce qui indique que les revêtements sont légèrement poreux [66]. Les pics typiques de l'hydroxyapatite (HA) sont identifiés dans tous les échantillons selon les normes de la HA (JCPDS No. 09-0432) [98].

La Figure III.37(b) révèle que l'incorporation d'ions fluor (F) dans la matrice apatite augmente l'intensité et la résolution des pics de diffraction du FHA comparativement à HA pure. Cela indique que le fluor améliore la cristallinité de la HA. Les pics spécifiques de diffraction du FHA (PDF 01-

074-4173) se situent à  $2\theta$  de  $26,08^\circ$ ,  $28,27^\circ$ ,  $31,86^\circ$ ,  $32,19^\circ$ ,  $33,37^\circ$ ,  $34,27^\circ$ ,  $39,37^\circ$ ,  $42,33^\circ$ ,  $46,97^\circ$ ,  $48,66^\circ$  et  $63,08^\circ$ . De plus, le pic le plus intense à  $2\theta \approx 26,08^\circ$  (plan (002)) indique que les cristaux de FHA sont préférentiellement orientés le long de l'axe  $c$  [2, 12, 15]. Il est également à noter que les structures cristallographiques de l'hydroxyapatite (HA) et de la fluorohydroxyapatite (FHA) sont très similaires (HA : groupe spatial  $P6_3/m$  ; paramètres :  $a = b = 9,428 \text{ \AA}$ ,  $c = 6,830 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = \beta = 90^\circ$ ,  $\gamma = 120^\circ$ ) [14].

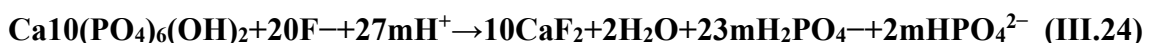
D'après la carte ASTM, les pics de (111), (031), (220) et (400) de la couche de FHA présentent un léger décalage vers la droite par rapport aux spectres de l'hydroxyapatite [2], dû à la substitution de l'ion  $\text{OH}^-$  ( $1,68 \text{ \AA}$ ) par l'ion  $\text{F}^-$  ( $1,32 \text{ \AA}$ ). Par conséquent, une contraction de l'axe  $a$  jusqu'à  $9,416 \text{ \AA}$  est un résultat attendu [1, 14].

Les pics de diffraction de la couche de FHA dopée aux cations sont moins intenses que ceux de la couche de FHA pure, ce qui indique une cristallinité plus faible [2] (Tableau III.21). Nous avons également observé que la position du pic de diffraction (002) se déplace légèrement vers des angles plus élevés lorsque des ions tel que  $\text{Mg}^{2+}$  et  $\text{Cu}^{2+}$  sont incorporés.

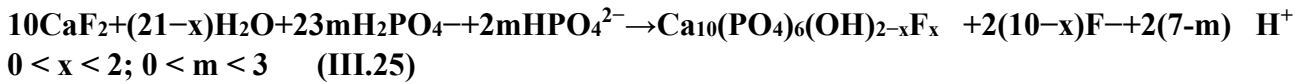
Les tailles de cristallites et le degrés de cristallinité ont été calculés et résumés dans le Tableau III.21. Ces résultats montrent que la présence de cuivre ( $\text{Cu}^{2+}$ ) et de magnésium ( $\text{Mg}^{2+}$ ) dans la structure du FHAP réduit la taille des cristallites et tend à déstabiliser les paramètres du réseau cristallin. Ce résultat peut être attribué à la substitution des ions  $\text{Ca}^{2+}$  par les ions  $\text{Cu}^{2+}$  et  $\text{Mg}^{2+}$ , de rayon ionique plus petit [99, 100].

Y. Cai et d'autres chercheurs [82] ont rapporté que dans le cas d'apatite contenant des ions  $\text{Mg}^{2+}$  et  $\text{F}^-$ , la contraction le long de l'axe  $c$  due à la substitution des groupes hydroxyle par les ions fluor crée un plus grand espace de "vibration", rendant la structure du réseau cristallin moins stable. En conséquence, les ions  $\text{Mg}^{2+}$  ont plus de chances d'être incorporés dans la structure cristalline de HA pour occuper les sites de calcium.

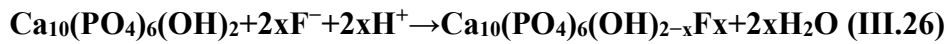
Plusieurs travaux de recherche [99, 2] ont étudié le mécanisme de formation de la fluorohydroxyapatite (FHA) par électrodéposition. Selon Wang et al. [39], ce mécanisme implique l'ajout d'ions fluor ( $\text{F}^-$ ) dans l'électrolyte. Les ions  $\text{Ca}^{2+}$  présents dans l'électrolyte réagissent rapidement avec les ions  $\text{F}^-$  pour former du  $\text{CaF}_2$ , comme décrit par Wang et al. [39]:



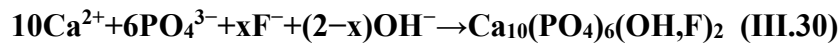
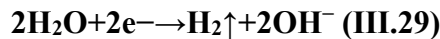
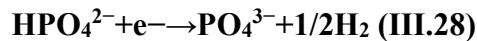
Ensuite, les particules de  $\text{CaF}_2$  réagissent avec  $\text{HPO}_4^{2-}$  ou  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  dans la solution pour former des précipités de fluorhydroxyapatite [2] :



En combinant les équations (III.24) et (III.25), on peut supposer que le mécanisme de précipitation du FHAP dans notre étude pourrait être le suivant :



Song et al. [101] ont montré que la structure souhaitée du revêtement de FHA (fluorhydroxyapatite) est formée avec l'assistance du courant cathodique. Le transfert d'électrons à l'interface substrat/électrolyte favorise la dissociation du  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  (Éqs. (III.27–III.28)), et les cristaux de FHA croissent directement à la surface du substrat grâce à une sursaturation accrue (Éq. (III.30)) :



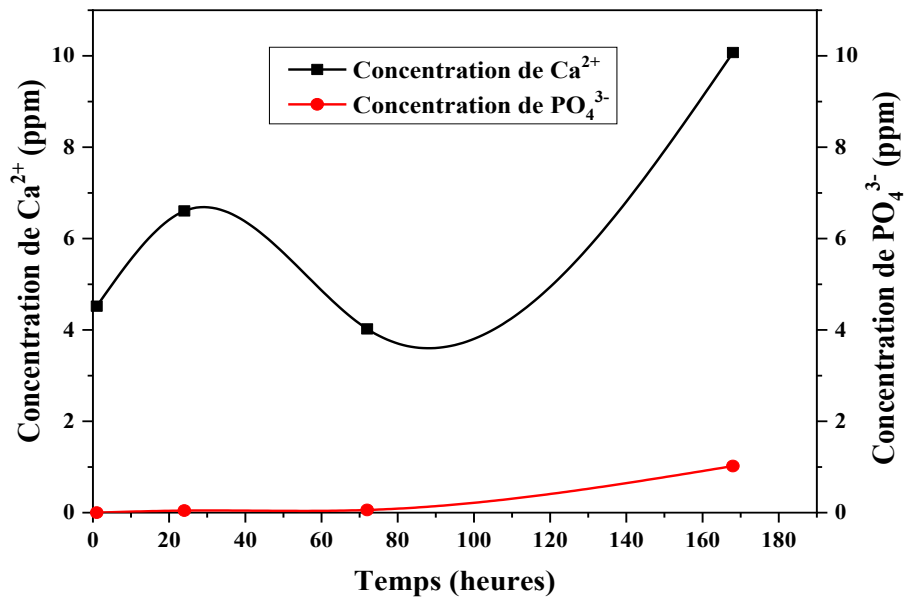
L'introduction d'ions métalliques permet de substituer des ions calcium, comme le montre l'équation suivante, tout en conservant la structure du revêtement de FHA :



Avec  $\text{M} = \text{Cu}^{2+}$  ou  $\text{Mg}^{2+}$ .

#### III.4.3.4. Test d'immersion

Un test de dissolution in vitro a été réalisé afin d'examiner l'impact d'un milieu artificiel simulant l'environnement physiologique sur la stabilité du FHA. La Figure III.38 montre les concentrations des ions  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{PO}_4^{3-}$  libérés dans une solution de sérum physiologique (à  $37 \pm 1$  °C) en fonction du temps d'immersion.



**Figure III.38 : Quantités d'ions phosphate et calcium libérées par le revêtement FHA dans une solution de NaCl à 9 g/L après 168 heures d'immersion.**

Les résultats montrent une dissolution croissante et rapide du  $\text{Ca}^{2+}$ . Tandis que, la libération des ions  $\text{PO}_4^{3-}$  est plus faible, comme on peut l'observer après 72 heures. Les concentrations totales des ions  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{PO}_4^{3-}$  dissous dans la solution après 168 heures étaient respectivement de 0,010072 g/L (10,072 ppm) et 0,00102 g/L (1,02 ppm).

Mahmoud Azami et al. [102] ont montré que, durant la première semaine, la couche de FHA synthétisée subissait une dissolution des atomes de calcium et de phosphore, les atomes de calcium se dissolvant en plus grande quantité que ceux de phosphore. Dans la présente étude, les niveaux d'ions  $\text{PO}_4^{3-}$  libérés étaient de l'ordre de [0–0,00102 g/L], ce qui est également inférieur à la plage normale [0,024–0,041 g/L]. Ce point est essentiel en raison de la toxicité du phosphate liée à une rétention excessive de  $\text{PO}_4^{3-}$  dans l'organisme) [103].

### III.5. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons élaboré par voie électrochimique et caractérisé, sur les plans structural et physico-chimique, des revêtements d'apatite fluorée dopés en ions cuivre, magnésium ou co-dopés cuivre/magnésium (M-FHA). L'élaboration de ces derniers a débuté par la mise au point, via deux méthodes électrochimiques différentes, d'une couche d'apatite pure (FHA). Cette étape préliminaire a permis de fixer les paramètres optimaux, notamment la densité de courant, le temps de

déposition, la température et le nombre de cycles. La voie électrochimique repose sur la polarisation du substrat dans un électrolyte contenant des ions calcium, phosphate et fluorure. Ce mode de synthèse constitue une méthode de choix : il allie simplicité de mise en œuvre et finesse de contrôle des caractéristiques physico-chimiques, permettant ainsi l'obtention de couches denses, uniformes et respectueuses de l'environnement.

Dans la première partie, des couches FHA ont été préparées par chronopotentiométrie en variant:

- La densité de courant (-0,8 ; -0,9 et -1 mA.cm<sup>-2</sup>). Les résultats expérimentaux montrent qu'une densité de courant de -0,8 mA.cm<sup>-2</sup> constitue le paramètre optimal : elle assure une cinétique de dépôt favorable à une structure nanocristalline tout en limitant le dégagement d'hydrogène. Ce contrôle permet d'obtenir un revêtement homogène et peu poreux, offrant une activité électrochimique réduite et une résistance accrue à la corrosion ;
- La durée d'électrodéposition (20, 30 et 60 minutes). Les analyses par MEB, DRX et tests électrochimiques (stationnaires et non stationnaires) démontrent qu'une durée de 20 minutes est optimale. Elle favorise un revêtement homogène aux cristaux nanométriques aciculaires (biomimétiques), dont la compacité assure le meilleur effet barrière et une résistance à la corrosion supérieure aux essais de 30 et 60 minutes.

Les tests électrochimiques (Tafel et SIE) démontrent que les revêtements FHA, élaborés dans les conditions optimales, protègent efficacement l'alliage de titane dans divers milieux physiologiques (SBF, salive, SBF+albumine), l'ajout d'albumine optimisant cette protection par un effet de noblesse de surface.

Dans la deuxième partie, des couches de FHA ont été préparées par voltamétrie cyclique, en faisant varier la température (30, 55 et 65 °C) ainsi que le nombre de cycles. La synthèse des données de DRX et de MEB confirme que l'utilisation d'une température de 65 °C couplée à un total de 30 cycles favorise une excellente cristallinité et une morphologie homogène du dépôt. Parallèlement, les mesures électrochimiques (polarisation potentiodynamique et SIE) révèlent que ces conditions optimales minimisent la densité de courant de corrosion et maximisent la résistance de transfert de charge du revêtement.

Dans la troisième partie, les conditions optimales (65°C et 30 cycles) ont été transposées à l'élaboration de revêtements dopés avec des ions métalliques (Cu<sup>2+</sup> et/ou Mg<sup>2+</sup>) à différentes concentrations (50, 100 et 1000 ppm). L'étude du comportement électrochimique en milieu physiologique a révélé que

les revêtements de FHA enrichis avec 100 ppm de  $\text{Cu}^{2+}$  et 1000 ppm de  $\text{Mg}^{2+}$  présentent le meilleur comportement vis-à-vis de la corrosion.

Les analyses par FTIR, DRX, MEB et EDS des revêtements de FHA enrichis à 100 ppm de  $\text{Cu}^{2+}$  et 1000 ppm de  $\text{Mg}^{2+}$  confirment l'incorporation effective de ces ions au sein de la matrice cristalline.

L'immersion des substrats revêtus de FHA pendant une période prolongée dans un environnement physiologique (NaCl 9 g/L) a entraîné une dissolution partielle du revêtement. Les résultats obtenus par spectrophotométrie d'absorption atomique mettent en évidence une libération croissante et rapide des ions  $\text{Ca}^{2+}$ . À l'inverse, la libération des ions  $\text{PO}_4^{3-}$  s'avère nettement plus faible.

### Références bibliographiques

- [1] Y. Huang et al. , « Corrosion resistance and cytocompatibility studies of zinc-doped fluorohydroxyapatite nanocomposite coatings on titanium implant », *Ceramics International*, vol. 42, n° 1, p. 1903-1915, janv. 2016, doi: 10.1016/j.ceramint.2015.09.160.
- [2] F. Bir et al. , « Electrochemical depositions of fluorohydroxyapatite doped by  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^+$  on stainless steel substrates », *Applied Surface Science*, vol. 258, n° 18, p. 7021-7030, juill. 2012, doi: 10.1016/j.apsusc.2012.03.158.
- [3] H. Boudjehem, « Synthèse et caractérisation des couches minces Ni-Mo et Ni-Mo-W pour application à la réaction de dégagement d'hydrogène en milieu alcalin », Thèse de doctorat, Université 8 Mai 1945, Guelma, 2020.
- [4] R. Drevet, « Élaboration de nouveaux revêtements prothétiques phosphocalciques par électrodéposition.: caractérisation physico-chimique et structurale », Thèse de doctorat, Université de Reims Champagne-Ardenne, France, 2011.
- [5] A. Chennah et al. , « Electrocatalytic properties of hydroxyapatite thin films electrodeposited on stainless steel substrates », *Mediterr.J.Chem.*, vol. 6, n° 6, p. 255-266, déc. 2017, doi: 10.13171/mjc66/01712241118-gavarri.
- [6] N. Eliaz et M. Eliyahu, « Electrochemical processes of nucleation and growth of hydroxyapatite on titanium supported by real-time electrochemical atomic force microscopy », *J Biomedical Materials Res*, vol. 80A, n° 3, p. 621-634, mars 2007, doi: 10.1002/jbm.a.30944.
- [7] D. C. Romoñi, « Nanosized electrodeposited phosphate masses on stainless steel », *U.P.B. Sci. Bull., Series B, Vol. 77, Iss. 2*, 2015.
- [8] R. Hu et al. , « Electrochemical deposition mechanism of calcium phosphate coating in dilute Ca-P electrolyte system », *Materials Chemistry and Physics*, vol. 115, n° 2-3, p. 718-723, juin 2009, doi: 10.1016/j.matchemphys.2009.02.022.
- [9] M. Gibilaro, « Co-réduction électrochimique de l'aluminium et des lanthanides en milieu fluorures fondus : application au traitement pyrochimique des effluents nucléaires », These de doctorat, Toulouse 3, 2008.
- [10] A. Zaabar, « (PDF) Electrodéposition, par voltampérométrie et cémentation, des métaux cuivre et zinc en présence d'extrait de la plante d'ortie (*Urtica dioica* L.). Application de l'extrait à la corrosion », Thèse de doctorat, Université de Béjaïa, 2015.
- [11] X. Zhang et al. , « Chemical stability, antibacterial and osteogenic activities study of strontium-silver co-substituted fluorohydroxyapatite nanopillars: A potential multifunctional biological coating », *Ceramics International*, vol. 46, n° 17, p. 27758-27773, déc. 2020, doi: 10.1016/j.ceramint.2020.07.275.

