

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

BADJI MOKHTAR- ANNABA UNIVERSITY
UNIVERSITE BADJI MOKHTAR- ANNABA



جامعة باجي مختار- عنابة-

Faculté Des Sciences De L'ingénieur

Département de Métallurgie et Génie des Matériaux

MEMOIRE

Présenté en vue de l'obtention du diplôme de MAGISTER

THEME

*Elaboration d'un biomatériau à base de titane par
frittage et sa caractérisation électrochimique en
comparaison avec un implant classique.*

Option : Physico-chimie des matériaux

Par
RAHAL Bouzid

DIRECTEUR DE MEMOIRE : ***CHADLI Hacène*** MC. U.ANNABA

DEVANT LE JURY

PRESIDENT : ***ATOUI l'Hadi*** Pr. U.ANNABA

EXAMINATEURS: ***RETIMA Mohamed*** MC. U.ANNABA

ZAHZOUH Moussa MC. U.ANNABA

BOUDEBANE Saïd MC. U.ANNABA

Année 2009

RESUME

L'objectif de ce travail est l'élaboration d'un biomatériau à base de titane Ti45Ni (type implant) par frittage et sa caractérisation électrochimique dans une solution de Ringer. En comparaison avec un implant classique il s'agit de l'acier inoxydable 316L.

Dans le domaine biomédical (chirurgie orthopédique et dentaire, prothèses de hanche et de genou) les alliages de titane représentent des biomatériaux de choix en raison de leurs caractéristiques physiques et biologiques. Par exemple, ils présentent une excellente résistance à la corrosion ainsi qu'un caractère biocompatible très prononcé. Du fait de la combinaison de leurs bonnes propriétés mécaniques et de leurs faibles masses volumiques les alliages à base de titane sont largement utilisés dans l'industrie aéronautique.

Pour cela nous avons utilisé la technique du frittage dans l'élaboration de nos échantillons pour assurer une bonne adhérence des tissus avec la prothèse. Les différentes phases obtenues ont été confirmées par les RX.

Pour connaître l'effet du milieu agressif sur les deux alliages nous avons réalisé un montage classique de trois électrodes couplé à un potentiostat de type EG &G modèle 273 contrôlée par un micro-ordinateur pour la caractérisation électrochimique et les mesures d'impédances électrochimique. Pour les tests de la dureté, nous avons utilisé un microduromètre semi automatique de type Zwick à pénétration Vickers.

Les résultats des différentes analyses montrent que les deux alliages (Ti45Ni et l'acier 316L) ont un comportement électrochimique identique à savoir les deux sont passivables dans la solution de Ringer dû à la formation des oxydes de type TiO_2 et Cr_2O_3 et Fe_3O_4 à la surface. L'analyse par impédance électrochimique montre que la couche d'oxyde est stable et continue à former pour les deux alliages.

ملخص

الهدف من هذا العمل هو تحضير مادة حية (biomatériau) لخلائط التيتان Ti45Ni (نوع الزرع) بواسطة تقنية القلي ودراسة المميزات الالكتروكيميائية في محلول رينجر. ومقارنتها مع مغروس كلاسيكي Inox 316L.

في المجال الطبي (الجراحة التجميلية وجراحة الأسنان، جراحة ترميم الأجزاء التالفة) خلائط التيتان تمثل أحسن المواد الحية وهذا راجع لخصائصها الفيزيائية و البيولوجية. مثل مقاومتها العالية تجاه الصدأ و قابلية الجسم لها. نظرا للتنسيق بين خصائصها الميكانيكية الجيدة و ضعف كتلتها الحجمية خلائط التيتان تستعمل بكثرة في مجال الطائرات.

لذلك قمنا باستعمال طريقة القلي في تحضير العينات. مختلف الأطوار و المركبات الناتجة أثناء المعالجة أثبتت بأشعة X. لأجل التعرف على تأثير المحلول العدوانى (محلول رينجر) على السبكتين قمنا بإنشاء كلاسيكي ذو ثلاثة أقطاب مقرون بجهاز لقراءة التوتر potensioestat هذا الأخير مربوط بجهاز كمبيوتر لرسم منحنى الاستقطاب و قياسات الممانعة و لاختبار صلادة السطح استعملنا جهاز microduromètre.

النتائج المختلفة للمعاينات بينت أن سبائك التيتان تملك سلوك الكترولوكيميائي مقاوم بالنسبة للتآكل في محلول رينجر وهذا عن طريق تشكيل أكاسيد على السطح، نفس الشيء بالنسبة لسبيكة الفولاذ. التحاليل بالممانعة الالكتروكيميائية بينت أن طبقة الاكاسيد المتكونة غير قابلة للانحلال (مستقرة) و مستمرة في التشكل.

ABSTRACT

The objective of this work is developing a biomaterial-based titanium Ti45Ni (type implant) by sintering and electrochemical characterization in Ringer's solution. Compared with a conventional implant it is stainless steel 316L.

Biomedical (dental and orthopedic surgery, hip and knee) titanium alloys represent biomaterials of choice because of their physical and biological characteristics. For example, they exhibit excellent corrosion resistance and a very pronounced biocompatibility. Due to the combination of their good mechanical properties and their low densities based alloys of titanium are widely used in the aviation industry.

For this we used the technique of sintering in the development of our samples. The different phases and chemical compositions confirmed by the diagrams of RX.

To know the effect of aggressive environments on the two alloys we made a montage of classic three electrodes coupled to a potentiostat type EG & G model 273 controlled by a microcomputer for the electrochemical characterization and electrochemical impedance measurements, a semi-automatic microhardness type Zwick penetration for Vickers hardness tests.

The results of various tests show that both alloys (Ti45Ni steel and 316L) have an electrochemical behavior passively in the Ringer's solution to the formation of oxides on the surface.

The electrochemical impedance analysis shows that the oxide layer is stable and continues to train.

Dédicaces

Ce mémoire est dédié à :

Mes chers parents

A mes chers (es) frères et sœurs ;

A mes oncles et tantes ;

A mes cousins et cousines ;

A tous mes amis.

Bouzid Rahal

Remerciements

Avant tout, Dieu merci de m'avoir donné la patience et la volonté pour effectuer ce modeste travail. Au terme duquel, je tiens à exprimer mes vifs remerciements à M^r CHADLI Hacène, Maître de conférence de l'Université de Annaba, pour m'avoir honoré en acceptant de diriger ce travail, et qui m'a accordé tout le soutien et l'aide durant les différentes étapes, ainsi que pour ses critiques minutieuses et ses précieuses orientations. Je reconnais vivement les interventions qu'il a faites pour le déroulement parfait de ma recherche et je ne saurai point exprimer ma gratitude envers ses sacrifices offerts en faveur de mon intérêt.

En premier je tiens à remercier le Professeur ATOUI L'HADI pour avoir ouvert la post-graduation option physico-chimie des matériaux.

Mes remerciements à Mr BOUDEBANE SAID maître de conférence à l'Université de Annaba pour m'avoir aidé dans l'élaboration des échantillons pour accomplir ma recherche et de m'avoir donné des orientations.

Je remercie particulièrement M^r. BELIERDOUH N. maître de conférences à l'université de Annaba pour son appui concernant l'interprétation des Rayons X.

Mes meilleurs remerciements à M^r TIDJANI responsable du laboratoire de métallurgie pour m'avoir permis un accès facile au laboratoire et préparer mes échantillons.

Je saisis cette occasion pour remercier aussi M^{me} BELAID M, responsable du laboratoire de métallographie pour son assistance tout au long de mon travail.

Mes vifs remerciements à M^r. NOUICER. L de l'université de Constantine pour m'avoir apporté tout son soutien et son aide durant la réalisation du projet.

Je tiens à exprimer mes plus vifs remerciements à monsieur le professeur NOURREDINE Azzouz directeur du laboratoire interaction matériaux-environnements ainsi qu'au Docteur M^r. BENSABRA Abdelhakim de l'université de Jijel pour avoir mis son laboratoire à ma disposition me permettant de réaliser les essais électrochimiques d'impédance.

Mes remerciements s'adressent aussi à monsieur BENAABAS maître de conférences à l'université de Jijel et responsable du laboratoire diffractions du rayon x.

Je tiens également à associer à ce travail tous mes collègues de promotion que j'ai eu le plaisir de côtoyer pendant cette période de formation. Une pensée va particulièrement à tous ceux d'entre nous qui n'ont pas eu la possibilité d'aller jusqu'au bout de leur formation.

Je pense enfin fortement à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Mes vifs remerciements aux membres de jury pour avoir accepté de porter un regard intéressé à mon travail.

Je cite le professeur ATOUI Abdelhadi en tant que président, le Dr. RETIMA Mohamed, le Dr. ZAHZOUH Moussa et le Dr. BOUDEBANE Saïd.

Liste des figures

Figure I.1	Cristallographie du titane pur en fonction de la température.....	04
Figure I.2	Représentation schématique de la transformation allotropique $\beta \leftrightarrow \alpha$	05
Figure I.3	Classification des éléments d'addition des alliages de titane.....	07
Figure I.4	Classification des alliages de titane en fonction de leurs compositions chimiques.....	08
Figure I.5	Représentation schématique de la maille ω	11
Figure I.6	Représentation schématique de mécanisme élémentaire de transformation $\beta \rightarrow \omega$ proposé par De Fontaine.....	11
Figure I.7	Diagramme réel de l'alliage Ti-Ni.....	13
Figure II.1	Module de Young de différents biomatériaux en fonction de la porosité.....	18
Figure II.2	Résistance à la corrosion traduit par la résistance de la polarisation et réaction tissulaire pour différents biomatériaux métalliques.....	22
Figure II.3	Cavité articulaire d'une céramique à gradient de densité, d'après Schmidt.....	25
Figure III.1	Corrosion uniforme.....	34
Figure III.2	Corrosion localisée.....	35
Figure III.3	Les différents types de la corrosion localisée.....	36
Figure III.4	Courbe intensité-potentiel théorique d'un système Red-Ox.....	43
Figure III.5	Définition de la résistance de polarisation.....	44
Figure III.6	Détermination de l'intensité du courant d'échange par la méthode des droites de Tafel.....	46
Figure III.7	Schéma d'une fonction de transfert.....	48
Figure III.8	Schéma d'un système électrochimique non linéaire soumis à une perturbation Sinusoïdale.....	49
Figure III.9	Représentation schématique de la double couche par Kaufman (Les points dans l'électrode représentent des charges négatives).....	51
Figure III.10	Représentation des diagrammes d'impédance dans le plan complexe de Nyquist.....	54
Figure III.11	Tracés des diagrammes d'impédance selon la représentation de Bode.....	55
Figure IV.1	Installation de frittage pour les alliages Ti.....	57
Figure IV.2	Les trois étapes du frittage en phase liquide : aspect microstructural et relation avec la densification.....	60
Figure IV.3	Microscope optique.....	62
Figure IV.4	Polisseuse mécanique.....	62
Figure IV.5	Diffractomètre Philips PW3710.....	63
Figure IV.6	Microduromètre semi automatique du type Zwik à Pénétration Vickers.....	64
Figure IV.7	Schéma de la cellule utilisée pour les tracés des courbes de polarisation.....	65
Figure IV.8	Montage pour tracé les courbes de polarisation électrochimiques.....	66

Figure IV.9	Dispositif pour tracé les courbes d'impédance.....	67
Figure V.1	Organigramme d'élaboration de l'alliage Ti45Ni.....	70
Figure V.2	Schéma représentatif le cycle de frittage.....	71
Figure V.3	Etat de surface de l'acier inoxydable 316L après polissage.....	72
Figure V.4	Etat de surface de l'alliage Ti45Ni après polissage.....	72
Figure V.5	Microstructure du l'alliage Ti45Ni a différents grossissements.....	72
Figure V.6	Microstructure du l'implant classique (acier inoxydable 316 L).....	73
Figure V.7	Diagramme de diffraction des rayons X du Ti 45 Ni.....	74
Figure V.8	Digramme de diffraction des rayons X du l'implant classique	75
Figure V.9	Diagramme de la microdureté HV de l'alliage Ti45Ni du coeur au bord de l'échantillon.....	75
Figure V.10	Courbe moyenne Ti45Ni du coeur au bord de l'échantillon.....	76
Figure V.11	Electrode de travail pour les essais électrochimiques.....	78
Figure V.12	Courbe d'équilibre de l'alliage Ti45Ni.....	79
Figure V.13	Courbe d'équilibre de l'implant classique (acier inoxydable 316 L).....	80
Figure V.14	Courbe potentiodynamique de l'alliage Ti45Ni dans une solution de Ringer.....	82
Figure V.15	Courbe potentiodynamique de l'acier inoxydable 316L dans une solution de Ringer.....	83
Figure V.16	La corrosion par piqûre de l'alliage Ti45Ni après un test de corrosion dans la solution de Ringer.....	84
Figure V.17	La corrosion par piqûre de l'acier inoxydable 316L après un test de corrosion dans la solution de Ringer.....	85
Figure V.18	Courbe de polarisation potentiodynamique cyclique de l'allige Ti45Ni.....	86
Figure V.19	Courbe de polarisation potentiodynamique cyclique de l'acier inoxydable 316L.....	87
Figure V.20	Diagramme de Nyquist superposé de l'alliage Ti45Ni à différents temps d'immersion dans la solution de Ringer.....	88
Figure V.21	Diagramme de Nyquist superposé de l'acier inoxydable 316L à différents temps d'immersion dans la solution de Ringer.....	89
Figure V.22	: Diagramme de Nyquist superposé de Ti45Ni et de l'acier 316L à 1 h d'immersion.....	89

Liste des tableaux

Tableau I.1	Classification des éléments d'alliages selon leur influence sur les phases α et β	06
Tableau II.1	Caractéristiques mécaniques de différents biomatériaux.....	19
Tableau II.3	Potentiel normal E° à 25°C (en V/au potentiel de l'électrode au calomel saturée ECS)..	21
Tableau II.4	Principaux métaux et alliages utilisés dans le domaine biomédical.....	24
Tableau II.5	Propriétés des matériaux utilisés en médecine.....	26
Tableau II.6	Champ d'application des biomatériaux.....	28
Tableau II.7	Problèmes rencontrés selon les classes des principaux biomatériaux.....	29
Tableau III.1	Les différents facteurs de corrosion.....	32
Tableau III.2	Série des potentiels d'équilibre par rapport à l'électrode normale à hydrogène.....	38
Tableau III.3	Principales électrodes de référence.....	39
Tableau V.1	Caractéristiques des poudres utilisées.....	69
Tableau V.2	Concentrations massiques d'alliages Ti45Ni.....	77
Tableau V.3	Compositions chimiques de l'acier inoxydable 316L.....	77
Tableau V.4	Compositions chimiques de la solution de Ringer.....	77
Tableau V.5	Les résultats du potentiel d'équilibre pour les deux alliages.....	80
Tableau V.6	Résultats potentiodynamique pour l'alliage Ti45Ni.....	82
Tableau V.7	Résultats potentiodynamique pour l'implant classique (acier inoxydable 316 L).....	83
Tableau V.8	Résultats potentiodynamique cyclique pour l'alliage Ti45Ni.....	86
Tableau V.9	Résultats potentiodynamique cyclique pour l'implant classique (acier inoxydable 316L).....	87

Introduction :

Du fait de l'allongement de la durée de vie de la population, un accroissement considérable des besoins en biomatériaux se fait d'ores et déjà ressentir, notamment pour ceux utilisés comme implants médicaux en chirurgie orthopédique et dentaire (annuellement sont implantées 80000 prothèses de hanche et 30000 prothèses de genou). Dans ces domaines, les alliages de titane représentent des biomatériaux de choix en raison de leurs caractéristiques physiques et biologiques. Par exemple, ils présentent une excellente résistance à la corrosion ainsi qu'un caractère biocompatible très prononcé, tout en possédant de bien meilleures propriétés mécaniques que leurs concurrents polymères, céramiques ou autres métaux (acier inoxydable, alliages base cobalt ou nickel...). Ce sont donc des alliages incontournables pour de multiples applications aussi bien dans le domaine de l'industrie automobile, que dans celui de l'aéronautique [1].

L'alliage actuellement le plus utilisé comme substitut osseux est le Ti-6Al-4V qui a été développé et commercialisé pour des applications aéronautiques. A cause de la durée d'implantation croissante des prothèses due à l'augmentation de l'espérance de vie de la population, le Ti-6Al-4V pose des problèmes liés à la présence de vanadium et de l'aluminium qui ont été reconnus cytotoxiques pour le corps humain. Ainsi, les études sur des alliages à base de titane biocompatibles contenant des éléments d'addition non toxiques (tels que le Nb, le Zr, le Ta, le Mo...), et possédant des propriétés mécaniques se rapprochant le plus possible de celles de l'os, commencent à se multiplier.

L'idée directrice de mon travail est l'élaboration d'un biomatériau à base de titane « 55Ti45Ni » (type implant) par frittage et sa caractérisation électrochimique dans un milieu physiologique reconstitué (solution de Ringer) en comparaison avec un implant classique (inox316L).

Ce travail est présenté en cinq chapitres :

Dans le chapitre I, quelques aspects généraux ayant trait au titane et à ses alliages sont exposés.

Dans le chapitre II, quelques notions de rappels sur les biomatériaux, la biocompatibilité et les différents types de biocompatibilités sont énoncés ainsi que les différentes classes de biomatériaux.

Dans le chapitre III, une étude théorique sur le phénomène de corrosion et les notions de base d'électrochimie.

Les différentes techniques et méthodes expérimentales utilisés et leurs principes de fonctionnement sont présentés dans le chapitre IV parmi lesquels l'élaboration par frittage, essais de

caractérisation métallographique et électrochimique :

- Les tests de corrosion en solution Ringer.
- Les tests de dureté
- Les tests d'impédance

Des analyses par rayon X nous confirmeront la nature des phases formées.

Le dernier chapitre, consacré à l'interprétation des différents résultats obtenus.

Sommaire

Introduction

Chapitre I : le titane et ses alliages	03
I.1. Le titane et ses alliages.....	04
I.1.1. Le titane pur	04
I.1.2. Les alliages de titane	06
I.1.2.1. Les alliages « alpha »	08
I.1.2.2. Les alliages « alpha/beta »	09
I.1.2.3. Les alliages « beta »	09
I.1.3. Les différentes phases dans les alliages de titane	10
I.1.3.1. Les phases ω	10
I.1.3.2. La phase ω athermique (ω_{ath})	10
I.1.3.3. La phase ω isotherme (ω_{iso})	12
I.2. Diagramme de phase Ti -Ni	13
Chapitre II : Les biomatériaux	15
II.1. Introduction	16
II.2. Définition.....	16
II.3. La notion de biocompatibilité.....	16
II.3.1. La biocompatibilité structurale.....	16
II.3.2. La biocompatibilité des surfaces.....	19
II.4. Les différents classes de biomatériaux.....	23
II.4.1. Les biomatériaux métalliques.....	23
II.4.1.1. Les aciers austénitiques.....	23
II.4.1.2. Les alliages cobalt-chrome.....	23
II.4.1.3. Les alliages à base nickel.....	24
II.4.1.4. Les alliages à base titane.....	24
II.4.1.5. Les métaux nobles (Ta, Pd, Pt, Au, Ag, Ir, Nb.....)	25
II.4.2. Les biomatériaux inorganiques non métalliques.....	25
II.4.2.1. Les céramiques bioinertes d'oxydes Al_2O_3 ZrO_2	25
II.4.2.2. Les céramiques bioactives.....	25
II.4.3. Les biomatériaux polymères synthétiques.....	26
II.4.4. Les autres matériaux.....	26

II.5. Exigence mécanique pour les biomatériaux.....	26
II.6. Champ d'application des biomatériaux.....	27
II.7. Principes problèmes rencontrés pour les biomatériaux.....	29
Chapitre III : Corrosion et Etude électrochimique.....	30
III.1. Définition de la corrosion.....	31
III.2. Facteurs de corrosion.....	31
III.3. Classification de la corrosion.....	32
III.3.1. La corrosion sèche.....	32
III.3.2. La corrosion humide.....	32
III.4. Les différents modes de corrosion.....	33
III.4.1. La corrosion chimique.....	33
III.4.2. La corrosion électrochimique.....	33
III.4.3. La corrosion biochimique (la biocorrosion).....	33
III.5.4. La corrosion en présence d'une sollicitation mécanique.....	33
III.5. Manifestation de corrosion.....	34
III.5.1. La corrosion uniforme ou généralisée.....	34
III.5.2. La corrosion localisée.....	34
III.6. Potentiel d'électrode.....	37
III.6.1. Potentiel d'équilibre.....	37
III.6.2. Potentiel de corrosion (ou de dissolution).....	39
III.7. Etudes des surtensions d'électrode.....	39
III.7.1. Surtension ohmique.....	40
III.7.2. Surtension de cristallisation.....	40
III.7.3. Surtension de concentration.....	40
III.7.4. Surtension d'activation.....	41
III.8. Détermination de la relation fondamentale entre courant et potentiel.....	41
III.8.1. Détermination du courant d'échange I_0	42
III.9. La spectroscopie d'impédance électrochimique.....	47
III.9.1. Spectroscopie d'impédance électrochimique conventionnelle ou SIE.....	47
III.9.1.1. Définition et principe.....	48
III.9.2. Impédance de différents phénomènes pouvant se produire à l'interface Électrode/électrolyte.....	50
III.9.3. Représentation traditionnelle des données.....	53

Chapitre IV : Techniques expérimentales.....	56
IV.1. Elaboration des alliages de titane.....	57
IV.1.1. Fusion.....	57
IV.1.2. Frittage.....	57
IV.1.2.1. Aspect technologique.....	58
IV.1.2.2. Aspect physico-chimique.....	58
IV.1.2.3. Les étapes du frittage.....	58
IV.1.2.4. Description phénoménologique du frittage.....	59
IV.2. Caractérisation des échantillons.....	62
IV.2.1. Caractérisations microstructurales.....	62
IV.2.1.1. Métrologie.....	62
IV.2.1.2. Microscopie optique.....	62
IV.2.1.3. Diffraction des rayons X.....	63
IV.3. Caractérisations mécaniques.....	64
IV.3.1. Microdureté.....	64
IV.4. Caractérisations électrochimiques.....	64
IV.4.1. Tracé des courbes de polarisation.....	64
IV.4.2. Techniques d'impédance électrochimique.....	66
Chapitre V : Résultats et Discussion.....	68
V.1. Elaboration.....	69
V.1.1. Elaboration par frittage.....	69
V.1.1.1. Cycle d'élaboration des échantillons.....	70
V.1.1.2. Choix de la température de frittage.....	70
V.1.1.3. Condition thermochimiques.....	70
V.1.1.4. Cycle de frittage.....	71
V.2. Caractérisation des échantillons.....	71
V.2.1. Structure.....	71
V.2.1.1. Microscopie optique.....	71
V.2.1.2. Diffraction des rayons X.....	74
V.2.2. Caractérisations mécaniques.....	75
V.2.2.1. Microdureté.....	75
Conclusion.....	76
V.2.3. Caractérisations électrochimiques.....	76

V.2.3.1. Description des échantillons étudiés.....	76
V.2.3.2. Milieu d'étude.....	77
V.3. Conditions expérimentales des essais.....	78
V.4. Evolution du potentiel d'équilibre.....	78
V.4.1. Résultats et discussions.....	79
V.5. Courbe potentiodynamique $\log(I) = f(E)$	81
V.5.1. Résultats et discussions.....	81
V.6. Courbe potentiodynamique cyclique.....	85
V.6.1. Résultats et discussion.....	85
Conclusion.....	87
V.7. Analyse par impédance électrochimique.....	88
V.7.1. Résultats et discussion.....	88
Conclusion générale.....	91

Chapitre I :

Le titane et ses alliages

I.1. Le titane et ses alliages :

I.1.1. Le titane pur :

Le titane pur est un métal de la colonne IVB de la classification périodique des éléments présentant deux structures cristallographiques différentes stables respectivement à basse et à haute température (fig. I-1): la phase α et la phase β .

La phase α est stable à température ambiante. La structure cristalline est de type hexagonale compacte (groupe spatial $P6_3/mmc$) de paramètres de maille à 25°C [3]:

$$a_\alpha = 2,950 \text{ \AA}$$

$$c_\alpha = 4,680 \text{ \AA}$$

$$\text{avec un rapport } c/a = 1.587$$

Ce rapport est inférieur à 1.633 (soit $\sqrt{\frac{8}{3}}$) qui est le rapport c/a théorique de compacité idéale du système hexagonal. Ceci induit un certain nombre de propriétés : ainsi, dans le cas des alliages de titane, le plan de base perd son privilège de plan atomique de haute densité au profit des faces du prisme et des plans pyramidaux. La multiplication des plans de glissement ou de maillage qui en résulte explique en grande partie la ductilité relativement importante du titane par rapport à d'autres systèmes hexagonaux plus classiques (ex : Zn ou Mg).

La phase β est la phase stable à haute température dans le titane. Elle présente une structure cubique centrée de paramètre de maille :

$$a_\beta = 3,320 \text{ \AA}$$

Les deux structures ainsi définies sont représentées schématiquement ci dessous. La température de transition $\alpha \leftrightarrow \beta$ (appelée transus β (T_β)) est de 882°C dans le cas du titane pur.

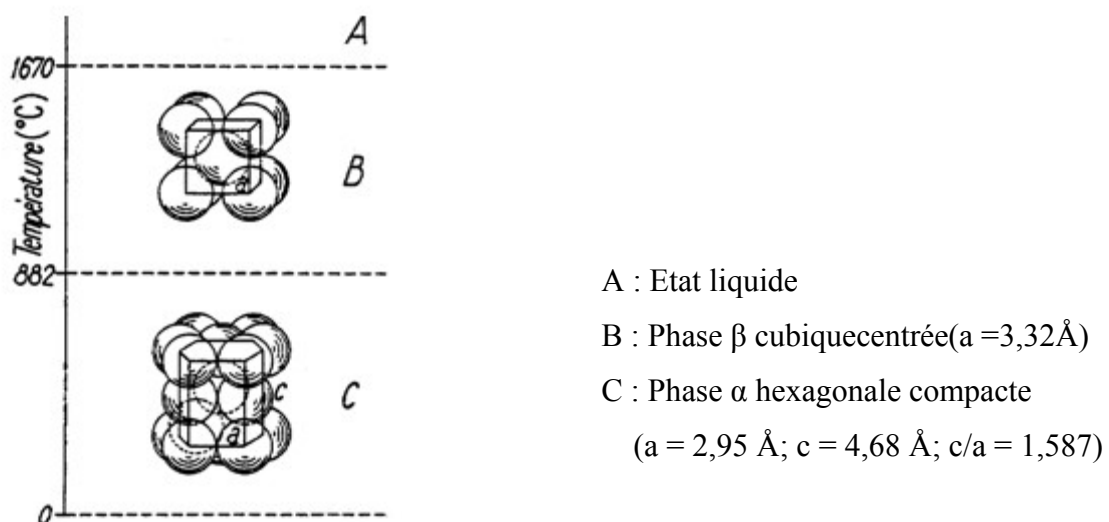


Figure I.1 : Cristallographie du titane pur en fonction de la température [4].

La transformation allotropique $\beta \rightarrow \alpha$ est une transformation de type martensitique. Du point de vue cristallographique il a été mis en évidence l'existence de relations d'orientation particulières (relations de Burgers) entre ces deux phases α et β , caractérisées par [5] :

$$\text{Plan : } \{110\}_{\beta} // \{0001\}_{\alpha}$$

$$\text{Direction : } \langle 111 \rangle_{\beta} // \langle 11\bar{2}0 \rangle_{\alpha}$$

Selon le mécanisme proposé par Burgers [5], il est possible de passer de la structure cubique centrée à la structure hexagonale compacte par un faible déplacement coordonné des atomes (inférieur à une distance interatomique) et par un léger réarrangement atomique.

Ce mécanisme schématisé sur la figure I.2 montre qu'une direction compacte $\langle 111 \rangle_{\beta}$ peut alors devenir une des trois directions compactes hexagonales $\langle 11\bar{2}0 \rangle_{\alpha}$. Il est démontré que ce mécanisme n'implique donc de manière directe aucun mécanisme de diffusion.

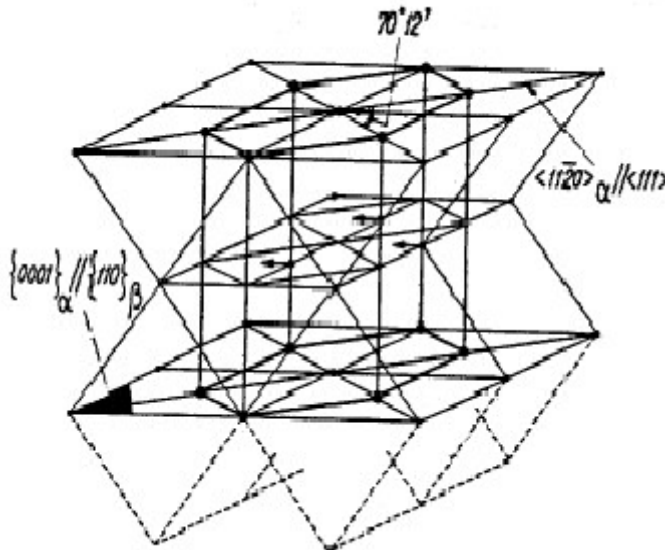


Figure I.2 : Représentation schématique de la transformation allotropique $\beta \leftrightarrow \alpha$ [3].

Néanmoins, certaines études ont montré que les relations d'orientation étaient conservées même lorsque les vitesses de transformation étaient lentes. Ceci implique donc la présence de mécanismes diffusionnels avec apparition de la nouvelle phase activée par un mécanisme de germination et croissance plus classique mettant en jeu des déplacements atomiques sur des plus longues distances.

Aussi peut-on généralement considérer que la transformation CC \rightarrow HC dans le titane se produit par une **germination de nature athermique** (via un mécanisme de cisaillement impliquant des déplacements atomiques à courte distance) et une croissance de type isotherme contrôlée par un processus diffusionnels [6].

I.1.2. Les alliages de titane :

Le titane étant un métal de transition, il peut former des solutions solides avec un grand nombre d'éléments d'addition (en substitution ou en insertion dans le réseau selon la nature de ceux-ci). Le tableau I.1 présente une classification schématique des principaux éléments d'alliage rencontrés. Ces éléments agissent sur la transformation de phase en influençant le domaine de stabilité ainsi que les cinétiques de germination et de croissance de l'une ou l'autre des phases β ou α [7-8].

Tableau I.1 : Classification des éléments d'alliages selon leur influence sur les phases α et β [7].

Caractère		Insertion	Substitution
Alphagène		O, N, B, C	Al
Bêtagène	Isomorphe		Mo, V, Nb, Ta
	Eutectoïde	H	Mn, Fe, Cr, Ni, Cu, W, Co, Ag, Au, Si

Ainsi, selon leur propension à stabiliser l'une ou l'autre des deux phases nous pouvons distinguer [6-9] :

- **les éléments alphagènes qui** tendent à augmenter le domaine de stabilité de la phase α et par conséquent à augmenter la température transus T_{β} (fig. I.3. a).
- **les éléments betagènes qui** stabilisent la phase β et tendent donc à faire baisser la température de transformation $\beta \rightarrow \alpha$ (fig. I.3. c).
- **les éléments neutres ayant** peu d'effet sur la valeur des températures de transformation (fig. I.3. b).

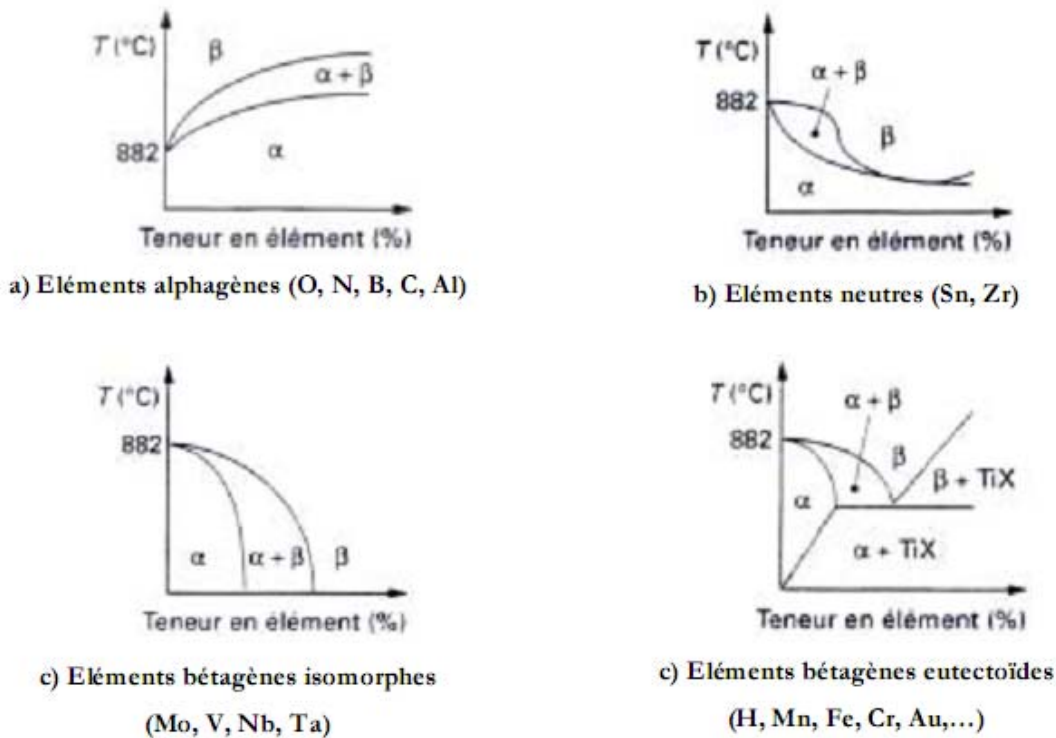


Figure I.3 : Classification des éléments d'addition des alliages de titane [10].

L'action des éléments d'addition sur la stabilité peut être traduite en termes d'équivalent Molybdène %Mo_{éq} [10]. Ainsi, afin d'évaluer l'influence respective de tous les éléments d'addition, le molybdène est considéré comme référence.

$$\%Mo_{éq.} = 1. Mo + 0.67 V + 0.44 W + 0.28 Nb + 0.22 Ta + 2.9 Fe + 1.6 Cr... - 1. Al$$

La constante placée devant le pourcentage massique de chaque élément correspond au rapport entre le caractère bêtagène de la référence, (c'est à dire le molybdène), et le caractère bêtagène de l'élément considéré. On peut donc constater que le fer est l'élément le plus bêtagène alors que l'aluminium présente une valeur de coefficient négative traduisant sa tendance à stabiliser la phase α [2, 4].

Il est alors possible de classer les alliages de titane dans différentes classes selon la nature de leur composition chimique. Trois grandes catégories peuvent ainsi être distinguées (figure I.4). Selon le degré de stabilité de la phase β et la nature de la microstructure obtenue par trempe à partir du domaine β , les alliages peuvent être classés soit « alpha » (sur le coté gauche du diagramme pseudo- binaire présenté ci dessous), soit « alpha/bêta » si les deux phases coexistent, soit enfin β -stable si la phase β est retenue après un refroidissement lent, β -métastable si une trempe est nécessaire pour empêcher un début de transformation.

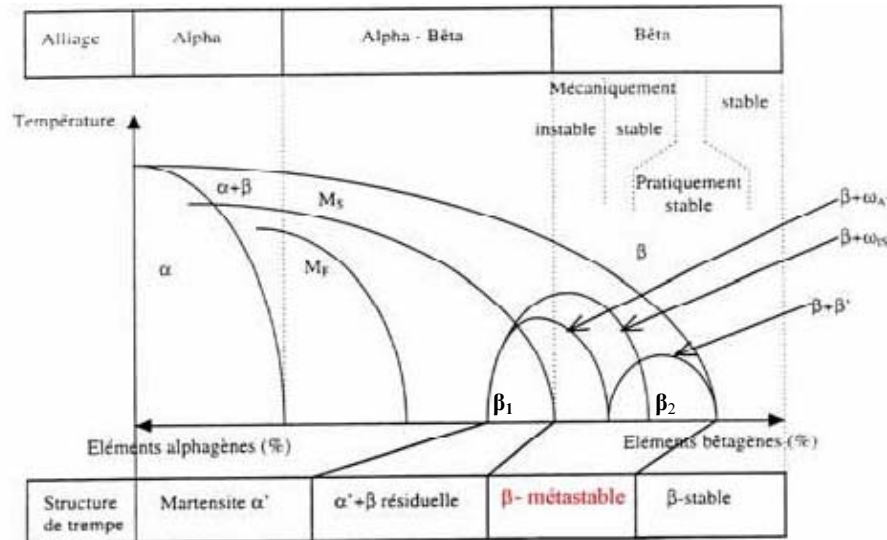


Figure I.4 : Classification des alliages de titane en fonction de leurs compositions chimiques [4].

avec :

M_S : température du début de la transformation martensitique.

M_F : température de transformation martensitique complète.

β_1 : teneur minimale nécessaire pour abaisser la température M_S en dessous de la température finale de refroidissement (en général, la température ambiante).

β_2 : teneur minimale nécessaire pour retenir 100% de phase β quel que soit le type de refroidissement (trempe à l'eau, refroidissement à l'air, ...).

I.1.2.1. Les alliages « alpha » :

Ce sont des alliages contenant essentiellement des éléments d'addition de type alphas. Dans ce cas, leur composition ne permet donc pas à la phase β d'être retenue sous forme métastable à température ambiante. Si la trempe est suffisamment rapide une structure de type martensitique peut être obtenue. Après un traitement de recuit, deux types de microstructures peuvent être obtenues :

- lorsque l'alliage est fortement alphas, des grains α équiaxes peuvent être obtenus suite à un traitement dans le domaine α .
- si l'alliage contient moins d'éléments alphas, une structure dite « β -transformée » constituée de plaquettes α est obtenue.

Les alliages sont dits « pseudo-alpha » si aux éléments alphas une faible quantité d'éléments bêtas est ajoutée. Dans ce cas, une faible proportion de phase β peut être retenue à température ambiante sous forme métastable. Les alliages traités au-dessus du transus présentent toujours une structure « β -transformée » constitué d'une faible quantité de phase β entre les plaquettes α . Par

traitement thermique dans le domaine $\alpha+\beta$, on peut obtenir à côté de la structure « β -transformée », une faible fraction volumique de grains α primaires.

I.1.2.2. Les alliages « alpha/beta » :

Cette catégorie représente la grande majorité des alliages de titane développés sur le marché. Les éléments alphas et bêtas sont présents en quantité suffisante pour obtenir un large domaine ($\alpha+\beta$) et de fait, une plus grande diversité de microstructures est possible à température ambiante.

Pendant le refroidissement, la phase β peut se décomposer partiellement en phase α ou en martensites α' (hexagonale) ou α'' (orthorhombique) selon la composition chimique de l'alliage et la vitesse de trempe. Les traitements de mise en solution dans le domaine α/β conduisent à des structures bimodales constituées de grains α primaires dans une matrice « β -transformée ». La fraction volumique de chacune des phases varie dans une large mesure en fonction de la température de traitement thermique. Pour les alliages les plus stables, la phase β métastable, retenue à température ambiante contient parfois de la phase ω formée de façon athermique lors de la trempe. Des traitements thermiques ultérieurs peuvent alors modifier cette structure métastable. La phase β résiduelle se transforme généralement partiellement de façon isotherme en phase ω (ω_{iso}) [11]. Une séparation par décomposition spinodale de β en phase riche en soluté (β) et pauvre en soluté (β') a également été observée.

Ces phases intermédiaires sont métastables et subissent généralement de nouvelles transformations au cours des traitements ultérieurs pour aboutir aux phases α et β dans les proportions correspondant à l'équilibre thermodynamique [12]. Ainsi, selon la nature des procédés thermomécaniques entrepris, la proportion et la morphologie des phases obtenues à l'équilibre peuvent être facilement modulées.

I.1.2.3. Les alliages « beta » :

Dans les alliages pseudo- β ou alliages β métastables, la concentration en éléments bêtas est suffisante pour déplacer les points M_s/M_f de transformation martensitique en dessous de la température ambiante. La cinétique de germination de la phase α est fortement ralentie si bien qu'il est possible de retenir sous forme métastable 100% de la phase β à température ambiante. A nouveau, des traitements de mise en solution conduisent à l'apparition de phases métastables, telles que la phase ω citée précédemment, ou encore la martensite α'' de structure orthorhombique pour les alliages les moins stables. Cette dernière apparaît également par transformation sous contrainte lors de la déformation à froid de la phase β [11]. Cette classe d'alliages offre donc l'avantage de

pouvoir générer un nombre important de microstructures au chauffage à condition de maîtriser les mécanismes fondamentaux liés à la décomposition de la phase β métastable.

L'alliage Ti-45Ni sur lesquels portent l'étude, appartiennent à cette catégorie, le nickel est un élément bêtagène puissant et tendent à stabiliser la phase β .

Dans les alliages β stables (ex. le Ti20V), la concentration en éléments bêtagènes est telle que la phase β est stable thermodynamiquement ou faiblement métastable à température ambiante. Les traitements thermiques ultérieurs n'entraînent alors plus sa décomposition et tout mécanisme de durcissement structural est inexistant.

I.1.3. Les différentes phases dans les alliages de titane :

Il est nécessaire, avant d'étudier plus en détail le cas de nos alliages, de décrire plus précisément la structure des phases formant les microstructures précédemment décrites. La nature et la proportion de ces phases, généralement métastables après la trempe, conditionnent en effet, pour une bonne part, les modes de décomposition de la phase β et par suite les propriétés finales de l'alliage. Pour exemple, il a clairement été mis en évidence que les modes de déformation activés dans les alliages de titane étaient extrêmement sensibles à la stabilité de la phase β retenue après la trempe ainsi qu'à la présence éventuelle de phases hors équilibre.

I.1.3.1. Les phases ω

Les phases ω font, dans notre travail, l'objet d'une étude spécifique au cours de laquelle seront rappelées en détail les bases théoriques de la transformation structurale $\beta \leftrightarrow \omega$. Il ne s'agit donc ici que de rappeler quelques généralités afin de présenter succinctement les deux formes existantes de la phase ω .

Dans les alliages de titane β -métastables, la phase ω peut se former selon 2 voies différentes [11, 18, 19] :

- Au cours d'une trempe depuis le domaine β au dessous d'une température T_s : $\beta \rightarrow \omega_{ath}$
- Au cours d'un maintien isotherme : $\beta \rightarrow \omega_{iso}$

I.1.3.2. La phase ω athermique (ω_{ath}) :

Cette phase se forme par trempe dans les alliages de titane β -métastables [13-14]. La structure idéale de la phase ω présente une symétrie hexagonale avec 3 atomes par maille en position $(0, 0, 0)$, $(1/3, 2/3, 1/2)$ et $(2/3, 1/3, 1/2)$ et un rapport théorique $c/a = 0,613$ (figure I.6).

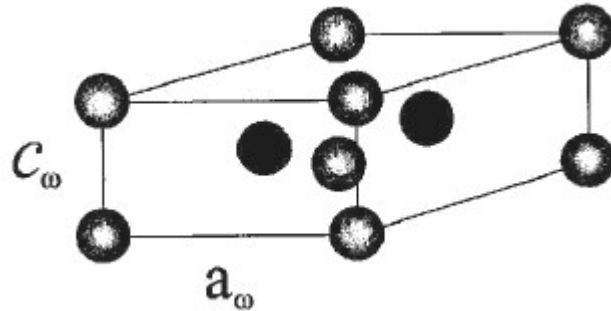


Figure I.5 : Représentation schématique de la maille ω .

La taille de ces particules est en général extrêmement faible (aux alentours de 20 Å). La réaction $\beta \rightarrow \omega_{\text{ath}}$ a été décrite par De Fontaine [14], comme une transformation à caractère displacif et sans diffusion. Il en résulte que la phase ω athermique a la même composition que la phase β mère.

Le modèle (6) décrit la transformation comme la conséquence d'un effondrement périodique des plans $\{111\}$ de la matrice β (« plane collapsing »).

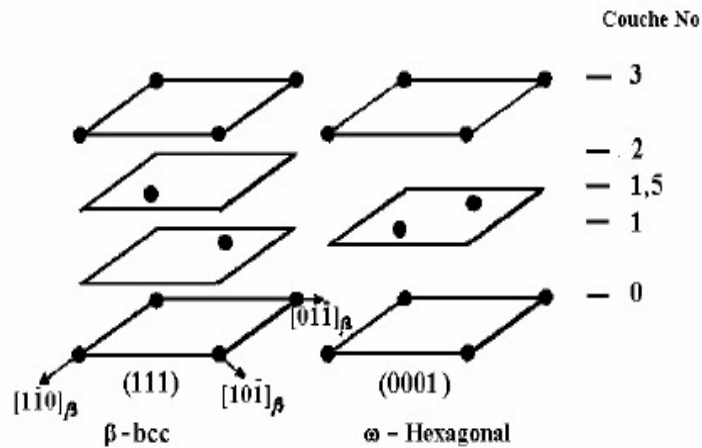


Figure I.6 : Représentation schématique de mécanisme élémentaire de transformation $\beta \rightarrow \omega$ proposé par De Fontaine [14].

La nature même du mécanisme cristallographique implique, entre β et ω , les relations d'orientation :

Plan : $\{110\} \beta // \{11\ 20\} \omega$

Direction : $[111] \beta // [0001] \omega$

Les relations structurales mutuelles reliant les deux phases impliquent donc une continuité des réseaux cristallographiques de la matrice et des précipités. La phase ω est donc généralement cohérente avec la phase β et le champ de contrainte interfacial qui en résulte est responsable d'une modification des propriétés mécaniques du matériau. Une fragilisation importante de la matrice β est ainsi généralement associée à la présence de la phase ω .

I.1.3.3. La phase ω isotherme (ω_{iso}) :

La phase ω isotherme est aussi de structure hexagonale et la taille des particules peut atteindre $0,2\mu\text{m}$ [7]. Elle peut précipiter dans les alliages β -métastables au cours de traitements de recuit dans une plage de température s'étalant généralement de 200°C à 500°C . Sa croissance s'accompagne d'une diffusion à courte distance des éléments d'alliage [13]. Toutefois le mécanisme de croissance est encore mal connu à l'heure actuelle.

L'idée est cependant communément admise que le mécanisme «basique» (cristallographique) de la transformation $\beta \rightarrow \omega_{iso}$ est similaire au mécanisme $\beta \rightarrow \omega_{ath}$. On doit donc retenir le fait que la croissance de ω_{iso} se base sur un mécanisme displacif mais présente une cinétique dont l'origine serait de nature diffusionnelle.

La morphologie des particules de phase ω isotherme dépend du défaut de cohérence entre la phase β et la phase ω tel que l'a défini Hickman [13]. Si ce défaut de cohérence est important (comme dans les système Ti-Fe ou Ti-Cr), les particules de phase ω isotherme sont généralement de forme cuboïdale (faces $\{100\}_\beta$) de façon à minimiser l'énergie élastique; s'il est moindre (dans les systèmes Ti-Mo ou Ti-Nb par exemple), elles sont de forme ellipsoïdale de façon à minimiser la composante interfaciale de l'énergie totale.

L'état des connaissances sur les mécanismes de précipitation et de croissance de ω isotherme n'a pas permis jusqu'à présent une maîtrise suffisante des microstructures $\beta + \omega_{iso}$. Ainsi, l'ensemble des traitements thermiques généralement envisagés après la trempe dans les alliages titane β -métastables visent principalement à éviter le développement de telles microstructures afin de faire précipiter directement la phase stable α dont les mécanismes de formation sont à l'heure actuelle mieux maîtrisés [15].

Néanmoins, cette phase ω forme une structure métastable intermédiaire entre la phase β métastable après la trempe et la phase α stable après traitement thermique. Issue des 1ers stades de décomposition de la phase β métastable, il a récemment été mis en évidence qu'elle pouvait engendrer, après certains traitements thermiques appropriés, une phase α extrêmement fine et dispersée de façon homogène génératrice de propriétés mécaniques (par exemple la microdureté) extrêmement élevées.

La maîtrise de ces états métastables constitue donc dans l'étude des alliages de titane β -métastables, un axe fort et prometteur. Des avancées significatives dans ce domaine pourraient ainsi permettre, au moyen de traitements thermiques à plusieurs « étages » et en utilisant la phase ω comme un état intermédiaire précurseur, de moduler de façon beaucoup plus large les microstructures finales ($\beta+\alpha$) obtenues.

I.2. Diagramme de phase Ti -Ni :

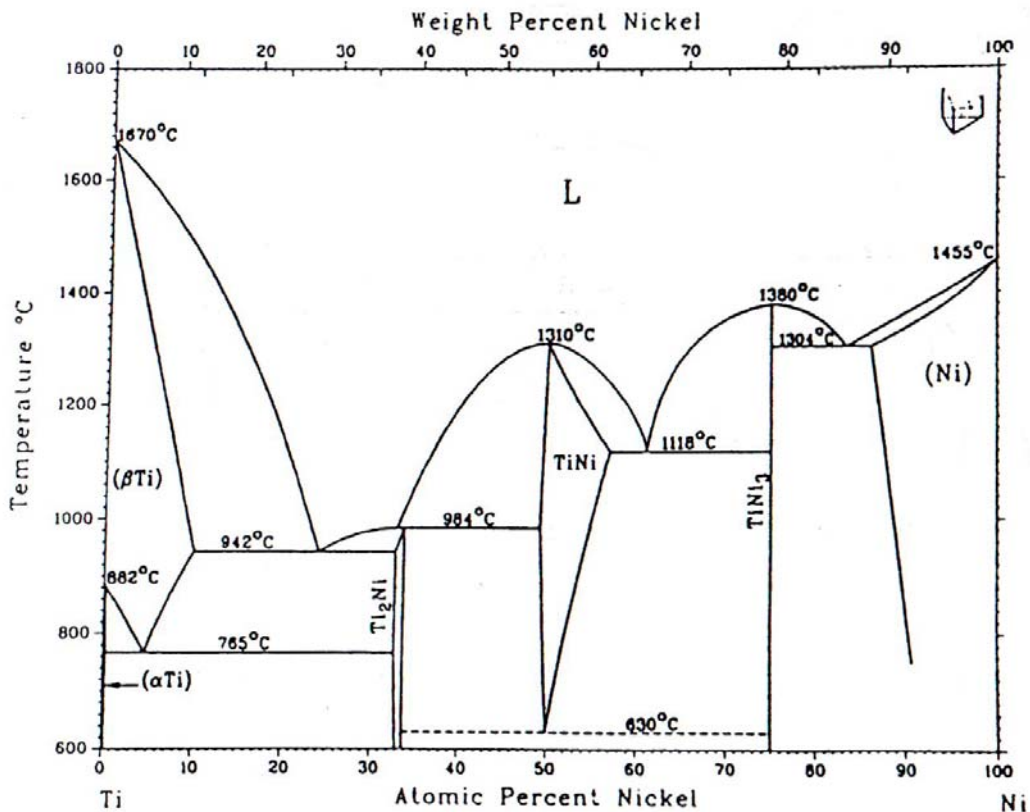


Figure 1.8 Diagramme réel, exemple du Ni-Ti.

Ce diagramme a été soigneusement étudié, et les limites des différents domaines sont relativement précises. En particulier, la solubilité du titane dans le nickel peut être considérée comme fiable, et il en est de même des limites du domaine de la phase β (Ti). La solubilité du nickel dans le titane α est faible, probablement inférieure à 0,2 % en masse. Le composé Ti_2Ni existe dans une plage de composition de ± 1 % en masse de part et d'autre de la stoechiométrie. Le composé TiNi possède un domaine d'existence plus étendu, mais qui se rétrécit considérablement vers les basses températures. Dans la partie inférieure de son domaine, cette phase subit une transformation qui n'a pas encore été clairement déterminée : il s'agirait peut-être d'une

transformation eutectoïde. Mais, en revanche, pour une teneur de l'ordre de 49 % en atomes de titane, il est bien reconnu que cette phase subit une transformation martensitique réversible au voisinage de la température ambiante, en adoptant alors une structure hexagonale.

Cette transformation martensitique est à l'origine de l'utilisation de cet alliage comme alliage à mémoire de forme.

Le point de Curie du nickel est abaissé jusqu'aux environs de la température ambiante, par une addition de titane de l'ordre de 10 atomes %.

L'application d'une pression de 5 GPa entre 1000 et 1600°C semble n'avoir aucun effet sur des alliages de 10 à 20 % en masse (12 à 23, 5 atomes %) de titane.

Par trempe des alliages riche en titane, on peut retenir la phase β à l'état métastable, ou obtenir sa transformation en martensite α' ou en phase ω métastable. Au-dessous de 4 atomes % de nickel, on obtient une martensite α' , au-delà de cette composition, le point M_s devient trop bas et la phase β reste métastable. Entre 5 et 10 atomes % de nickel, on obtient la phase ω métastable [20].

Structure des phases :

(Ni) : c.f.c	Ti_2Ni : c.f.c. complexe (type Fe_3W_3C)
$TiNi_3$: h. ordonnée (type $Ti Ni_3$)	α : h.c
$TiNi$: c.c. ordonnée (type CsCl)	α' : h.
(h. au dessous de la température ambiante)	β : c.c.

Chapitre II :

Les biomatériaux

II.1. Introduction :

Depuis l'antiquité [21], de nombreux matériaux ont été essayés et utilisés pour « réparer l'homme ». Ceci a abouti, il y a plus de 34 ans, à une science à part entière : la science des biomatériaux qui est aussi un domaine multidisciplinaire de l'ingénierie biomédicale. Cette science s'intéresse non seulement à l'élaboration de nouveaux matériaux utilisables en pratique clinique, mais aussi à l'évaluation de leur comportement globale dans le corps humain à plus ou moins long terme.

Les biomatériaux représentent des enjeux économiques et sociaux gigantesques si l'on se réfère, d'une part au marché mondial estimé à plus de 25 milliards d'euros par an [16] (avec un taux de croissance annuel estimé à 12%) et d'autre part, à la population concernée.

II.2. Définition :

Qu'appelle-t-on biomatériaux ? La conférence de Chester de la Société Européenne des Biomateriaux [17] a, en 1986, retenu la définition suivante : “ *Matériaux non vivants utilisés dans un dispositif médical destiné à interagir avec les systèmes biologiques* ”.

Au-delà de toute définition formelle, la notion de biomatériaux est entièrement contenue dans la prise en compte du contact de ces matériaux avec des tissus ou fluides vivants. Cet aspect de contact, qui est évident dans le cas d'implants, doit être étendu aux contacts intervenant à la surface ou à l'extérieur du corps comme ceux, par exemple, qui se produisent avec le sang dans l'hémodialyse ou avec la cornée dans les lentilles de contact. A la limite, il devrait même être étendu aux ustensiles de diagnostic (microplaques, supports de culture, ...) et aux matériaux pour biotechnologies, qui sont au contact de cellules vivantes.

II.3. La notion de biocompatibilité :

Inhérente à l'aspect de contact, la notion de biocompatibilité est essentielle dans le domaine des biomatériaux. De manière simple, la biocompatibilité peut être définie comme la compatibilité entre un système technique et un système biologique. Aussi, il peut être intéressant de distinguer la biocompatibilité structurale et celle des surfaces bien que ces deux notions soient souvent intimement liées.

II.3.1. La biocompatibilité structurale :

La biocompatibilité structurale résulte d'une adéquation entre toutes les propriétés de la structure du matériau et les systèmes biologiques. Si la forme de l'implant apparaît comme un critère évident, son obtention peut nécessiter un process particulier (forgeage ou coulée des métaux, conditions de frittage des céramiques, paramètres d'injection des polymères, ...) susceptible

d'influencer les caractéristiques mécaniques du matériau (raideur, résistance mécanique et résistance à la fatigue).

La raideur, définie comme le produit du moment d'inertie I avec le module de Young E (la valeur de I étant imposée par la forme de l'implant pour un matériau donné), est un paramètre déterminant lors du choix d'un biomatériau. En effet, à l'interface biomatériau/os, le transfert des contraintes occasionne localement leurs modifications à la fois quantitativement et qualitativement. Or, il a été montré que les ostéoblastes se trouvant en traction stimulent la production de calcium et favorisent ainsi l'ostéointégration, alors qu'à l'inverse, celles situées en compression meurent et par conséquent ramollissent la structure osseuse. Un tel phénomène, du à la différence entre les modules d'élasticité E des implants massifs et de l'os (tableau II.1), peut avoir comme conséquence le " déchaussement " de l'implant. C'est pourquoi, afin d'éviter une telle fin, il convient d'abaisser le module E de l'implant à celui de l'os (concept d'isoélasticité), ou au moins de développer une continuité d'élasticité de l'implant vers l'os. A ce jour, une des méthodes les plus utilisées reste le développement de surfaces poreuses à l'interface implant massif/os [22], le module E des céramiques et des métaux (figure II.1) variant avec la porosité P selon :

$$E_p = E_0(1 - 1,21.p^{2/3}). \quad (1)$$

Par ailleurs, l'amélioration de la résistance mécanique est l'objet de nombreux travaux afin de développer des matériaux présentant à la fois un faible module d'élasticité et une résistance élevée.

Aussi, dans le cas d'un implant osseux sous fortes contraintes (par exemple une prothèse de hanche), les contraintes s'exerçant sur l'implant ne sont pas, en règle générale, ni uniformes ni uniquement statiques, mais aussi dynamiques. Il est donc important de considérer la résistance à la fatigue R_f de l'implant, celle-ci devant être maximale afin d'augmenter la longévité de l'implant.

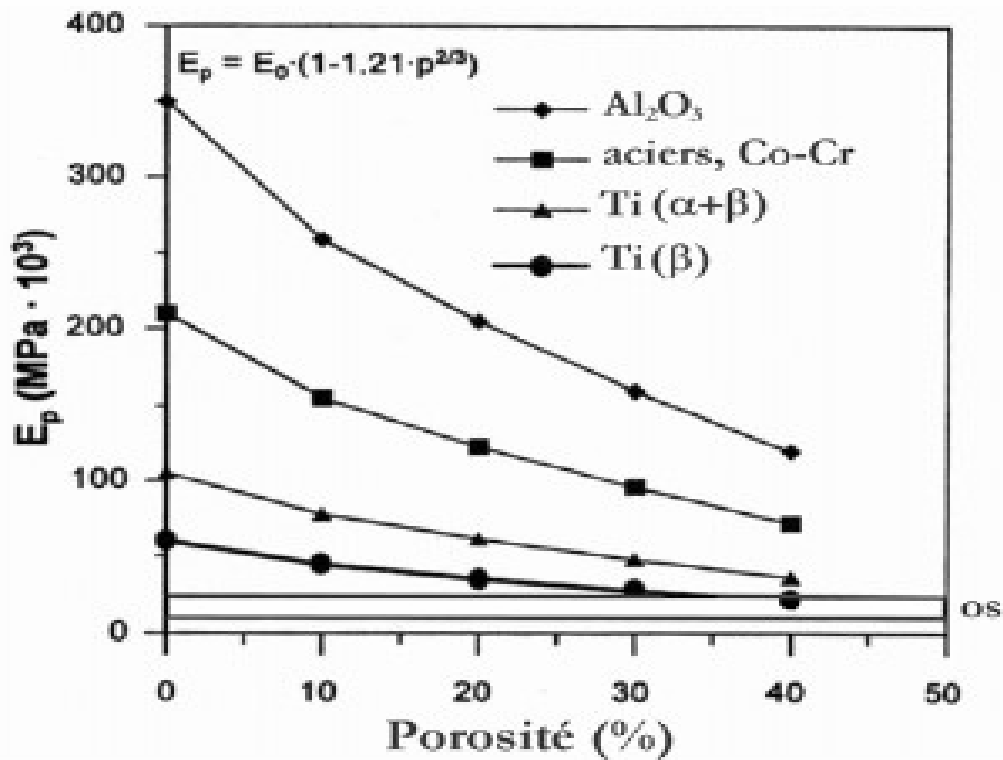


Figure II.1 : Module de Young de différents biomatériaux en fonction de la porosité [23].