- [12] Y. Huang et al. , « Electrolytic deposition of fluorine-doped hydroxyapatite/ZrO<sub>2</sub> films on titanium for biomedical applications », *Ceramics International*, vol. 39, n° 1, p. 245-253, janv. 2013, doi: 10.1016/j.ceramint.2012.06.017.
- [13] S. Shen et al. , « Biomimetic fluoridated hydroxyapatite coating with micron/nano-topography on magnesium alloy for orthopaedic application », *Chemical Engineering Journal*, vol. 339, p. 7-13, mai 2018, doi: 10.1016/j.cej.2018.01.083.
- [14] H. R. Bakhsheshi-Rad et al. , « In-vitro degradation behavior of Mg alloy coated by fluorine doped hydroxyapatite and calcium deficient hydroxyapatite », *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, vol. 24, n° 8, p. 2516-2528, août 2014, doi: 10.1016/S1003-6326(14)63378-1.
- [15] H. Qiao et al. , « Composite coatings of lanthanum-doped fluor-hydroxyapatite and a layer of strontium titanate nanotubes: fabrication, bio-corrosion resistance, cytocompatibility and osteogenic differentiation », *Ceramics International*, vol. 44, n° 14, p. 16632-16646, oct. 2018, doi: 10.1016/j.ceramint.2018.06.090.
- [16] N. Khenchoul et al. , « Corrosion resistance studies of copper and magnesium-doped fluorohydroxyapatite coatings on titanium biomaterial », *Journal of Adhesion Science and Technology*, vol. 38, n° 7, p. 1101-1123, avr. 2024, doi: 10.1080/01694243.2023.2251762.
- [17] Y.F. Fu et al, « Influence of Sr<sup>2+</sup> on Strontium Substituted Hydroxyapatite's (Sr-HA) Cytotoxicity », *Journal of Oral Tissue Engineering*, Vol. 2, n° 2, p. 76-80, 2005, doi : org/10.11223/jarde.2.76.
- [18] « Preparation, Characterization and Antibacterial Property of Cerium Substituted Hydroxyapatite Nanoparticles », *Journal of Rare Earths*, vol. 25, n° 4, p. 452-456, août 2007, doi: 10.1016/S1002-0721(07)60455-4.
- [19] M. H. Hussin et al. , « The effect of *Tinospora crispa* extracts as a natural mild steel corrosion inhibitor in 1M HCl solution », *Arabian Journal of Chemistry*, vol. 9, p. S616-S624, sept. 2016, doi: 10.1016/j.arabjc.2011.07.002.
- [20] D. Pech, « Etude du comportement anti-corrosion de revêtements amorphes base Si élaborés par dépôt chimique en phase vapeur assisté plasma », *These de doctorat*, Lyon, INSA, 2006.
- [21] F. A. Azem et al. , « The corrosion and bioactivity behavior of SiC doped hydroxyapatite for dental applications », *Ceramics International*, vol. 40, n° 10, p. 15881-15887, déc. 2014, doi: 10.1016/j.ceramint.2014.07.116.
- [22] C. I. Pruncu et al. , « Corrosion and tribological performance of quasi-stoichiometric titanium containing carbo-nitride coatings », *Arabian Journal of Chemistry*, vol. 10, n° 7, p. 1015-1028, nov. 2017, doi: 10.1016/j.arabjc.2016.09.009.
- [23] F. Su, C. Liu, et al. , « Friction and wear of nanocrystalline Co and Co–W alloy coatings produced by pulse reverse electrodeposition », *Wear*, vol. 300, n° 1-2, p. 114-125, mars 2013, doi: 10.1016/j.wear.2013.01.120.
- [24] Z. Zheng et al. , « Ni–CeO<sub>2</sub> composite cathode material for hydrogen evolution reaction in alkaline electrolyte », *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 37, n° 19, p. 13921-13932, oct. 2012, doi: 10.1016/j.ijhydene.2012.07.102.
- [25] P. Mourya et al. , « Corrosion inhibition of mild steel in acidic solution by *Tagetes erecta* (Marigold flower) extract as a green inhibitor », *Corrosion Science*, vol. 85, p. 352-363, août 2014, doi: 10.1016/j.corsci.2014.04.036.
- [26] K. Benchekroun et al. , « Inhibition de la corrosion du fer dans HCL 1 M. Partie II. Etude des propriétés inhibitrices du 2-aminothiophénol et du 2-aminophényl disulfure, par spectroscopie d'impédance For Part I, see ref. 1. », *New J. Chem.*, vol. 26, n° 7, p. 946-952, juin 2002, doi: 10.1039/b110771m.
- [27] C. A. Schiller et al. , « The evaluation of experimental dielectric data of barrier coatings by means of different models », *Electrochimica Acta*, vol. 46, n° 24-25, p. 3619-3625, août 2001, doi: 10.1016/S0013-4686(01)00644-2.

- [28] P. Rugmini Ammal et al. , « Effective inhibition of mild steel corrosion in hydrochloric acid using EBIMOT, a 1, 3, 4-oxadiazole derivative bearing a 2-ethylbenzimidazole moiety: Electro analytical, computational and kinetic studies », *Egyptian Journal of Petroleum*, vol. 27, n° 4, p. 823-833, déc. 2018, doi: 10.1016/j.ejpe.2017.12.004.
- [29] S. L. D. Assis et al. , « Corrosion characterization of titanium alloys by electrochemical techniques », *Electrochimica Acta*, vol. 51, n° 8-9, p. 1815-1819, janv. 2006, doi: 10.1016/j.electacta.2005.02.121.
- [30] D. Madapana et al. , « Effect of process parameters on the corrosion kinetics and mechanism of nanosecond laser surface structured titanium alloy (Ti6Al4V) », *Applied Surface Science Advances*, vol. 20, p. 100580, avr. 2024, doi: 10.1016/j.apsadv.2024.100580.
- [31] N. Li et al. , « The significant influence of ionic concentrations and immersion temperatures on deposition behaviors of hydroxyapatite on alkali- and heat-treated titanium in simulated body fluid », *Thin Solid Films*, vol. 646, p. 163-172, janv. 2018, doi: 10.1016/j.tsf.2017.12.005.
- [32] C. Vasilescu et al., « Characterisation and corrosion resistance of the electrodeposited hydroxyapatite and bovine serum albumin/hydroxyapatite films on Ti-6Al-4V-1Zr alloy surface », *Corrosion Science*, vol. 53, n° 3, p. 992-999, mars 2011, doi: 10.1016/j.corsci.2010.11.033.
- [33] G. Yilmaz et al. , « Properties of Ni/Nano-TiO<sub>2</sub> Composite Coatings Prepared by Direct and Pulse Current Electroplating », *J. of Materi Eng and Perform*, vol. 24, n° 2, p. 709-720, févr. 2015, doi: 10.1007/s11665-014-1346-4.
- [34] Y. Xia et al. , « Co-modification of polydopamine and KH560 on g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nanosheets for enhancing the corrosion protection property of waterborne epoxy coating », *Reactive and Functional Polymers*, vol. 146, p. 104405, janv. 2020, doi: 10.1016/j.reactfunctpolym.2019.104405.
- [35] « EC-Lab Software User Manuals - BioLogic ». Consulté le : 07 Aout 2025. [En ligne]. Disponible sur: <https://my.biologic.net/documents/ec-lab-software-manuals/>
- [36] S. Bahrapour et al. , « Improving the inflammatory-associated corrosion behavior of magnesium alloys by Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> incorporated plasma electrolytic oxidation coatings », *Chemical Engineering Journal*, vol. 483, p. 149016, mars 2024, doi: 10.1016/j.cej.2024.149016.
- [37] S. Marmi, « Comportement à la Corrosion des revêtements à base de Nickel et de chrome sur des substrats de cuivre », Thèse de doctorat, Université Mohamed Khider, Biskra, 2017.
- [38] C. A. Gervasi et al. , « Electrochemical studies on the anodic behavior of tin in citrate buffer solutions », *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 639, n° 1-2, p. 141-146, févr. 2010, doi: 10.1016/j.jelechem.2009.12.002.
- [39] J. Wang et al. , « Fluoridated hydroxyapatite coatings on titanium obtained by electrochemical deposition », *Acta Biomaterialia*, vol. 5, n° 5, p. 1798-1807, juin 2009, doi: 10.1016/j.actbio.2009.01.005.
- [40] D. Gopi et al. , « A comparative study on the direct and pulsed current electrodeposition of hydroxyapatite coatings on surgical grade stainless steel », *Surface and Coatings Technology*, vol. 206, n° 11-12, p. 2859-2869, févr. 2012, doi: 10.1016/j.surfcoat.2011.12.011.
- [41] S. Amami et al. , « Characterization by acoustic emission and electrochemical impedance spectroscopy of the cathodic disbonding of Zn coating », *Corrosion Science*, vol. 52, n° 5, p. 1705-1710, mai 2010, doi: 10.1016/j.corsci.2010.02.023.
- [42] W. Yu et al. , « Electrodeposition of micro-nano hierarchically structured fluoridated hydroxyapatite coating on AZ31B alloy », *Surface Engineering*, vol. 37, n° 9, p. 1186-1193, sept. 2021, doi: 10.1080/02670844.2020.1815485.
- [43] N. Aboudzadeh et al. , « Effect of electrodeposition parameters and substrate on morphology of Si-HA coating », *Surface and Coatings Technology*, vol. 375, p. 341-351, oct. 2019, doi: 10.1016/j.surfcoat.2019.07.016.

- [44] D.-Y. Lin et al. , « Electrodeposition of hydroxyapatite coating on CoNiCrMo substrate in dilute solution », *Surface and Coatings Technology*, vol. 204, n° 20, p. 3205-3213, juill. 2010, doi: 10.1016/j.surfcoat.2010.03.020.
- [45] E. C. Meng et al., « Effect of electrodeposition modes on surface characteristics and corrosion properties of fluorine-doped hydroxyapatite coatings on Mg–Zn–Ca alloy », *Applied Surface Science*, vol. 257, n° 11, p. 4811-4816, mars 2011, doi: 10.1016/j.apsusc.2010.12.073.
- [46] N. Siregar et al. , « Electroplated ZnO Thin Film: Influence of Deposition Time on Optical and Structural Properties », *JPS*, vol. 34, n° 1, p. 43-55, avr. 2023, doi: 10.21315/jps2023.34.1.4.
- [47] C. S. Yaw et al. , « Effect of Deposition Time on the Photoelectrochemical Properties of Cupric Oxide Thin Films Synthesized via Electrodeposition Method », *MATEC Web of Conferences*, vol. 60, p. 01001, 2016, doi: 10.1051/mateconf/20166001001.
- [48] M. Gannouni et al. , « Role of deposition time on structural, optical and electrical properties of In-rich Cu–In–S spinel films grown by electrodeposition technique », *Superlattices and Microstructures*, vol. 61, p. 22-32, sept. 2013, doi: 10.1016/j.spmi.2013.06.005.
- [49] M. Saremi et al. , « Electrodeposition of nano size hydroxyapatite coating on ti alloy », *Iranian Journal of Materials Science and Engineering*, vol. 3, 2006.
- [50] T. Mokabber, « Electrochemically deposited antimicrobial hydroxyapatite coatings », Thèse de doctorat, Université de Groningen, 2020. doi: 10.33612/diss.132596200.
- [51] M. S. Safavi et al. , « Electrodeposited Hydroxyapatite-Based Biocoatings: Recent Progress and Future Challenges », *Coatings*, vol. 11, n° 1, p. 110, janv. 2021, doi: 10.3390/coatings11010110.
- [52] B. Aksakal et al. , « The Effect of Coating Thickness on Corrosion Resistance of Hydroxyapatite Coated Ti6Al4V and 316L SS Implants », *J. of Materi Eng and Perform*, vol. 19, n° 6, p. 894-899, août 2010, doi: 10.1007/s11665-009-9559-7.
- [53] A. Büyükşagis et al. , « The examination of corrosion behaviors of hap coated Ti implant materials and 316L SS by sol-gel method », *Prot Met Phys Chem Surf*, vol. 47, n° 5, p. 670-679, sept. 2011, doi: 10.1134/S2070205111050054.
- [54] F. Bir et al. , « Characterization of HA / FHA coatings on smooth and rough implant surface by pulsed electrodeposition », *Int J Applied Ceramic Tech*, vol. 12, n° S3, nov. 2015, doi: 10.1111/ijac.12400.
- [55] M. Hatami et al. , « Improvement in the protective performance and adhesion of polypyrrole coating on AZ31 Mg alloys », *Progress in Natural Science : Materials International*, vol. 25, n° 5, p. 478-485, oct. 2015, doi: 10.1016/j.pnsc.2015.10.001.
- [56] X. Ou-yang et al. , « The corrosion behavior and passive film structure of industrial pure titanium with different Fe content in hydrochloric acid », *Journal of Materials Research and Technology*, vol. 35, p. 599-610, mars 2025, doi: 10.1016/j.jmrt.2025.01.063.
- [57] H. Rahmouni et al. , « Analysis of fig leaf extract as steel eco-friendly corrosion inhibitor in acidic medium: Electrochemical, gravimetric, spectroscopic, and surface studies », *Analytical and Bioanalytical Electrochemistry*, vol. 16, n° 2, p. 142-162, févr. 2024, doi: 10.22034/abec.2024.711550.
- [58] Y. B. Wang et al. , « Corrosion performances of a Nickel-free Fe-based bulk metallic glass in simulated body fluids », *Electrochemistry Communications*, vol. 11, n° 11, p. 2187-2190, nov. 2009, doi: 10.1016/j.elecom.2009.09.027.
- [59] M. Fellah, « Etude électrochimique et tribologique de deux prothèses totales de hanche en acier AISI 316L et en alliage Ti-Al-Nb », Thèse de doctorat, Université Badji Mokhtar, Annaba, 2014.
- [60] K. Suchanek et al. , « Electrochemical properties and bioactivity of hydroxyapatite coatings prepared by MEA/EDTA double-regulated hydrothermal synthesis », *Electrochimica Acta*, vol. 298, p. 685-693, mars 2019, doi: 10.1016/j.electacta.2018.12.140.

- [61] Y. Wang et al. , « In vitro degradation behavior of M1A magnesium alloy in protein-containing simulated body fluid », *Materials Science and Engineering : C*, vol. 31, n° 3, p. 579-587, avr. 2011, doi: 10.1016/j.msec.2010.11.017.
- [62] Y. Wang et al. , « In vitro behavior of fluoridated hydroxyapatite coatings in organic-containing simulated body fluid », *Materials Science and Engineering: C*, vol. 27, n° 2, p. 244-250, mars 2007, doi: 10.1016/j.msec.2006.03.012.
- [63] C. Valero Vidal et al. , « Electrochemical characterisation of biomedical alloys for surgical implants in simulated body fluids », *Corrosion Science*, vol. 50, n° 7, p. 1954-1961, juill. 2008, doi: 10.1016/j.corsci.2008.04.002.
- [64] P. Soares et al. , « Effects of calcium and phosphorus incorporation on the properties and bioactivity of TiO<sub>2</sub> nanotubes », *J Biomater Appl*, vol. 33, n° 3, p. 410-421, sept. 2018, doi: 10.1177/0885328218797549.
- [65] J. C. Elliott, *Structure and Chemistry of the Apatites and Other Calcium Orthophosphates*, *Studies in Inorganic Chemistry : Elsevier*, vol. 18, 1994. doi: 10.1016/C2009-0-10247-7.
- [66] D. T. M. Thanh et al. , « Controlling the electrodeposition, morphology and structure of hydroxyapatite coating on 316L stainless steel », *Materials Science and Engineering : C*, vol. 33, n° 4, p. 2037-2045, mai 2013, doi: 10.1016/j.msec.2013.01.018.
- [67] M. C. Kuo et al. , « The process of electrochemical deposited hydroxyapatite coatings on biomedical titanium at room temperature », *Materials Science and Engineering : C*, vol. 20, n° 1-2, p. 153-160, mai 2002, doi: 10.1016/S0928-4931(02)00026-7.
- [68] R. Narayanan et al. , « Direct nanocrystalline hydroxyapatite formation on titanium from ultrasonated electrochemical bath at physiological pH », *Materials Science and Engineering: C*, vol. 28, n° 8, p. 1265-1270, déc. 2008, doi: 10.1016/j.msec.2007.11.009.
- [69] Y. Song et al. , « Electrodeposition of Ca–P coatings on biodegradable Mg alloy: In vitro biomineralization behavior☆ », *Acta Biomaterialia*, vol. 6, n° 5, p. 1736-1742, mai 2010, doi: 10.1016/j.actbio.2009.12.020.
- [70] J. Li et al. , « In vitro responses of human bone marrow stromal cells to a fluoridated hydroxyapatite coated biodegradable Mg–Zn alloy », *Biomaterials*, vol. 31, n° 22, p. 5782-5788, août 2010, doi: 10.1016/j.biomaterials.2010.04.023.
- [71] Q. Yuan et al. , « Electrochemical study of hydroxyapatite coatings on stainless steel substrates », *Thin Solid Films*, vol. 518, n° 1, p. 55-60, nov. 2009, doi: 10.1016/j.tsf.2009.06.029.
- [72] C. Pierre, « Elaboration, caractérisation et étude des propriétés de revêtements bioactifs à la surface d'implants dentaires », Thèse de doctorat, Université de Toulouse, 2018.
- [73] M. A. Lopez-Heredia et al. , « An electrodeposition method of calcium phosphate coatings on titanium alloy », *J Mater Sci: Mater Med*, vol. 18, n° 2, p. 381-390, févr. 2007, doi: 10.1007/s10856-006-0703-8.
- [74] D. Tadic et al. , « Continuous synthesis of amorphous carbonated apatites », *Biomaterials*, vol. 23, n° 12, p. 2553-2559, juin 2002, doi: 10.1016/S0142-9612(01)00390-8.
- [75] C. Ortali, « Synthèse et consolidation à basse température de biocéramiques en apatite phosphocalcique carbonatée », Thèse de doctorat, Université de Limoges, 2017.
- [76] W. Xu et al. , « Effects of porosity on mechanical properties and corrosion resistances of PM-Fabricated porous Ti-10Mo alloy », *Metals*, vol. 8, n° 3, p. 188, mars 2018, doi: 10.3390/met8030188.
- [77] J. Yuan et al. , « The effects of electrodeposition temperature on morphology and corrosion resistance of calcium phosphorus coatings on magnesium alloy: comparative experimental and molecular dynamics simulation studies », *RSC Adv.*, vol. 13, n° 48, p. 34145-34156, 2023, doi: 10.1039/D3RA04162J.

- [78] M. İ. Coşkun et al. , « Modeling the effect of temperature and potential on the in vitro corrosion performance of biomedical hydroxyapatite coatings », *Metall Mater Trans A*, vol. 47, n° 10, p. 5169-5180, oct. 2016, doi: 10.1007/s11661-016-3681-6.
- [79] M. Dinu et al. , « Effects of film thickness of ALD-Deposited Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub> and HfO<sub>2</sub> Nano-Layers on the corrosion resistance of Ti(N,O)-Coated stainless steel », *Materials*, vol. 16, n° 5, p. 2007, févr. 2023, doi: 10.3390/ma16052007.
- [80] N. Končan Volmajer et al. , « Electrochemical impedance spectroscopy study of waterborne epoxy coating film formation », *Coatings*, vol. 9, n° 4, p. 254, avr. 2019, doi: 10.3390/coatings9040254.
- [81] Y. Huang et al. , « Electrodeposition of porous hydroxyapatite/calcium silicate composite coating on titanium for biomedical applications », *Applied Surface Science*, vol. 271, p. 299-302, avr. 2013, doi: 10.1016/j.apsusc.2013.01.187.
- [82] G. Totea et al. , « Influence of doping ions on the antibacterial activity of biomimetic coating on CoCrMo alloy », *J Bionic Eng*, vol. 12, n° 4, p. 583-591, déc. 2015, doi: 10.1016/S1672-6529(14)60148-7.
- [83] Z. Hu et al. , « Superior anti-corrosion performance on Cu substrate achieved by dense polypropylene coating with ultrahigh inhibition efficiency deposited via the environmental-friendly method », *Corrosion science*, vol. 191, oct. 2021, doi: 10.1016/j.corsci.2021.109783.
- [84] F. Anene et al. , « Biomechanical properties and corrosion resistance of plasma-sprayed fish scale hydroxyapatite (FsHA) and FsHA-Doped Ytria-Stabilized zirconia coatings on Ti-6Al-4V alloy for biomedical applications », *Coatings*, vol. 13, n° 1, p. 199, janv. 2023, doi: 10.3390/coatings13010199.
- [85] B. Nasiri-Tabrizi, « Thermal treatment effect on structural features of mechano-synthesized fluorapatite-titania nanocomposite: A comparative study », *J Adv Ceram*, vol. 3, n° 1, p. 31-42, mars 2014, doi: 10.1007/s40145-014-0090-4.
- [86] M. Roy et al. , « Induction plasma sprayed Sr and Mg doped nano hydroxyapatite coatings on Ti for bone implant », *J Biomed Mater Res*, vol. 99B, n° 2, p. 258-265, nov. 2011, doi: 10.1002/jbm.b.31893.
- [87] M. A. El Mhammedi et al. , « Physico-chemical characterization of electrochemical deposit of Ca<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>(OH)<sub>2</sub> on copper surfaces », *Applied Surface Science*, vol. 253, n° 14, p. 5925-5930, mai 2007, doi: 10.1016/j.apsusc.2007.01.085.
- [88] I. Nikčević et al. , « Mechanochemical synthesis of nanostructured fluorapatite/fluorhydroxyapatite and carbonated fluorapatite/fluorhydroxyapatite », *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 177, n° 7, p. 2565-2574, juill. 2004, doi: 10.1016/j.jssc.2004.03.024.
- [89] D. C. Romoñi et al. , « Elaboration and characterization of fluorohydroxyapatite and fluoroapatite sol-gel coatings on CoCrMo alloy », *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 665, p. 355-364, avr. 2016, doi: 10.1016/j.jallcom.2016.01.072.
- [90] A. Sharifnabi et al. , « The structural and bio-corrosion barrier performance of Mg-substituted fluorapatite coating on 316L stainless steel human body implant », *Applied Surface Science*, vol. 288, p. 331-340, janv. 2014, doi: 10.1016/j.apsusc.2013.10.029.
- [91] G. Ciobanu et al. , « Cerium-doped hydroxyapatite/collagen coatings on titanium for bone implants », *Ceramics International*, vol. 45, n° 2, p. 2852-2857, févr. 2019, doi: 10.1016/j.ceramint.2018.07.290.
- [92] W. Yu et al. , « Novel fluoridated hydroxyapatite/MAO composite coating on AZ31B magnesium alloy for biomedical application », *Applied Surface Science*, vol. 464, p. 708-715, janv. 2019, doi: 10.1016/j.apsusc.2018.09.148.
- [93] E. Landi et al. , « Biomimetic Mg- and Mg<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-substituted hydroxyapatites: synthesis characterization and in vitro behaviour », *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 26, n° 13, p. 2593-2601, janv. 2006, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2005.06.040.

- [94] F. Marashi-Najafi et al. , « Corrosion resistance and in vitro evaluation of the pulsed current electrodeposited hydroxyapatite coatings on Nitinol shape memory alloy », *Materials and Corrosion*, vol. 68, n° 11, p. 1237-1245, nov. 2017, doi: 10.1002/maco.201709702.
- [95] K. Batebi et al. , « Characterization of sol-gel derived silver/fluor-hydroxyapatite composite coatings on titanium substrate », *Surface and Coatings Technology*, vol. 352, p. 522-528, oct. 2018, doi: 10.1016/j.surfcoat.2018.08.021.
- [96] C. Liu et al. , « Electrodeposited hydroxyapatite coatings on the TiO<sub>2</sub> nanotube in static magnetic field », *Applied Surface Science*, vol. 287, p. 218-222, déc. 2013, doi: 10.1016/j.apsusc.2013.09.131.
- [97] V. Sanyal et al. , « Synthesis, characterization and in-vitro studies of strontium-zinc co-substituted fluorohydroxyapatite for biomedical applications », *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 445-446, p. 81-87, août 2016, doi: 10.1016/j.jnoncrysol.2016.05.010.
- [98] V. Vyas et al. , « Biofunctionalization of commercially pure titanium with chitosan/hydroxyapatite biocomposite via silanization: evaluation of biological performances », *Journal of Adhesion Science and Technology*, vol. 31, n° 16, p. 1768-1781, août 2017, doi: 10.1080/01694243.2016.1278070.
- [99] M. Özcan et al. , « Titanium as a reconstruction and implant material in dentistry: advantages and pitfalls », *Materials*, vol. 5, n° 9, p. 1528-1545, août 2012, doi: 10.3390/ma5091528.
- [100] D. Sivaraj et al. , « Tailoring Cu substituted hydroxyapatite/functionalized multiwalled carbon nanotube composite coating on 316L SS implant for enhanced corrosion resistance, antibacterial and bioactive properties », *International Journal of Pharmaceutics*, vol. 590, p. 119946, nov. 2020, doi: 10.1016/j.ijpharm.2020.119946.
- [101] M. Furko et al. , « Development and characterization of silver and zinc doped bioceramic layer on metallic implant materials for orthopedic application », *Ceramics International*, vol. 42, n° 4, p. 4924-4931, mars 2016, doi: 10.1016/j.ceramint.2015.12.006.
- [102] M. Azami et al. , « Synthesis and solubility of calcium fluoride/hydroxy-fluorapatite nanocrystals for dental applications », *Ceramics International*, vol. 37, n° 6, p. 2007-2014, août 2011, doi: 10.1016/j.ceramint.2011.02.025.
- [103] L. Witek et al. , « Controlling calcium and phosphate ion release of 3D printed bioactive ceramic scaffolds: An in vitro study », *J Adv Ceram*, vol. 6, n° 2, p. 157-164, juin 2017, doi: 10.1007/s40145-017-0228-2.

# *Conclusion générale*

## Conclusion générale

Ce travail avait pour objectif d'élaborer et de consolider, à basse température, des revêtements d'apatite fluorée dopés en ions cuivre, magnésium ou cuivre/magnésium (M-FHA), afin d'améliorer les propriétés biologiques ainsi que la résistance à la corrosion des implants en titane. Cette étude s'est déroulée en trois étapes. Tout d'abord, la préparation et la caractérisation des substrats en titane ont été réalisées dans le but de favoriser la formation des revêtements par voie électrolytique. Ensuite, deux procédés d'électrocristallisation de revêtements FHA ont été étudiés : la chronopotentiométrie et la voltammétrie cyclique. La composition, la microstructure ainsi que les caractéristiques physico-chimiques des revêtements ont été effectués. Enfin, les revêtements ont été dopés avec des ions reconnus pour leurs propriétés biologiques.

Ce travail de recherche nous a permis de tirer les conclusions suivantes :

Dans une première partie de ce travail, un revêtement de fluorohydroxyapatite (FHA) a été élaboré par chronopotentiométrie sur la surface de titane commercialement pur (Ti Cp), 99,20 % en poids. L'électrodéposition a été réalisée en utilisant différentes densités de courant cathodiques, allant de  $-0,8$  à  $-1$  mA.cm<sup>-2</sup>, et des durées de dépôt comprises entre 20 et 60 minutes. Pour chaque paramètre examiné, dans un premier temps, des caractérisations microstructurales des couches de FHA élaborées ont été déterminées à l'aide du MEB et la DRX. Ensuite, le comportement électrochimique des substrats revêtus a été comparé à celui du titane non revêtu, dans une solution SBF à  $37 \pm 1$ °C. Les résultats ont révélé que :

L'électrodéposition de revêtements phosphocalciques en courant continu nécessite l'emploi de faibles densités de courant afin de contrôler la formation de dihydrogène à la cathode, ce qui prévient une augmentation trop importante du pH local. Une densité de courant de  $-0.8$  mA.cm<sup>-2</sup>, semble le paramètre le plus adaptés pour l'électrocristallisation de FHA. Ce choix permet de minimiser le risque de fragilisation par l'hydrogène, tout en conférant au revêtement des propriétés optimales, notamment une structure nanocristalline, une activité électrochimique réduite et une résistance à la corrosion accrue.

Une étude du temps de dépôt a montré qu'un temps d'électrodéposition court favorise généralement une nucléation plus importante par rapport à la croissance. Cela conduit à la formation d'un grand nombre de petits cristaux. A l'inverse, un temps de dépôt plus long permet aux germes des cristaux déjà formés de croître, ce qui donne des cristaux de plus grande taille. L'analyse a démontré

que 20 minutes de dépôt sont suffisantes pour obtenir un revêtement homogène, uniforme, et doté de la meilleure résistance à la corrosion. Ce revêtement se distingue par une structure nanocristalline en aiguilles, similaire à celle de la matrice osseuse naturelle.

Les propriétés anticorrosion du revêtement de FHA, élaboré dans les conditions optimales (densité de courant de  $-0,8 \text{ mA.cm}^{-2}$  et temps de 20 minutes), ont été évaluées dans trois milieux physiologiques (SBF, SBF + albumine et salive). Ces tests ont mis en évidence que le substrat TiCp revêtu de FHA affiche le meilleur comportement en milieu physiologique (SBF) en présence d'albumine.

La deuxième partie de ce travail concerne l'électrocristallisation des revêtements de FHA par Voltamétrie cyclique. L'influence des principaux paramètres de synthèse, à savoir la température de dépôt et le nombre de cycles de dépôt, a été étudiée.

L'étude de la température du bain d'électrodéposition a montré qu'elle influe fortement sur la résistance à la corrosion du revêtement, principalement en modifiant sa morphologie et sa structure cristalline. Une augmentation de la température de synthèse rend la structure du revêtement plus dense et augmente la taille des cristaux. De plus, la température élevée peut favoriser la formation d'HAP, ce qui donne des revêtements uniforme et plus adhérents.

L'évaluation de l'influence du nombre de cycles a montré qu'une augmentation modérée de ce paramètre améliore généralement la résistance à la corrosion, principalement en assurant une épaisseur suffisante et en réduisant la porosité ainsi que les défauts du revêtement.

La troisième et dernière partie de ce manuscrit traite la synthèse et la caractérisation de FHA nanocristallines enrichies en cuivre et /ou magnésium. Les résultats obtenus nous permettent de tirer les conclusions suivantes :

- Il est possible de réaliser l'électrodéposition de revêtements de fluorohydroxyapatite dopés aux ions métalliques monophasiques sur un substrat en titane ;
- Les résultats des essais électrochimiques stationnaires et de spectroscopie d'impédance ont montré une amélioration significative de la résistance à la corrosion des substrats revêtus de FHA contenant 100 ppm de  $\text{Cu}^{2+}$  et 1000 ppm de  $\text{Mg}^{2+}$ . La densité de courant est réduite, ce qui correspond à une augmentation des résistances de polarisation, inversement proportionnelles à la corrosion ;

- Les analyses FTIR, DRX, MEB et EDS confirment le dépôt réussi de revêtements homogènes sur le substrat en titane. Toutefois, l'introduction des ions dopants conduit à la formation d'apatites non stœchiométriques, avec un rapport (Ca+M)/P inférieur à 1,67 ;
- L'ajout d'ions métalliques réduit la taille des cristallites, augmente la cristallinité et modifie la structure de la fluorohydroxyapatite ;
- L'immersion prolongée des substrats revêtus de FHA dans un milieu physiologique simulé (NaCl 9 g/L) a provoqué une dissolution partielle du dépôt. Les analyses par spectrophotométrie d'absorption atomique (SAA) révèlent une libération rapide et croissante des ions  $\text{Ca}^{2+}$ , alors que celle des ions  $\text{PO}_4^{3-}$  demeure nettement plus limitée.

## Perspectives

Dans le cadre des travaux futurs, les perspectives suivantes sont proposées :

- Étudier l'effet d'autres paramètres, tels que le pH, la vitesse d'agitation ou la composition du bain électrolytique, afin d'optimiser l'incorporation des nanoparticules dans les revêtements et de mieux comprendre leur effet sur les propriétés anticorrosives ;
- Les méthodes traditionnelles de détection du cuivre et du magnésium dans les revêtements FHA ne permettent pas de déterminer avec précision l'emplacement de ces ions dans le réseau cristallin. Il est donc conseillé de suivre leur intégration à l'aide de techniques analytiques plus avancées ;
- Le greffage de principes actifs ou de molécules organiques, capables de fixer ultérieurement une séquence d'acides aminés reconnue par les cellules responsables de la formation osseuse, pourrait également être envisagé pour améliorer l'interaction bioactive de ces biomatériaux ;
- Enfin, ces tests in vitro devraient être complétés par des études in vivo, afin d'évaluer les performances des revêtements dans un environnement physiologique réel.

## Corrosion resistance studies of copper and magnesium-doped fluorohydroxyapatite coatings on titanium biomaterial

Nawel Khenchoul, Sabrina Halladja, Naima Maouche, Mohamed Litim, Hassan Ayadi, Keltoum Zaim & Sabrine Derbal

**To cite this article:** Nawel Khenchoul, Sabrina Halladja, Naima Maouche, Mohamed Litim, Hassan Ayadi, Keltoum Zaim & Sabrine Derbal (07 Sep 2023): Corrosion resistance studies of copper and magnesium-doped fluorohydroxyapatite coatings on titanium biomaterial, Journal of Adhesion Science and Technology, DOI: [10.1080/01694243.2023.2251762](https://doi.org/10.1080/01694243.2023.2251762)

**To link to this article:** <https://doi.org/10.1080/01694243.2023.2251762>



Published online: 07 Sep 2023.



Submit your article to this journal [↗](#)



Article views: 18



View related articles [↗](#)



View Crossmark data [↗](#)



## Corrosion resistance studies of copper and magnesium-doped fluorohydroxyapatite coatings on titanium biomaterial

Nawel Khenchoul<sup>a</sup>, Sabrina Halladja<sup>a</sup>, Naima Maouche<sup>b</sup>, Mohamed Litim<sup>a</sup>, Hassan Ayadi<sup>c</sup>, Keltoum Zaim<sup>d</sup> and Sabine Derbal<sup>d</sup>

<sup>a</sup>Laboratoire d'Anti-Corrosion-Matériaux, Environnement & Structure, Faculté des Sciences, Université 20 Aout, 1955-Skikda, Algeria; <sup>b</sup>Laboratoire d'Electrochimie et Matériaux (LEM), Faculté de Technologie, Université Ferhat ABBAS, Sétif, Algeria; <sup>c</sup>Faculté des sciences, Université 20 Aout, 1955-Skikda, Algeria; <sup>d</sup>Energetic and Solid-State Electrochemistry Laboratory, Faculté de Technologie, Université Ferhat ABBAS, Sétif, Algeria

### ABSTRACT

This study discusses the contribution of  $\text{Cu}^{2+}$  and  $\text{Mg}^{2+}$ , two biologically important ions substituted into the structure of fluorohydroxyapatite. FHA, a partial substitution of fluorine ion in HA has received a great attention because it improves the corrosion resistance of orthopedic implants. Copper, Magnesium and copper-Magnesium doped fluorohydroxyapatite (FHA) coatings were electrochemically deposited on titanium (Ti) using a cyclic voltammetry technique. The coatings properties were identified by X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and scanning electron microscopy (SEM). The corrosion behavior of coated and uncoated samples, immersed for 7 days in aerated simulated body fluid (SBF) in a presence of 0.2 g/l human serum albumin (HAS) was investigated by potentiodynamic polarization and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). The synergetic effect of albumin and doped elements on the degradation of Ti was studied. As a result of these investigations, it is revealed that: fluoride, copper and magnesium were successfully incorporated into apatite lattice structure. The additions of ions in FHA crystal matrix reduced the crystallite size, increased the crystallinity and changed the structure of F-hydroxyapatite. All the electrochemical techniques employed demonstrated that the coatings that were produced offered superior protection against corrosion for titanium when exposed to artificial body fluids. The nano-Mg-FHA coating improves effective protection to Ti and presents the highest corrosion resistance. The outcomes of this investigation were also compared with already published works to validate the research results.