Dès lors, afin de prendre en compte l'ensemble de ces caractéristiques mécaniques, il est usuel de déterminer le rapport R_f/E . Les valeurs répertoriées dans le tableau mettent en évidence la supériorité du titane et des alliages de titane sur ce point, par rapport aux autres biomatériaux métalliques (aciers, alliages Co-Cr) et céramiques (Al_2O_3 , ZrO_2 , HAP).

Tableau II.1 : Caractéristiques mécaniques de différents biomatériaux [23].

Biomatériaux	R_f^1 (Mpa)	$E \cdot 10^3$ (Mpa)	$(R_f/E \times 10^{-3})$	
Substancia corticalis (os)	-	20	-	
FeCrNiMo (316L)	250	210	1,2	
Co-29Cr-5Mo, coulé	300	200	1,5	
CoNiCr, forgé	500	220	2,3	
Alliages de Ti ($\alpha+\beta$)	550	105	5,2	
Ti cp	200	100	1,8	
Ta cp	200	200	1,3	
Al ₂ O ₃	0/400 ²	380	0/1,05	
ZrO ₂	0/450 ²	170	0/2,6	
Hydroxyapatite (HAP)	30-170 ²	-	-	
PMMA	30	25	1,2	en flexion
UHMWPE	16	1,2	13,3	en compression
				cp : commerciallement pur

II.3.2. La biocompatibilité des surfaces :

La biocompatibilité des surfaces sous-entend la compatibilité, du point de vue topographique et biochimique, entre le biomatériau et les cellules environnantes. En d'autres termes, elle définit la capacité de la surface de l'implant à favoriser ou empêcher l'adhésion et le développement cellulaire. Cette notion d'adhésion [24], condition sine qua none de l'ostéointégration, recouvre différents phénomènes qui demeurent le sujet de nombreuses recherches. De manière synthétique, il apparaît qu'une phase rapide de liaisons non spécifiques entre les cellules et le matériau (liaisons ioniques ou de type van der Waals) précède une phase d'adhésion plus lente impliquant diverses protéines (protéines de la matrice extracellulaire d'une part, et protéines du cytosquelette d'autre part) qui par leur interaction, induisent l'expression de nouvelles protéines qui favorisent l'ancrage définitif des cellules. Du point de vue du biomatériau, l'expérience a révélé [23] que le développement cellulaire était influencé, outre les caractéristiques biomécaniques déjà développées, par différents paramètres physico-chimiques comme la composition, la résistance à l'usure, la topographie et la résistance à la corrosion.

La composition de la surface du biomatériau ne doit pas présenter d'ions susceptibles de provoquer une réaction immunitaire. En effet, par friction, par corrosion ou encore par dégradation lors de l'opération chirurgicale, des ions peuvent être relargués dans l'organisme et réagir avec les molécules organiques (cas des ions métalliques V^{4+} ou Ni^{2+}). Au contraire, la présence d'ions Ca^{2+} ou P^{5+} par l'intermédiaire de revêtement céramique (HAP ou TCP) s'est révélée très efficace [25] quant à la reconstitution du tissu osseux

La résistance à l'usure doit être maximale afin d'éviter la libération de débris lors de la friction [25] de deux entités de dureté différente. Ainsi, dans le cas d'une prothèse de hanche métal - polymère, le support en polytetrafluoroéthylène (PTFE) a été abandonné au profit d'un polymère plus résistant : le polyéthylène UHMWPE [26]. Aussi, afin de durcir la surface des biomatériaux métalliques, il est procédé à un grenailage de la surface ou encore à un revêtement par un composé plus dur (TiN, TiC, TiCxNy, ...).

La topographie du biomatériau doit être adaptée au développement des cellules environnantes [27] (i.e. lisse s'il s'agit de fibroblastes, rugueux s'il s'agit de cellules épithéliales). Elle est généralement évaluée à l'aide de mesures de rugosité (notamment par la microscopie à force atomique) qui mettent en évidence les déviations plus ou moins régulières de la forme des surfaces par rapport à une surface idéalement lisse.

D'un point de vue chimique, l'interaction d'un corps étranger avec les tissus peut se manifester par différents phénomènes [28] (réaction de corrosion, hydrolyse du produit de corrosion, formation de complexes organométalliques) dont la succession catastrophique peut conduire au rejet. Dans l'eau ou les liquides physiologiques, la corrosion intervient comme un processus électrochimique où une oxydation, i.e. une perte d'électrons par le métal Me, est couplée à une réduction, i.e. un gain d'électron par l'électrolyte. Chimiquement, ces échanges, qui n'ont lieu qu'à la surface du matériau, se traduisent par les équations d'oxydoréduction suivantes, la réaction de réduction impliquée (de l'oxygène ou du proton) dépendant des conditions de pH, de pression partielle d'oxygène et de potentiel électrique :



Les potentiels normaux E° , correspondant aux valeurs du potentiel à courant j_{cor} nul, permettent de distinguer deux types de métaux (tableau II.3) :

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

Tableau II.3 : Potentiel normal E° à 25°C (en V/au potentiel de l'électrode au calomel saturée ECS) [29].

<i>Couple</i>	<i>Potentiel normal E° (V/ECS)</i>
Ti / Ti⁴⁺	-1,75
Cr / Cr³⁺	-0,74
Co / Co²⁺	-0,277
Ni / Ni²⁺	-0,250
Ag / Ag⁺	0,7991
Pt / Pt⁺	1,2
Au / Au⁺	1,7

Outre les potentiels normaux, un autre paramètre permet d'évaluer la résistance à la corrosion d'un métal ou d'un alliage ; il s'agit de la résistance de polarisation R_p , définie comme étant inversement proportionnelle au courant de corrosion. En ordonnées de la figure II.2, les valeurs de R_p relatives aux biomatériaux métalliques les plus courants révèlent la disparité des métaux vis à vis de la corrosion (rapport de 1 à 10000 entre le titane et le cobalt).

En sus de la résistance de la polarisation, il est enfin nécessaire de considérer la nature et le devenir du produit formé lors du processus électrochimique, ce produit (oxyde stable, oxyde hydraté ou hydroxyde) disposant de l'enthalpie de formation ΔH_f minimale. Dans de nombreux cas (titane, aluminium, aciers), la formation d'une fine couche d'oxyde stable et adhérente (respectivement TiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3) conduit au ralentissement des cinétiques de corrosion parfois jusqu'à les rendre négligeables à l'échelle de vie des matériels, c'est la passivation.

Toutefois, quel que soit le produit issu de la corrosion, celui-ci, au contact du liquide physiologique naturellement riche en eau, peut s'hydrolyser et former un composé ionique susceptible d'interagir avec des ligands organiques et créer ainsi des complexes organométalliques. Cette potentialité apparaît comme un autre critère important de biocompatibilité.

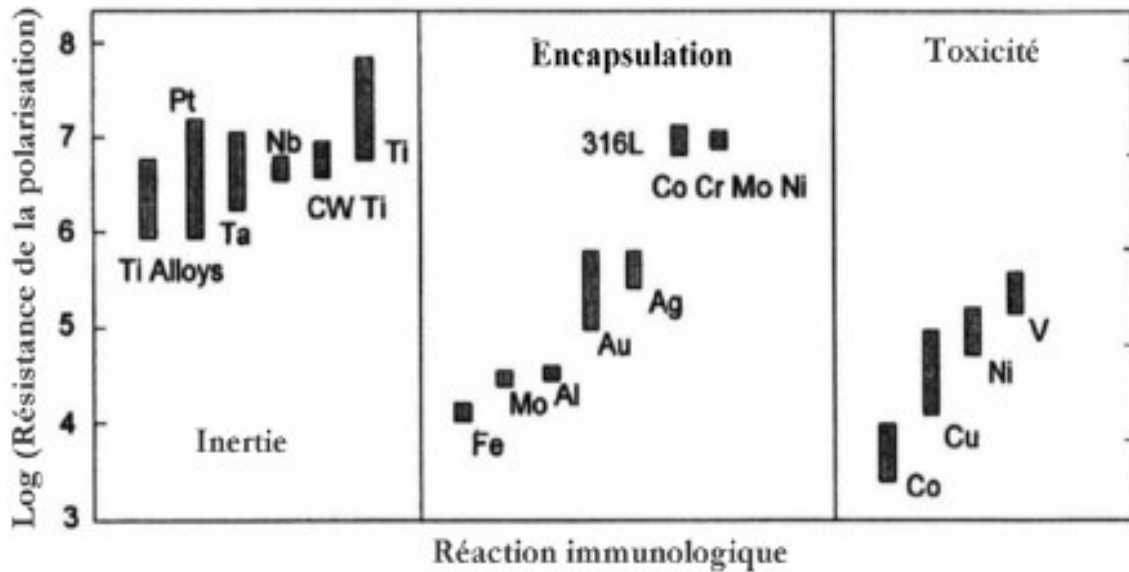


Figure II.2 : Résistance à la corrosion traduit par la résistance de la polarisation et réaction tissulaire pour différents biomatériaux métalliques [23].

Outre la corrosion uniforme de l'alliage qui doit être prise en compte lors de la construction de l'implant, il convient de noter les formes locales de la corrosion pouvant intervenir en service. De manière simple, elles sont favorisées par la formation de piles locales superficielles due à l'association de plusieurs matériaux (corrosion galvanique), à l'hétérogénéité de la composition du matériau (ségrégation intergranulaire conduisant à la dissolution sélective), ou à l'endommagement de la couche de passivation (par frottement ou lors de l'implantation chirurgicale). De plus, des variations locales ou temporelles du PH peuvent induire un déplacement des équilibres favorisant la dissolution localisée du métal (corrosion par piqûre, corrosion caverneuse, corrosion bactérienne).

Ces différents critères de biocompatibilité laissent apparaître la notion très importante de bioactivité, par laquelle on souhaite que le matériau ne soit pas nécessairement le plus inerte possible, mais au contraire fasse réagir le tissu vivant. Dès lors, il convient de distinguer (fig. II.2) :

- *les matériaux bioincompatibles* qui libèrent des ions à des concentrations toxiques provoquant alors une réaction immunitaire (allergie, inflammation, nécrose, rejet) : c'est le cas du vanadium ou du nickel.
- *les matériaux biocompatibles ou biotolérés* qui sont séquestrés ou encapsulés dans un cocon de tissu conjonctif sécrété par les cellules afin de les isoler du reste de l'organisme. Toutefois, le cocon protecteur n'étant pas parfaitement étanche, des échanges peuvent continuer entre la surface du matériau et les fluides biologiques (cas des aciers inox).
- *les matériaux bioinertes* qui ne libèrent pas de substances toxiques. Ils n'endommagent donc pas les tissus environnants, mais ne participent pas non plus aux processus intervenant aux

interfaces (cas du titane et de ses alliages).

- *les matériaux bioactifs* qui en réagissant avec leur environnement biologique favorisent l'adhésion ou la croissance cellulaire. C'est le cas, par exemple, des matériaux ostéoconducteurs comme l'hydroxyapatite¹ qui facilitent la croissance osseuse.

II.4. Les différentes classes de biomatériaux :

II.4.1. Les biomatériaux métalliques :

Les métaux et alliages sont depuis longtemps utilisés pour des applications biomédicales. Ainsi, un implant dentaire en fer forgé fut découvert sur un jeune homme qui vivait à l'époque gallo-romaine [30]. De nos jours, les biomatériaux métalliques sont principalement utilisés [29, 32] en orthopédie (clous, vis, plaques, articulations), en stomatologie (plombage, prothèses, pièces de dentiers) et en chirurgie (instruments).

II.4.1.1. Les aciers austénitiques

Présentant une grande dureté et une ténacité élevée, les aciers de type austénitique [32] sont surtout utilisés pour des articulations artificielles (tiges ou têtes d'articulations). Aussi, à l'instar de l'alliage 316L (Fe, C:0.02%, Cr:17%, Ni:12%, Mo:2%), afin d'améliorer la résistance à la corrosion, des solutions solides en austénite stable (Ni > 12 à 14%) sont utilisées. Une concentration de Mo supérieure à 2% assure une plus haute résistance envers la corrosion perforante alors qu'une faible teneur en carbone ($\leq 0.03\%$) inhibe la formation de carbures et de martensite de déformation. Par ailleurs, pour les instruments chirurgicaux comme les scalpels, les ciseaux ou les aiguilles, on a souvent recours à des aciers chromés qui supportent des contraintes plus élevées.

II.4.1.2. Les alliages cobalt-chrome

Les alliages cobalt-chrome [29] sont principalement utilisés en chirurgie cardiovasculaire et orthopédique [26] (ex : Vitallium® : Co, Cr:28%, Mo:6%, Ni:2%). La formulation des alliages Co-Cr est directement liée aux procédés de fabrication. En effet, si la présence de carbone (# 0.35%) améliore la coulabilité des alliages, elle doit être minimisée dans le cas d'alliages forgés du fait de la formation de carbures qui réduisent la ductilité du matériau. Une teneur en Cr voisine de 25-30% confère aux alliages Co-Cr une bonne résistance à la corrosion du fait de la formation spontanée d'une couche superficielle d'oxyde stable Cr_2O_3 alors que l'addition de 4 à 7.5 % de Mo ou de Ni provoque un durcissement par substitution (dû aux différences des rayons atomiques avec le Co).

Toutefois, il a été remarqué, dans les zones d'implants soumises à des frottements, l'arrachement de particules (0.5-35 μm) contenant des ions toxiques Cr^{6+} et Co^{2+} [33] susceptibles de conduire au relâchement spontané des tissus entourant la prothèse.

II.4.1.3. Les alliages à base nickel

Les alliages Ni-Cr ont longtemps été appréciés pour la confection de prothèses dentaires [33], du fait de la ductilité de ces alliages à base de Ni qui les rendait facile à travailler. Toutefois, si l'addition de Cr (# 12%) et de Mo permet d'améliorer la résistance à la corrosion, la couche de passivation devient instable en présence d'acide. Les matériaux à base nickel ainsi susceptibles d'être sujets à la corrosion fissurant sont dorénavant peu employés. Certains alliages Ni-Ti [22] présentent l'intérêt exceptionnel de la mémoire de forme. Une application spectaculaire concerne la fabrication de filtres sanguins qui, injectés dans une veine sous forme compacte, se déploient au cours de la mise en équilibre thermique dans l'organisme. Malgré une amélioration de la résistance à la corrosion liée à la formation d'une couche stable de TiO_2 , ces alliages restent utilisés pour des implantations de courte durée d'application, ou dans le cas d'utilisation extracorporelle comme les actionneurs d'orthèses dynamiques programmables [34].

II.4.1.4. Les alliages à base titane

Du fait de leur haute résistance spécifique (résistance mécanique/densité) d'une part, et de leur bioinertie d'autre part, le titane et ses alliages représentent des matériaux de choix pour les applications biomédicales. Le tableau II.4 donne les principaux métaux et alliages utilisés dans le domaine biomédical.

Tableau II.4: Principaux métaux et alliages utilisés dans le domaine biomédical [21].

Norme	Alliages	Dénomination	Famille d'alliages
ISO 5832-1A, B ASTM F 53-8/2	X3CrNiMo18-14	AISI316L SUS 316L	Aciers inoxydables
ISO 5832-1C ASTM F 138-80	X3CrNiMoN18-14-3	-	
Proposition ISO	X2CrNiMnMoNbN21-9-4-3 X2CrNiMoN25-7-4	Otron 90 Acier Duplex	
ISO 5832-4 ASTM F 75-82	CoCr28Mo6	Vitallium, Endocast, Protasul -21WF,Zimaloy, HF21	Alliages à base de cobalt
ISO 58325-(W)	CoCr28W15Ni10	Phynex stellite 25 (HS25)	
ISO 5832 -6(W, C) ASTM F 562-78 (W)	CoNi35Cr20Mo10	MP35N,Protasul 10 (Sulzer)	
ISO 5832-7 (W, C)	CoCr20Ni17Mo7	Phynox, Biophare	
ASTM F (W)	CoNi22Fe5Mo4W4	Syntacoben	
ASTM F67-83	Cp Ti	Cp : commercially	
ASTM F136-79	TiAl6V4	-	
-	TiAl5Fe2, 5	-	Alliages à base de titane
ISO5832-11	TiAl7Nb	-	
ASTM F 1713-96	Ti13Nb13Zr	-	
ASTM F 1813-97	Ti2Mo6Zr2Fe	-	
	Ti15Mo5Zr3Al	-	
	Ti6Al12Nb1Ta	-	
ISO 13782	Ta non allié	-	Tantale
-	TiNi 55-45	Nitinol SE NiTi Se-508 Neosentalloy F.80	Alliage à mémoire de forme

II.4.1.5. Les métaux nobles (Ta, Pd, Pt, Au, Ag, Ir, Nb...)

L'utilisation de ces métaux demeure marginale (alliages d'or en dentisterie, ...) et tend à disparaître car leurs propriétés ne parviennent pas à masquer le coût de ces matériaux.

II.4.2. Les biomatériaux inorganiques non métalliques :

II.4.2.1. Les céramiques bioinertes d'oxydes Al_2O_3 ZrO_2

Les céramiques alumine ou de zirconie présentent des propriétés mécaniques intéressantes, notamment en compression, couplées à une inertie biologique de nos jours, les céramiques TZP (Tetragonal Zirconia Polycrystals de composition $ZrO_2 + 3\% \text{ at. } Y_2O_3$) sont employées au sein de prothèses de hanche totale. Par ailleurs, des céramiques présentant un gradient de porosité ont été développés (fig. II.3) afin notamment d'adapter le module d'élasticité de l'implant à celui de l'os.

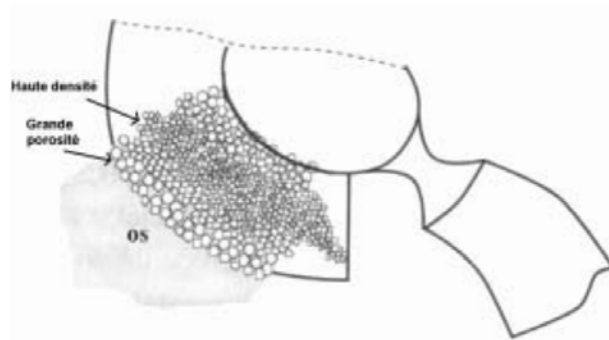


Figure II.3 : Cavité articulaire d'une céramique à gradient de densité, d'après Schmidt [35].

II.4.2.2. Les céramiques bioactives :

Développées afin de proposer des matériaux dont la composition chimique se rapproche le plus possible de celle de l'os naturel, les céramiques [36] et les verres à base de phosphore et de calcium ont démontré leur bioactivité. Ainsi, de structure et de rapport Ca /P voisins de la matière osseuse (l'os contient lui-même 60 à 70% de HAP), les céramiques hydroxyapatite (HAP) et phosphate tricalcique (TCP), de formule respective $Ca_5(PO_4)_3(OH)$ et $Ca_3(PO_4)_2$, sont principalement utilisées comme revêtement (épaisseur voisine de 200 μm); ce type de revêtement favorisant l'incorporation de la prothèse dans la tissu adjonction de ciment. Par ailleurs, leur utilisation en chirurgie reconstructive découle de leur capacité à se résorber, la vitesse de résorption pouvant être maîtrisée en variant le rapport Ca/P, la porosité ou encore la concentration.

De même utilisés en revêtement, les verres bioactifs élaborés à partir des oxydes SiO_2 , Na_2O , CaO et P_2O_5 induisent un accrochage fort entre l'os et l'implant.

II.4.3. Les biomatériaux polymères synthétiques :

En médecine, le spectre d'utilisation des polymères s'étend de la chirurgie plastique (Caoutchouc silicone de Pamela Anderson) jusqu'aux artères artificielles (PTFE) et au fils de suture dégradables (polyesters). Par leur fonction, on distingue les polymères traditionnels, tel que le polyméthylméthacrylate PMMA (lentilles de contact) et les polyéthylènes (PE, HDPE, LDPE, UHMWPE) (cavité articulaire de prothèses), des nouveaux polymères développés afin de stocker puis diffuser des substances thérapeutiques. Toutefois quel que soit le polymère, les exigences de biofonctionnalité sont identiques, à savoir : absence de monomère libres toxiques, absence d'impuretés et d'additifs solubles, stabilité mécanique et thermique, possibilité de stérilisation et absence de variabilité entre les 'lots'.

II.4.4. Les autres matériaux :

D'autres matériaux comme les composites et les matériaux d'origine naturelle sont actuellement source de nombreuses recherches. Les premiers présentent l'intérêt d'avoir la même structure que l'os qui lui-même un matériau composite. En fin, les matériaux d'origine naturelle (cellulose, corail, nacre, chitosane,...) présentent l'avantage d'être totalement biocompatibles.

II.5. Exigence mécanique pour les biomatériaux :

Les propriétés d'un biomatériau doivent être adaptées à sa fonction. Les propriétés recherchées varient fondamentalement selon qu'il s'agit d'une articulation ou d'un vaisseau artificiels (tableau II.5).

Tableau II.5 : Propriétés des matériaux utilisés en médecine [37].

Propriétés	Signification pour des biomatériaux
<p><i>Mécaniques</i></p> <ul style="list-style-type: none"> - limite d'écoulement, résistance à la tension/ compression, allongement à la rupture, striction - résistance à la rupture (valeurs a_k, comportement lors de la déformation) - Limite de fatigue (essai Wöhler, essai de propagation des fissures) - Module d'élasticité 	<p><i>selon la charge</i></p> <ul style="list-style-type: none"> - important - important - très important - très important
<p><i>Physiques</i></p> <ul style="list-style-type: none"> - structure - densité, porosité - propriétés acoustiques - propriétés électriques - propriétés magnétiques - propriétés optiques - dilatation thermique 	<p><i>applications spécifiques</i></p> <ul style="list-style-type: none"> - tensions aux interfaces - incorporation, influence sur la déposition - implants acoustiques - stimulateurs cardiaques, bioadhérence, biosenseurs - détecteurs NMR - capteurs biologiques, lentilles, miroirs - ciments osseux, matériaux composites
<p><i>Chimiques</i></p> <ul style="list-style-type: none"> - oxydation, corrosion, résistance à l'usure 	<ul style="list-style-type: none"> - très important
<p><i>Biologiques</i></p> <ul style="list-style-type: none"> - bioadhésion, biocompatibilité, biocorrosion 	<ul style="list-style-type: none"> - très important

II.6. Champ d'application des biomatériaux :

Depuis 1994, la Commission National de Matériovigilance a en charge la « surveillance » de l'emploi des biomatériaux [21], et il est dorénavant peu de thérapeutiques chirurgicales qui fassent appel à ces derniers. Le tableau II.6 donne l'ensemble des champs d'application chirurgicale où l'utilisation des biomatériaux est importante. Ils sont ainsi classés par fonction.

Tableau II.6 : Champ d'application des biomatériaux [21].

Champ d'application des biomatériaux	Exemple d'applications
Ophtalmologie	<ul style="list-style-type: none"> - Implants - Coussinets de récupération - Produits visqueux de chambre postérieure
Odontologie- Stomatologie	<ul style="list-style-type: none"> - Matériaux de restauration et comblement dentaire et osseux - Traitement prophylactiques - Orthodontique - Implants - Reconstruction maxillo- faciale - Traitement du parodonte et de la pulpe
Chirurgie orthopédique	<ul style="list-style-type: none"> - Prothèses articulaire - Orthèses - Ligaments et tendons artificiels - Cartilage - Réparation de fractures (vis, clous, broches) - Matériaux de comblement osseux injectable
Chirurgie cardiovasculaire	<ul style="list-style-type: none"> - Valves cardiaques - Prothèses vasculaires - Stimulateurs cardiaques - Stent, angioplastie - Cathéters endoveineux
Urologie- Néphrologie	<ul style="list-style-type: none"> - Dialyseurs - Poches - Reins artificiels - Prothèses de pénis - Matériaux pour traitement de l'incontinence
Endocrinologie- Chronothérapie	<ul style="list-style-type: none"> - Biocapteurs - Pancréas artificiel - Pompes portables
Chirurgie esthétique	<ul style="list-style-type: none"> - Matériaux et implants
Chirurgie générale et diverse	<ul style="list-style-type: none"> - Sutures, ligaments, drains de chirurgie - Colles tissulaires - Peau artificiellesetc.

Il est important de reconnaître que les biomatériaux sont à l'origine rarement conçus pour des biomédicales. Cependant, ces matériaux sont souvent modifiés ou optimisés pour de tels usages. Ils sont généralement peu différents dans leur structure et dans leurs propriétés des matériaux utilisés dans des applications pour l'industrie chimique, aérospatiale ou nucléaire [21].

II.7. Principes problèmes rencontrés pour les biomatériaux:

Si l'on se place du point de vue de leur dégradation dans le corps humain. La plupart des problèmes rencontrés, et encore mal résolus, concernant les biomatériaux sont multiples et variés. Le tableau II.7 montre les plus important.

Tableau II.7 : Problèmes rencontrés selon les classes des principaux biomatériaux [21].

Classes des matériaux	Principes problèmes rencontrés mal résolus
Métaux et les alliages métalliques	<ul style="list-style-type: none"> - Corrosion électrochimique et durabilité - Mécanisme de dégradation non électrochimique incluant les interactions protéine/métal - Réactions immunitaires et d'hypersensibilité - Adaptation des propriétés mécaniques - Propriétés de frottement et problème de débris
Céramiques	<ul style="list-style-type: none"> - Mécanisme de dégradation et durabilité - Résistance à la fissuration - Activité de la surface - Adhésion des protéines ou des cellules en surface
Polymères et matière molle	<ul style="list-style-type: none"> - Instabilité au rayonnement gamma (stérilisation) - Vieillessement physique et chimique - Manque de base de données, de standard - Stabilité hydrolytique - Effets des enzymes sur la dégradation
Matériaux d'origine naturelle	<ul style="list-style-type: none"> - Logiquement biocompatible

Chapitre III :
Corrosion et
Etude électrochimique

III.1. Définition de la corrosion :

Selon le point de vue de l'ingénieur constructeur, la corrosion est une dégradation du matériau, ou de ses propriétés, entraînée par une interaction physico-chimique sous forme d'une réaction inter-faciale irréversible du matériau avec son environnement.

Cette définition admet que la corrosion est un phénomène nuisible : elle détruit le matériau ou réduit ses propriétés, le rendant inutilisable pour une application prévue. Un autre phénomène dégrade le matériau : l'usure, perte progressive de matière de la surface d'un solide, due au frottement ou à l'impact, un phénomène principalement mécanique ou, cependant, les interactions chimiques entre le matériau et l'environnement jouent parfois un rôle important en accélérant ou en ralentissant la dégradation. L'étude de la corrosion et protection des métaux englobe donc aussi les phénomènes de dégradations dus aux sollicitations mécaniques et chimiques combinées [36].

III.2. Facteurs de corrosion:

La tenue à la corrosion d'un matériau est en fait conditionnée par le comportement du système métal / environnement [37].

Vu la diversité des facteurs de la corrosion on peut les résumer dans le tableau ci-dessous.

Tableau III.1 : Les différents facteurs de corrosion [38].

Facteurs liés au matériau	Facteurs liés à la surface	Facteurs liés au milieu
-Composition -Structure cristallographique -Taille de grains -Texture (celle de la surface est différente à celle de l'intérieure) -Etat de déformation -Contrainte résiduelle -Gradient thermique -Appauvrissement ou enrichissement (précipité) aux joints des grains et/ou dans les zones voisines	-Orientation des grains -Film superficiel -Composition de la surface -Précipités et inclusions émergeant en surface -Rugosité -Ségrégation intergranulaire	-Composition -Teneur en O ₂ -Différence d'aération -PH du milieu -Température -Cyclage thermique -Gradient thermique -Agitation et écoulement -Contraintes appliquées statique et dynamique -Bactéries -Complexant -Irradiation

III.3. Classification de la corrosion :

La corrosion se développe selon deux processus :

- la corrosion sèche.
- la corrosion humide.

III.3.1. La corrosion sèche :

La dégradation des matériaux existe lorsque ceux-ci sont en contact avec des gaz à des températures où toute trace d'humidité a disparu. Ce phénomène joue un rôle très important dans les appareils qui fonctionnent à haute température [39].

III.3.2. La corrosion humide :

C'est la plus répandue, elle se manifeste dans le couple métal / fluide, exemple : la dégradation du matériau organique et du béton [40].

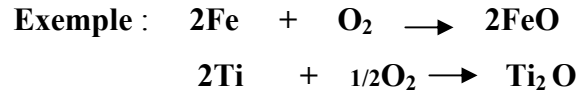
III.4. Les différents modes de corrosion :

Il existe plusieurs modes d'agressivité par mis lesquels on distingue :

III.4.1. La corrosion chimique :

Elle se manifeste par une attaque directe du métal lorsque il est en contact avec des solutions non électrolytiques ou avec des gaz secs. Au cours de cette corrosion l'oxydation du métal et la réduction de l'oxydant se produisent en un seul acte [41].

L'action de l'oxygène reste l'exemple typique de la corrosion chimique.



III.4.2. La corrosion électrochimique:

Elle résulte des hétérogénéités de la structure métallique ou du milieu agressif. Elle se traduit par un transfert électrochimique entre un métal et une solution aqueuse à son contact [42].

Ainsi, la corrosion électrochimique implique la réunion des conditions suivantes :

- ♦ Existence d'une dissymétrie physique où chimique dans le système métal/solution.
- ♦ Présence d'un milieu conducteur.
- ♦ Circulation d'un courant électrique.

III.4.3. La corrosion biochimique (la biocorrosion) :

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

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

- ♦ Fixation de l'hydrogène cathodique (bactéries sulfato-réductrices).
- ♦ Transformation de sels ferreux en hydroxyde ferrique (ferro-bacteries) [41].

III.5.4. La corrosion en présence d'une sollicitation mécanique :

Ce type de corrosion englobe les usures faisant intervenir les contraintes comme une caractéristique mécanique des matériaux. Elle a souvent lieu lorsque le matériau et en présence d'une sollicitation mécanique extérieure ou intérieure tels que les frottement, l'érosion, l'abrasion, les vibrations etc... [43].

III.5. Manifestation de corrosion :

Les manifestations de la corrosion peuvent en principe être subdivisées en deux groupes :

- La corrosion généralisée ou uniforme.
- La corrosion localisée.

III.5.1. La corrosion uniforme ou généralisée:

C'est le phénomène de corrosion le plus simple et le mieux connu. Il survient dans le cas d'un environnement homogène (absence de gradient de température, de pression ou de concentration le long de l'interface) et lorsque le métal lui même présente vis-à-vis de cette environnement un comportement suffisamment homogène. Cette homogénéité de comportement peut être le fait d'une homogénéité intrinsèque du matériau due à l'absence d'inclusions ou de défauts structuraux, soit au non sélectivité de l'environnement vis-à-vis de ces défauts [42]. La vitesse de corrosion est en générale exprimée en termes de perte de masse par unité de surface et par unité de temps (après desquamation dans le cas d'un oxyde adhérent) ou par l'épaisseur de métal corrodé en fonction du temps. Ces deux grandeurs sont évidemment reliés par la masse volumique du matériau considéré et pour les aciers, on a sensiblement $1 \text{ g.dm}^{-2} \cdot \text{an}^{-1} = 12 \text{ } \mu\text{m.an}^{-1}$.

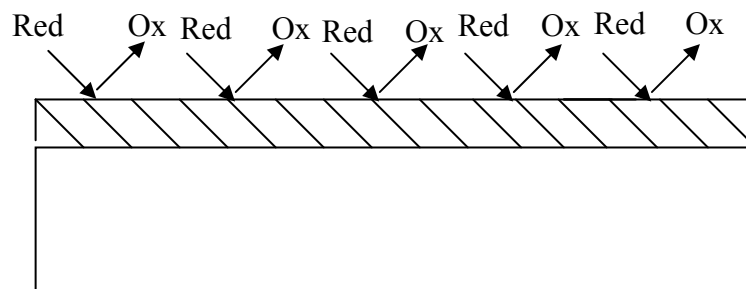


Figure III.1: Corrosion uniform [44].

III.5.2. La corrosion localisée:

Ce phénomène survient au contraire lorsque le matériau est mis en présence d'un environnement présentant vis-à-vis de lui un comportement sélectif.

Cette sélectivité peut avoir des origines multiples tant au niveau des matériaux (alliage hétérophase, présence d'inclusions, protection de surface localement défectueuse, matériau bimétallique...) qu'au niveau de l'environnement (variation locale de composition, de PH ou de température) [36], [41], [42].

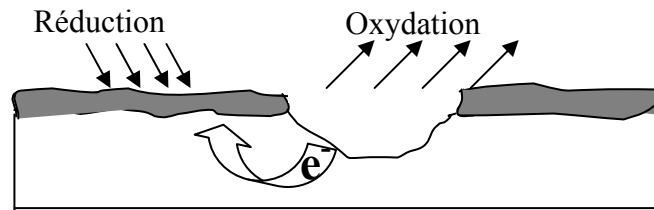
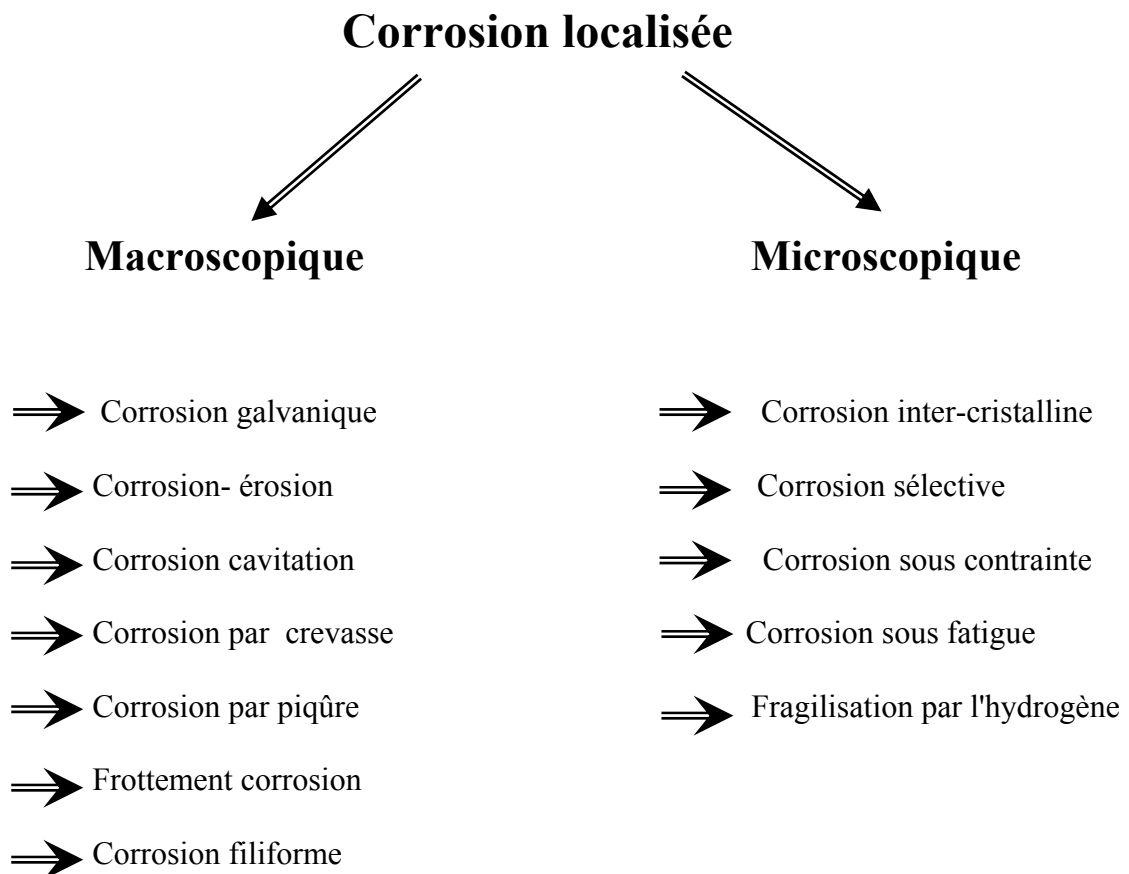
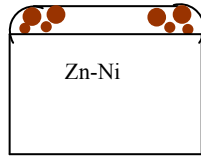


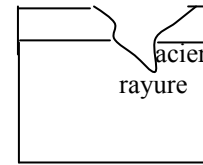
Figure III.2: Corrosion localisée [43].

On distingue plusieurs types de corrosion localisée que nous pouvons schématiser comme suit :

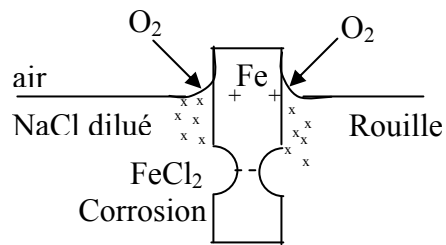




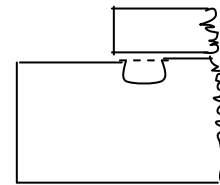
Corrosion Sélective



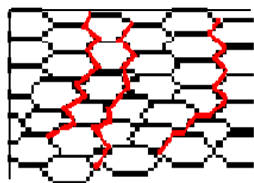
Corrosion par couplage galvanique



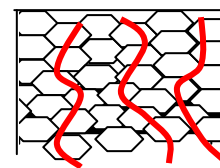
Corrosion par aération différentielle



Corrosion Caverneuse



Corrosion inter-granulaire



Corrosion transgranulaire

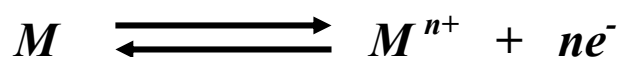
Figure III.3 : Les différents types de la corrosion localisée [43].

III.6. Potentiel d'électrode :

Lorsqu'un métal est plongé dans une solution d'électrolytes, il se comporte comme une électrode. Il se dissout sous forme de particules chargées positivement et reçoit en échange autant de charges négatives qui modifient son potentiel électrique. Selon la nature de la solution, le potentiel que peut prendre le métal est de deux sortes :

III.6.1. Potentiel d'équilibre :

Le potentiel d'équilibre est le potentiel d'un métal plongé dans une solution non corrosive contenant ses ions métalliques (solution de l'un de ses sels) [44]. Ce potentiel est une grandeur thermodynamique et il est indépendant du temps [45]. Sa valeur est obtenue en appliquant la loi de NERNST au système redox considéré. De façon générale :



Le potentiel du métal M est donné par :

$$E_M = E^{\circ}_{M/M^{n+}} + (RT/nF) \cdot \ln [M^{n+}] \quad (2)$$

Avec:

$E^{\circ}_{M/M^{n+}}$: potentiel standard.

T : température

R : constante des gaz parfaits

n : nombre d'électrons mis en jeu dans la réaction.

F : faraday (96500) coulombs).

Ainsi, les métaux sont classés d'après leurs potentiels normaux par rapporte à l'électrode normale à hydrogène (ENH) comme le montre le (tableau III.2) suivante :

Tableau III.2: Série des potentiels d'équilibre par rapport à l'électrode normale à hydrogène [46].

METAL	REACTION	POTENTIEL (V)
(Extrémité noble)		
Or	$\text{Au} \leftrightarrow \text{Au}^{3+} + 3\text{e}^-$	+1.42
Platine	$\text{Pt} \leftrightarrow \text{Pt}^{2+} + 2\text{e}^-$	+1.19
Argent	$\text{Ag} \leftrightarrow \text{Ag}^+ + \text{e}^-$	+0.800
Cuivre	$\text{Cu} \leftrightarrow \text{Cu}^+ + \text{e}^-$	+0.522
Cuivre	$\text{Cu} \leftrightarrow \text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^-$	+0.345
Référence:Hydrogène	$\text{H}_2 \leftrightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	0.00
Plomb	$\text{Pb} \leftrightarrow \text{Pb}^{2+} + 2\text{e}^-$	-0.126
Etain	$\text{Sn} \leftrightarrow \text{Sn}^{2+} + 2\text{e}^-$	-0.136
Nickel	$\text{Ni} \leftrightarrow \text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^-$	-0.250
Cobalt	$\text{Co} \leftrightarrow \text{Co}^{2+} + 2\text{e}^-$	-0.277
Cadmium	$\text{Cd} \leftrightarrow \text{Cd}^{2+} + 2\text{e}^-$	-0.402
Fer	$\text{Fe} \leftrightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$	-0.44
Chrome	$\text{Cr} \leftrightarrow \text{Cr}^{2+} + 2\text{e}^-$	-0.71
Zinc	$\text{Zn} \leftrightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$	-0.762
Manganèse	$\text{Mn} \leftrightarrow \text{Mn}^{2+} + 2\text{e}^-$	-1.05
Aluminium	$\text{Al} \leftrightarrow \text{Al}^{3+} + 3\text{e}^-$	-1.67
Beryllium	$\text{Be} \leftrightarrow \text{Be}^{2+} + 2\text{e}^-$	-1.70
Titane	$\text{Ti} \leftrightarrow \text{Ti}^{4+} + 4\text{e}^-$	-1.75
Magnésium	$\text{Mg} \leftrightarrow \text{Mg}^{2+} + 2\text{e}^-$	-2.34
Sodium	$\text{Na} \leftrightarrow \text{Na}^+ + \text{e}^-$	-2.712
(Extrémité active)		

III.6.2. Potentiel de corrosion (ou de dissolution):

Lorsqu'un métal est plongé dans un électrolyte quelconque des ions métalliques, vont passer en solution, c'est-à-dire que le métal a tendance à se corroder. Le métal prend donc un potentiel par rapport à la solution, qui évolue en fonction du temps pour se stabiliser à une certaine valeur appelée : potentiel de corrosion ou de dissolution.

Ce potentiel dépend de la nature du métal, du milieu agressif, de l'état de surface, de la concentration et de la température.

Le potentiel de corrosion peut être déterminé expérimentalement par le tracé de la courbe $E=f(t)$ jusqu'à stabilisation, ou en traçant la courbe $I=f(E)$ ou $\text{Log}(I)=f(E)$.

Les potentiels mesurés dans différents milieux sont des potentiels mixtes, non réversibles dans lesquels interviennent à la fois des réactions électrochimiques concernant le métal (son oxydation) et concernant l'électrolyte (la réduction d'un cation présent, en général H^+). Les résultats des mesures dépendent des conditions expérimentales.

Il existe plusieurs électrodes de référence d'un emploi commode dont on connaît le potentiel par rapport à l'électrode de référence à l'hydrogène. Le tableau III.3 indique les électrodes de références les plus utilisées [44].

Tableau III.3 : Principales électrodes de référence [44].

Electrode de référence	Potentiel par rapport à l'électrode à hydrogène (V)
Calomel saturé	- 0.244
Calomel à 0,1 M de KCl	+ 0,336
Chlorure d'argent à 0,1M de KCl	+ 0,288
Sulfate de cuivre, solution saturée. $CuSO_4$	+ 0,318
Sulfate mercurieux, solution saturée en K_2SO_4	+ 0,615

III.7. Etudes des surtensions d'électrode:

Il existe différentes causes de surtension, que l'on considère comme additionnelles :

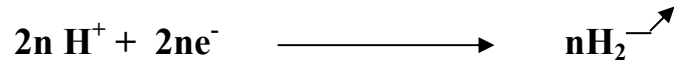
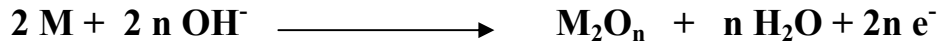
- ❖ La surtension ohmique.
- ❖ La surtension de cristallisation.
- ❖ La surtension de concentration.
- ❖ La surtension d'activation.

Les deux dernières sont les plus essentielles pour les phénomènes de corrosion.

III.7.1. Surtension ohmique :

Elle peut être liée à la formation d'un film protecteur non conducteur solide (oxyde formé par passivation) ou gazeux (fixation de l'oxygène ou l'hydrogène sur la surface). Il apparaît donc une résistance supplémentaire lors du passage du courant.

Exemple :



De plus, la surtension ohmique peut résulter de la conductibilité électrique qui diffère d'un électrolyte à un autre.

III.7.2. Surtension de cristallisation :

Pour de nombreuses réactions cathodiques de dépôt métalliques, les atomes qui viennent se décharger sont dans un état énergétique différent de celui du métal de base. Les atomes ont donc tendance à se déposer ou diffuser vers des sites de plus basses énergies, ce qui modifie en conséquence le potentiel de l'électrode.

III.7.3. Surtension de concentration:

Elle est due à l'apparition de la différence de concentrations entre l'interface électrode/solution et le sein de la solution. Elle dépend de la vitesse de diffusion des ions en présence.

Le courant de diffusion, mesurant la vitesse maximale à laquelle les ions déchargés peuvent être apportés à l'électrode par diffusion, est donné par l'équation suivante :

$$I_l = \frac{DzF}{\delta} \cdot C_s = KC_s \quad (3)$$

Où:

I_l : Courant de diffusion.

D : Coefficient de diffusion de l'espèce active (cm²/s).

δ : Epaisseur de la couche de diffusion.

Z : la charge.

F : nombre de faraday ($F \approx 96500$ Coulombs).

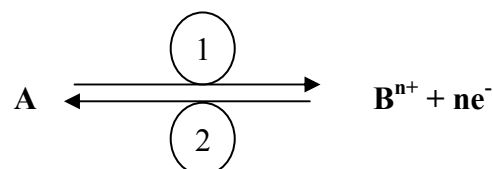
C_S : concentration de la solution.

III.7.4. Surtension d'activation:

Cette théorie permet de déterminer la vitesse d'un processus électrochimique dans le cas d'un transfert d'électrons ce qui règle seul la vitesse du processus global (l'étape la plus lente) [48]. Un tel régime cinétique est dit régime de transfert électronique ou régime d'activation.

III.8. Détermination de la relation fondamentale entre courant et potentiel

Considérons une réaction de transfert de charge de type :



La vitesse V est reliée à l'intensité du courant par la relation suivante :

$$I = n \cdot F \cdot v \quad (4)$$

Où :

n : le nombre d'électrons mis en jeu.

F est la constante de Faraday.

D'une autre part, en cinétique chimique, la vitesse d'une réaction est donnée par :

$$v = k.c.\exp(-\Delta G / RT) \quad (5)$$

Où :

k : est la constante de vitesse

c : est la concentration de l'espèce active.

ΔG : est l'énergie d'activation

$$\text{Or :} \quad \Delta G = \Delta G_n + \Delta G_{\text{élé}} \quad (6)$$

ΔG_n et $\Delta G_{\text{élé}}$ sont respectivement l'enthalpie libre d'origine chimique et l'enthalpie libre électrique lié au potentiel.

Pour la réaction d'oxydation : Sens 1 :

$$\Delta G_A = \Delta G_n - (1 - \alpha).n.F.E \quad (7)$$

Où : α = coefficient de transfert de charge

Pour la réaction de réduction : Sens 2

$$\Delta G_B = \Delta G_n + \alpha.n.F.E \quad (8)$$

Les courants anodique et cathodique I_a et I_c sont donc donnés par :

$$I_a = n.F.v_A = n.F.C_A.k_A \cdot \exp((- \Delta G_n + (1 - \alpha).n.F.E) / RT) \quad (9)$$

$$I_c = n.F.v_B = n.F.C_B.k_B \cdot \exp((- \Delta G_n - \alpha.n.F.E) / RT) \quad (10)$$

Au potentiel donné E, le courant global I est de la forme :

$$I_{TOT} = I_a - I_c \quad (11)$$

(Conventionnellement $I_a > 0$ et $I_c < 0$)

En posant :

$$K_A = k_A \cdot \exp(-\Delta G_n / RT)$$

$$K_B = k_B \cdot \exp(-\Delta G_n / RT)$$

$$I_c = n.F.C_B.K_B \exp((- \alpha.n.F.E) / RT) \quad (12)$$

D'où l'expression du courant totale :

$$I = n.F \left[K_A.C_A \cdot \exp\left(\frac{(1 - \alpha)n.F.E}{RT}\right) - K_B.C_B \cdot \exp\left(\frac{-\alpha.n.F.E}{RT}\right) \right] \quad (13)$$

C'est la relation de **BUTLER-VOLMER** qui exprime la loi fondamentale de la surtension en régime pur de transfert de charge.

III.8.1 - Détermination du courant d'échange I_0 :

À l'équilibre on définit I_0 le courant d'échange correspondant à E_{eq} :

$$I_0 = I_a = |I_c|$$

$$I_0 = n.F.C_A.K_A \cdot \exp\left(\frac{(1 - \alpha)n.F.E_{eq}}{RT}\right) \quad (14)$$

$$I_0 = n.F.C_B.K_B \cdot \exp\left(\frac{-\alpha.n.F.E_{\acute{e}q}}{RT}\right) \quad (15)$$

La surtension η est donnée par :

$$\eta = E - E_{\acute{e}q} \quad (16)$$

De (20), (21), (22) et (23) on obtient la relation suivante :

$$I = I_0 \left[\exp\left(\frac{(1-\alpha)n.F.\eta}{RT}\right) - \exp\left(\frac{-\alpha.n.F.\eta}{RT}\right) \right] \quad (17)$$

On constate que la courbe $I = f(\eta)$ est une différence entre deux courbes exponentielles. L'une relative au processus anodique et l'autre au processus cathodique (fig. III-7).

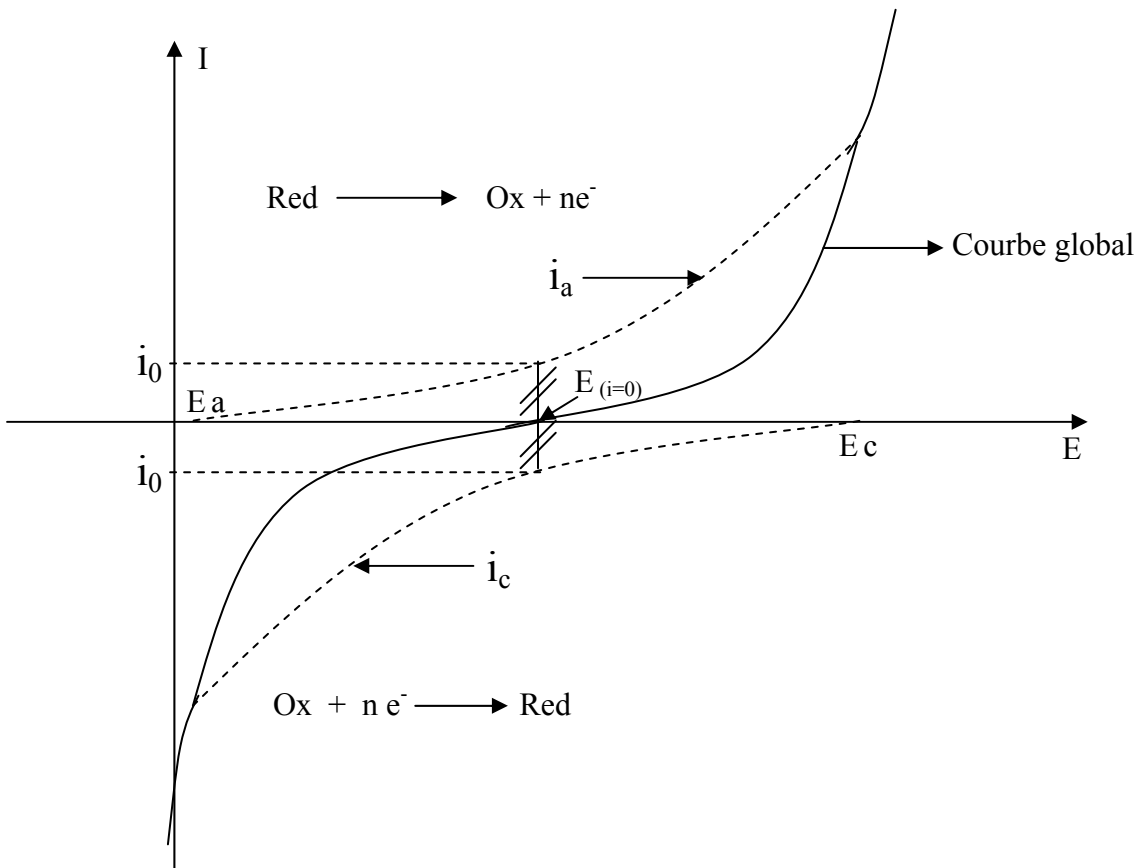


Figure III.4: Courbe intensité-potentiel théorique d'un système Red-Ox.

Conséquences:❖ **Pour des surtensions faibles :**

Aucun des courants I_c et I_a n'est prédominant ; aucune des deux réactions (oxydation ou réduction) à l'électrode n'est négligeable devant l'autre.

En fait on se trouve au voisinage de $E_{(i=0)}$, vu la courbe intensité- potentielle. Dans ce cas :

$$I = I_0 \frac{nF}{RT} \eta \quad (18)$$

La courbe $I=f(\eta)$ possède dans ce domaine une partie rectiligne (fig. III-7), la loi d'ohm est vérifiée et on définit une «résistance de polarisation» R_p .

La mesure de R_p permet donc de déterminer le courant d'échange I_0 .

$$R_p = \frac{RT}{nF} \cdot \frac{1}{I_0} \quad (26)$$

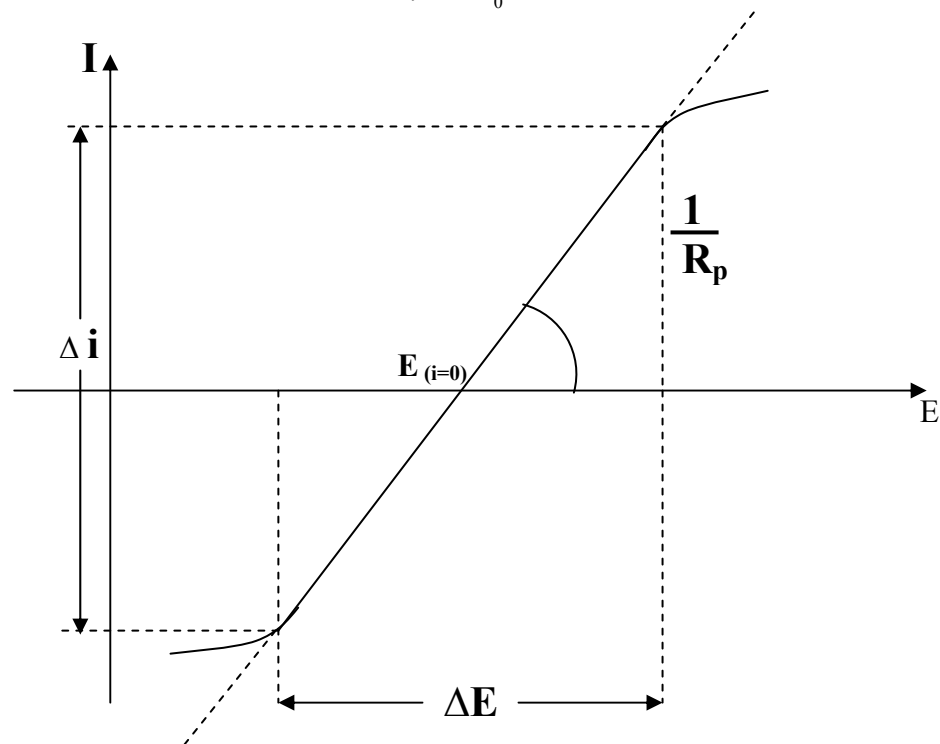


Figure III.5: Définition de la résistance de polarisation.

❖ **Pour des surtensions élevées :**

Deux domaines sont exploitables :

- ☞ Le domaine des surtensions cathodiques.
- ☞ Le domaine des surtensions anodiques.

Dans ce cas on néglige l'une des exponentielles devant l'autre et on obtient une relation linéaire reliant η au logarithme du courant: "c'est la loi de *Tafel*."

1 / surtension cathodique ($\eta < 0$):

$$I = I_0 \left[\exp\left(\frac{(1-\alpha)n.F.\eta}{RT}\right) - \exp\left(\frac{-\alpha.n.F.\eta}{RT}\right) \right]$$

$$\ln\left(\frac{I_c}{I_0}\right) = \frac{-\alpha_c.n.F}{RT} \eta_c \quad (19)$$

D'où : $\eta_c = a - b_c \log I$ (20)

Avec :

$$a = \frac{2,3RT}{\alpha.n.F} \log I_0 \quad b_c = \frac{2,3 RT}{\alpha . n . F}$$

2 / surtension anodique $\eta > 0$:

$$I = I_0 \left[\exp\left(\frac{(1-\alpha)n.F.\eta}{RT}\right) - \exp\left(\frac{-\alpha.n.F.\eta}{RT}\right) \right]$$

$$\ln \frac{I}{I_0} = \frac{(1-\alpha)n.F}{RT} \eta_a \quad (21)$$

D'où : $\eta_a = a' + b_a \log I$ (22)

Avec : $a' = \frac{2,3RT}{(\alpha-1)n.F} \log I_0 \quad b_a = \frac{2,3RT}{(1-\alpha)n.F}$

Ainsi, la détermination des droites de **Tafel** permet de déterminer le coefficient des transferts de charge et le courant d'échange I_0 (fig. III.6).