### ARTICLE HISTORY

Received 11 January 2023

Revised 9 August 2023

Accepted 21 August 2023

### KEYWORDS

Titanium; corrosion; fluoro hydroxyapatite; coatings; biomedical implants

## 1. Introduction

Nowadays, titanium and titanium alloys are the first option in biomedical applications [1,2], particularly for orthopedic implants such as total knee arthroplasty, shoulder joints, spine surgery and rib cages, as well as dental implants like dental screws and tooth crowns [3,4]. This preference is primarily due to their low density, cytocompatibility, reasonable mechanical performance [5,6], high specific strength [3,4] and excellent corrosion resistance in physiological medium [7,8].

However, the Ti implant osseointegration and long term-stability in the host body are affected by the chemical composition, surface topography of materials [9,10] and corrosive body fluids such as blood and constituents of body fluids such as water, chlorine, sodium, proteins, plasma, and amino acids [11]. Therefore, to enhance their performance, various surface modification methods could be adopted such as: surface sand blasting, anodization [12] and hydroxyapatite [HA,  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ] coatings [1].

Hydroxyapatite [HA,  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ], is an important active material [13], it has similar mineral composition of human bones and teeth [14]. Therefore, the HA coating on metallic biomaterial is the most common method to improve the corrosion resistance and the bioactivity of the implant surface [13,15].

The calcium in hydroxyapatite may be partially replaced by different metal ions. For example, trace amounts of  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ , and  $\text{Si}^{4+}$  which are usually present in natural apatite [7,16,17].

Magnesium is one of the most important trace elements for all living organism. Mg deficiency affects all skeletal metabolism stages causing cessation of bone growth, decrease of osteoblastic and osteoclastic activities, generation of osteopenia and bone fragility [8]. The incorporation of copper into HA coatings plays an important role in preventing or minimizing initial bacterial adhesion [18]. It seems that Mg and Cu ions may increase the bioactivity of osteoblast cells *in vitro* and enhanced the biocompatibility [14].

Substitution of  $\text{OH}^-$  groups by  $\text{F}^-$  in HA lead to the formation of fluoridated hydroxyapatite, [FHA,  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_{2-x}\text{F}_x$ , where  $0 < x < 2$ ] [7,19]. WANG et al. Demonstrated that this modification can decrease the dissolution rate of the apatite on the titanium substrates [20,21]. While fluorapatite ( $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ , FA) is resulted from the overall substitution of  $\text{OH}^-$  groups by  $\text{F}^-$  [22]. Some researchers showed that Cu and Mg-substituted fluorapatite bioceramics play an important role in the biocompatibility and biological properties of the implant [8,18].

There are various coating approaches of HA and FHAP on metal substrates [7,23–25] such as electrochemical deposition, biomimetic coating, pulsed laser ablation, ion-beam-assisted deposition, sol-gel, plasma spraying process and thermal spraying. Among which we find, sol-gel has certain advantages such as the simplicity of the operation, better homogeneity and low processing temperature [26,27]. Nevertheless, the sol-gel method has drawbacks like low wear resistance and difficult to control porosity, which has restricted its use in industry field [28]. Although plasma spraying technique is the only method used by several European medical device manufacturers to deposit HA on Ti-6Al-4V orthopedic and dental implants, it has some limitations: high processing temperature affecting the composition and structure of the HA

coating and the coating possess poor adhesion to metallic biomaterials [29,30]. The possibility of HA decomposition when the techniques include high temperature processing step made the researchers turn to electrodeposition technique [31], which is more effective in terms of low cost [32], low deposition temperature, it can be used for complicated shapes [29], and ease of use. Multiple parameters of electrodeposition such as electrolyte composition, pH and temperature, applied potential and current can affect the microstructure and composition of HA deposits [31].

This study adopted an electrochemical deposition technique to prepare the FHA doped with copper and magnesium coated on titanium substrate and to evaluate their corrosion behavior.

Numerous papers have reported on the individual introduction of several ions such as Cu, Sr, Mg, Ag and Zn into FHA coating.

Yanli Cai and al. [33] attempted to enhance bioactivity, with magnesium and fluorine ions incorporated hydroxyapatite coatings *via* sol-gel deposition on Ti6Al4V alloys. Both Mg and F ions were successfully incorporated into the HA crystal matrix. Moreover, the authors assert that the presence of F promotes Mg incorporation into the HA crystal structure and HA doped with F and Ag ions displayed good bioactivity.

Bir et al. [7,18] studied the electrochemical deposition of fluorohydroxyapatite doped with  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  and  $\text{Ag}^{+}$  on stainless steel substrates, where the results exhibited an excellent antibacterial activity.

A. Sharifnabi and al. [8] reported a study on Mg-substituted fluorapatite coatings deposited on medical grade AISI 316L stainless steel *via* sol-gel dip coating method. The work was focused on structural and bio-corrosion barrier performance of Mg-substituted fluorapatite coating on 316L stainless steel human body implant. They pointed out that Mg-substituted fluorapatite coatings could improve the corrosion resistance and biocompatibility of 316L stainless steel human body implants.

Jinxing Cao and al. [34] reported a study conducted on Magnesium and fluoride doped hydroxyapatite coatings grown by pulsed laser deposition. They showed that Mg/F doped HA structure yields a sustained bioactive coating for surface modification of titanium implant for rapid cell proliferation.

While, Georgeta Totea et al. [35] investigated the influence of Doping Ions on the Antibacterial Activity of Biomimetic Coating on CoCrMo Alloy, where, they synthesized a biomimetic fluoridated phosphate doped hydrophilic coatings with Cu, Zn and Cu/Zn ions on CoCrMo alloy by electrodeposition. They showed that the Fluoridated phosphate coating doped with Cu has best antibacterial activity.

However, to the best of our knowledge, the use of electrochemical deposition (ED) especially by cyclic voltammetry for the co-substitution of Cu and Mg (Cu/Mg) into the FHA (Cu-MgFHA) coating deposited on Ti-cp has not been sufficiently investigated. On the other hand, the corrosion resistance of electrodeposited CuMgFHA coating on Ti in simulated body fluid with albumin from human serum is not clearly elucidated. Therefore, to further enhance the biocompatibility of Ti and mimic the biological portion of human bone, we used nanostructured CuFHA, MgFHA and CuMgFHA coatings. The present work is designed to achieve the CuFHA, MgFHA and CuMgFHA coatings on Ti-cp with improved corrosion resistance.

In fact, the purpose of our study is to electrochemically prepare the FHA doped with copper and magnesium coated on titanium substrate and to evaluate their corrosion behavior in simulated body fluid (SBF) with albumin from human serum (HAS).

Here the doped and undoped FHA coatings were deposited on Ti substrates, using electrochemical deposition by cyclic voltammetry. Then, the obtained composites coatings were characterized by X-ray diffraction (XRD), Scanning electron microscopy (SEM), EDX and Fourier transform infrared (FTIR) spectra.

To give an insight view into the corrosion behavior, the surface modifications of coated substrates were monitored in simulated body fluid (SBF) with albumin from human serum (HAS), using potentiodynamic curve and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) tests.

## 2. Materials and methods

### 2.1. Electrochemical deposition of FHA and metal- co-substituted FHA coatings

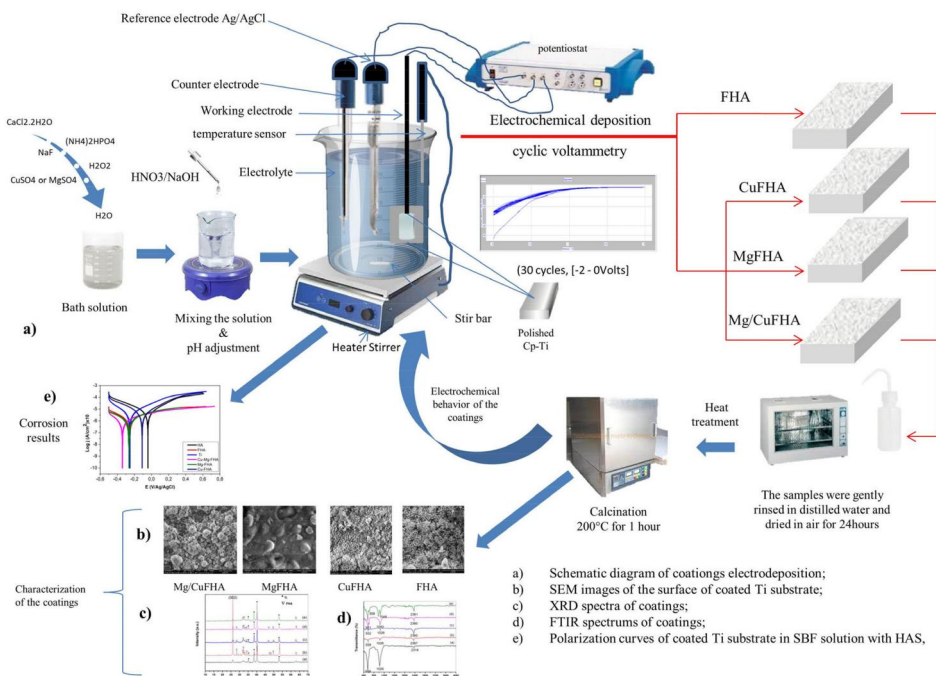
Commercial titanium plates (99% purity) with a size of  $0.02 \times 0.01 \times 0.001 \text{ m}^3$  were used as substrates. The chemical composition is shown in [Table 1](#). X-ray fluorescence spectrometry (ZSX Primus II de Rigaku, Japan) was used to obtain the chemical composition of the Ti cp. The sample surfaces were mechanically polished with SiC emery paper to 4000 grit, then degreased with acetone, cleaned in distilled water and finally dried in warm stream of air (according to ASTM G1-03) [36].

The FHA coatings were applied on polished titanium by cyclic voltammetry in a standard three electrode cell ([Figure 1](#)). The polished titanium plate was used as working electrode, the platinum wire was the counter electrode and the Ag/AgCl electrode was used as reference electrode. The electrolyte was prepared by dissolving 0.042 M of calcium chloride, dihydrate ( $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , Sigma-Aldrich), 0.025 M of ammonium phosphate ( $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ , Sigma-Aldrich), 0.012 M of sodium fluoride (NaF, Sigma-Aldrich) and 2.5% of hydrogenperoxide ( $\text{H}_2\text{O}_2$ , Biochem Chemopharma) in distilled water, with a theoretical Ca/P molar ratio fixed at 1.67 [7,18] and the pH was adjusted to 4.0 by adding sodium hydroxide (NaOH, Sigma-Aldrich) and nitric acid ( $\text{HNO}_3$ , Sigma-Aldrich). The reaction mixture was stirred at a constant speed (120 rpm), keeping the temperature at  $65 \pm 1^\circ\text{C}$ . The electrochemical deposition was carried out at a potential ranging from  $-2 \text{ V}$  to  $0 \text{ V/Ag/AgCl}$  for 30 cycles at a scan rate of  $0.1 \text{ V/s}$ , using a PGZ 402 potentiosta/galvanostat (Radiometer analytical) controlled with Voltmaster 4 software. The samples were gently rinsed in distilled water and dried in air for 24h. Finally, the dried samples were calcined at  $200^\circ\text{C}$  [7] for 1 h to increase the purity, cristallinity and bond strength of the apatite coatings. The pure HA coating was prepared as a control.

The metal-FHA coatings were produced by adding 0.1 g/l of copper sulfate ( $\text{CuSO}_4$ , Sigma-Aldrich) for the coating doped with Cu and 1 g/l of magnesium

**Table 1.** Composition of Ti samples.

Material	Composition (wt %)										
	Si	V	Al	Fe	Na	P	Ni	Cr	S	Mo	Ti
	0,34	0,286	0,0988	0,0373	0,0348	0,0147	0,0111	0,0067	0,0027	0,0016	Rest



**Figure 1.** General scheme for the preparation process and properties of the FHA and metal-FHA coatings deposited on Ti.

sulfate ( $\text{MgSO}_4$ , Biochem Chemopharma) for the coating doped with Mg into the previous reaction mixture, while the copper-magnesium-FHA coating was prepared using 1 g/l from both constituents ( $\text{Cu} = \text{Mg}$ ). The amounts of each element were taken to keep the atomic ratios  $(\text{Ca} + \text{M})/\text{P}$  fixed at 1.67 [7,18].

## 2.2. Characterization of the coatings

The crystal phases of the doped and undoped coatings were analyzed by X-ray Bruker D8 Advance A 25 diffractometer ( $\text{Cu-K}\alpha$  radiation) with a scanning angle ranged from  $10^\circ$  to  $70^\circ$  of  $2\theta$  and a step size  $0.02^\circ 2\theta$ .

The Surface morphologies of the coated and uncoated specimens were examined using a scanning electron microscope (SEM-EDX Quanta 250 with tungsten filament, FEI Company). Moreover, an attached energy dispersive X-ray spectroscopy system (EDS, Bruker Quantax 200, resolution: 123) was used to identify the chemical composition of the deposited coatings.

Fourier transformed infrared spectroscopy (FTIR (ALPHA), Bruker) was used to indicate the functional groups existed in the coating structure. The spectra were recorded in the frequency region  $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$  with a resolution of  $2\text{ cm}^{-1}$ .

To estimate the amounts of phosphate and calcium ions released from the FHA coatings without metallic ions treatment, the coated samples were immersed in  $0.075\text{ l NaCl } 9\text{ g/l}$  ( $\text{pH} = 7.4$ , temperature  $37^\circ\text{C}$ ) (without  $\text{Ca}^{2+}$  and  $\text{PO}_4^{3-}$  ions) for 1 h, 1, 3, 5 and 7 days. The concentration of  $\text{Ca}^{2+}$  ions in NaCl solution was examined using

atomic absorption spectroscopy (AAS, Agilent AA 240 FS). While the concentration of the phosphate ions were determined by UV/Visible spectroscopy (SPECORD Plus-Analytik jena).

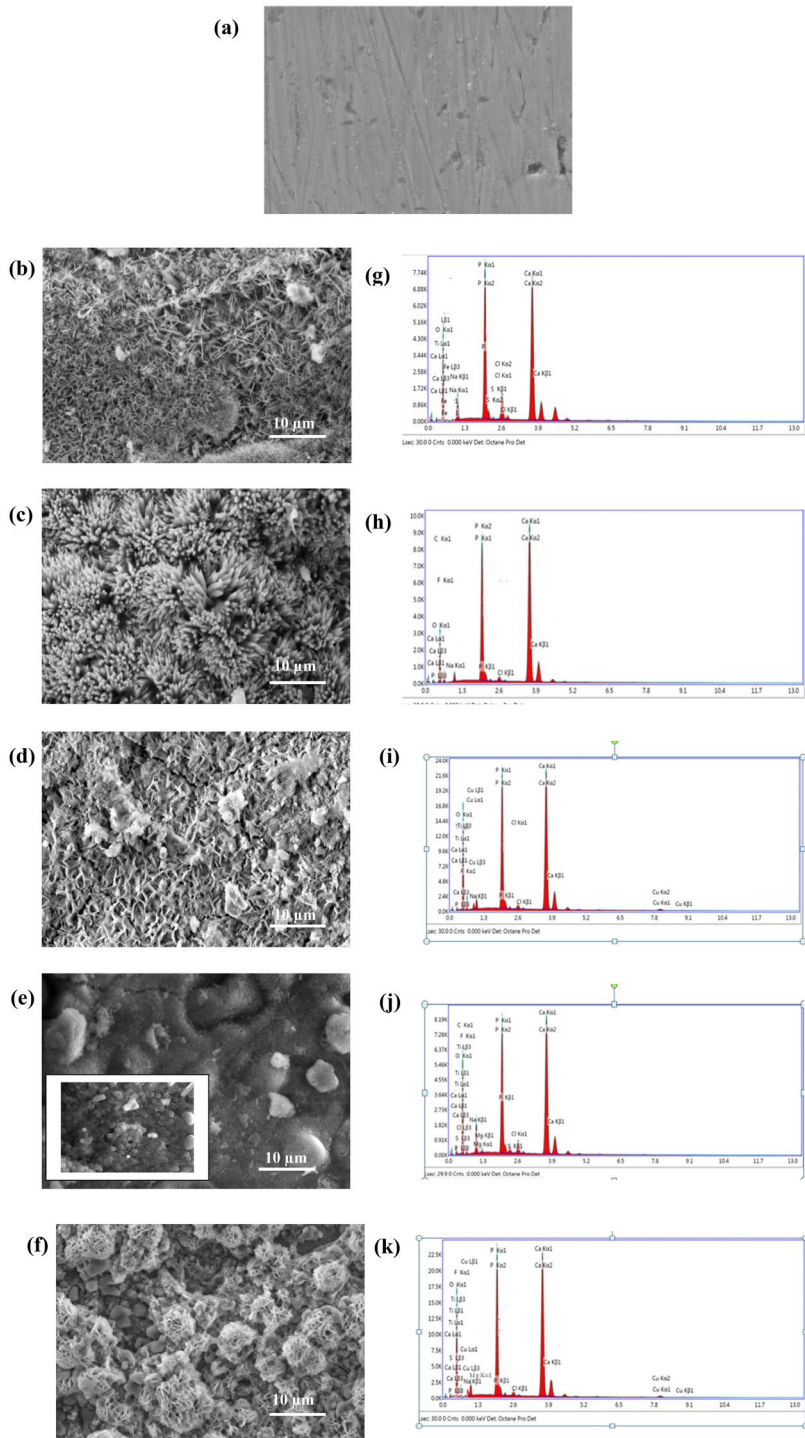
### 2.3. Electrochemical behavior of the coatings

The electrochemical behavior of the coated and uncoated Ti specimens was evaluated by linear polarization and electrochemical impedance spectroscopy tests in simulated body fluid (SBF) [1] containing 7.996 g/l of sodium chloride (NaCl, Biochem Chemopharma), 0.222 g/l of potassium chloride (KCl, Biochem Chemopharma), 0.278 g/l calcium chloride, dehydrate ( $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , Sigma-Aldrich), 0.305 g/l of magnesium chloride hexahydrate ( $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ; chimie-plus laboratoires), 0.350 g/l of sodium bicarbonate ( $\text{NaHCO}_3$ , Biochem Chemopharma), 0.228 g/l of dipotassium hydrogen phosphate trihydrate ( $\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , chimie-plus laboratoires), 0.071 g/l of sodium sulfate ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , Riedel de Haen) with 0.2 g/l of human serum albumin (Biosystems Barcelona, Spain). In order to study the influence of HAS on the electrochemical degradation of the ceramics coatings. All electrochemical measurements were carried out after 7 days immersion of the samples in aerated physiological medium with HSA at  $37 \pm 1^\circ\text{C}$  and  $\text{pH} = 7.4$  using the same electrochemical assembly used for the preparation of HA. The potentiodynamic polarization curves were performed after stabilization of the open-circuit potential (OPC). The curves were obtained in the potential range from 0.5 to 2.5 V/Ag/AgCl with a scan rate of  $5 \times 10^{-4}$  V/s. EIS spectra were recorded in the frequency range from  $10^6$  to  $10^{1-}$  Hz and  $10^{2-}$  V amplitude sine wave at the open circuit potential.