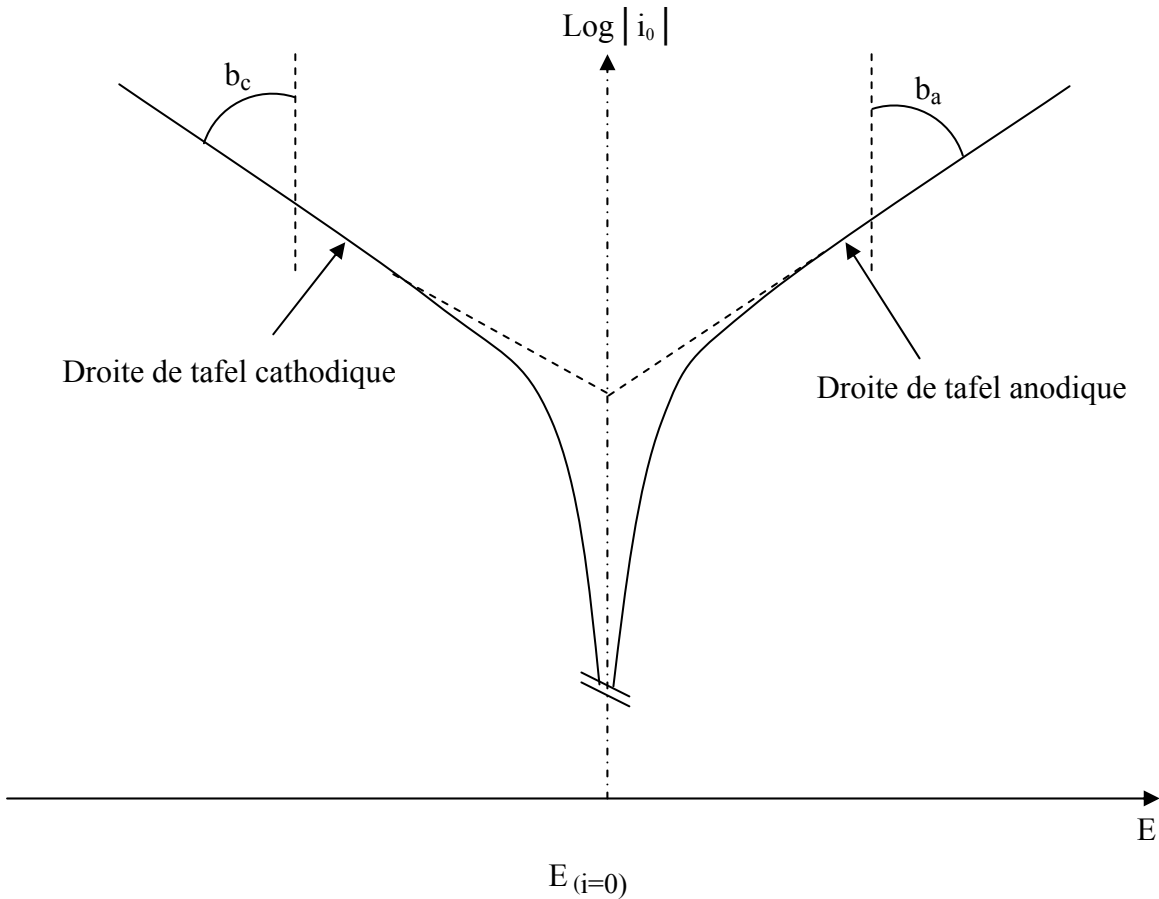


Figure III.6 : Détermination de l'intensité du courant d'échange par la méthode des droites de Tafel.

❖ **Cas d'un système hétérogène:**

Dans le cas d'un système hétérogène, c'est-à-dire d'un métal corrodable l'équation (24) n'est pas à modifier, il suffit de considérer deux coefficients de transfert de charge α et β tel que $\alpha + \beta \neq 1$.

Le courant d'échange correspond au courant de corrosion I_{Corr} . On obtient alors l'équation:

$$I = I_{Corr} \left[\exp\left(\frac{\beta.n.F.\eta}{RT}\right) - \exp\left(\frac{-\alpha.n.F.\eta}{RT}\right) \right] \quad (23)$$

Les constantes cathodique et anodique de Tafel b_c et b_a sont donc données par:

$$b_c = \frac{2,3 RT}{\alpha . n . F} \quad b_a = \frac{2,3RT}{\beta n.F}$$

D'où:
$$I = I_{Corr} \left[\exp\frac{2,3}{b_a} \eta - \exp\frac{-2,3}{b_c} \eta \right] \quad (24)$$

Pour des faibles surtensions, en faisant l'approximation sur η , la résistance de polarisation est donnée par la relation de **STERN** et **GEARY**:

$$R_p = \frac{b_a \cdot b_c}{2,3 \cdot I_{Corr} \cdot (b_a + b_c)} \quad (25)$$

III.9. La spectroscopie d'impédance électrochimique :

La spectroscopie d'impédance électrochimique, ou SIE, est une technique utilisée depuis quelques décennies. L'intérêt et la quantité des informations qu'elle apporte dans l'étude des mécanismes réactionnels qui se déroulent à l'interface électrode/électrolyte ne sont plus à démontrer. Cependant, la technique est limitée à la mesure de grandeurs globales (courant ou potentiel), moyennées sur l'aire totale de la surface active analysée. Les variations de ces grandeurs sont supposées représentatives des processus qui se déroulent à l'interface électrode/électrolyte, mais rendent finalement peu ou pas compte de l'hétérogénéité de la réactivité de la surface. En fait, la réponse associée aux phénomènes locaux est difficile à extraire de cette mesure globale.

III.9.1. Spectroscopie d'impédance électrochimique conventionnelle ou SIE :

Dans le cadre de l'étude des interfaces électrode/électrolyte, ce qui est le cas en corrosion aqueuse, différentes techniques électrochimiques est couramment utilisé. Elles mettent toutes en jeu des mesures de potentiel et/ou de courant, et peuvent être classées en deux groupes. Le premier regroupe les techniques dites stationnaires, comme la chronopotentiométrie, la chronoampérométrie, la voltampérométrie,...etc. Ces techniques permettent de recueillir des informations liées à la thermodynamique du système étudié et quelquefois à sa cinétique.

Néanmoins, elles sont sujettes à des limitations, notamment dans le cas de systèmes très résistants ou pour l'étude des mécanismes réactionnels. De plus, certaines d'entre elles entraînent la destruction de l'échantillon. Pour contourner ces limitations, il a été mis au point un certain nombre de techniques dites transitoires, basées sur l'utilisation des fonctions de transfert et dont la SIE fait partie.

III.9.1.1. Définition et principe :

La SIE repose sur la mesure d'une fonction de transfert suite à la perturbation volontaire du système électrochimique étudié. Ce système peut être considéré comme étant une « boîte noire » qui réagit en émettant un signal $y(t)$ quand il est soumis à une perturbation $x(t)$ (figure III.10). Les deux signaux $x(t)$ et $y(t)$ sont alors reliés par une fonction de transfert $H(\omega)$ telle que $Y(\omega) = H(\omega)X(\omega)$, $X(\omega)$ et $Y(\omega)$ étant respectivement les transformées de Fourier de $x(t)$ et $y(t)$.



Figure III.7 : Schéma d'une fonction de transfert [48].

Classiquement, la perturbation imposée est sinusoïdale. Le signal appliqué est donc de la forme $x(t) = A \sin(\omega t)$ et la réponse du système est $y(t) = B \sin(\omega t + \varphi)$ avec une fréquence f , une pulsation $\omega = 2\pi f$ et un déphasage φ . L'impédance électrochimique se définit comme étant le nombre complexe $Z(\omega)$ résultant du rapport :

$$Z(\omega) = \frac{\Delta E(\omega)}{\Delta I(\omega)} \quad (26)$$

où, en mode potentiostatique, $\Delta E(\omega)$ est la perturbation imposée à un potentiel choisi E_0 , et $\Delta I(\omega)$ la réponse en courant du système étudié avec une composante continue I_0 (fig. III.8). Il est aussi possible d'utiliser le mode galvanostatique. Dans ce cas, c'est une perturbation en courant de faible amplitude qui est appliquée au système et c'est la réponse en potentiel qui est mesurée.

L'impédance $Z(\omega)$ est un nombre complexe qui peut être écrit sous deux formes équivalentes :

$$Z(\omega) = |Z(\omega)| e^{j\Phi(\omega)} \quad (35) \quad \text{Où} \quad Z(\omega) = Z_r(\omega) + jZ_j(\omega)$$

Avec $j = \sqrt{-1}$

$|Z|$ étant le module de l'impédance, φ le déphasage, Z_r la partie réelle et Z_j la partie imaginaire.

Pour passer d'une forme à l'autre, il suffit d'utiliser les relations suivantes :

$$|Z|^2 = Z_r^2 + Z_j^2 \quad \text{et} \quad \Phi = \tan^{-1} \frac{Z_j}{Z_r}$$

Ou :

$$Z_r = |Z| \cos \Phi \quad \text{et} \quad Z_j = |Z| \sin \Phi$$

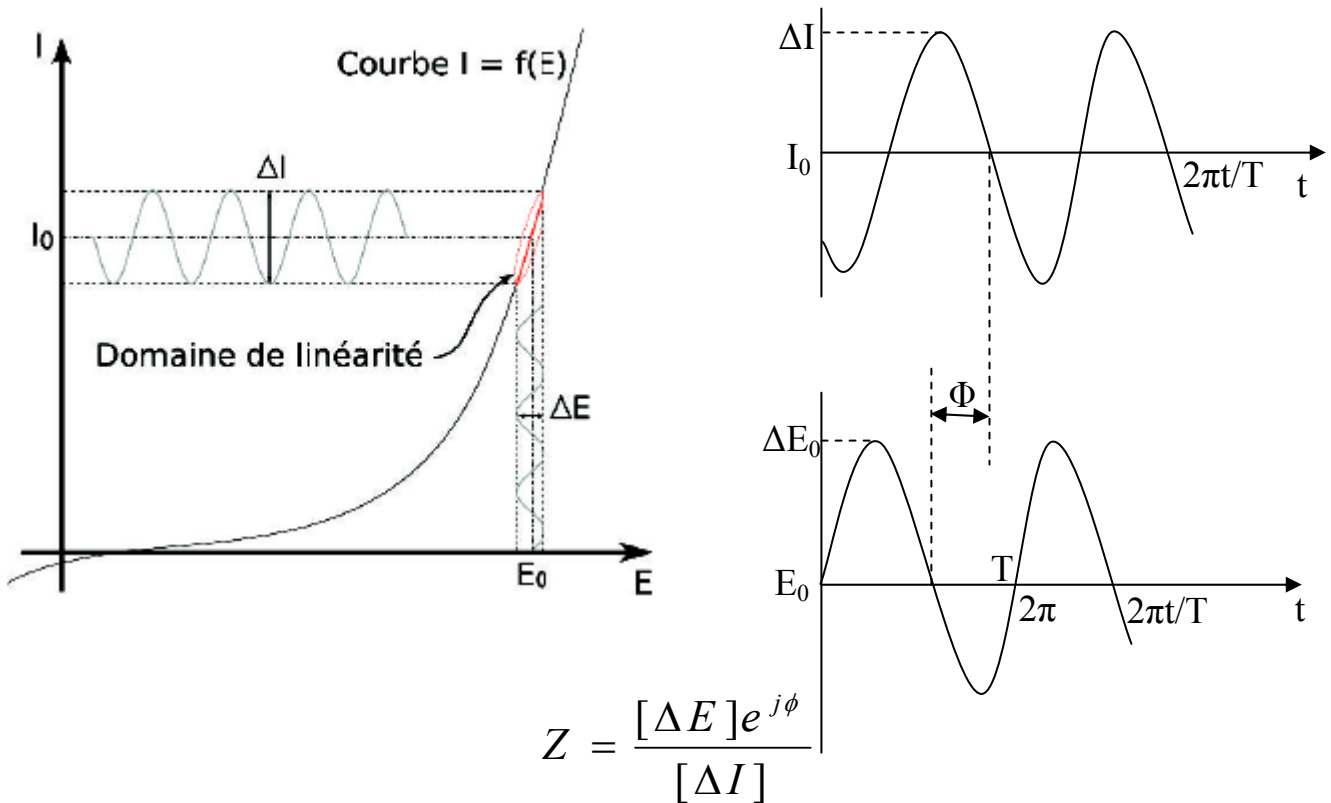


Figure III.8 : Schéma d'un système électrochimique non linéaire soumis à une perturbation sinusoïdale [47].

Les systèmes électrochimiques étudiés n'étant généralement ni linéaires, ni stables dans le temps, un certain nombre de précautions s'impose. Il faut s'assurer que le système reste «quasi stable» sur toute la durée de la mesure, et que l'amplitude de la sinusoïde soit suffisamment faible pour que la fonction $I = f(E)$ soit linéaire dans le domaine perturbé (fig. III-11).

III.9.2. Impédance de différents phénomènes pouvant se produire à l'interface

Électrode/électrolyte :

Lors de la mise en contact d'une électrode et d'un électrolyte, différents phénomènes physiques et physico-chimiques s'amorcent, chacun suivant sa propre cinétique, et conduisent le système vers un équilibre thermodynamique.

Ces phénomènes vont dépendre en partie du potentiel de surface de l'électrode et de celui présent au sein de la solution. Du côté de l'électrode, le potentiel est constant en tout point de la surface. Par contre, dans la solution, il est donné par la résolution de l'équation de Laplace :

$$\nabla^2 \Phi = 0 \text{ où } \Phi \text{ représente le potentiel}$$

Ceci a pour conséquence de créer une variation de potentiel et de courant dans l'électrolyte, qui conduit au concept de chute ohmique. En SIE, l'électrode de référence et la contre électrode sont placées relativement loin de la surface de l'électrode de travail. A haute fréquence, la répartition des courants secondaires peut donc être négligée, à l'exception de certains cas particuliers discutés par Huang *et al.* La chute ohmique est alors classiquement décrite comme étant une résistance d'électrolyte Re . L'impédance de la chute ohmique est :

$$Z_{Re}(w) = Re$$

Un autre phénomène observé à l'interface électrode/électrolyte est la formation d'une double couche d'ions (fig. III.9). L'application d'une perturbation sinusoïdale lors de la mesure d'impédance entraîne la charge et la décharge de cette couche qui se comporte alors comme un condensateur électrique. La réponse de cette double couche génère un courant I_{dc} qui dépend de la fréquence de perturbation. Ce type de processus peut être généralisé à tous les phénomènes qui entraînent la charge et la décharge de deux zones séparées par un diélectrique. L'impédance d'un condensateur de capacité C est donnée par l'équation :

$$Z_C(w) = -\frac{1}{jwC} \quad \text{avec,} \quad C = \varepsilon\varepsilon_0 \frac{A}{e}$$

Où C est la capacité, ε la permittivité relative du diélectrique, ε_0 la permittivité diélectrique du vide, A l'aire de réaction et e l'épaisseur du diélectrique.

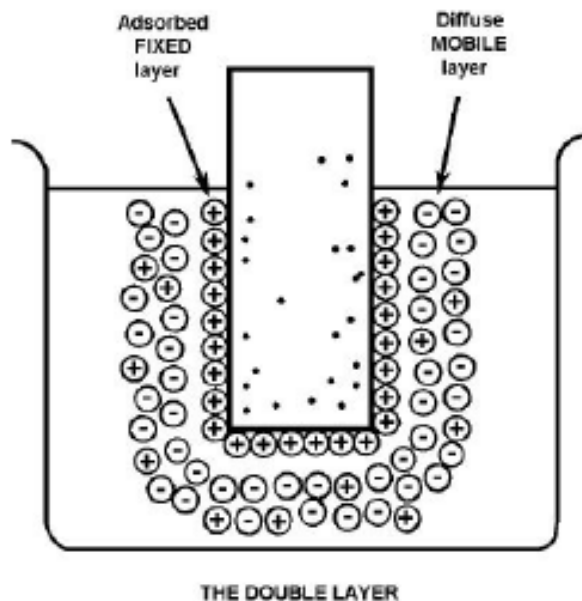
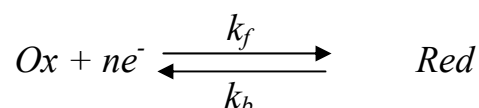


Figure III.9 : Représentation schématique de la double couche par Kaufman (Les points dans l'électrode représentent des charges négatives) [47].

Il peut aussi se produire des processus faradiques, c'est-à-dire des réactions d'oxydation ou de réduction d'espèces à la surface de l'électrode. En considérant l'équation suivante :



Deux cas sont à prendre en considération : soit la cinétique de réaction est strictement contrôlée par le transfert de charge, soit la cinétique est de type activation-diffusion avec un contrôle diffusionnel. Dans le cas où la cinétique de réaction est limitée uniquement par le transfert de charge, la contribution faradique I_f au courant mesuré est indépendante de la fréquence et ne joue que sur l'amplitude de la réponse du système. En faisant l'hypothèse que le transfert de charge suit une loi exponentielle (loi de Tafel), l'impédance mesurée est donc :

$$Z_{Rtc}(w) = R_{tc}$$

Avec

$$R_{tc} = \frac{RT}{nF} \frac{1}{I_0} \quad \text{Quand le système est à l'équilibre, ou}$$

$$\frac{1}{R_{tc}} = \frac{n^2 F^2 A}{RT} \left[-\alpha k_f \overline{c_{ox}} \exp\left(\frac{-\alpha n F V}{RT}\right) - (1 - \alpha) k_b \overline{c_{red}} \exp\left(\frac{(1 - \alpha) n F V}{RT}\right) \right] \quad (27)$$

Dans un cadre plus général.

Dans les équations précédentes, R représente la constante molaire des gaz, T la température, n le nombre d'électrons mis en jeu dans la réaction, F la constante de Faraday, I_0 le courant d'échange à l'équilibre, α le coefficient de transfert, k_f et k_b les constantes de réaction, A l'aire de la surface sur laquelle se produisent les réactions, c_{ox} et c_{red} les concentrations à l'état stationnaire des espèces oxydées et réduites et $V = (E - E^0)$, E étant le potentiel auquel est effectuée la mesure d'impédance et E^0 le potentiel standard du système étudié. Si la cinétique est contrôlée par un processus mixte d'activation-diffusion, il faut prendre en compte le courant lié au phénomène de relaxation des éléments actifs dans la couche de diffusion en fonction de la fréquence de perturbation en plus du courant faradique. L'impédance de diffusion est connue sous le nom d'impédance de Warburg. Selon l'hypothèse choisie pour décrire la variation de concentration des éléments dans la couche de diffusion, l'impédance de Warburg peut avoir plusieurs expressions différentes.

Par exemple, si la couche de diffusion est considérée comme semi-infinie, l'impédance de Warburg prend la forme suivante :

$$\text{Avec} \quad Z_w(\omega) = \frac{\sigma(1-j)}{\sqrt{\omega}} \quad (28)$$

$$\sigma = \frac{RT}{n^2 F^2 A \sqrt{2}} \left[\frac{1}{C_{red} \sqrt{D_{red}}} + \frac{1}{C_{ox} \sqrt{D_{ox}}} \right]$$

Ici, C_{red} et C_{ox} sont les concentrations en solution des espèces appartenant au couple redox et D_{red} et D_{ox} sont leurs coefficients de diffusion respectifs. La couche de diffusion peut aussi avoir une épaisseur finie. Ceci se produit quand la variation de concentration des espèces actives suit le modèle de Nernst. L'impédance de Warburg est alors donnée par l'équation suivante :

$$Z_w(\omega) = R_d \frac{\tanh \left(\sqrt{j\omega \frac{\sigma_n^2}{D}} \right)}{\sqrt{j\omega \frac{\sigma_n^2}{D}}} \quad (29)$$

Dans cette équation, R_d est une résistance de diffusion, et σ_n l'épaisseur de la couche de diffusion selon le modèle de Nernst. D'un point de vue pratique, l'épaisseur de cette couche de diffusion peut être contrôlé en ajustant la vitesse de rotation d'une électrode tournante.

Quand $\omega \rightarrow 0$, l'impédance prend alors une valeur particulière appelée résistance de polarisation ou R_p . Ce paramètre peut aussi être obtenu à partir de la courbe courant-tension $I = f(E)$ du système. En effet, le calcul de la pente dE/dI autour de potentiel de corrosion E^0 donne R_p . Quand la résistance de polarisation est obtenue, le diagramme d'impédance est complet en basse fréquence [47].

III.9.3. Représentation traditionnelle des données :

Habituellement, il existe deux modes de représentation des diagrammes d'impédance électrochimique. Ils peuvent être tracés en coordonnées cartésiennes dans le plan complexe de Nyquist en plaçant les valeurs $Zr(\omega)$ en abscisse et $-Zj(\omega)$ en ordonnée (contrairement aux conventions utilisées en électrotechnique). Pour cette représentation, il est nécessaire d'utiliser des repères orthonormés, sans quoi les diagrammes sont déformés et l'interprétation peut être faussée. La représentation de Bode est une autre représentation classique pour visualiser les diagrammes. Dans ce cas, le module de l'impédance $|Z|$ (représenté en échelle logarithmique) et le déphasage φ sont tracés en fonction de la fréquence. Ceux-ci peuvent se représentées en échelle logarithmique. Ces deux visions différentes de même résultat ne sont pas en compétition, elles sont complémentaires; chacune d'entre-elles montre un aspect particulier du diagramme d'impédance. La représentation de Nyquist permet de voir les différentes « boucles et droites » du diagramme mais masque les résultats hauts fréquence, alors que la représentation de Bode offre la vision complète du domaine de fréquence, tout en étant moins parlante pour identifier certains phénomènes caractéristiques. Pour illustrer ce qui a été présenté ci-dessus, des diagrammes d'impédance électrochimique tirés d'un article publié par *Orazem et al.* Sont donnés sur la figure III.10 dans le plan complexe de Nyquist et sur la figure III.11 selon la représentation de Bode [47].

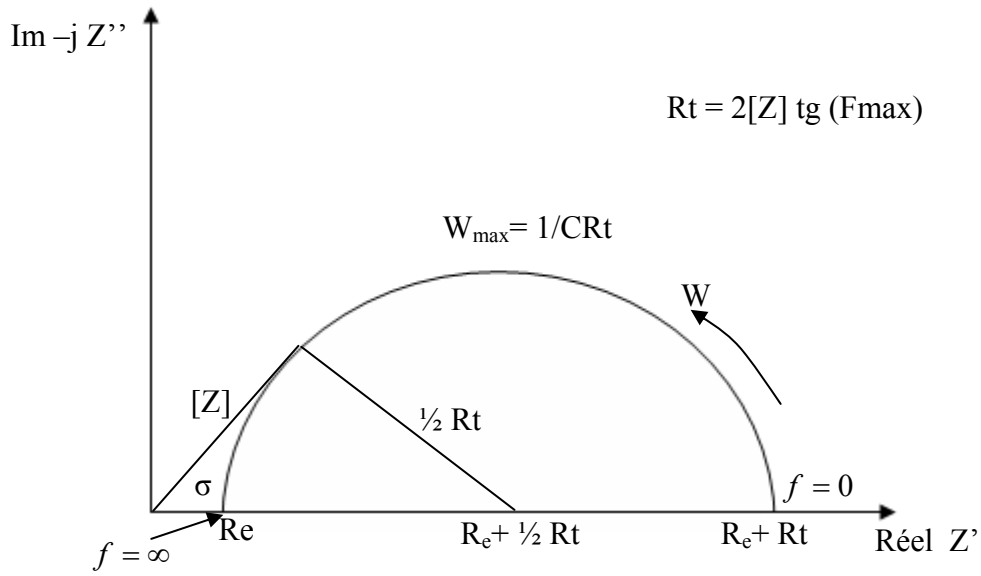
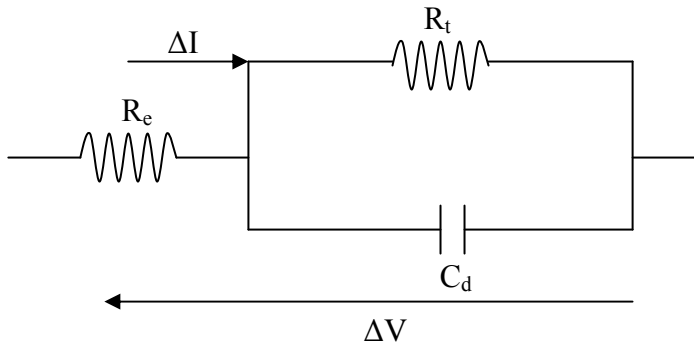


Figure III.10 : Représentation des diagrammes d'impédance dans le plan complexe de Nyquist [47].



Circuit équivalent

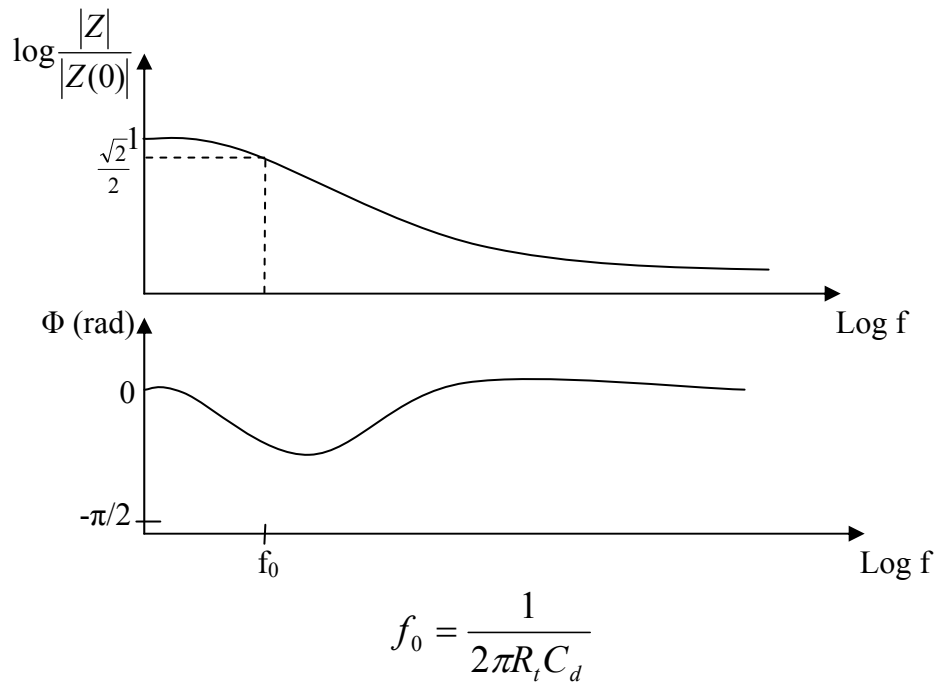


Figure III.11 : Tracés des diagrammes d'impédance selon la représentation de Bode [20].

C_d : capacité de double couche

R_e : résistance de l'électrolyte

R_t : résistance de transfert des charges

Chapitre IV :

Techniques expérimentales

IV.1. Elaboration des alliages de titane :

Les alliages de titane peuvent être élaborés (et mis en forme) par plusieurs procédés : le plus courant est la fusion suivie d'un forgeage, une autre possibilité est le frittage.

Du fait de la grande réactivité du titane avec l'oxygène et l'azote, il est nécessaire de travailler sous atmosphère inerte (argon purifié ou vide secondaire) lors de l'élaboration des alliages ainsi que lors de leurs traitements thermiques.

IV.1.1. Fusion :

L'élaboration des alliages de titane par fusion peut se faire par plusieurs procédés dont les plus utilisés sont les suivants :

- La fusion par arc cathodique
- La fusion sur nacelle refroidie
- La fusion en semi-lévitation.

IV.1.2. Frittage :

Le frittage est un procédé de mise en forme à partir de poudres. Après avoir été compactées, les poudres subissent un traitement thermique (fig. IV.1), à une température inférieure à leur température de fusion, au cours duquel elles s'agglomèrent pour former une pièce dense et solide. Au cours de l'élaboration, la pièce conserve sa forme mais son volume diminue dans la plupart des cas (phénomène de retrait). Le passage de l'état compacté à l'état final (matériau fritté) s'effectue par création de liaisons (ponts) entre les grains de poudre, puis par densification (élimination des pores). Pour certains matériaux (matériaux réfractaires ou matériaux se décomposant avant la température de fusion), ce procédé est le seul moyen d'élaboration.

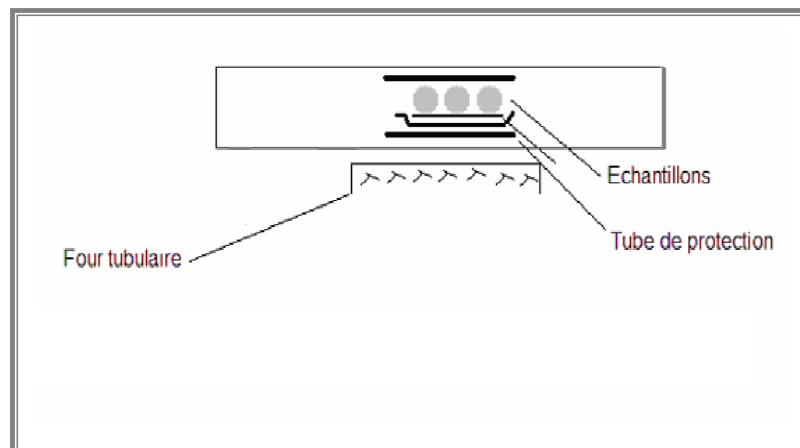


Figure IV.1 : Installation de frittage pour les alliages Ti.

IV.1.2.1. Aspect technologique :

Plusieurs procédés peuvent être mis en œuvre pour le traitement thermique : le plus simple consiste à chauffer la pièce à vert sans contrainte mécanique. Ce chauffage se fait sous air ou sous atmosphère contrôlée selon le matériau. Ce procédé est appelé « frittage naturel », c'est celui qui sera utilisé dans le cadre de ce mémoire.

On peut appliquer une contrainte pendant le chauffage, ce qui permet soit d'augmenter la densité du matériau jusqu'à obtenir des densités proches de la densité maximale théorique, soit de fritter des matériaux difficiles à mettre en oeuvre. Ce procédé possède plusieurs variantes suivant la manière d'appliquer la contrainte : le CIC ou HIP (Compactage Isostatique à Chaud ou Hot Isostatic Pressing), le compactage uniaxial à chaud.

Des techniques récentes de frittage consistent à faire passer dans la pièce à vert un fort courant électrique, ce qui permet un temps de frittage réduit et des propriétés mécaniques différentes. Ce procédé est appelé Spark Plasma Sintering (SPS) ou frittage flash [17].

IV.1.2.2. Aspect physico-chimique :

Selon l'évolution du compact lors du frittage, on peut distinguer plusieurs catégories de frittage, indépendamment du procédé utilisé :

Le frittage en phase solide, au cours duquel tous les composés restent à l'état solide. La poudre de départ peut être monophasée ou polyphasée. On peut par exemple ajouter à un métal des éléments d'addition ou un catalyseur. C'est le frittage le plus fréquemment utilisé.

Le frittage en phase liquide, au cours duquel un ou plusieurs composés passent à l'état liquide. Le liquide peut réagir ou non avec les autres constituants et forme des ponts entre les grains de poudre, ce qui augmente les échanges de matière.

Si le matériau a la même composition dans l'état initial et dans l'état final, le frittage est dit « *non réactif* ». Dans certains cas, il y a réaction chimique entre les constituants lors du traitement thermique : on parle de frittage *réactif*.

IV.1.2.3. Les étapes du frittage

La première étape du frittage consiste à mélanger et compacter les poudres. Selon la complexité des formes, le matériau utilisé et les caractéristiques souhaitées pour l'état final, plusieurs techniques de compactage peuvent être utilisées :

- Pressage uniaxial à froid pour les géométries simples (cylindre, pavé...)
- Coulée pour les pièces creuses
- Injection de poudres pour les géométries complexes et les pièces de précision

Le compact ainsi obtenu est appelé « *pièce a cru* » ou « *pièce à vert* ». Il est manipulable mais reste fragile. Il est possible d'ajouter un liant qui favorise le compactage des poudres.

Dans ce cas, il est nécessaire d'ajouter une étape de déliantage au procédé d'élaboration. Le déliantage est souvent un traitement thermique à basse température pendant lequel se vaporise le liant.

Certains procédés incluent à ce stade une étape d'usinage, notamment lors du frittage de matériaux durs comme les carbures utilisés pour les outils de coupe.

La deuxième étape est un traitement thermique. Lors de ce traitement, le système tend à diminuer son énergie de surface : des ponts se créent par diffusion entre les grains de poudre, ce qui fait diminuer la porosité du matériau et provoque le retrait. Dans un premier temps, la porosité reste ouverte. Si le traitement thermique se poursuit, la porosité se ferme. La densité finale du matériau dépend du procédé utilisé et peut être supérieure à 99% de la densité théorique (densité qu'aurait le matériau s'il était massif).

IV.1.2.4. Description phénoménologique du frittage :

Etape 1. Réarrangement :

Dès la fusion, un rapide retrait se produit, provoqué par le déplacement des particules de solide les unes sur les autres, et par l'effondrement des ponts entre particules sous l'action des forces capillaires. Cette étape, appelée retrait rapide ou réarrangement, conduit à un retrait important dans un temps court (fig. IV.2), ces phénomènes se produisent généralement dans un temps de l'ordre de la minute.

Etape 2. Dissolution- précipitation (solution- reprecipitation) :

A la fin de la première étape, les particules solides forment un empilement de grains en contact qui ne pourraient plus évoluer par simple réarrangement. Si la phase solide est soluble dans le liquide, des phénomènes de dissolution et de précipitation permettent alors à la densification de se poursuivre si elle n'est pas encore totale (fig. IV.2). Cette seconde étape est appelée écoulement visqueux dans les céramiques. Aux points de contact entre les particules, les forces capillaires mettent le solide en compression, de sorte que la solubilité du solide dans le liquide y est plus élevée que dans les parties éloignées des contacts. On observe donc une dissolution du solide aux contacts, une diffusion dans le liquide, et enfin une « reprécipitation » sur les surfaces libres. Ceci conduit à un rapprochement des centres des particules, et donc à une densification du matériau associée à l'accommodation de la forme des particules, qui permet un empilement plus compact. Cette étape, cinétiquement limitée par des phénomènes chimiques et diffusionnels, conduit à une vitesse de densification beaucoup plus

faible que le réarrangement (fig. IV.2). A la fin de cette seconde étape, la porosité résiduelle est très faible. Ces phénomènes ont généralement une durée de l'ordre de quelques minutes.

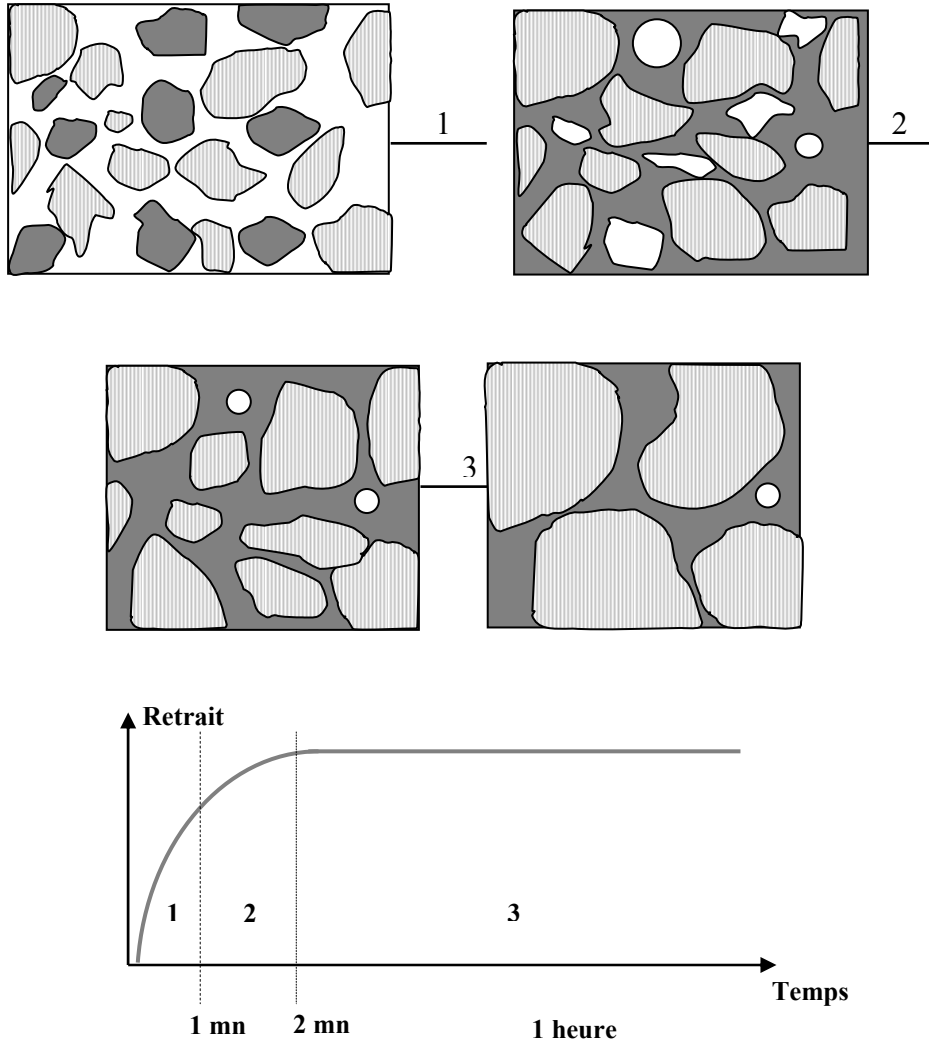


Figure IV.2. Les trois étapes du frittage en phase liquide : aspect microstructural et relation avec la densification.

Étape 3. Evolution microstructurale (coalescence) :

On regroupe généralement dans une troisième étape qu'on peut appeler « évolution microstructurale », les processus supposés plus lents que ceux décrits dans les deux premières étapes, et responsable d'une densification très faible :

- la formation du grain plus gros, voire d'un squelette rigide de grains par formation de joints de grains aux contacts (coalescence), la densification du squelette éventuel se poursuivant lentement, comme dans le cas du frittage en phase solide ;
- l'élimination des pores résiduels par diffusion vers la surface ;

- la croissance des grains par dissolution-précipitation (mûrissement d'Ostwald)
- la croissance de la taille de pore par des mécanismes analogues.

Les deux derniers phénomènes ne conduisent intrinsèquement à aucune densification.

L'importance relative des différents mécanismes dépend des matériaux élaborés : c'est ainsi que le mûrissement d'Ostwald est négligeable dans les carbures cémentés WC-Co, alors qu'il conduit à une multiplication de 5 à 10 la taille des grains dans l'élaboration des alliages lourds à l'exemple de W-Ni-Fe en une heure de frittage.

Par ailleurs, cette description en trois étapes n'est qu'une représentation commode permettant d'analyser le frittage, dans la pratique les différents phénomènes se superposent ou même interagissent. Certains phénomènes classés comme différents ont les mêmes forces motrices (réarrangement par dissolution-précipitation et mûrissement d'Ostwald, grossissement et élimination des pores).

La force motrice principale du frittage est la diminution de l'énergie interfaciale du système. Si des réactions chimiques sont mises en jeu (formation de solutions solides et de composés), la diminution de l'énergie libre correspondante, supérieure de deux ordre de grandeurs, constitue une force additionnelle. La diminution de l'énergie libre comme celle de l'énergie mécanique et des forces motrices extérieures comme un gradient thermique, sont susceptibles d'avoir des effets sensibles sur l'initiation et l'accélération des processus de transport de matière.

En pratique, pour caractériser le frittage en phase liquide, on s'intéresse à la fois à la cinétique de densification et à la microstructure de matériau, en général, les deux premiers stades sont très rapides (quelques minutes) et l'étude de l'évolution microstructurale correspondante est très difficile : on se contente de vitesses macroscopiques et densification obtenues par dilatométrie. La troisième étape, qui correspond à la fin du frittage peut en revanche être étudiée en détail : une analyse quantitative de la microstructure peut être réalisée. Cet état de fait se retrouve dans la description détaillée des mécanismes que nous présentons en IV.2 [49].

IV.2. Caractérisation des échantillons:

IV.2.1. Caractérisations microstructurales :

IV.2.1.1. Métrologie :

La masse et les dimensions de chaque échantillon sont mesurées avant après le traitement thermique de frittage. Ces mesures permettent d'observer la perte de masse ainsi que le retrait en volume des échantillons lors de ce traitement thermique.

Elles permettent aussi de mesurer la masse volumique des échantillons et déduire éventuellement la porosité après frittage.

IV.2.1.2. Microscopie optique :

L'étude au microscope optique (fig. IV.3) permet d'observer la microstructure des échantillons. Eclairant l'objet à travers l'objectif lui-même, l'échantillon doit pouvoir réfléchir la lumière. Pour le rendre « miroir », après enrobage, les échantillons subissent un prépolissage mécanique (fig. IV.4) sur quatre papiers abrasifs de granulométrie décroissante, et puis un polissage de finition à la patte diamantée de 1μ afin d'obtenir une surface miroir.

Afin de révéler la microstructure ou encore le gradient de composition, le polissage est suivi d'une attaque chimique dont dépend la composition de chaque échantillon.



Figure IV.3 : Microscope optique.



Figure IV.4 : Polisseuse mécanique.

IV.2.1.3. Diffraction des rayons X :

La diffraction des rayons X permet de déterminer les différentes phases présentes ainsi que leurs paramètres.

Le rayonnement X est produit par une anticathode en cuivre dont les raies autres que $K\alpha_1$ (1.54056 Å) et $K\alpha_2$ sont filtrées par l'utilisation d'un monochromateur « arrière » en graphite (fig. IV.6). Les caractéristiques d'alimentation du tube sont : $V=40kV$ et $I=30mA$.



Figure IV.5 : Diffractomètre Philips PW3710.

Si l'on considère un ensemble de plans réticulaires $\{hkl\}$ équidistants de d_{hkl} (distance interréticulaire), il y a diffraction lorsque la loi de Bragg est respectée, c'est-à-dire :

$$2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin\theta = n\lambda \quad (31)$$

Dans le montage utilisé (goniomètre de poudre), la longueur d'onde incidente λ est fixée ($\lambda=1.54056$ Å) et on fait varier θ .

La position des pics dans l'espace angulaire et leur intensité permet d'identifier les différentes phases en présence dans l'échantillon. Les différents composés présents sont identifiés grâce à la base de données ASTM qui recense la position et l'intensité relative de chacun des pics émis par un composé.

IV.3. Caractérisations mécaniques :

IV.3.1. Microdureté :

La microdureté des échantillons est mesurée à l'aide d'un microduromètre Mitutoyo HM112 (fig. IV.7) sous une charge de 50g. La charge est appliquée sur une pyramide en diamant qui s'enfonce dans le matériau. La dureté Vickers HV est liée à la longueur de la diagonale de l'empreinte (d) et à la charge appliquée (P) par la relation :

$$HV = 1,854 * P / d^2 \quad (32)$$

avec : P en kgf, d en μm

Pour les alliages poreux, il faut s'assurer que l'empreinte est suffisamment grande pour que la mesure soit macroscopique, sinon la mesure ne prend pas en compte la porosité moyenne de l'alliage.

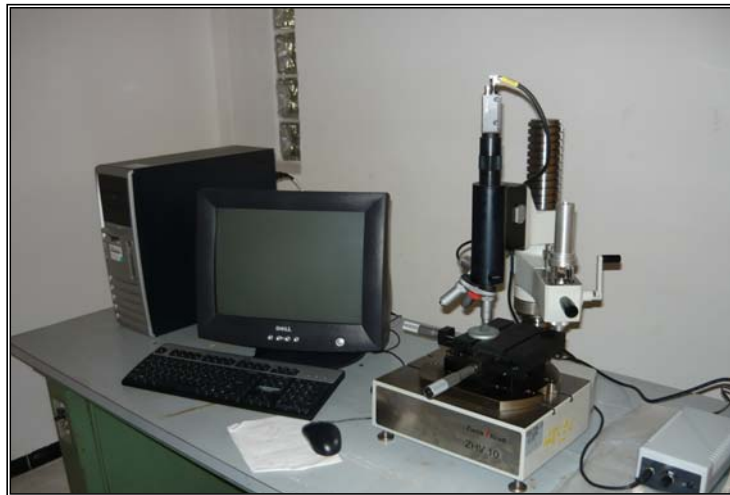


Figure IV.6 : Microduromètre semi automatique du type Zwick à Pénétration Vickers.

IV.4. Caractérisations électrochimiques :

IV.4.1. Tracé des courbes de polarisation :

Les mesures de polarisation cyclique et d'impédance ont été effectuées dans une cellule en verre, à trois électrodes :

- Electrode de travail : alliage étudié.
- Electrode de référence : électrode au calomel saturé (ECS).
- Electrode auxiliaire en platine ou contre électrode.

Cette cellule présentée dans la figure IV.8, est conçue de façon à maintenir une distance fixe entre les trois électrodes. Le passage du courant dans la cellule est réalisé à travers la contre électrode.

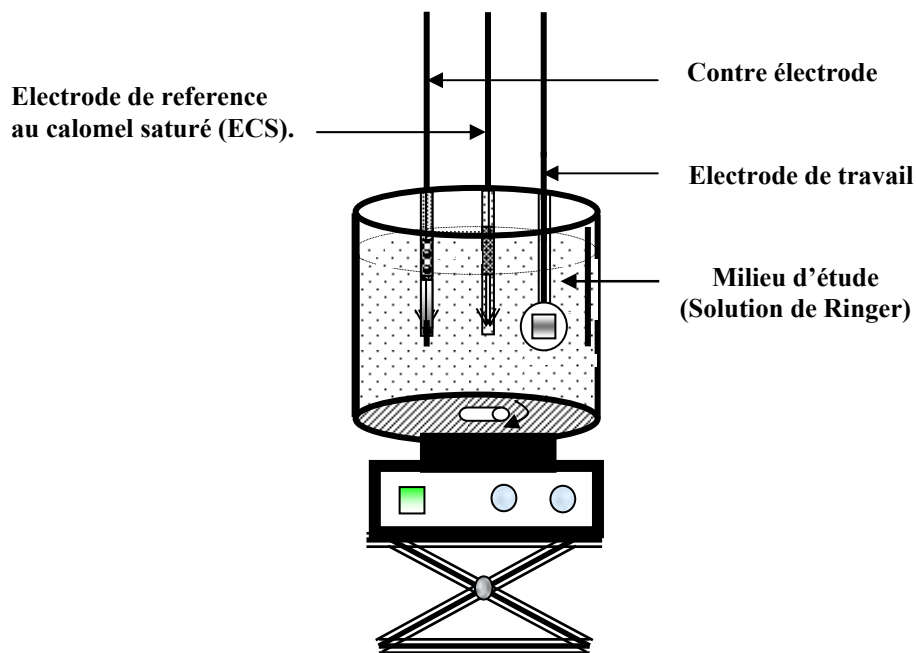


Figure IV.7 : Schéma de la cellule utilisée pour les tracés des courbes de polarisation.

Les mesures électrochimiques ont été conduites en utilisant un potentiostat de type A273 piloté par un micro-ordinateur combiné à un Analyseur (fig. IV.9). Les courbes de polarisation ont été réalisées à l'aide du logiciel Soft CorrIII, sur un domaine de potentiels [-1V, 1.5V].



Figure IV.8 : Montage pour tracé les courbes de polarisation électrochimiques.

IV.4.2. Techniques d'impédance électrochimiques :

Pour les mesures d'impédance électrochimiques, nous avons utilisé un montage classique à trois électrodes: l'échantillon (électrode de travail), une électrode de référence au calomel saturé (ECS), et une contre électrode de platine.

La cellule, contenant de solution Ringer (simulé au liquide physiologique), est reliée à un potentiostat de type EG&G modèle 273, et un potentiostat de type Voltalab modèle PGZ 301, combiné à un analyseur de fréquence, modèle 1025, contrôlé par micro-ordinateur. Les essais sont réalisés avec agitation de la solution, à la température de 37°C et à l'air libre.

Concernant l'établissement des diagrammes d'impédance, on les a réalisés au moyen du logiciel Power Suite. La gamme de fréquences est comprise entre 10^{-2} Hz et 10^5 Hz, avec une perturbation en amplitude de 10 mV.

Les diagrammes de Nyquist sont caractérisés par une boucle capacitive (comme un arc de cercle) représentés à partir de la résistance de l'électrolyte R_e , en fonction de Z réel.



Figure IV.9 : Dispositif pour tracé les courbes d'impédance.

Chapitre V : Résultats et Discussion

V.1. Elaboration :**Objectif de travail :**

Notre objectif dans ce travail est d'élaborer un biomatériau à base de titane. Il s'agit de Ti45Ni (type implant) par frittage d'une part. D'autre part c'est la caractérisation électrochimique de celui-ci en comparaison avec un implant classique, l'acier inoxydable 316L.

V.1.1. Elaboration par frittage :

Pour supprimer l'humidité existante dans notre poudre (Ti, Ni), on a soumis celle-ci à un séchage graduel pendant 1 heure à différentes températures (40 C°, 50C°, 60C°, 70C°, 80C°).

Les poudres sont pesées à la balance de précision OHAUS puis mélangées dans un mélangeur mécanique pendant 30 minutes. Le mélange ainsi obtenu est compacté par compactage uniaxial à froid, sous une pression de 500 MPa. La pastille à vert est alors manipulable mais reste fragile.

Les pastilles, d'environ 13mm de diamètre et quelques mm de hauteur, ont été placées dans un tube en quartz. Un vide de l'ordre de 5.10^{-3} est obtenu grâce à une pompe à palette.

Le tube scelle est introduit dans le four tubulaire afin de procéder à un frittage étagé en phase liquide pendant 7 heures à une température de 1130 C° avec une vitesse de chauffage de l'ordre 18 C°/min (fig. V.2).

L'alliage est élaboré à partir des poudres présentées dans le tableau V.1.

Tableau V.1 : Caractéristiques des poudres utilisées.

Poudre	Pureté	Granulométrie (µm)
Ti	99,99 %	≈ 44
Ni	99,99 %	< 44

V.1.1.1. Cycle d'élaboration des échantillons :

Nous avons réalisée l'élaboration des échantillons selon l'organigramme suivant :

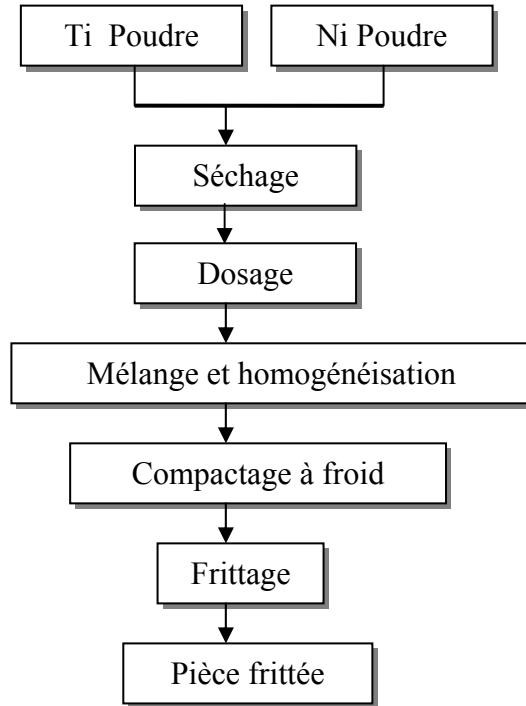


Figure V.1: Organigramme d'élaboration de l'alliage Ti45Ni.

V.1.1.2. Choix de la température de frittage :

On peut calculer la température de frittage d'un mélange de deux ou plusieurs poudres par la loi suivante :

Le choix se fait sur la base de l'élément ayant la basse température de fusion :

$$T_{Fd'element} = 0.5 \div 0.8 * T_f \quad (30)$$

$$T_F d'alliage \in [T_{F min} \div T_{F max}]$$

avec : $T_{f(Ti)} = 1943 \text{ K}$ $T_{f(Ni)} = 1726 \text{ K}$

Dans le cas de l'alliage Ti45Ni nous obtenons

$$T_{F(Ti45Ni)} \in [963 \div 1380.9]$$

V.1.1.3. Condition thermochimiques :

- Température de frittage : 1130 C°
- Temps de frittage : 7 heure
- Atmosphère contrôlée : sous vide secondaire de l'ordre 5.10^{-3} Torr
- Refroidissement lent dans le four.

V.1.1.4. Cycle de frittage :

L'opération du frittage est effectuée selon les étapes suivantes représentées sur la figure ci-dessous ;

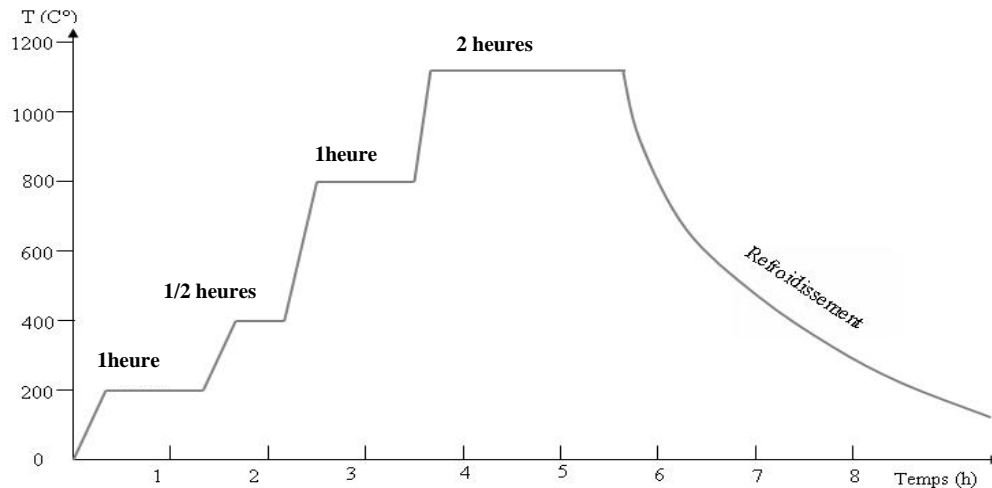


Figure V.2 : Schéma représentatif le cycle de frittage.

Le frittage s'accompagne d'une diminution du volume de l'échantillon, c'est le phénomène de « retrait » qui implique une diminution des dimensions de l'échantillon. D'autre part le prolongement dans la formation des ponts entre les particules des poudres qui nous assurent l'évolution du phénomène de « diffusion », et la formation des différentes phases d'alliage.

V.2. Caractérisation des échantillons:

V. 2.1. Structure :

V.2.1.1. Microscopie optique :

Dans le but de révéler la microstructure, nos échantillons ont subis différentes opérations :

- un polissage mécanique jusqu'à une surface parfaite sans défauts et avec un aspect « miroir » assurant une réflexion maximale (fig. V.3 et 4).

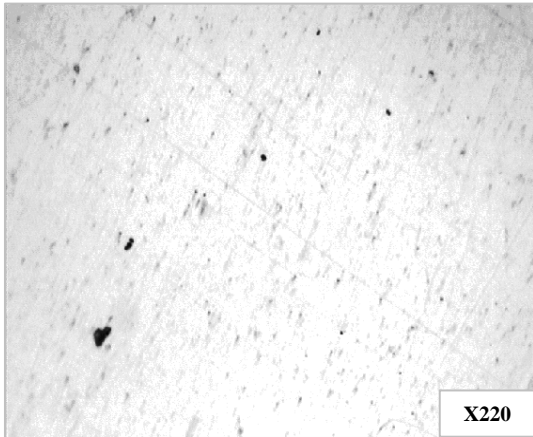


Figure V.3 : Etat de surface de l'acier inoxydable 316L après polissage.

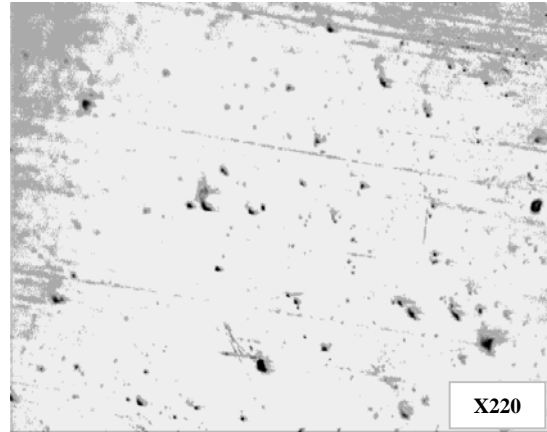


Figure V.4 : Etat de surface de l'alliage Ti45Ni après polissage.

- Pour l'attaque chimique, nous avons utilisé une solution d'acide oxalique à 4% pour l'acier inoxydable 316L (implant classique) et une solution de HF/HNO₃ pour l'alliage Ti45Ni dont la composition chimique est :95 ml H₂O ; 3.5 ml HNO₃, 1.5 ml HF.

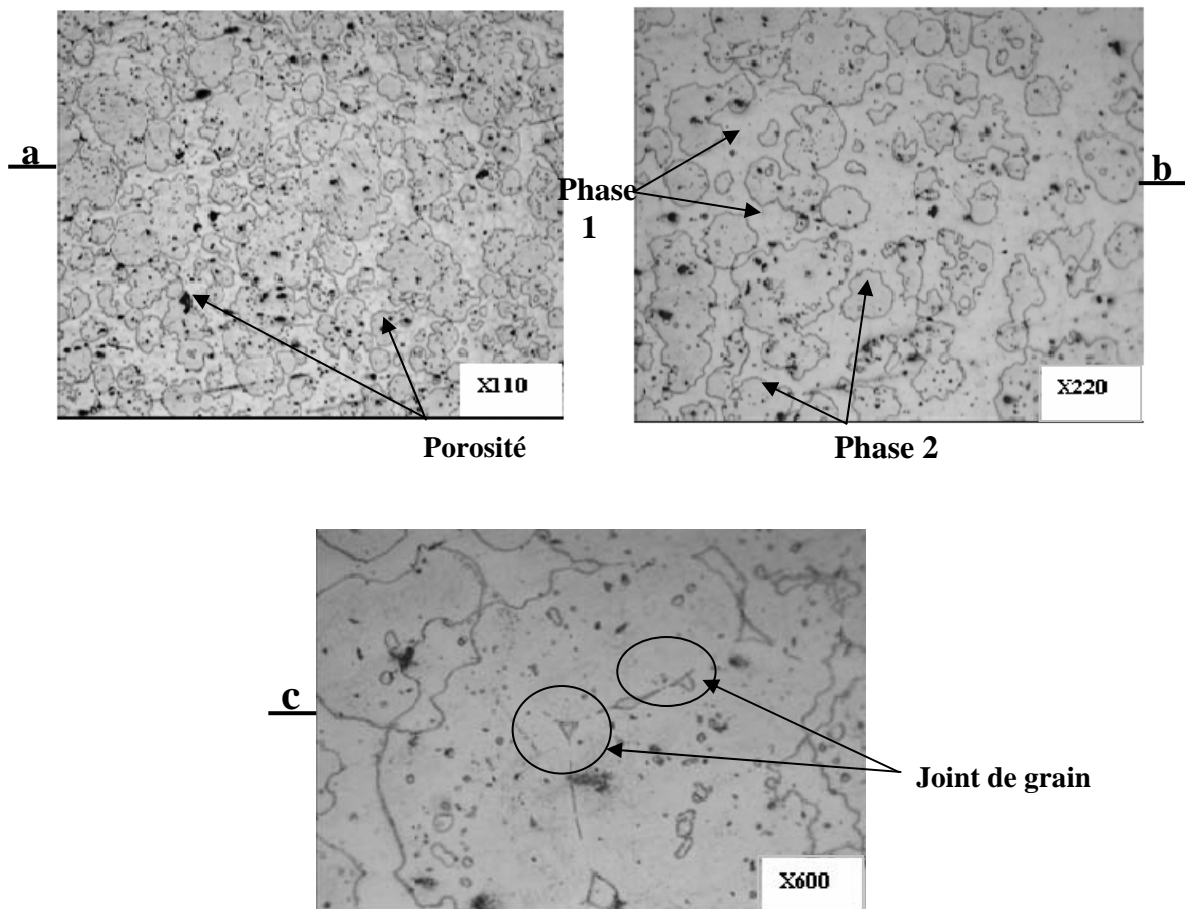


Figure V.5 : Microstructure du l'alliage Ti45Ni a différents grossissements.