## 3. Results and discussions

### 3.1. Morphology and chemical composition analysis of the coatings

The surface morphologies of the uncoated, HA, FHA, Cu-FHA and Mg-FAH coated titanium samples are shown respectively in Figure 2(a–f). The surface of uncoated specimen is relatively smooth and dense (Figure 2(a)). All of the coatings possess uniform and dense structure. However, the micrographs exhibit fewer cracks on the surface of both Cu-FAH and Mg-FAH coatings. In Figure 2(b) it is illustrated that the pure HA layer is characterized with needle-like or plate-like (thin lamellar plates oriented perpendicularly to the substrate) crystals, which is similar to the ones reported in [37]. Unlike the HA coating, when  $\text{F}^-$  ion was substituted for  $\text{OH}^-$  ion, the FHA crystals became needle-like and dandelion-like aggregates were also formed (Figure 2(c)). Metal ions (copper, magnesium and copper-magnesium) incorporated in the FHA coatings (Figure 2(d–f)) significantly affect the FHA particle morphology. The Cu-FHA coating has a leaf-like structure Figure 2(d). On the other hand, the Mg-FHA coating comprises closely packed columnar crystals and bubble-like aggregates that formed within the surface film Figure 2(e). While the Cu-Mg-FHA displays a mixture of non-uniform, large, carnation-like crystals and smaller, flake-like crystals.



**Figure 2.** SEM Images and EDS elemental spectrum of the surface of uncoated Ti substrate (a), HA layer (b-g) FHA layer (c-h), Cu-FHA layer (d-i), Mg-FHA layer (e-j) and Cu-Mg-FHA layer (f-k).

**Table 2.** Atomic molar ratios of coatings FHA doped with metal ions.

Coatings	Atomic ratios				
	(Ca + M)/P ratios	F/(Ca + M) ratios		M/(Ca + M) ratios	
Cu-FHA	1.53	0.53		0.033	
Mg-FHA	1.57	0.30		0.042	
Cu/Mg-FHA	1.51	0.40		0.031 (Mg <sup>2+</sup> )	0.028 (Cu <sup>2+</sup> )

M = Cu, Mg.

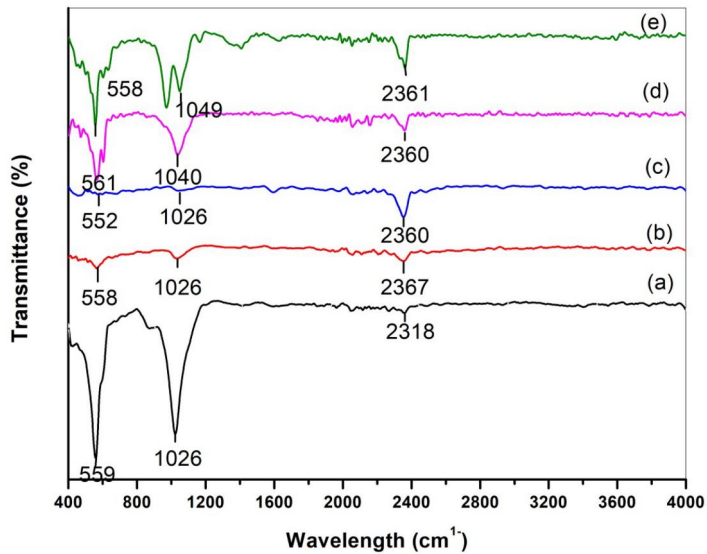
**Table 3.** FTIR absorption band positions for synthesized samples [39,40 ].

No. assignment	Infrared frequency (cm <sup>-1</sup> )				
	HA	FHA	Cu-FHA	Mg-FHA	Cu-Mg-FHA
OH <sup>-</sup> (ν <sub>1</sub> )	–	–	2926	–	–
HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	–	2367	2360	2360	2361
OH <sup>-</sup>	2318	–	–	–	–
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	–	1971	1967	1971	1965
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> (ν <sub>3</sub> )	–	–	–	–	1410
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> (ν <sub>3</sub> )	–	–	–	–	1164
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> (ν <sub>3</sub> )	1026	1028	1026	1040	1040
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> (ν <sub>2</sub> )	859	–	–	–	–
OH <sup>-</sup> (ν <sub>3</sub> )	–	–	–	723	–
OH <sup>-</sup> (ν <sub>2</sub> )	–	642	646	–	633
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> (ν <sub>4</sub> )	601	–	–	602	602
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> (ν <sub>4</sub> )	559	558	552	561	558
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> (ν <sub>2</sub> )	461	476	474	474	465

The energy-dispersive X-ray (EDX) spectroscopy was used to analyse the elemental composition of HA, FHA, Cu substituted FHA, Mg substituted FHA and Mg/Cu substituted FHA layers. Figure 2(g–k) reveal the presence of Ca, P and O in all samples, As shown in Figure 2(h), the fluorine is also detected in the modified HAP layers according to EDS measurement. The existence of fluorine is due to the substitution of OH<sup>-</sup> ions by F<sup>-</sup> ions that takes place during the coating process which is favorable to the mineralization and crystallization of calcium phosphate in the new bone forming process [35]. Fluorine plays an essential role in affecting the physical and biological properties of the deposition film [35,38]. In the case of FHA, Cu-FHA, Mg-FHA and Mg/Cu substituted FHA coatings, the existence of Cu, Mg and Cu/Mg respectively was also confirmed. It can also be noted the presence of C, Na<sup>+</sup> and Cl<sup>-</sup> ions. Where, the Appearance of the carbon peak may be attributed to the amount of calcite precipitated in the deposits and remnants of grain sandpaper (SiC). While, the presence of Na<sup>+</sup> and Cl<sup>-</sup> ions (Figure 2(g–k)) is mainly referred to working conditions. The results (Table 2) show that the atomic ratios (Ca + M/P) of the modified FHA coats are lower than those of a stoichiometric hydroxyapatite (1.67), which confirms the different calcium phosphate phases present in the layer [11,18].

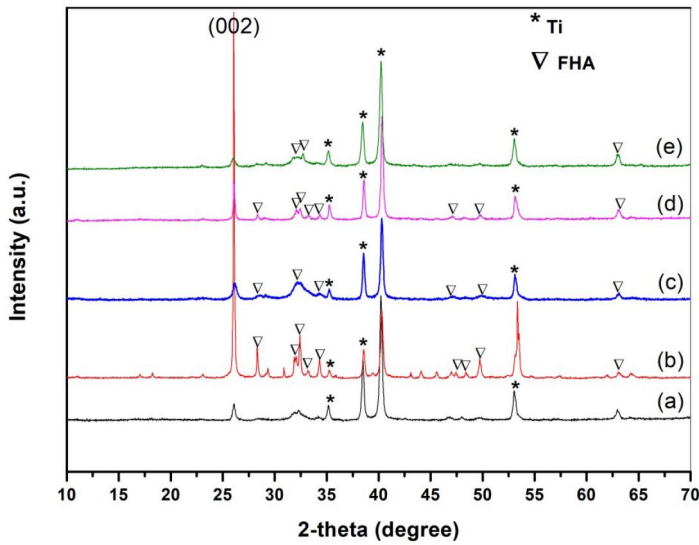
### 3.2. Fourier-transform infrared spectroscopy

The FTIR spectra of the HA, FHA, Cu-FHA, Mg-FHA and Mg-Cu-FA coatings are presented in Figure 3(a–e). All spectra manifest bands than can be presumed to



**Figure 3.** FTIR spectrums of HA (a), FHA (b), Cu-FHA (c), Mg-FHA (d) and Cu-Mg-FHA (e) coatings.

functional groups ( $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{OH}^-$ ) in apatite structure (Table 3) [39,40]. Absorption band located in the range of  $970 - 1190 \text{ cm}^{-1}$  is attributed to the asymmetric P-O ( $\nu_3$ ) stretching modes of the phosphate group. The asymmetric P-O bending modes ( $\nu_4$ ) of the phosphate groups are ranged from  $540$  to  $660 \text{ cm}^{-1}$  [41], whereas the peaks at  $461$ ,  $476$ ,  $474$  and  $476 \text{ cm}^{-1}$  are referred to the symmetric phosphate O-P-O bending modes  $\nu_2$  [42]. Since there was no significant divergence reported between the intensities of the  $\text{PO}_4^{3-}$  related peaks in all the samples, it is presumed that the presence of F, Cu and Mg does not affect the bands of  $\text{PO}_4^{3-}$  [7]. The peaks at  $1971$ ,  $1967$  and  $1965 \text{ cm}^{-1}$  are also ascribed to the  $\text{PO}_4^{3-}$  in FHA and metal-FHA [43]. It was reported that the structural hydroxyl groups in the HA occur the bands at  $3570 \text{ cm}^{-1}$  (stretching vibration  $\nu_1$ ),  $630 \text{ cm}^{-1}$  (plane bending vibration  $\nu_2$ ) and  $715 \text{ cm}^{-1}$  (in-plane bending vibration  $\nu_3$ ). Besides, the incorporation of  $\text{F}^-$  into the HA lattice ( $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6 \text{F}_{2-x}(\text{OH})_x$ ) shifts the  $\text{OH}^-$  bands ( $\nu_2$  and  $\nu_3$ ) to higher wave number [7,8,44]. The  $\text{OH}^-$  bands at  $633$ ,  $642$ ,  $646$  and  $723 \text{ cm}^{-1}$  which are noted in Figure 3(b,e,d,c) prove the substitution of  $\text{F}^-$  for  $\text{OH}^-$  [42,44,45]. Also, stretching modes of  $\text{OH}^-$  group of HA and Cu-FHA are present at  $2318 \text{ cm}^{-1}$  and  $2926 \text{ cm}^{-1}$  [35,42]. However, we did not detect absorption at  $3570 \text{ cm}^{-1}$  for both coatings. The existence of  $\text{CO}_3^{2-}$  is observed at around  $859 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_2$ ) in HA and at  $1410 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_3$ ) in Mg-Cu-FHA [46,47], suggesting a substitution of some phosphate or hydroxyl groups within the apatite structure with  $\text{CO}_3^{2-}$  [29] that came from the chemical dissolving of  $\text{CO}_2$  [26]. Simultaneously, disappearance of the carbonate groups in FHA, Cu-FHA and Mg-FHA coatings is an indication of the purity of the coatings [44]. Notably, the weak absorption bands found at  $2362$ ,  $2360$ ,  $2360$  and  $2367 \text{ cm}^{-1}$  in b, c, d and e FTIR diagram respectively, are assigned to hydrogen phosphate ( $\text{HPO}_4^{2-}$ ) groups [48].



**Figure 4.** XRD patterns of the of Hap (a), FHA (b), Cu-FHA (c), Mg-FHA (d) and Cu-Mg-FHA (e) coatings.

**Table 4.** Average crystallite sizes and crystallinity degree of synthesized samples.

Samples	Crystal axis dimension ( $10^9$ -m)		Crystallite size ( $10^9$ -m)	Crystallinity (%)
	a-Axis	c-Axis		
Hap	9.428	6.83	27	69.29
FHAp	9.416	6.83	43	80.98
FCuHAp	9.409	6.806	21	70.98
FMgHAp	9.416	6.826	37	66.36
CuMgFHAp	9.417	6.82	23.5	56.02

### 3.3. Structural characterizations of the as-electrodeposited coatings

The XRD patterns of the as-electrodeposited HAP, FHAP and doped FHAP layers on the Ti substrates are illustrated comparatively in [Figure 4](#). The average crystallite size was calculated by the Scherer [Eq. \(1\)](#) [22], while crystallinity degree was determined using XRD data [49] ([Table 4](#)):

$$\beta = 0.89\lambda / (t \cos \theta) \quad (1)$$

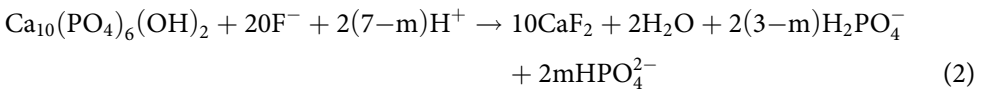
Where,  $\beta$ : the diffraction peak width at mid-height,  $\lambda$ : the X-ray wave length,  $t$ : the average crystallite size (nm), and  $\theta$ : the Bragg diffraction angle.

The XRD patterns in [Figure 4\(a-e\)](#) show the characteristic peaks related to Ti phase at  $2\theta = 35.09, 38.43, 40.16, 52.99$  and  $62.92$  (JCPDS card #01-089-2959), which means that the coatings are slightly porous [1]. The typical peaks of hydroxyapatite are indexed in all samples according to the HA standards (JCPDS No. 09-0432) [50]. [Figure 4\(b\)](#) reveals that the incorporation of  $F^-$  ions into the apatite matrix increased the intensity and resolution of FHAP diffraction peaks compared to pure HA, these indicate that fluorine increase the crystallinity of the HA. The specific diffraction peaks of FHA (PDF 01-074-4173) were located at  $2\theta$  of  $26.08^\circ, 28.27^\circ, 31.86^\circ, 32.19^\circ,$

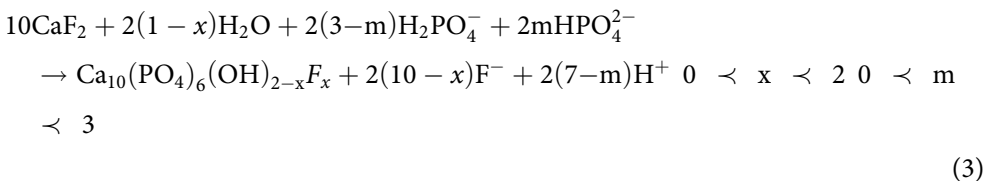
33.37°, 34.27°, 39.37°, 42.33°, 46.97°, 48.66° and 63.08°. In addition, the most intense peak at  $2\theta$ :  $\sim 26.08^\circ$  ((002) plane) implies that the FHA crystals were preferentially oriented along the c-axis [18,21,44]. Moreover, it should be noted that the crystallographic structure of hydroxyapatite and fluorohydroxyapatite are very similar (HA (space group: P63/m; parameters:  $a = b = 9.428 \text{ \AA}$  and  $c = 6.830 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = \beta = 90^\circ$ ,  $\gamma = 120^\circ$ ) [22]. Based on the ASTM card, the peaks of (111), (031), (220) and (400) from the fluorohydroxyapatite layer are accompanied by a small positional shift to the right-hand side compared to the spectra of hydroxyapatite [18], due to the replacement of the  $F^-$  ion ( $1.32 \text{ \AA}$ ) for  $OH^-$  group ( $1.68 \text{ \AA}$ ). Therefore, the contraction in the a-axis dimensions to  $9.416 \text{ \AA}$  was an expected outcome [7,22]. The diffraction peaks of cation-doped FHA layer were weaker than those of the pure FHA layer, indicating low crystallinity [18] (Table 4). Here, we found that the position of (0 0 2) X-ray diffraction peaks shifted slightly to the higher angles when the ions are incorporated.

The crystallites size and crystallinity degree were calculated and summarized in Table 4. These results showed that the presence of copper and magnesium in fluorohydroxyapatite structure decreased the crystallites size and tends to distort the lattice parameters. This result may be due to the substitution of  $Ca^{2+}$  ions by smaller  $Cu^{2+}$  and  $Mg^{2+}$  ions [9,51]. Yanli Cai et al. and other researchers [35] were reported that in the case of apatite-containing Mg and F ions, the contraction along c-axis caused by the substitution of hydroxyl groups by fluorine ions would lead to larger ‘rattling’ space thus the lattice structure becomes less stable. As a result, Mg ions have more chances to enter into the HA crystal structure to occupy the Ca position.