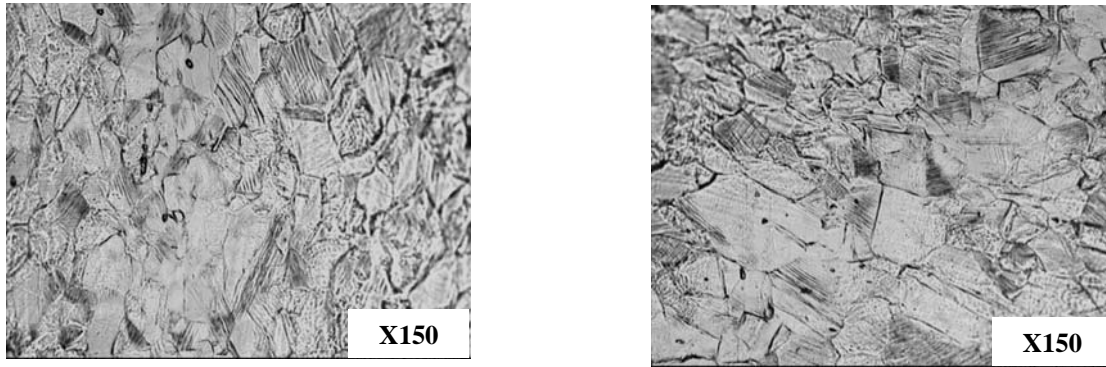


Figure V.6 : Microstructure de l'implant classique (acier inoxydable 316L).

L'examen par microscopie optique des structures obtenues sur l'alliage Ti45Ni, révèle une structure biphasique (fig. V.5 a).

D'après la classification des éléments d'alliages du titane, la phase α est une solution solide d'insertion, de structure hexagonale. La phase β est une solution solide de substitution d'éléments bêtagènes de structure cubique centrée. Le nickel est un élément bêtagène puissant et tendant à stabiliser la phase β .

On observe sur les figures V.5 a,b à faible grossissement une structure à deux constituants.

a- Le premier constituant ou des points noirs s'apparentent à une porosité résiduelle uniformément répartie dans la matrice métallique.

b- Le deuxième constituant à grains globulaires d'aspect clair forme la matrice métallique dont les principales phases sont Ni-Ti, Ti_2Ni et des résidus de solutions solides Ni,Ti.

À plus fort grossissement figure V.5 c (x 600), nous supposons que notre frittage est presque complet à cause de la présence d'un point triple et l'évolution microstructurale caractéristique du dernier stade du frittage et coalescence des grains.

Le processus de précipitation conduit à la formation d'un squelette rigide de grains suite à la disparition des pores. La croissance des grains par dissolution –précipitation appelée mûrissement d'Ostwald inhibe les mécanismes de transfert de la matière.

L'analyse métallographique nous a permis d'observer le rapport de la porosité résiduelle ainsi que sa distribution sur toute la surface de l'échantillon.

La présence des phases est mise en évidence par l'examen de diffraction des rayons X. et fera l'objet de discussion plus loin.

La figure V.6 montre les microstructures de l'acier inoxydable 316L à l'état de réception. Les grains sont pratiquement équiaxiaux, distribués de façon relativement homogène.

IV.2.1.2. Diffraction des rayons X :

Nous avons effectué des analyses par rayon X pour confirmer le bon déroulement de l'opération du frittage pour l'alliage élaboré et déterminer la nature des composés formés.

L'analyse des spectres obtenus montre les différentes phases et composés majoritaires existants pour les deux alliages :

- La figure V.7 montre les différents pics obtenus concernant l'alliage Ti45Ni. L'identification des pics en comparaison avec les fichiers ASTM met en évidence l'existence de deux composés majoritaires, l'un correspondant à TiNi (le pic le plus intense) à 287 U.a de basse symétrie avec un structure monoclinique de paramètres ($a \neq b \neq c$) et l'autre est Ti_2Ni cubique à face centré.
- Pour l'implant classique (acier inoxydable 316L) (fig.V.8) le composé majoritaire est l'austénite Fe_γ (matrice austénitique).

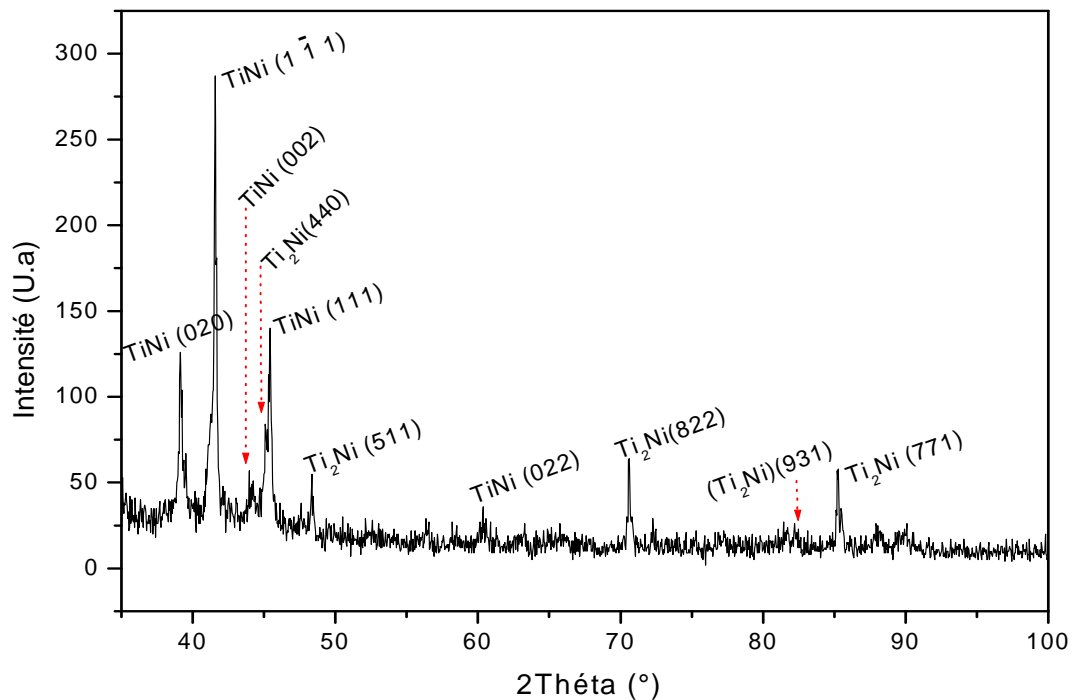


Figure V.7: Diagramme de diffraction des rayons X du Ti45Ni.

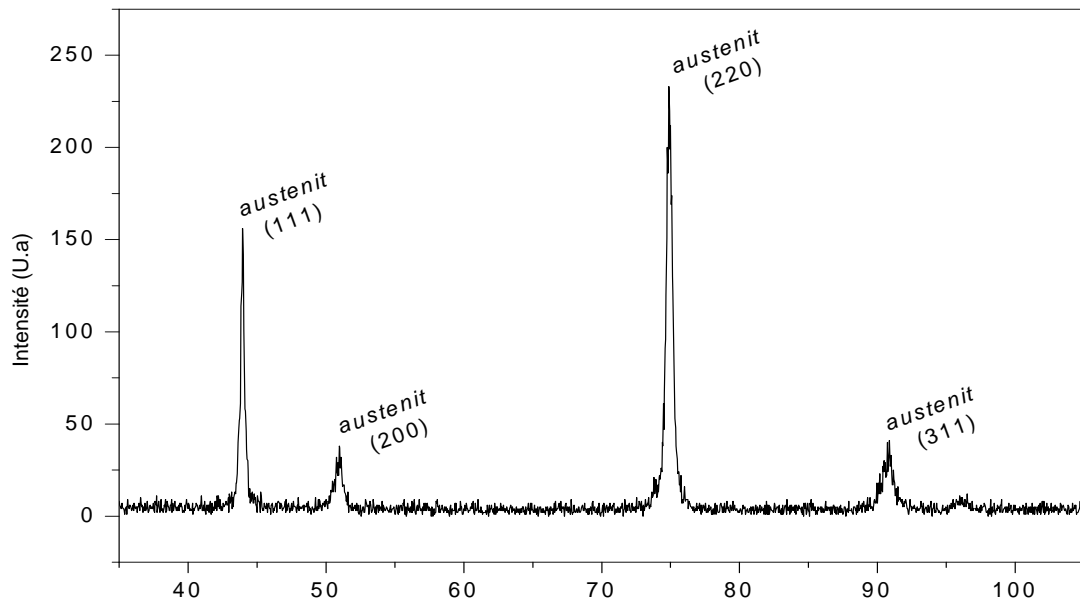


Figure V.8: Digramme de diffraction des rayons X de l'implant classique (acier inoxydable 316L).

V.2.2. Caractérisations mécaniques :

V.2.2.1. Microdureté :

La mesure de la microdureté sur l'alliage élaboré Ti45Ni est présentée sur la figure V.9 et V.10. Cette mesure consiste à réaliser des essais de microdureté Vickers HV sous faible charge (200g), du cœur au bord de l'échantillon.

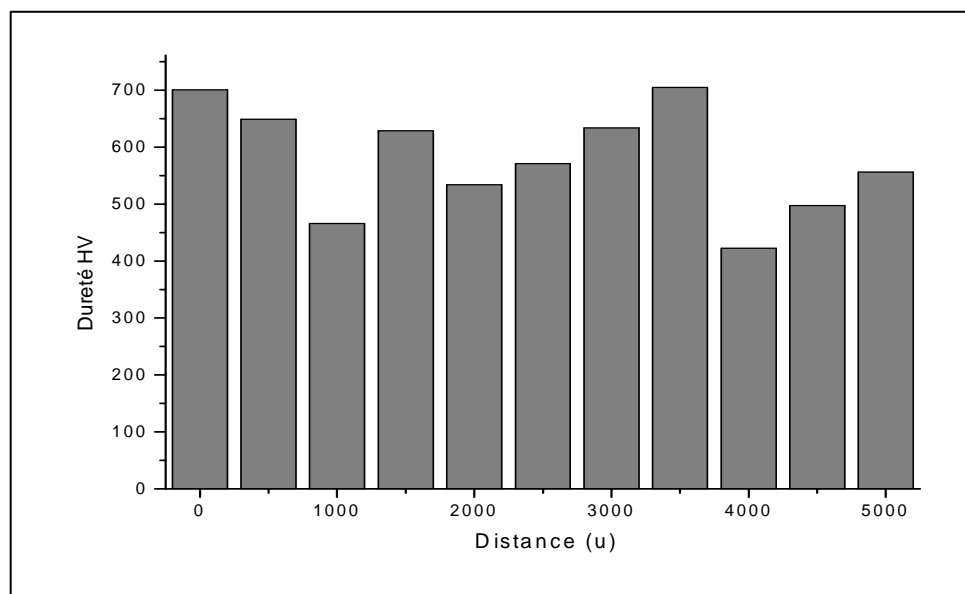


Figure.V.9 : Diagramme de la microdureté HV de l'alliage Ti45Ni du cœur au bord de l'échantillon.

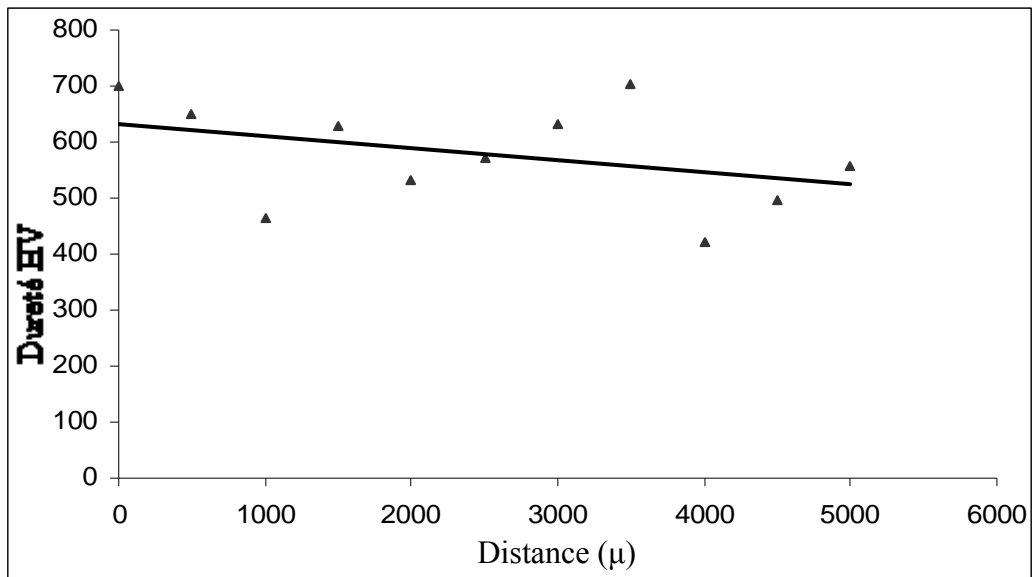


Figure.V.10: Courbe moyenne Ti45Ni du coeur au bord de l'échantillon.

D'après les figure. V.9 et V.10 on constate que l'allure de la microdureté n'est pas homogène sur toute la surface de l'échantillon. L'existence dans certaines plages de valeurs élevées de dureté peut être attribué à la présence de précipites intermétalliques (580 HV)

Conclusion :

L'élaboration de l'alliage Ti45Ni conduite dans des conditions difficiles a permis d'atteindre le but recherché. L'alliage élaboré est biphasé avec une composante majoritaire de type intermétallique (TiNi, Ti₂Ni) avec des éléments métalliques résiduels (Ti, Ni). Ceci est confirmé par les diagrammes des RX. La valeur moyenne de la dureté (580 HV) conforte la présence d'intermétallique.

V.2.3. Caractérisations électrochimiques :

V.2.3.1. Description des échantillons étudié:

L'étude à été réalisé sur :

❖ Le premier échantillon étudié est l'alliage Ti45Ni élaboré par frittage dont les concentrations massiques sont présentées sur le tableau V.2 :

Tableau V.2 : Concentrations massiques d'alliages Ti45Ni.

% Massique (Ti)	% Massique (Ni)
55	45

- ✓ Densité des alliages de titane 6.5
- ✓ Nous avons pris la valence du titane $Z = +2$

❖ Le deuxième échantillon est l'implant classique (l'acier inoxydable 316 L) élaboré par fusion dont la composition chimique est présentée sur le tableau V.3 :

Tableau V.3 : Compositions chimiques de l'acier inoxydable 316L.

% (C)	%(Mo)	% (Ni)	% (Cr)	% (Fe)
0.02	2	12	17	Complément

- ✓ Densité de l'acier inoxydable 7.8
- ✓ Nous avons pris la valence du fer $Z = +2$

V.2.3.2. Milieu d'étude:

La solution utilisée comme milieu agressif est la solution de Ringer; assimilé au milieu physiologique que nous avons préparé à partir des composés donnés dans le tableau V.4:

Tableau V.4 : Compositions chimiques de la solution de Ringer.

Compositions	Quantité
NaCl	2.25 g
KCl	0.105 g
CaCl	0.12 g
NaHCO ₃	0.05 g
H ₂ O	1000 ml

Pour notre étude, nous avons utilisé deux échantillons : l'alliage Ti45Ni de surface 0.10 cm², l'acier inox 316L (implant classique) de 1.5 cm² de surface, reliés par un fil conducteur couvert

par une matière isolante (verre, plastique). Chaque échantillon est enrobé à froid par une résine synthétique (fig. V.11).

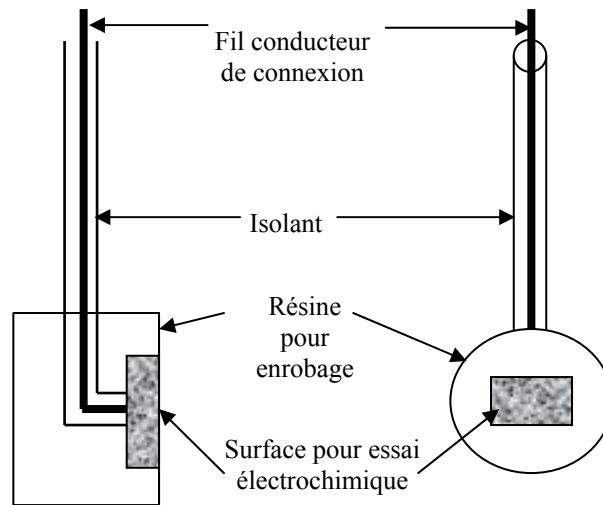


Figure V.11 : Electrode de travail pour les essais électrochimiques.

A fin d'enlever toutes les impuretés (produits de corrosion et autres) et pour avoir une surface plus ou moins homogène, les échantillons subissent trois opérations successives :

- 1- Un polissage mécanique avec différents papiers abrasifs : 400, 600, 800, 1000 et 1200 et un finissage à la patte diamanté de 1μ .
- 2- Un dégraissage à l'acétone suivi d'un rinçage à l'eau distillée.
- 3- Un séchage à l'air chaud.

V.3. Condition expérimentales des essais :

Les échantillons étudiés (alliage élaboré et l'implant classique) ont été caractérisés électrochimiquement dans les conditions suivantes :

- Un milieu physiologique simulé (solution de Ringer de PH 6.8), et avec agitation.
- Température du milieu : 37°C (température du corps humain)
- Vitesse de balayage du potentiel: 0.5 mV/s

Après avoir déterminé le potentiel d'abandon pour l'électrode de travail, nous avons effectué un balayage en potentiel comme suit :

- Le potentiel de départ est de -1000 mV/ECS et le potentiel final et de $+1500\text{ mV/ECS}$.

V.4. Evolution du potentiel d'équilibre :

Pour connaître l'évolution du potentiel d'abandon en fonction du temps, nous avons fait une étude sur le comportement des alliages dans la solution on a choisi la technique électrochimique stationnaire.

V.4.1. Résultats et discussions :

La méthode potentiel–temps consiste à suivre l'évolution du potentiel libre en fonction de temps, des alliages considérés dans le milieu (solution de Ringer).

Ce potentiel est une grandeur complexe assez mal définie qui varie en fonction du temps et dépend d'un certain nombre de facteurs.

Cette méthode nous a permis, selon l'évolution du potentiel d'abandon de prédire le type de comportement mis en jeu à l'interface métal/solution et oxyde /solution.

Cependant il est très indispensable de connaître le potentiel d'abandon puisqu'il nous permettra de nous fixer par la suite et en particulier pour les des courbes potentiodynamique $\text{Log}(I) = f(E)$. En effet la valeur de E_{ab} est déterminante dans le choix de la surtension.

Dans le test des courbes potentiel-temps (fig. V.12, V.13), nous observons que le potentiel libre se stabilise au bout de 30 minutes pour l'alliage Ti45Ni, avec une valeur de -10 mV/ECS, et un temps de stabilisation avoisinant 100 minutes pour l'implant classique (acier inoxydable) avec une valeur du potentiel de -195 mV/ECS.

D'après les formes des courbes, nous constatons une évolution du potentiel d'abandon vers des valeurs plus positives. Cela signifie qu'il y a une formation spontanée d'une couche d'oxyde protectrice. La perturbation dans les valeurs de potentiel résulte de la différence de la nature de l'interface métal/solution et oxyde/solution.

D'après les valeurs du potentiel d'abandon pour les deux alliages on peut conclure que l'alliage Ti45Ni possède un potentiel plus noble que l'implant classique (l'acier inoxydable 316L).

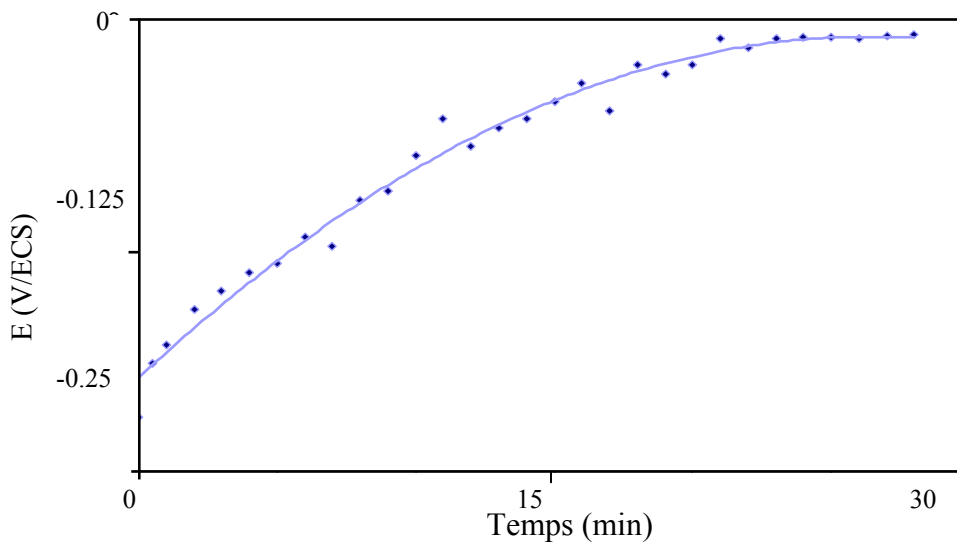


Figure V.12 : Courbe d'équilibre de l'alliage Ti45Ni.

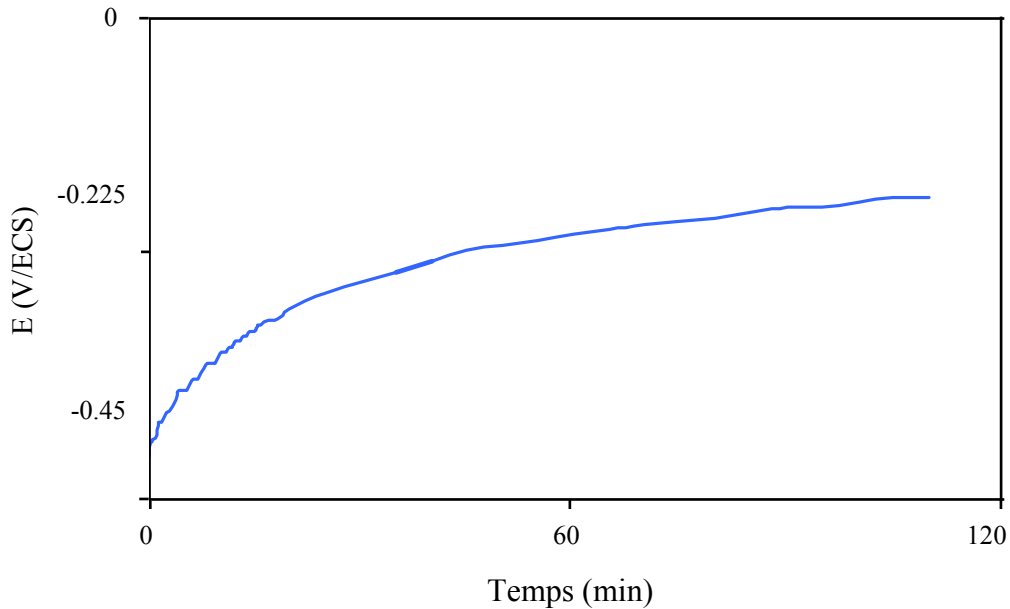


Figure V.13 : Courbe d'équilibre de l'implant classique (acier inoxydable 316L).

Tableau V.5 : Les résultats du potentiel d'équilibre pour les deux alliages.

	<i>E (équilibre)</i>
<i>Alliage Ti 45 Ni</i>	<i>-10mV/ECS</i>
<i>Implant classique</i>	<i>-195mv/ECS</i>

La variation de la valeur du potentiel avec le temps d'immersion peut être expliquée par la réaction électrochimique qui commence à avoir lieu entre le milieu (solution de Ringer) et la surface exposée du substrat métallique, plus ou moins adhérent, provoquant une stabilité relative du potentiel d'abandon de corrosion.

V.5. Courbe potentiodynamique $\log(I) = f(E)$:

Un métal plongé dans un milieu électrolytique quelconque tend à se dissoudre et à se charger électriquement avec création d'une double couche électrochimique comparable à une batterie électrique. Au bout d'un temps suffisamment long pour qu'un régime stationnaire soit établi, l'électrode métallique prend, par rapport à la solution, un potentiel, appelée potentiel de corrosion (E_{corr}). Ce dernier ne peut être connu en valeur absolue. Il est repéré par rapport à une électrode de référence.

Si, à l'aide d'un générateur extérieur et d'une contre électrode, on fait passer un courant à travers l'électrode métallique, son état stationnaire est modifié, sa surface prend une nouvelle valeur de potentiel, les courbes $E = f(I)$ ou $I = f(E)$ constituent les courbes de polarisation.

V.5.1. Résultats et discussions :

Nous avons tracé la courbe de polarisation $\log(i) = f(E)$ pour les deux alliages. Nous fixons le domaine de balayage en potentiel avec une vitesse de 0,5mV/s.

Le calcul de la densité i_{corr} et du potentiel de corrosion E_{corr} est effectué en extrapolant les droites de Tafel anodique et cathodique vers le potentiel de corrosion E_{corr} . Le point d'intersection nous donne directement i_{corr} et E_{corr} .

La vitesse de corrosion V_{corr} exprimée en (mm/an) est calculée en appliquant la relation suivante :

$$V_{corr} = \frac{(i_{corr} \cdot t \cdot M \cdot 10)}{n \cdot F \cdot d} \quad (33)$$

Où :

i_{corr} : la densité de courant de corrosion (A/cm²).

t : le temps qui correspond à une année (s).

M : la masse atomique moyenne de l'alliage étudié.

n : la valence.

d : la densité du matériaux

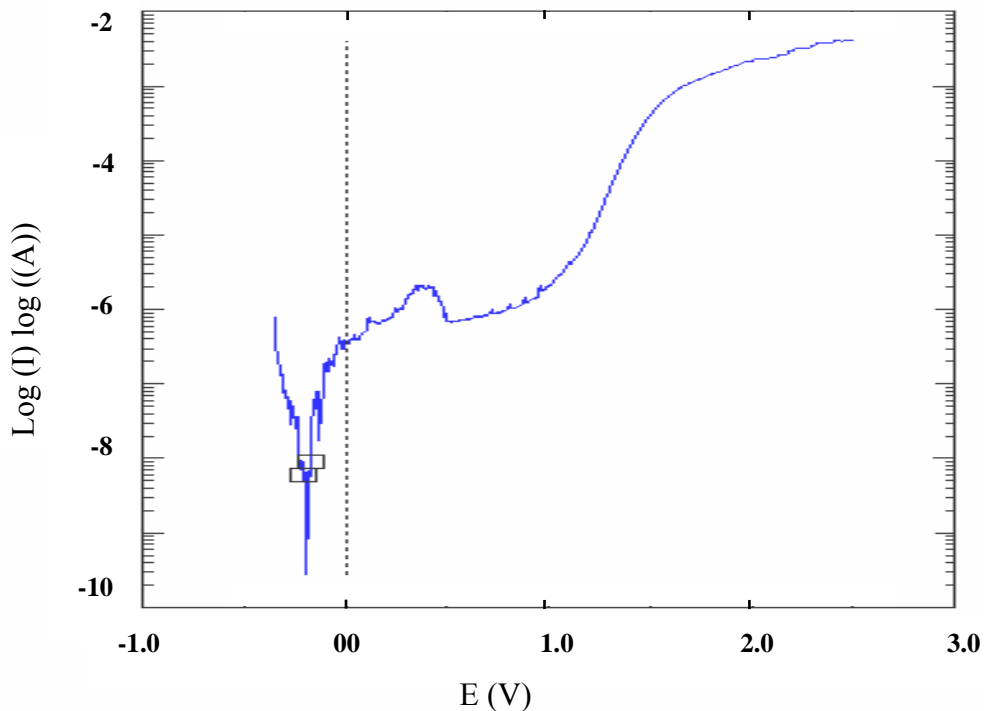


Figure V.14 : Courbe potentiodynamique de l'alliage Ti45Ni dans une solution de Ringer.

Tableau V.6 : Résultats potentiodynamique pour l'alliage Ti45Ni.

<i>Paramètre de corrosion</i>	<i>E_{corr} (mV/ECS)</i>	<i>i_{corr} (μA/cm²)</i>	<i>V_{corr} (mm/an)</i>	<i>R_p (M Ω)</i>
<i>Alliage Ti45Ni</i>	<i>-190.8</i>	<i>0.009820</i>	<i>60.10⁻³</i>	<i>2.211</i>

D'après la courbe (figures V.14), nous observons que l'alliage Ti45Ni dans la solution se passive et présente un palier de passivation de l'ordre de 500 mV. Le courant de corrosion est très faible de l'ordre de 0.001 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ (Tableau V.6). Ainsi on constate une faible vitesse de dégradation de l'alliage (60.10^{-3} mm/an). On peut assimiler le courant de corrosion à un courant résiduel résultant d'un phénomène de diffusion d'ions à travers la couche passive qui s'est formée. Au delà de +500 V/ECS, nous constatons une rupture de la couche de passivation. On note que cette rupture est partielle car les courants mesurés restent faibles. Au-delà de +1.0 V/ECS ou la surtension est plus importante, les courants augmentent de façon drastique

signifiant que la couche est totalement rompue. Cet état confère à notre alliage dans ce milieu un bon comportement vis-à-vis de la corrosion. Il est à noter la valeur élevée de la résistance à la polarisation.