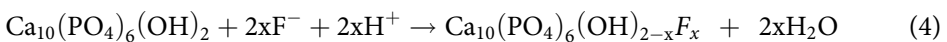
Several studies [9,18] have investigated the mechanism of fluorohydroxyapatite formation through electrodeposition. According to Wang et al. [20], this mechanism involves the addition of  $F^-$  ions into the electrolyte. The  $Ca^{2+}$  ions in the electrolyte rapidly consume the  $F^-$  ions, leading to the formation of  $CaF_2$ , as described by Wang et al. [20]:



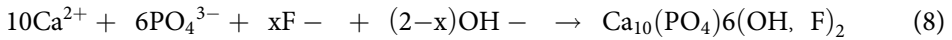
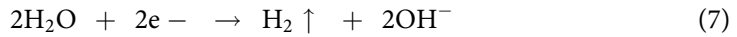
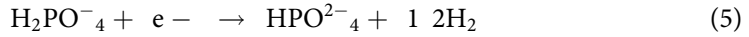
Then,  $CaF_2$  particles further react with  $HPO_4^{2-}$  or  $H_2PO_4^-$  in the solution to form fluorohydroxyapatite precipitations [18]:



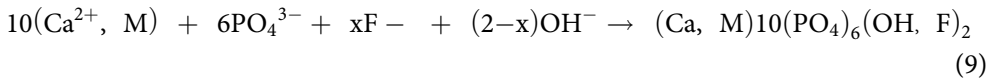
Combining reaction (Eqs. (2,3)), we assume that the mechanism of FHA precipitation in our study may be as follows:



Song et al. [14] showed that the desired FHA coating structure is constructed with the assistance of the cathodic current. Electron transfer at the substrate/electrolyte interface promotes the dissociation of  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  (Eqs. (5-7)), and FHA crystals grow directly on the substrate surface with the increased supersaturation (Eq. (8)):



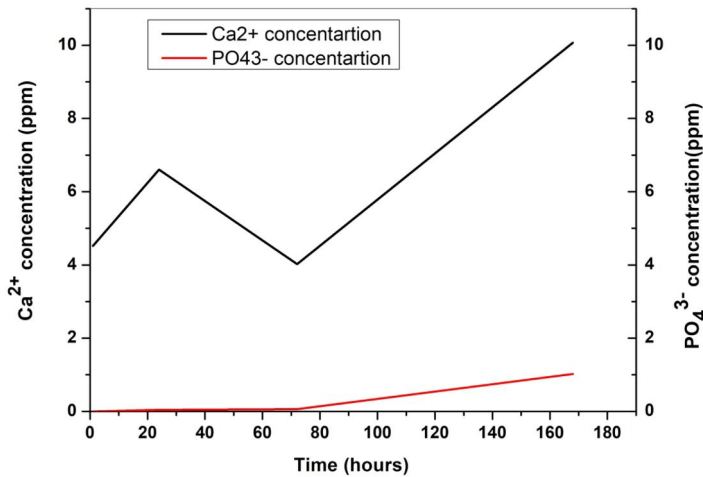
The introduction of metal ions substitutes for calcium ions as shown by the following equation, with structure of the coatings FHA:



Such as  $\text{M} = \text{Cu}^{2+}$  and  $\text{Mg}^{2+}$ .

### 3.4. Immersion test

An *in vitro* dissolution test was performed to examine the impact of an artificial medium that mimics physiological environment on the FHA stability. Figure 5 shows the concentrations of the  $\text{Ca}^{2+}$  and  $\text{PO}_4^{3-}$  ions released into the normal saline solution (at  $37 \pm 1^\circ\text{C}$ ) as a function of immersion time. The results show an increasing and quick dissolution of  $\text{Ca}^{2+}$ . While the  $\text{PO}_4^{3-}$  ion releases at a lower amount,



**Figure 5.** Amounts of phosphate and calcium ions released from the FHA coating into NaCl 9 g/l after 168 h of immersion.

which can be seen at hour 72. The total concentrations of  $\text{Ca}^{2+}$  and  $\text{PO}_4^{3-}$  ions that dissolved in the solution after 168 h were 0.010072 g/l and 0.00102 g/l respectively. Mahmoud Azami et al. [25], showed that during the first week, the synthesized FHAP layer suffered from Ca and P atoms dissolution, whereas Ca atoms dissolved more than P atoms. In the present study, the levels of the  $\text{PO}_4^{3-}$  ion released were in the order of [0–0.00102 g/l], which was also below the normal range [0.024–0.041 g/l] (so this is of importance because phosphate toxicity due to excessive retention of  $\text{PO}_4^{3-}$  in the body) [52].

### 3.5. Potentiodynamic polarisation curves

Generally, Electrochemical Measurements are used in the Corrosion test to check the protective ability of the layers in an aggressive environment. Figure 6 shows the potentiodynamic polarization curves for the uncoated, HAP, FHAP and doped FHAP layers on the Ti substrates after 7 days immersion in the test solution. The values of the corrosion potential ( $E_{\text{corr}}$ ) and the corrosion current density ( $I_{\text{corr}}$ ) were calculated from the curves and listed in Table 5.

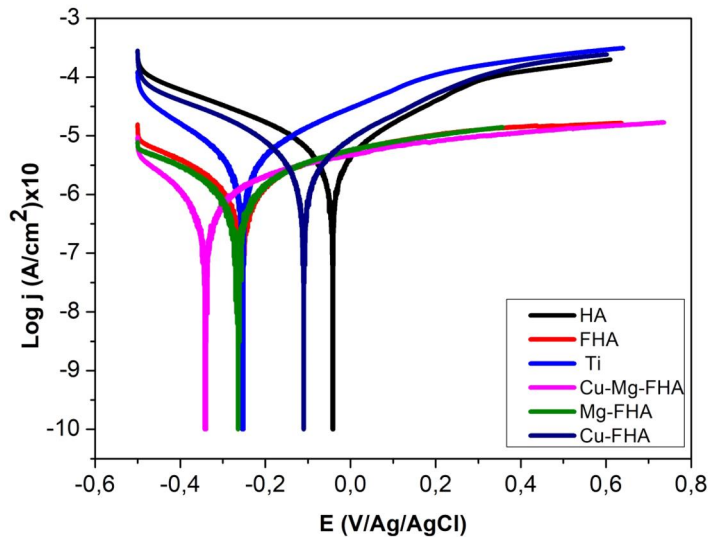


Figure 6. Polarization curves of uncoated, HA, FHA, Cu-FHA, Mg-FHA and Cu-Mg-FHA coated Ti in SBF solution with HAS.

Table 5. Electrochemical parameters of the samples in SBF solution obtained from the polarization curves.

Samples	E <sub>corr</sub> (V/Ag/AgCl)	J <sub>corr</sub> (10 <sup>6</sup> A/cm <sup>2</sup> )	B <sub>c</sub> (V/ decade)	B <sub>a</sub> (V/ decade)	R <sub>p</sub> (10 <sup>3</sup> Ω.cm <sup>2</sup> )	Cr (10 <sup>6</sup> m/year)
Ti	−0.253	8.8107	−0.475	0.495	3.08	103
HA	−0.041	6.87	−0.380	0.317	11.02	80.33
FHA	−0.257	1.0671	−0.252	0.305	16.21	12.48
Cu- FHA	−0.110	7.33	−0.395	0.371	10.10	85.76
Mg- FHA	−0.342	0.6229	−0.184	0.266	31.55	7.285
Cu-Mg- FHA	−0.266	0.9618	−0.295	0.288	27.68	11.24

**Table 6.** Total porosity (P) and protective efficiency (Pe) obtained by using the electrochemical parameters.

Samples	P	Pe (%)
Ti	–	–
HAP	0.75	22.02
FHAP	0.193	85.66
Cu-FHAP	0.59	16.80
Mg-FHAP	0.148	92.93
Cu-Mg-FHAP	0.12	89.08

By concentrating on the form of polarization curves, all the curves are characterized by a large current plateau on the anodic branches due to a passivation process. Nevertheless, The results show that in comparison with the curve of the uncoated specimen, the curves of all coated substrates were shifted to lower  $I_{corr}$  values, indicating that all coatings improved the corrosion resistance of the substrate [10,15,16]; If the passive plateau covers a higher potential domain and the value of the passivation current is smaller, then the material has a high corrosion resistance [16].

The current density (Table 5) of uncoated Ti was  $8.8107 \times 10^{-6}$  A/cm<sup>2</sup>, whereas  $j_{corr}$  of Hap, FHAP, CuFHAP, MgFHAP and Cu-Mg-FHAp coatings was  $6.87 \times 10^{-6}$  A/cm<sup>2</sup>,  $1.0671 \times 10^{-6}$  A/cm<sup>2</sup>,  $7.33 \times 10^{-6}$  A/cm<sup>2</sup>,  $0.6229 \times 10^{-6}$  A/cm<sup>2</sup> and  $0.9618 \times 10^{-6}$  A/cm<sup>2</sup> respectively.

According to the results obtained in Table 5, it can be observed that all coatings have higher polarization resistances ( $R_p$ ) than the substrate, except for the CuFHAP which showed the highest  $j_{corr}$  value.

Although the FHA coating has a higher degree of crystallinity (Table 4), it possesses a lower polarization resistances compared to Mg-FHA. The decrease of the  $R_p$  of FHA coating can be attributed [53] to the increasing boundaries caused by crystals precipitation, which caused the aggressive solution penetrate into the coatings easier *via* these defects and consequently reduces the corrosion resistance of FHAP.

Ti coated with Mg-FHA has a lower corrosion rate ( $7.285 \times 10^{-6}$  m/year), which could be attributed to the high-quality coating that has a significant impact on the corrosion behavior. As illustrated in Figure 2(e) and Table 6, the MgFHAP coating has fewer cracks, a very dense and uniform surface, and lower porosity. The incorporation of fluoride and magnesium ions into the Ca–P crystal structure may have led to the formation of intensive microstructures, which impeded the penetration of the solution into the surface of the substrate. Earlier corrosion studies on ionic-doped HA coatings have shown similar results [7,8].

Exploiting the electrochemical parameters obtained from potentiodynamic polarization curves (Table 5), the total porosity (P) of coating (Table 6) was estimated using Elsener's empirical Eq. (10) [15]:

$$P = \left( \frac{R_{ps}}{R_p} \right) \cdot 10^{\frac{|\Delta E^0|}{b_a}} \quad (10)$$

Where:  $R_{ps}$  and  $R_p$  are the polarization resistance of the substrate and of the coating, respectively,  $\Delta E^0$  the difference between the corrosion potentials of the coatings and of the substrates, and  $b_a$  is the anodic slope of the substrate.

In addition, the protective efficiency ( $P_e$ ) (Table 6) was calculated from the Eq. (11) [54]:

$$P_e = \left( 1 - \frac{i_{\text{corr coating}}}{i_{\text{corr substrate}}} \right) \cdot 100 \quad (11)$$

Where:  $i_{\text{corr coating}}$  and  $i_{\text{corr substrate}}$  are the corrosion current densities in the presence and absence of the coating, respectively.

After comparing the values in Table 6, it was observed that the addition of F, Cu, or Mg into the HA coating significantly decreased porosity, leading to improved corrosion resistance. The MgCuFHA coating exhibited the lowest porosity, followed by MgFHA. The HA coating had the highest porosity value.

The highest  $P_e$  of 85.66, 89.08, and 92.93%, respectively were observed with FHA, Cu- Mg-FHA and Mg-FHA.

### 3.6. Electrochemical impedance spectroscopy measurements

The experimental data of EIS measurements in the form of Nyquist and Bode plots for the uncoated; HA, FHA and doped FHA layers on the Ti substrates after 7 days immersion in the test solution are represented in Figures 7 and 8. The equivalent circuits used for fitting the EIS data are shown in Figure 9. The electrochemical impedance spectroscopy parameters are presented in Table 7.

In the EIS diagrams in Figure 7, it can be noted that the curves of Ti, HA, FHA, Mg-FHA and MgCu-FHA show the similar features, in all cases, the Nyquist plots are not perfect semicircles. This behaviour is generally related the roughness and inhomogeneity of the substrate surface [38]. In the case of copper modified FHA

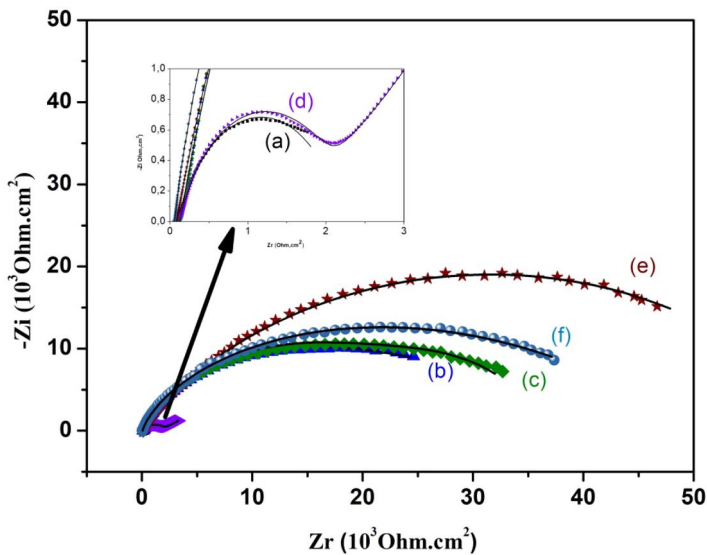


Figure 7. Nyquist plots of uncoated, HA (a), FHA (b), Cu-FHA (c), Mg-FHA (d) and Cu-Mg-FHA (e) coated Ti in SBF solution with HAS.

coating, The Nyquist plot consists of capacitance arc between high frequency and medium frequency, followed by a straight line with  $45^\circ$  to the Zre axis at low frequency.—This means that the Warburg impedance (W) [55]. Whereas W is related to the diffusion of the anodic and cathodic reaction products from the solution to the electrode surface [31,55]. According to Nyquist plots (Figure 7), the uncoated sample had the lowest diameter, indicating that it can corrode easily under contact with physiological solution. The plots of coated samples are higher than that of the blank sample. The semicircle diameter of the samples in Figure 7 is as follows:  $Ti < Ti/Cu-FHA < Ti/HA < Ti/FHA < Ti/MgCu-FHA < Ti/Mg-FHA$ , which suggests that the corrosion resistance was improved particularly by the Mg-FHAP coating.

In Bode plots (Figure 8(a)), higher Z modulus at lower frequency shows a better corrosion resistance. Z modulus of the Ti sample coated with Mg-FHAP is the highest, which was confirmed also by Nyquist diagrams (Figure 7).

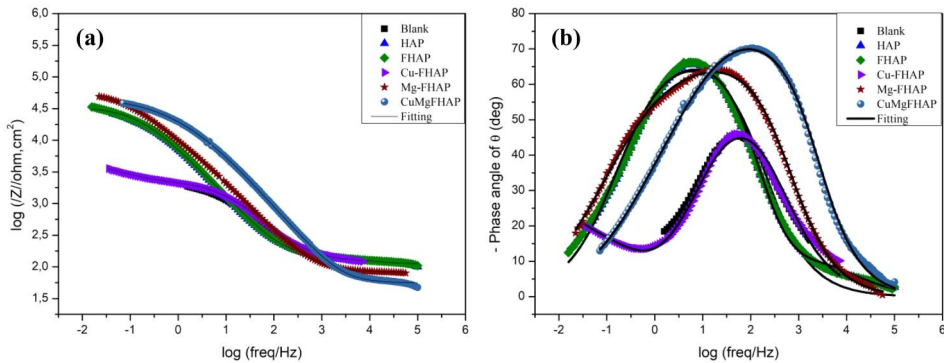
Figure 8(b) shows the Bode-phase plot. The samples have two time constant but the plots of the coated samples show one loop because two time constants coincide on each other [43].

EIS data were fitted with an electrical equivalent circuit (Figure 9(a–c)) by EC-Lab software.  $R_s$  ( $R_{ct}$  Qdl) for Ti (Figure 9(a)). Where  $R_s$  means solution resistance, corresponds to the ohmic resistance, Whereas, Qdl and  $R_{ct}$  are associated with the metal/electrolyte interfaces [56]. The Q symbol represents the possibility of a non-ideal capacitance, impedance of which is defined as:

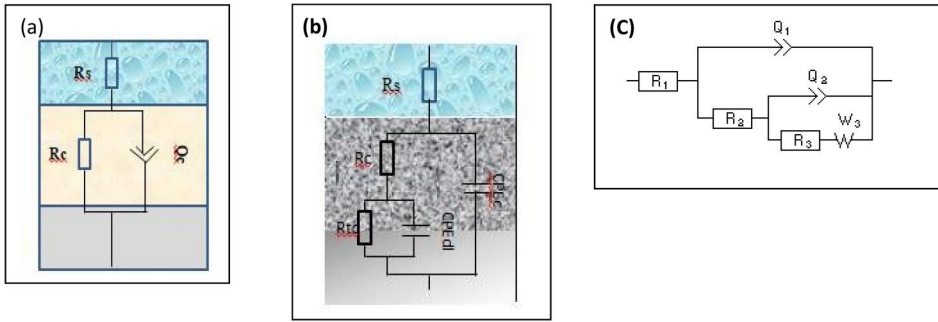
$$Z_{CPE} = [Q (j\omega^n)]^{1-n} \quad (12)$$

With “n” less than 1. For ideal capacitance, “n” is equal to one [57].

The spectrums obtained for HA, FHA, Mg-FHA and MgCu-FHA coated Ti were fitted using the circuit  $R_s$  ( $Q_f$  [ $R_f$  ( $Q_{dl}$   $R_{ct}$ )]) (Figure 9(b)),  $Q_f$  and  $R_f$  are associated with the coating/electrolyte interface [56]. In the case of Cu-FHAP coated Ti the circuit adopted to fit the EIS data was  $R_s$  ( $Q_f$  [ $R_f$  ( $Q_{dl}$  ( $R_{ct}$  W))]) (Figure 9(c)). In this circuit model, W represents the Warburg impedance which is related to the diffusion of corrosive medium and corrosion products [38,58].



**Figure 8.** Bode plots (a,b) of uncoated, HA, FHA, Cu-FHA, Mg-FHA and Cu-Mg-FHA coated Ti in SBF solution with HAS.



**Figure 9.** Equivalent electric circuit used for fitting EIS data of (a) Ti substrate, (b) Cu-FHA layer and (c) HA layer, FHA layer, Mg-FHA layer and Cu-Mg-FHA layer.

**Table 7.** Calculated EIS parameters from equivalent circuit.

Sample name	Rs (Ω.cm <sup>2</sup> )	Rf (Ω.cm <sup>2</sup> )	Qf (F.s(a-1).cm <sup>2</sup> -)	a <sub>1</sub>	S (Ω.cm <sup>2</sup> )	Rct (Ω.cm <sup>2</sup> )	Qdl (F.s(a-1).cm <sup>2</sup> -)	a <sub>3</sub>	x2	Pe%
Ti	106.4	2097	31.82.10 <sup>6-</sup>	0.73	-	-	-	-	0.01862	-
HA	153	55.02	26.10 <sup>6-</sup>	0.70	-	7560	0.117.10 <sup>-3-</sup>	0.91	0.109	72.20
FHA	125	241.4	23.15.10 <sup>6-</sup>	0.82	-	33557	10.03.10 <sup>6-</sup>	0.60	0.281	93.75
Cu-FHA	23.8	83.5	29.04.10 <sup>6-</sup>	0.62	550.2	2105	28.05.10 <sup>6-</sup>	0.71	0.4512	0.38
Mg-FHA	79.72	10538	19.87.10 <sup>6-</sup>	0.80	-	51500	8.10 <sup>6-</sup>	0.60	0.2029	95.93
Cu-Mg-FHA	59.15	5386	3.822.10 <sup>6-</sup>	0.90	-	44520	12.59.10 <sup>6-</sup>	0.50	0.0108	95.30

Rs: solution resistance; Rf: film resistance; Qf: Constant Phase Element (CPE) of the film; Rct: Charge transfer resistance; Qdl: Constant Phase Element (CPE) of double layer; a: X<sup>2</sup>: the error on the fit; Pe: the protective efficiency.

It is apparent from **Table 7** that there is significant difference in the surface film resistance (Rf) and charge transfer resistance (Rct) of the Coatings. The Mg-FHAP coating possess the highest surface film resistance ( $R_f \approx 10538 \Omega.cm^2$ ) and highest charge transfer resistance ( $R_{ct} \approx 51500 \Omega.cm^2$ ) among all the coatings, verifying the barrier performance of this coating. In the case of Cu doped FHAP layer, The Rf ( $\approx 83.5 \Omega.cm^2$ ) and Rct ( $\approx 2105 \Omega.cm^2$ ) are the lowest values, which clearly demonstrate their increased susceptibility to corrosion/dissolution.

In addition, the protective efficiency (Pe) (**Table 7**) was derived according to the following equation [59,60]:

$$P_e = \frac{R_{ct} - R_{ct}^0}{R_{ct}} \times 100 \tag{13}$$

Where: R<sup>0</sup> and R<sub>ct</sub> are charge-transfer resistance values in the absence and presence of the coating, respectively.

**Table 8** presents a concise overview that contrasts the present discoveries with previously released studies, wherein this research’s outcomes are situated within the spectrum of existing works. Discrepancies between the current research and the published works outlined in **Table 8** can be ascribed to variations in operational circumstances or potential experimental discrepancies. For instance, the notable increase in protection efficiency associated with the Mg-FHA coating observed in this

Table 8. Comparison between previous studies and in ours.

Researchers	Coating materials	Type of metal used	Deposition method	Corrosion monitoring technique	Medium used	Protection efficiency
This work	Copper and magnesium substituted fluorohydroxyapatite coatings	titanium	cyclic voltammetry and calcination at 200 °C	Potentiodynamic polarization, linear polarization, EIS	SBF + 0.2g/l HAS at 37 °C	95.93% with Mg-FHA coating
Anene et al. [11]	F5HA-Doped Ytria-Stabilized Zirconia Coatings	Titanium alloy	plasma coating	Potentiodynamic polarization, linear polarization	SBF at 37 °C	85.7% with F5HA + 20 wt.% YSZ
Jiang et al. [61]	fluoridated Ca-Mg-P composite coatings	magnesium alloys	hydrothermal assisted sol-gel process and dried at 60 °C	Potentiodynamic polarization, linear polarization, EIS	SBF at 37 °C	Not measured
Batebi et al. [26]	silver/fluor-hydroxyapatite composite coatings	titanium	sol-gel method and calcination at 550 °C	Potentiodynamic polarization, linear polarization	SBF at 37 °C	Not measured
Sanyal et al. [49]	strontium-zinc co-substituted fluorohydroxyapatite coating	-	sol-gel method and calcination at 200 °C	-	SBF at 37 °C	Not measured
Totea et al. [35]	Cu and Zn ions in fluoridated hydroxyapatite coating	CoCrMo	Electro-deposition	Not measured	-	Not measured
Furko et al. [14]	silver and zinc doped bioceramic layer	Titanium alloy	pulse current at 70 1 C	Potentiodynamic polarization, linear polarization, EIS	Ringer's solution at 35 °C	Not measured
Huang et al. [7]	zinc-doped fluorohydroxyapatite nanocomposite coatings	Titanium	Electro-deposition	Potentiodynamic polarization, linear polarization	SBF at 37 °C	Not measured
Gop et al. [2]	strontium and magnesium substituted porous hydroxyapatite/poly(3,4-ethylenedioxythiophene) coating	316L stainless steel	Electro-deposition	Potentiodynamic polarization, linear polarization, EIS	Ringer's solution at 35 °C	Not measured
Bir et al. [18]	fluorohydroxyapatite doped by Cu <sup>2+</sup> , Zn <sup>2+</sup> , Ag <sup>+</sup>	316L stainless steel	Electro-deposition	Potentiodynamic polarization, linear polarization, EIS	-	Not measured

SBF: Simulated body fluid; HAS: Human albumin serum; EIS: Electrochemical impedance spectroscopy.

investigation could potentially be linked to the existence of albumin within the aggressive environment [4,13].

#### 4. Conclusions

In the current study, copper- and magnesium-substituted FHA nanostructured coatings were synthesized on a freshly polished Ti surface using a cyclic voltammetry deposition method. The corrosion response associated with these new composite materials was then studied in simulated body fluid.

From the experimental results, the following conclusions can be drawn.

- The electrochemical deposition process has been successfully used for synthesis monophase metal ions-doped fluorohydroxyapatite coatings on the Ti substrate;
- The results of FTIR, XRD, SEM and EDS prove the successful deposition of homogenous coatings on the titanium substrate. However, the introduction of these ions gives non-stoichiometric apatites which have a  $(Ca + M)/P$  ratio less than 1.67.
- The additions of ions reduced the crystallite size, increased crystallinity and changed the structure of F-hydroxyapatite;
- All the coatings exhibited good corrosion resistance in artificial medium: low corrosion current density (from  $0.9618 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$  to  $6.87 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$ ), high polarization resistance (from 11 k $\Omega$  to 27 k $\Omega$ ), low porosity (from 0.12 to 0.75) and high protective efficiency (max. 92.93%).
- The Mg-FHAP coatings exhibited the best corrosion resistance;
- The values of polarization resistance, calculated from potentiodynamic measurements, are in very good accordance with the values of corrosion resistance, derived from EIS measurements for each sample;
- Finally, the HA film doped with copper and magnesium as prepared, in addition to its well-known property of improvement, seems to present the additional properties of increasing the resistance of the biomaterial against corrosion.

We would recommend conducting a comprehensive study on the corrosion behavior and surface modifications of the coated substrates in SBF with HAS. To gain a better understanding of the role of albumin on the samples, it would be necessary to perform additional XRD, AFM analysis and microstructural characterization. This would provide valuable insights into the behavior of the substrate and help to determine the appropriate modifications needed to improve its performance.

#### Disclosure statement

The authors declare that they have no conflict of interest.

#### References

- [1] Thanh DTM, Nam PT, Phuong NT, et al. Controlling the electrodeposition, morphology and structure of hydroxyapatite coating on 316L stainless steel. *Mater Sci Eng C Mater Biol Appl.* 2013;33(4):2037–2045. doi: [10.1016/j.msec.2013.01.018](https://doi.org/10.1016/j.msec.2013.01.018).

- [2] Gopi D, Ramya S, Rajeswari D, et al. Development of strontium and magnesium substituted porous hydroxyapatite/poly(3,4-ethylenedioxythiophene) coating on surgical grade stainless steel and its bioactivity on osteoblast cells. *Colloids Surf B Biointerfaces*. 2014; 114:234–240. doi: [10.1016/j.colsurfb.2013.10.011](https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2013.10.011).
- [3] Rehman M, Wang Y, Ishfaq K, et al. Potential assessment in laser powder bed fusion of bionic porous Ti scaffolds concerning compressive behavior, porosity, and surface roughness. *J Manuf Process*. 2023;95:461–478. doi: [10.1016/j.jmapro.2023.04.030](https://doi.org/10.1016/j.jmapro.2023.04.030).
- [4] Rehman M, Wang Y, Ishfaq K, et al. Manufacturability study in laser powder bed fusion of biomedical Ti alloys for orthopedic implants: an investigation of mechanical properties, process-induced porosity and surface roughness. *RPJ*. 2023;29(6):1299–1323. doi: [10.1108/RPJ-02-2022-0042](https://doi.org/10.1108/RPJ-02-2022-0042).
- [5] Ishfaq K, Rehman M, Khan AR, et al. A review on the performance characteristics, applications, challenges and possible solutions in electron beam melted Ti-based orthopaedic and orthodontic implants. *RPJ*. 2022;28(3):525–545. doi: [10.1108/RPJ-03-2021-0060](https://doi.org/10.1108/RPJ-03-2021-0060).
- [6] Rehman M, Yanen W, Mushtaq RT, et al. Additive manufacturing for biomedical applications: a review on classification, energy consumption, and its appreciable role since COVID-19 pandemic. *Prog Addit Manuf*. 2022. doi: [10.1007/s40964-022-00373-9](https://doi.org/10.1007/s40964-022-00373-9).
- [7] Huang Y, Zhang X, Qiao H, et al. Corrosion resistance and cytocompatibility studies of zinc-doped fluorohydroxyapatite nanocomposite coatings on titanium implant. *Ceram Int*. 2016;42(1):1903–1915. doi: [10.1016/j.ceramint.2015.09.160](https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.09.160).
- [8] Sharifnabi A, Fathi MH, Eftekhari Yekta B, et al. The structural and bio-corrosion barrier performance of Mg-substituted fluorapatite coating on 316L stainless steel human body implant. *Appl Surf Sci*. 2014;288:331–340. doi: [10.1016/j.apsusc.2013.10.029](https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.10.029).
- [9] Özcan M, Hämmerle C. Titanium as a reconstruction and implant material in dentistry: advantages and pitfalls. *Materials*. 2012;5(9):1528–1545. doi: [10.3390/ma5091528](https://doi.org/10.3390/ma5091528).
- [10] Yajing Y, Qiongqiong D, Yong H, et al. Magnesium substituted hydroxyapatite coating on titanium with nanotubular TiO<sub>2</sub> intermediate layer via electrochemical deposition. *Appl Surf Sci*. 2014;305:77–85. doi: [10.1016/j.apsusc.2014.02.163](https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.02.163).
- [11] Anene FA, Jaafar CNA, Mohamed Ariff AH, et al. Biomechanical properties and corrosion resistance of Plasma-Sprayed fish scale hydroxyapatite (FsHA) and FsHA-Doped Yttria-Stabilized zirconia coatings on Ti–6Al–4V alloy for biomedical applications. *Coatings*. 2023;13(1):199. doi: [10.3390/coatings13010199](https://doi.org/10.3390/coatings13010199).
- [12] Szesz EM, de Souza GB, de Lima GG, et al. Improved tribo-mechanical behavior of CaP-containing TiO<sub>2</sub> layers produced on titanium by shot blasting and micro-arc oxidation. *J Mater Sci Mater Med*. 2014;25(10):2265–2275. doi: [10.1007/s10856-014-5238-9](https://doi.org/10.1007/s10856-014-5238-9).
- [13] Vasilescu C, Drob P, Vasilescu E, et al. Characterisation and corrosion resistance of the electrodeposited hydroxyapatite and bovine serum albumin/hydroxyapatite films on Ti–6Al–4V–1Zr alloy surface. *Corros Sci*. 2011;53(3):992–999. doi: [10.1016/j.corsci.2010.11.033](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2010.11.033).
- [14] Furko M, Jiang Y, Wilkins T, et al. Development and characterization of silver and zinc doped bioceramic layer on metallic implant materials for orthopedic application. *Ceram Int*. 2016;42(4):4924–4931. doi: [10.1016/j.ceramint.2015.12.006](https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.12.006).
- [15] Azem FA, Kiss A, Birlik I, et al. The corrosion and bioactivity behavior of SiC doped hydroxyapatite for dental applications. *Ceram Int*. 2014;40(10):15881–15887. doi: [10.1016/j.ceramint.2014.07.116](https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.07.116).
- [16] Yan Y, Zhang X, Huang Y, et al. Antibacterial and bioactivity of silver substituted hydroxyapatite/TiO<sub>2</sub> nanotube composite coatings on titanium. *Appl Surf Sci*. 2014; 314:348–357. doi: [10.1016/j.apsusc.2014.07.027](https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.07.027).
- [17] Kim ES, Jeong YH, Choe HC, et al. Preparation of silicon-substituted hydroxyapatite coatings on Ti–30Nb–xTa alloys using cyclic electrochemical deposition method. *Thin Solid Films*. 2014;572:99–104. doi: [10.1016/j.tsf.2014.09.020](https://doi.org/10.1016/j.tsf.2014.09.020).

- [18] Bir F, Khireddine H, Touati A, et al. Electrochemical depositions of fluorohydroxyapatite doped by  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^{+}$  on stainless steel substrates. *Appl Surf Sci.* 2012; 258(18):7021–7030. doi: [10.1016/j.apsusc.2012.03.158](https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.03.158).
- [19] Wang J, Chao Y, Wan Q, et al. Fluoridated hydroxyapatite coatings on titanium obtained by electrochemical deposition. *Acta Biomater.* 2009;5(5):1798–1807. doi: [10.1016/j.actbio.2009.01.005](https://doi.org/10.1016/j.actbio.2009.01.005).
- [20] Mohajernia S, Hejazi S, Eslami A, et al. Modified nanostructured hydroxyapatite coating to control the degradation of magnesium alloy AZ31 in simulated body fluid. *Surf Coat Technol.* 2015;263:54–60. doi: [10.1016/j.surfcoat.2014.12.059](https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2014.12.059).
- [21] Huang Y, Yan Y, Pang X. Electrolytic deposition of fluorine-doped hydroxyapatite/ $\text{ZrO}_2$  films on titanium for biomedical applications. *Ceram Int.* 2013; 39(1):245–253. doi: [10.1016/j.ceramint.2012.06.017](https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.06.017).
- [22] Bakhsheshi-Rad HR, Hamzah E, Daroonparvar M, et al. In-vitro degradation behavior of Mg alloy coated by fluorine doped hydroxyapatite and calcium deficient hydroxyapatite. *Trans Nonferrous Met Soc China.* 2014;24(8):2516–2528. doi: [10.1016/S1003-6326\(14\)63378-1](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(14)63378-1).
- [23] Kizuki T, Matsushita T, Kokubo T. Antibacterial and bioactive calcium titanate layers formed on Ti metal and its alloys. *J Mater Sci Mater Med.* 2014;25(7):1737–1746. doi: [10.1007/s10856-014-5201-9](https://doi.org/10.1007/s10856-014-5201-9).
- [24] Alagarsamy K, Vishwakarma V, Kaliaraj GS, et al. Biological adhesion and electrochemical behavior of Ag-ZrO<sub>2</sub> bioceramic coatings for biomedical applications. *J Adhes Sci Technol.* 2020;34(4):349–368. doi: [10.1080/01694243.2019.1666627](https://doi.org/10.1080/01694243.2019.1666627).
- [25] Azami M, Jalilifiroozinezhad S, Mozafari M, et al. Synthesis and solubility of calcium fluoride/hydroxy-fluorapatite nanocrystals for dental applications. *Ceram Int.* 2011; 37(6):2007–2014. doi: [10.1016/j.ceramint.2011.02.025](https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2011.02.025).
- [26] Batebi K, Abbasi Khazaei B, Afshar A. Characterization of sol-gel derived silver/fluorohydroxyapatite composite coatings on titanium substrate. *Surf Coat Technol.* 2018;352: 522–528. doi: [10.1016/j.surfcoat.2018.08.021](https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2018.08.021).
- [27] Pierre AC. Applications of Sol-Gel processing. In *Introduction to Sol-Gel processing* [Internet]. Cham: Springer International Publishing; 2020. p. 597–685.
- [28] Mohseni E, Zalnezhad E, Bushroa AR. Comparative investigation on the adhesion of hydroxyapatite coating on Ti-6Al-4V implant: a review paper. *Int J Adhes Adhes.* 2014;48:238–257. doi: [10.1016/j.ijadhadh.2013.09.030](https://doi.org/10.1016/j.ijadhadh.2013.09.030).
- [29] Marashi-Najafi F, Khalil-Allafi J, Etmianfar MR, et al. Corrosion resistance and in vitro evaluation of the pulsed current electrodeposited hydroxyapatite coatings on nitinol shape memory alloy. *Mater Corros.* 2017;68(11):1237–1245. doi: [10.1002/maco.201709702](https://doi.org/10.1002/maco.201709702).
- [30] Bell B, Scholvin D, Jin C, et al. Pulsed laser deposition of hydroxyapatite-diamondlike carbon multilayer films and their adhesion aspects. *J Adhes Sci Technol.* 2006;20(2–3): 221–231. doi: [10.1163/156856106775897748](https://doi.org/10.1163/156856106775897748).
- [31] Abdel-Hamid Z, Rashad MM, Mahmoud SM, et al. Electrochemical hydroxyapatite-cobalt ferrite nanocomposite coatings as well hyperthermia treatment of cancer. *Mater Sci Eng C Mater Biol Appl.* 2017;76:827–838. doi: [10.1016/j.msec.2017.03.126](https://doi.org/10.1016/j.msec.2017.03.126).
- [32] Romonti DC, Anghel G, Voicu G. Selecting super hydrophilic phosphate masses coatings electrodeposited on titanium for medical applications. In *2014 international semiconductor conference (CAS)*. 2014. p. 113–116. doi: [10.1109/SMICND.2014.6966408](https://doi.org/10.1109/SMICND.2014.6966408).
- [33] Cai Y, Zhang S, Zeng X, et al. Improvement of bioactivity with magnesium and fluorine ions incorporated hydroxyapatite coatings via sol-gel deposition on Ti6Al4V alloys. *Thin Solid Films.* 2009;517(17):5347–5351. doi: [10.1016/j.tsf.2009.03.071](https://doi.org/10.1016/j.tsf.2009.03.071).
- [34] Cao J, Lian R, Jiang X. Magnesium and fluoride doped hydroxyapatite coatings grown by pulsed laser deposition for promoting titanium implant cytocompatibility. *Appl Surf Sci.* 2020;515:146069. doi: [10.1016/j.apsusc.2020.146069](https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.146069).

- [35] Totea G, Ionita D, Demetrescu I. Influence of doping ions on the antibacterial activity of biomimetic coating on CoCrMo alloy. *J Bionic Eng.* 2015;12(4):583–591. doi: [10.1016/S1672-6529\(14\)60148-7](https://doi.org/10.1016/S1672-6529(14)60148-7).
- [36] Standard Practice for Preparing (PDF). Cleaning, and evaluating corrosion test specimens 1 | Fasmid Oil - Academia.edu [Internet] [cited 2023 Apr 30]. Available from: [https://www.academia.edu/32647885/Standard\\_Practice\\_for\\_Preparing\\_Cleaning\\_and\\_Evaluating\\_Corrosion\\_Test\\_Specimens\\_1](https://www.academia.edu/32647885/Standard_Practice_for_Preparing_Cleaning_and_Evaluating_Corrosion_Test_Specimens_1)
- [37] Huang Y, Han S, Pang X, et al. Electrodeposition of porous hydroxyapatite/calcium silicate composite coating on titanium for biomedical applications. *Appl Surf Sci.* 2013; 271:299–302. doi: [10.1016/j.apsusc.2013.01.187](https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.01.187).
- [38] Hu Z, Ma F, Shen L, et al. Superior anti-corrosion performance on Cu substrate achieved by dense polypropylene coating with ultrahigh inhibition efficiency deposited via the environmental-friendly method. *Corros Sci.* 2021;191:109783. doi: [10.1016/j.corros.2021.109783](https://doi.org/10.1016/j.corros.2021.109783).
- [39] Nasiri-Tabrizi B. Thermal treatment effect on structural features of mechano-synthesized fluorapatite-titania nanocomposite: a comparative study. *J Adv Ceram.* 2014;3(1): 31–42. doi: [10.1007/s40145-014-0090-4](https://doi.org/10.1007/s40145-014-0090-4).
- [40] Roy M, Bandyopadhyay A, Bose S. Induction plasma sprayed Sr and Mg doped nano hydroxyapatite coatings on Ti for bone implant. *J Biomed Mater Res B Appl Biomater.* 2011;99(2):258–265. doi: [10.1002/jbm.b.31893](https://doi.org/10.1002/jbm.b.31893).
- [41] El Mhammedi MA, Achak M, Bakasse M, et al. Physico-chemical characterization of electrochemical deposit of  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  on copper surfaces. *Appl Surf Sci.* 2007; 253(14):5925–5930. doi: [10.1016/j.apsusc.2007.01.085](https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2007.01.085).
- [42] Nikčević I, Jokanović V, Mitrić M, et al. Mechanochemical synthesis of nanostructured fluorapatite/fluorhydroxyapatite and carbonated fluorapatite/fluorhydroxyapatite. *J Solid State Chem.* 2004;177(7):2565–2574. doi: [10.1016/j.jssc.2004.03.024](https://doi.org/10.1016/j.jssc.2004.03.024).
- [43] Romonçi DC, Iskra J, Bele M, et al. Elaboration and characterization of fluorohydroxyapatite and fluoroapatite sol – gel coatings on CoCrMo alloy. *J Alloys Compd.* 2016;665: 355–364. doi: [10.1016/j.jallcom.2016.01.072](https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.01.072).
- [44] Qiao H, Zou Q, Yuan C, et al. Composite coatings of lanthanum-doped fluor-hydroxyapatite and a layer of strontium titanate nanotubes: fabrication, bio-corrosion resistance, cytocompatibility and osteogenic differentiation. *Ceram Int.* 2018;44(14):16632–16646. doi: [10.1016/j.ceramint.2018.06.090](https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.06.090).
- [45] Ciobanu G, Harja M. Cerium-doped hydroxyapatite/collagen coatings on titanium for bone implants. *Ceram Int.* 2019;45(2):2852–2857. doi: [10.1016/j.ceramint.2018.07.290](https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.07.290).
- [46] Yu W, Sun R, Guo Z, et al. Novel fluoridated hydroxyapatite/MAO composite coating on AZ31B magnesium alloy for biomedical application. *Appl Surf Sci.* 2019;464:708–715. doi: [10.1016/j.apsusc.2018.09.148](https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.09.148).
- [47] Landi E, Tampieri A, Mattioli-Belmonte M, et al. Biomimetic Mg- and  $\text{Mg}_3\text{CO}_3$ -substituted hydroxyapatites: synthesis characterization and in vitro behaviour. *J Eur Ceram Soc.* 2006;26(13):2593–2601. doi: [10.1016/j.jeurceramsoc.2005.06.040](https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2005.06.040).
- [48] Liu C, Tian A, Yang H, et al. Electrodeposited hydroxyapatite coatings on the  $\text{TiO}_2$  nanotube in static magnetic field. *Appl Surf Sci.* 2013;287:218–222. doi: [10.1016/j.apsusc.2013.09.131](https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.09.131).
- [49] Sanyal V, Raja CR. Synthesis, characterization and in-vitro studies of strontium-zinc co-substituted fluorohydroxyapatite for biomedical applications. *J Non-Cryst Solids.* 2016;445–446:81–87. doi: [10.1016/j.jnoncrysol.2016.05.010](https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2016.05.010).
- [50] Vyas V, Kaur T, Kar S, et al. Biofunctionalization of commercially pure titanium with chitosan/hydroxyapatite biocomposite via silanization: evaluation of biological performances. *J Adhes Sci Technol.* 2017;31(16):1768–1781. doi: [10.1080/01694243.2016.1278070](https://doi.org/10.1080/01694243.2016.1278070).
- [51] Sivaraj D, Vijayalakshmi K, Ganeshkumar A, et al. Tailoring Cu substituted hydroxyapatite/functionalized multiwalled carbon nanotube composite coating on 316L SS

- implant for enhanced corrosion resistance, antibacterial and bioactive properties. *Int J Pharm.* 2020;590:119946. doi: [10.1016/j.ijpharm.2020.119946](https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2020.119946).
- [52] Witek L, Shi Y, Smay J. Controlling calcium and phosphate ion release of 3D printed bioactive ceramic scaffolds: an in vitro study. *J Adv Ceram.* 2017;6(2):157–164. doi: [10.1007/s40145-017-0228-2](https://doi.org/10.1007/s40145-017-0228-2).
- [53] Yang Y, Zhang C, Peng Y, et al. Effects of crystallization on the corrosion resistance of Fe-based amorphous coatings. *Corros Sci.* 2012;59:10–19. doi: [10.1016/j.corsci.2012.02.003](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2012.02.003).
- [54] Pruncu CI, Braic M, Dearn KD, et al. Corrosion and tribological performance of quasi-stoichiometric titanium containing carbo-nitride coatings. *Arab J Chem.* 2017;10(7):1015–1028. doi: [10.1016/j.arabjc.2016.09.009](https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2016.09.009).
- [55] Liao X, Cao F, Zheng L, et al. Corrosion behaviour of copper under chloride-containing thin electrolyte layer. *Corros Sci.* 2011;53(10):3289–3298. doi: [10.1016/j.corsci.2011.06.004](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2011.06.004).
- [56] Chozhanathmisra M, Ramya S, Kavitha L, et al. Development of zinc-halloysite nanotube/minerals substituted hydroxyapatite bilayer coatings on titanium alloy for orthopedic applications. *Colloids Surf Physicochem Eng Asp.* 2016;511:357–365. doi: [10.1016/j.colsurfa.2016.10.018](https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2016.10.018).
- [57] Anandan C, Mohan L. In vitro corrosion behavior and apatite growth of oxygen plasma ion implanted titanium alloy  $\beta$ -21S. *J of Materi Eng and Perform.* 2013;22(11):3507–3516. doi: [10.1007/s11665-013-0628-6](https://doi.org/10.1007/s11665-013-0628-6).
- [58] Talha M, Wang Q, Xu M, et al. Improved corrosion protective performance of hybrid silane coatings reinforced with nano ZnO on 316 L stainless steel. *Colloid Interface Sci Commun.* 2021;42:100411. doi: [10.1016/j.colcom.2021.100411](https://doi.org/10.1016/j.colcom.2021.100411).
- [59] Mekhiche L, Maouche N, Nessark B, et al. Composites of polyaniline/CdTe for corrosion protection of mild steel XC 70 in a 3.5% NaCl solution. *J Adhes Sci Technol.* 2021;35(23):2602–2624. doi: [10.1080/01694243.2021.1899508](https://doi.org/10.1080/01694243.2021.1899508).
- [60] Rugmini Ammal P, Prajila M, Joseph A. Effective inhibition of mild steel corrosion in hydrochloric acid using EBIMOT, a 1, 3, 4-oxadiazole derivative bearing a 2-ethylbenzimidazole moiety: electro analytical, computational and kinetic studies. *Egypt J Pet.* 2018;27(4):823–833. doi: [10.1016/j.ejpe.2017.12.004](https://doi.org/10.1016/j.ejpe.2017.12.004).
- [61] Jiang Y, Zhu L, Cai S, et al. Corrosion-resistant fluoridated Ca–Mg–P composite coating on magnesium alloys prepared via hydrothermal assisted sol–gel process. *J Mater Res.* 2018;33(22):3793–3800. doi: [10.1557/jmr.2018.270](https://doi.org/10.1557/jmr.2018.270).

## Résumé

Dans le but d'améliorer les propriétés biologiques ainsi que la résistance à la corrosion du titane commercialement pur (Ti Cp) en milieu physiologique, ce travail porte sur l'électrodéposition d'hydroxyapatite fluorée (FHA), dopée au cuivre et/ou au magnésium, sur un substrat en Ti Cp. la première partie de ce travail s'est concentrée sur la synthèse d'une hydroxyapatite fluorée pure par chronopotentiométrie à une température de 65 °C. L'influence de la densité de courant et du temps de dépôt sur les caractéristiques structurales, morphologiques et sur la résistance à la corrosion des revêtements ont été étudiés par diffraction des rayons X (DRX), microscopie électronique à balayage (MEB) et méthodes électrochimiques. Les résultats ont démontré qu'un temps de dépôt de 20 minutes et une densité de courant de 0,8 mA/cm<sup>2</sup> permettaient d'obtenir un revêtement de FHA homogène et uniforme, constitué de cristaux nanométriques en forme d'aiguilles — une morphologie proche de celle de la phase minérale osseuse — et offrant une excellente résistance à la corrosion. De plus, la présence de molécules organiques telles que l'albumine dans le milieu physiologique améliore encore la résistance à la corrosion du substrat revêtu de FHA. Dans la deuxième partie, la synthèse de l'hydroxyapatite fluorée pure a été réalisée par voltampérométrie cyclique. L'étude paramétrique des conditions expérimentales a permis de sélectionner une température de 65 °C et 30 cycles comme conditions optimales pour obtenir un dépôt de FHA adéquat. Enfin, dans la troisième partie, des ions présentant des propriétés biologiques intrinsèques, tels que le magnésium et/ou le cuivre, ont été proposés comme agents dopants pour les revêtements FHA. Des tests électrochimiques, utilisant des méthodes stationnaires et non stationnaires, ont été effectués pour évaluer l'effet de l'introduction des ions Cu<sup>2+</sup> et Mg<sup>2+</sup> sur la réactivité de la FHA dans une solution SBF. Les résultats ont montré une amélioration de l'effet barrière des revêtements contenant 100 ppm de cuivre et 1000 ppm de magnésium. Les analyses par FTIR, DRX et MEB ont confirmé que cette amélioration était due à l'insertion de ces cations métalliques dans la matrice de FHA.

**Mots clés :** électrodéposition, Ti Cp, hydroxyapatite fluorée, Albumine, corrosion, substitution.

## Abstract

In order to improve the biological properties and corrosion resistance of commercially pure titanium (Cp-Ti) in physiological environments, this work focuses on the electrodeposition of fluorinated hydroxyapatite (FHA), doped with copper and/or magnesium, onto a Cp-Ti substrate. The first part of this study focused on the synthesis of pure fluorinated hydroxyapatite via chronopotentiometry at a temperature of 65 °C. The influence of current density and deposition time on the structural, morphological characteristics, as well as the corrosion resistance of the coatings, was investigated using X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), and electrochemical methods. The results showed that a deposition time of 20 minutes and a current density of 0.8 mA/cm<sup>2</sup> resulted in a homogeneous and uniform FHA coating, composed of needle-like nanocrystals — a morphology similar to that of the bone mineral phase — and exhibiting excellent corrosion resistance. Furthermore, the presence of organic molecules such as albumin in the physiological medium further improved the corrosion resistance of the FHA-coated substrate. In the second part, the synthesis of pure fluorinated hydroxyapatite was carried out using cyclic voltammetry. A parametric study of the experimental conditions identified 65 °C and 30 cycles as the optimal parameters for achieving a suitable FHA deposit. Finally, in the third part, ions with intrinsic biological properties, such as magnesium and/or copper, were proposed as dopants for the FHA coatings. Electrochemical tests, using both stationary and non-stationary methods, were conducted to evaluate the effect of incorporating Cu<sup>2+</sup> and Mg<sup>2+</sup> ions on the reactivity of FHA in a simulated body fluid (SBF) solution. The results demonstrated an improvement in the barrier effect of coatings containing 100 ppm of copper and 1000 ppm of magnesium. FTIR, XRD, and SEM analyses confirmed that this improvement was due to the incorporation of these metallic cations into the FHA matrix.

**Keywords:** electrodeposition, Cp-Ti, fluorinated hydroxyapatite, albumin, corrosion, substitution.

## المخلص

يهدف تحسين الخصائص البيولوجية ومقاومة التآكل لعنصر التيتانيوم النقي تجاريًا (Ti Cp) في وسط فيزيولوجي، يتناول هذا العمل دراسة عملية الترسيب الكهربائي لهيدروكسي أباتيت الفلور (FHA) المشوب بأيونات النحاس و/أو المغنيسيوم على ركيزة من Ti Cp.

ركز الجزء الأول من هذا البحث على تحضير هيدروكسي أباتيت فلوري نقي باستخدام تقنية الكرونوبوتنشيو مترية عند درجة حرارة 65 درجة مئوية. وقد جرى تحليل تأثير كل من كثافة التيار وزمن الترسيب على الخصائص البنيوية والمورفولوجية، بالإضافة إلى مقاومة التآكل للطبقات المترسية، وذلك باستخدام حيود الأشعة السينية (XRD)، المجهر الإلكتروني الماسح (SEM)، والتقنيات الكهروكيميائية.

أظهرت النتائج أن الترسيب لمدة 20 دقيقة وبكثافة تيار قدرها 0.8 ملي أمبير/سم<sup>2</sup> يؤدي إلى تكوين طبقة FHA متجانسة وموحدة، مكونة من بلورات نانوية ذات شكل إبر — وهي مورفولوجيا تشبه تلك الخاصة بالطور المعدني للعظم — وتُظهر مقاومة ممتازة للتآكل. علاوة على ذلك، تبيّن أن وجود جزيئات عضوية مثل الألبومين في الوسط الفيزيولوجي يُعزز من مقاومة التآكل للسطح المغطى بـ FHA.

أما في الجزء الثاني من الدراسة، فقد تم تحضير هيدروكسي أباتيت فلوري نقي باستخدام تقنية الفولتميترية الدورية، حيث أفضت الدراسة البارامترية لشروط التشغيل إلى تحديد درجة حرارة 65 درجة مئوية وعدد 30 دورة كأفضل ظروف للحصول على طبقة FHA مناسبة.

وفي الجزء الثالث، تم اقتراح استخدام أيونات ذات خصائص بيولوجية متأصلة، مثل المغنيسيوم و/أو النحاس، كعوامل تشويب للطبقات FHA. وقد أُجريت اختبارات كهروكيميائية باستخدام طرق ثابتة وغير ثابتة لتقييم تأثير إدخال أيونات  $Cu^{2+}$  و  $Mg^{2+}$  على تفاعلية FHA في محلول محاكٍ لسوائل الجسم (SBF). أظهرت النتائج تحسّنًا ملحوظًا في التأثير الحاجز للطبقات التي تحتوي على 100 جزء في المليون من النحاس و1000 جزء في المليون من المغنيسيوم. وأكدت تحاليل FTIR و XRD و SEM أن هذا التحسن ناتج عن إدماج هذه الكاتيونات المعدنية ضمن بنية مصفوفة FHA.

**الكلمات المفتاحية:** الترسيب الكهربائي، Ti Cp، هيدروكسي أباتيت فلوري، الألبومين، التآكل، التشويب.