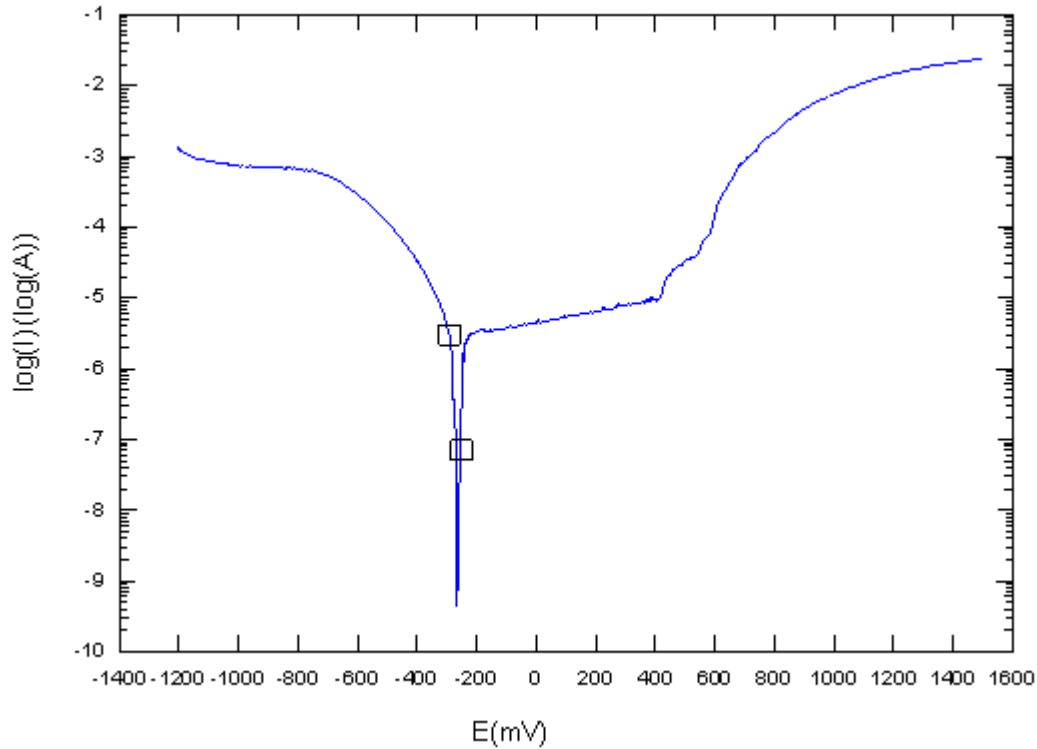


Figure.V. 15 : Courbe potentiodynamique de l'acier inoxydable 316L dans une solution de Ringer.

Tableau V.7 : Résultats potentiodynamique pour l'implant classique (acier inoxydable 316L).

<i>Paramètre de corrosion</i>	E_{corr} (mV/ECS)	i_{corr} ($\mu A/cm^2$)	V_{corr} (mm/an)	R_p (K Ω)
<i>Acier inoxydable 316L</i>	-267.5	2.155	$16.86 \cdot 10^{-3}$	10.07

L'alliage 316L présente un comportement identique à celui de l'alliage Ti45Ni.

Il se passive et la courbe de polarisation (Figure.V.15) présente un palier de passivation s'étendant sur +500 mV/ECS, et un potentiel de rupture du film à +480 mV/ECS. Le courant de

corrosion reste faible. Il est de l'ordre environ de $2\mu A/cm^2$ et la résistance à la polarisation est quelque peu faible ($10.7 K \Omega$) Tableau V.7.

D'après les résultats obtenus dans la solution de Ringer, pour nos deux alliages, nous constatons en faisant la comparaison on note des différences notables quant aux valeurs des caractéristiques électrochimiques.

Pour l'alliage Ti45Ni le potentiel de corrosion, avoisinant la valeur de -190.8 mV/ECS et une densité du courant de corrosion de l'ordre de $10.10^{-3} \mu A/cm^2$. Comparativement aux valeurs de l'acier inoxydable 316L les valeurs pour Ti45Ni sont nettement favorables à un meilleur comportement dans la solution de Ringer. L'alliage Ti45Ni dispose d'un potentiel plus noble que l'acier inoxydable 316L et un courant de corrosion plus faible (pratiquement 220 fois plus petit que le courant de corrosion de l'acier inoxydable 316L).

La vitesse de corrosion pour l'alliage Ti45Ni est de $60 \cdot 10^{-3}$ mm/an cette vitesse est très acceptable dans le domaine de corrosion et montre une meilleur comportement de l'alliage vis-à-vis la corrosion dans la solution Ringer (similaire au milieu physiologique) par rapport à l'acier inoxydable 316L.

Les alliages à base de titane et les aciers inoxydables sont des matériaux passivables sensible à la corrosion par piqûres en présence d'espèces agressives spécifiques. Ce sont le plus souvent les ions chlorures (Cl^-), qui sont les plus agressifs et qui jouent un rôle important dans le mécanisme de piqûration.

La corrosion par piqûres est liée aux attaques très localisées d'hétérogénéités qui contribuent à la détérioration de la couche passivante protégeant le matériau. Ce processus de détérioration du matériau conduit généralement à un phénomène de corrosion généralisé.

L'observation par microscopie optique des échantillons pour les deux alliages étudié, montre la forme d'attaque qu'ils ont subit après un test de corrosion dans la solution de Ringer, figure V.16 et figure V.17.

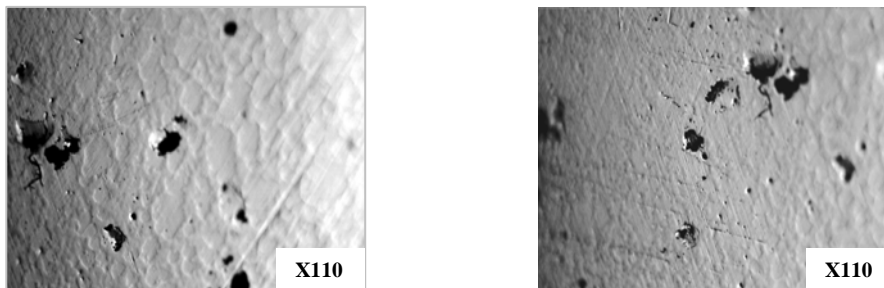


Figure V.16: La corrosion par piqûre de l'alliage Ti45Ni après un test de corrosion dans la solution de Ringer.

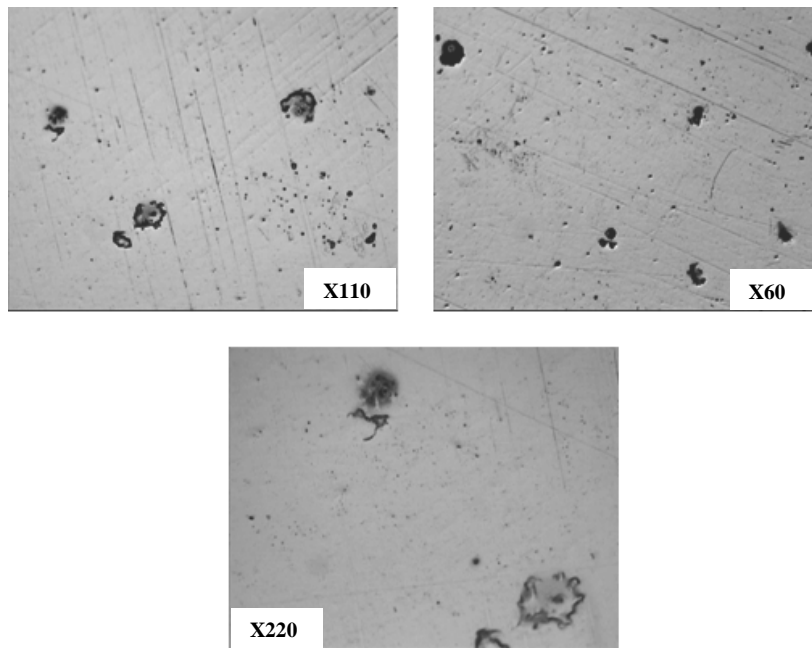


Figure V.17: La corrosion par piqûre de l'acier inoxydable 316L après un test de corrosion dans la solution de Ringer.

V.6. Courbe potentiodynamique cyclique:

Dans le but d'étudier le comportement de la couche d'oxyde formée sur la surface de l'échantillon, on a tracé des courbes potentiodynamiques cycliques.

V.6.1. Résultats et discussion :

Afin de mieux comprendre le comportement de l'alliage Ti45Ni, nous avons tracé les courbes de polarisation cycliques sur un domaine de potentiel pour un temps d'immersion d'une demi-heure dans la solution de Ringer.

D'après la courbe de polarisation cyclique (figure V.18) de l'alliage Ti45Ni, tracée avec une vitesse de balayage de 0.5 mV/s, pour le balayage aller dans le domaine anodique on note l'existence d'un palier de passivation avec un léger anoblissement du potentiel de corrosion par rapport à la valeur précédente de E_C . Au balayage retour le potentiel de corrosion est moins noble avec des densités de courant plus importantes. Cela signifie que la couche d'oxyde formée présente une certaine instabilité. Cette dégradation pourra être à la source de corrosion localisée.

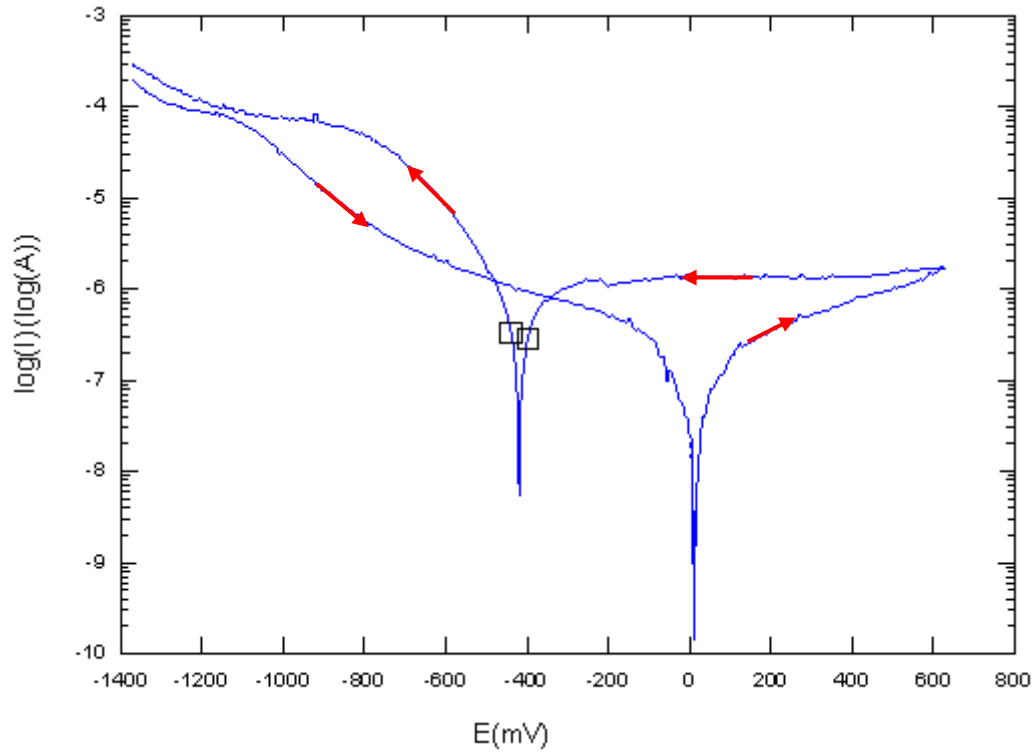


Figure.V.18 : Courbe de polarisation potentiodynamique cyclique de l'alliage Ti45Ni.

Tableau V.8 : Résultats potentiodynamique cyclique pour l'alliage Ti45Ni.

Paramètre de corrosion	E_{corr} (mV/ECS)	i_{corr} ($\mu A/cm^2$)	V_{corr} (mm/an)	R_p (K Ω)
Acier inoxydable 316L	- 419.0	0.3474	$53.62 \cdot 10^{-3}$	62.51

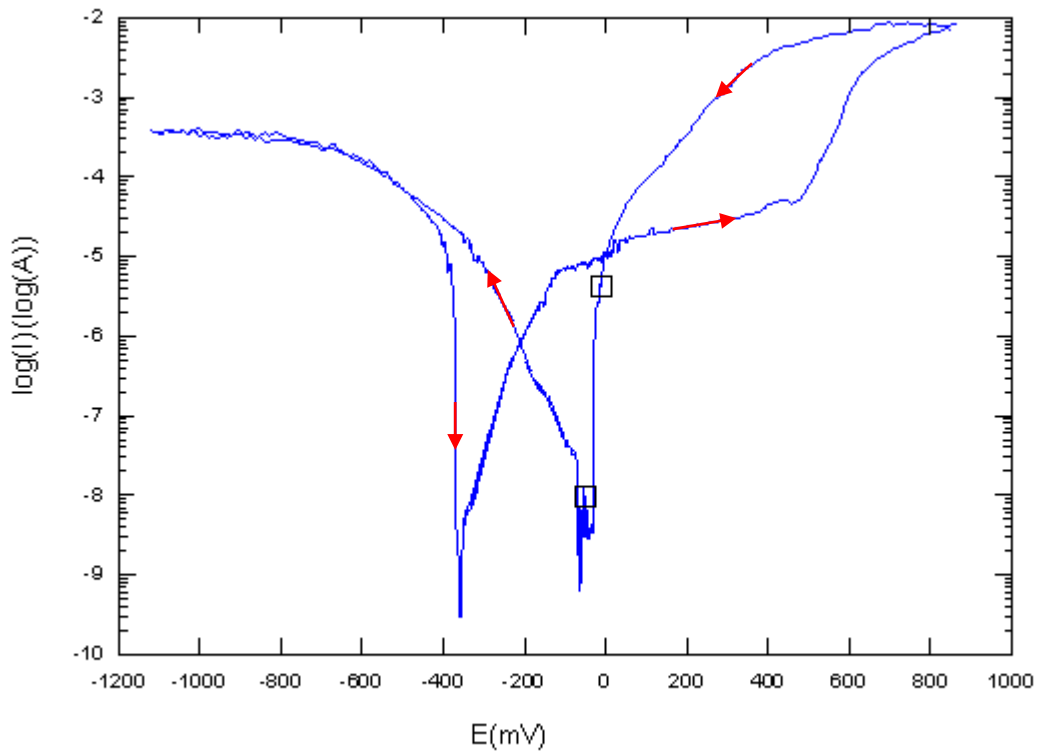


Figure V.19 : Courbe de polarisation potentiodynamique cyclique de l'acier inoxydable 316L.

Tableau V.9 : Résultats potentiodynamique cyclique pour l'implant classique (acier inoxydable 316L).

<i>Paramètre de corrosion</i>	E_{corr} (mV/ECS)	i_{corr} ($\mu A/cm^2$)	V_{corr} (mm/an)	R_p (K Ω)
<i>Acier inoxydable 316L</i>	-38.50	3.919	$30.65 \cdot 10^{-3}$	5.542

Les courbes cycliques dans le cas du 316L indiquent un comportement différent. Au delà de la formation de la couche de passivation sur cet alliage, on note l'anoblissement du potentiel de corrosion dans le sens anodique de l'ordre de 300 mV et des courants de corrosion très faibles. Le caractère protecteur stable peut être ici établi.

Conclusion :

Les courbes potentiodynamiques à l'état stationnaire nous ont permis de déterminer le potentiel d'équilibre pour les deux alliages.

On a pu accéder aux différents paramètres liés aux comportements électrochimiques des deux alliages dans la solution de Ringer à partir des traces des courbes $\text{Log } I = f(E)$.

A l'aide des courbes cycliques intensité-potentiel nous avons pu caractériser la qualité du film passif.

IV.7. Analyse par impédance électrochimique :

IV.7.1. Résultats et discussion :

Afin de mieux comprendre les phénomènes qui se déroulent lors de l'immersion, nous avons tracé les diagrammes d'impédance (Nyquist) à différents temps d'immersion.

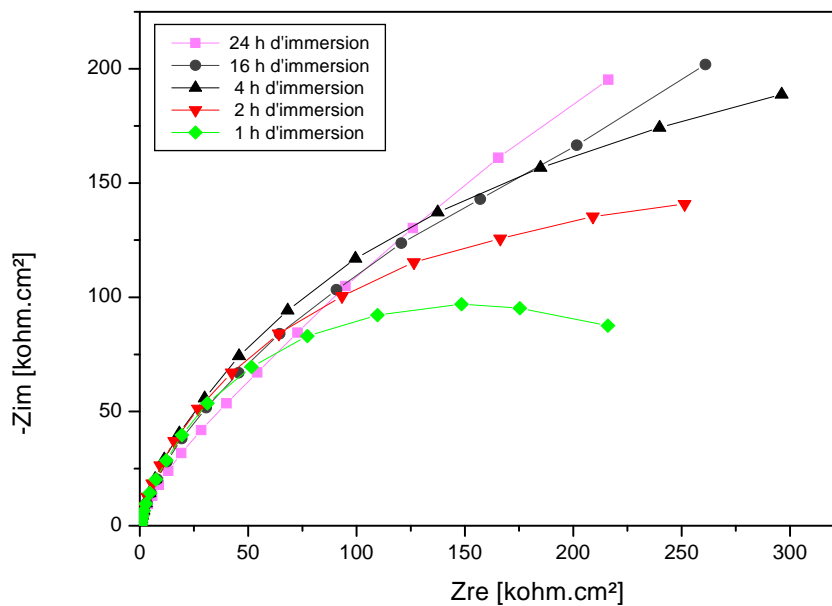


Figure IV.20 : Diagramme de Nyquist superposé de l'alliage Ti45Ni à différents temps d'immersion dans la solution de Ringer.

La résistance à la corrosion de l'alliage Ti45Ni est due à la formation en surface d'une couche passive apparaissant naturellement à l'air et constituée essentiellement de TiO_2 . Ce type d'alliage doit être utilisé dans les conditions où ils doivent conserver sa passivité. La dégradation de la couche conduit inévitablement à une corrosion localisée en présence d'éléments agressifs particulièrement les chlorures.

Le diagramme de Nyquist (fig. V.20) pour une heure d'immersion montre dans un domaine de fréquence la présence d'un seul arc.

On considère ici l'élément de constante de phase $Z(CPE)$ défini par la relation $1/C(J\omega)^n$. La pente en moyenne fréquence, déterminée par l'exposant n de la relation précédente est de 0.8, ce qui correspond à un film passif et compact. Ce comportement capacitif pur peut être associé à une résistance élevée vis-à-vis de la corrosion pour Ti45Ni à l'équilibre.

La boucle capacitive possède un diamètre minimal. Ce dernier est lié au début de la formation de la couche d'oxyde, de TiO_2 . Après deux heures et plus d'immersion, la boucle

capacitive continue à s'agrandir, indiquant un développement de la couche de l'oxyde en continue.

L'augmentation de la boucle capacitive au cours de l'immersion suggère que la couche d'oxyde est stable et continue à former. A noter ici que l'étude de l'acier inoxydable 316L, présente le même comportement.

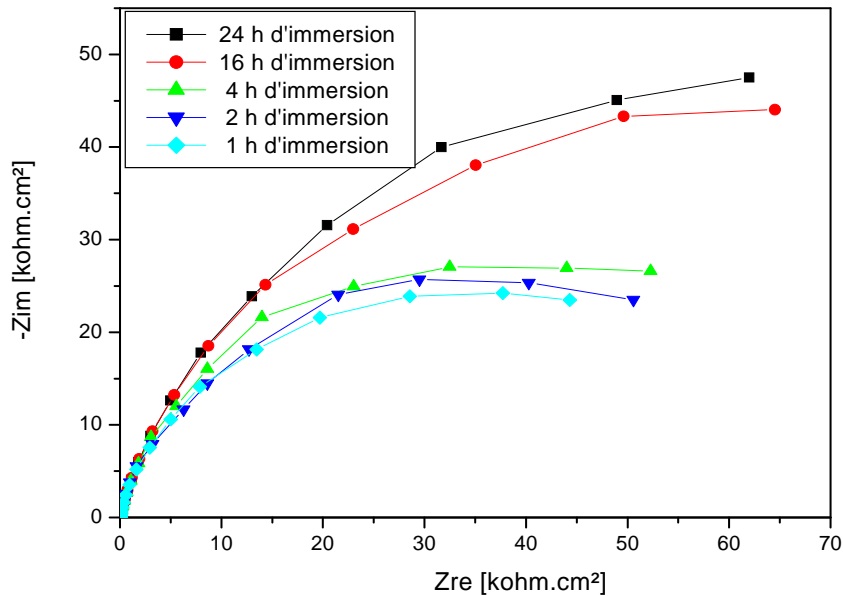


Figure V.21: Diagramme de Nyquist superposé de l'acier inoxydable 316L à différents temps d'immersion dans la solution de Ringer.

A titre comparatif, nous avons superposé les diagrammes de Nyquist des deux matériaux à leur potentiel d'équilibre et pour 1 heure d'immersion (fig. V.22)

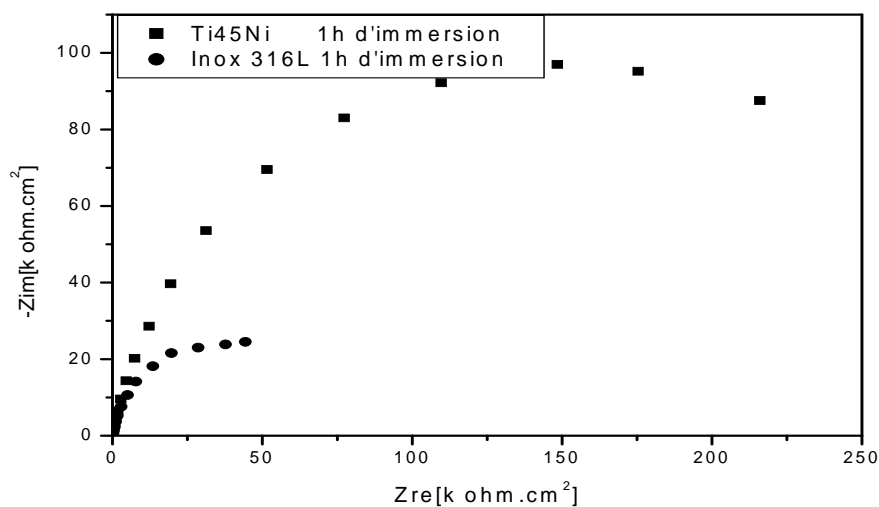


Figure V.22: Diagrammes de Nyquist comparatifs de Ti45Ni et l'acier inoxydable 316L pour 1 heure d'immersion dans la solution de Ringer.

Ces digrammes montrent que le comportement des deux alliages dans la solution de Ringer est identique, à savoir un comportement capacitif. Cependant on note que la boucle pour l'alliage Ti45Ni55 se traduit par un arc de cercle plus important. Cela signifie que la résistance de transfert de charge est importante.

Les composés contribuant à la composition du film formé dans les deux cas et thermodynamiquement stables sont pour le cas de Ti45Ni55 TiO_2 et Cr_2O_3 , Fe_3O_4 pour le 316L [49,50].

Conclusion générale

Le but principal de ce travail, est l'élaboration d'un biomatériau à base de titane de type implant par frittage et sa caractérisation électrochimique dans un milieu physiologique reconstitué (solution de Ringer), en comparaison avec un implant classique (acier inoxydable 316L).

L'élaboration de l'alliage au laboratoire dans des conditions difficiles a été menée à bien suivant le procédé classique de compactage à 500MP et un traitement thermique. Nous avons utilisé le frittage en fusion sous vide.

L'étude métallographique combinée aux RX, nous a permis de mettre en évidence la présence de deux phases majoritaires à savoir Ti-Ni et Ti_2Ni et la présence de Ti et Ni

D'autre part, nous avons effectué une caractérisation électrochimique des deux alliages dans le but de déterminer la capacité de passivation de ces alliages ainsi que la cinétique de formation de film protecteur et les différents paramètres de corrosion.

A cet effet, nous avons déterminé les potentiels à l'abandon et tracé les courbes de polarisation par la méthode potentiocinetique, les courbes cycliques et les digrammes d'impédance électrochimique par la méthode SIE.

Enfin, l'étude de l'évolution de la résistance de polarisation en fonction du temps d'immersion, par la méthode de l'impédance électrochimique, montre que les deux alliages gardent leurs propriétés de résistance en fonction du temps d'immersion dans la solution de Ringer.

Références bibliographiques

- [1] R. R. Boyer, Materials Science and Engineering a, Vol 213, 1-2, (1996), p. 103
- [2] B. Gelas, M. Armand, L. Seraphin, R. Tricot, Titane et alliages de titane, techniques de l'Ingénieur, M 557, (1976)
- [3] L. Seraphin, Réponse des alliages de titane aux traitements thermiques. Mémoires scientifiques, Rev. Métallurgique, 62, n°4, (1965), p. 291
- [4] B. Champin, B. Gelas, Traitements thermiques des alliages de titane. Techniques de l'Ingénieur, (1984), M1335
- [5] W.G. Burgers, Metallwirtschaft, 13, (1934), p. 785.
- [6] R. Tricot, Matériaux et Techniques, 1-2, (1988), p. 47
- [7] J.C. Williams, B.S. Hickman et D.H. Leslie, Metall. Trans. 2, (1971), p. 477
- [8] S. Ankem, S.R. Seagle et R.R. Boyer, Beta Titanium Alloys in the 80's, AIMS, Warrendale, PA, (1984), p. 107
- [9] B. Champin, Traitement Thermique, 163, mars 1982, p. 19
- [10] D. Eylon, Beta titanium alloys, Paris, Ed. de la revue de Métallurgie, (1994), p. 75
- [11] Y. Murakami, Phase transformation and heat treatment, 4th International Conference on Titanium, (1980), p. 154
- [12] S. Bein, thèse de doctorat du CNAM Paris, (1996)
- [13] B. S. Hickman, J. Inst. Met., 96, (1968), p. 330
- [14] D. De Fontaine, N.E. Paton, J.C. Williams, Acta. Met.,(1971), 19, p.1153
- [15] S. Ankem et C.A. Green, Mat. Sci. Eng. A263, (1999), p. 127
- [16] <http://www.cordis.lu/innovation-smes/vips/fr/src/fr-pp-7-000.htm>
- [17] D.F. Williams, Consensus and definitions in biomaterials. Advances in Biomaterials, Elsevier (1988) pp. 121-26.
- [18] A. Henry, thèse de doctorat ONERA, (1993)
- [19] M. H. Campagnac, thèse de doctorat ONERA, (2001)
- [20] Technique de l'ingénieur, p. M 70-189 et PE 2 210

- [21] C. Richard, prévention et lutte contre la corrosion, (1998), p. 721
- [22] B.Y. Li, L.J. Rong, Y.Y. Li et V.E. Gjunter, Synthesis of porous Ni-Ti shape-memory alloys by self-propagating high-temperature synthesis: reaction mechanism and anisotropy in pore structure. *Acta. mater.* 48 (2000) pp. 3895-3904.
- [23] H.J. Breme et J.A. Helsen, Selection of Materials. *Metals as Biomaterials*, éd. J. Wiley and Sons (1998) pp.1-35.
- [24] D.A. Puleo et A. Nanci, Understanding and controlling the bone-implant interface. *Biomaterials* 20 (1999) pp. 2311-2321.
- [25] M. Niinomi, Recent Titanium R&D for biomedical applications in Japan. *JOM* (1999) pp. 32-34.
- [26] E. Chabault, Nanofriction of UHMWPE on Gold and Cobalt – Chromium alloys. Rapport de PFE INSA Clemson University (2000).
- [27] M. Könönen, Effect of surface processing on the attachment orientation, and proliferation of human gingival fibroblasts on Titanium. *J. of Biomedical Materials Research* 26 (1992) pp. 1325-1341.
- [28] S.G. Steinemann, Surface Reaction of Titanium in Living Tissue. *Surface Performance of Titanium*, TMS (1997) pp. 33-41.
- [29] R. Schmidt, Comportement des matériaux dans les milieux biologiques. *Traité des matériaux*, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes 7 (1999).
- [30] <http://www.infoscience.fr/dossier/biomatériaux/>
- [31] J.A. Planell et F.J. Gil, Contribution of metals and alloys to the design and development of biomaterials. *Anales de Química Int. Ed.* 93 (1997) pp. 17-21.
- [32] H.J. Breme, V. Biehl et J.A. Helsen, *Metals and Implants. Metals as Biomaterials*, éd.7 Wiley and Sons (1998) pp. 36-71.
- [33] H.F. Hildebrand et J.C. Hornez, *Biological Response and Biocompatibility. Metals as Biomaterials*, éd. Wiley and Sons (1998) pp. 265-290.
- [34] G. Nicolas, D. Geiger, C. Oddou et C. Hamonet, Des fils d'alliages à mémoire de formes utilisés comme actionneurs d'orthèses dynamiques programmables. *Proceedings du Colloque Mécano-Transduction 2000* (2000), p.123
- [35] J. Lu, la formation osseuse lors de l'implantation de biocéramiques poreuses. Thèse de doctorat en sciences médicales (chirurgie) Univ. Paris (1997)
- [36] d. Landolt. *Traité des matériaux. Corrosion et chimie de surface* (1997)

- [37] Sandrine SUREAU, Thèse de doctorat « Quantification de la cinétique d'oxydation cyclique d'alliage alumino-formeur : Modélisation monte Carlo de l'écaillage et mise au point d'un nouvel appareil de Thermogravimétrie cyclique. » L'institut national polytechnique de Toulouse octobre 2006.
- [38] CARUANA Jean-Philippe, GARTNER David « Utilisation d'un dépôt de nickel pur pour le dépôt électrochimique d'un alliage de type MCrAlY afin de préserver les aubes des réacteurs de l'oxydation et de la corrosion ». Recherche documentaire de 3ème année Etude de procéder 29 avril 2002.
- [39] Quadackers WJ, Bongartz K, Schubert F, Schuster H. In: al. DCE, editor. Materials for Advanced Power Engineering, 1994. p.1533.
- [40] Cheruvu NS, Chan KS, Leverant GR. Cyclic Oxidation Behavior of Aluminide, Platinum Modified Aluminide, and MCrAlY Coatings on GTD-111. Transactions of the ASME 2000; 122:50.
- [41] Bennett MJ, Perkins R, Price JB, Starr F. In: al. DCE, editor. Materials for Advanced Power Engineering, 1994. p.1543–1562.
- [42] Huntz AM. Stresses in NiO, Cr₂O₃, and Al₂O₃, oxide scales. Materials Science and Engineering 1995;A201:211.
- [43] Echsler H, Martinez EA, Singheiser L, Quadackers WJ. Residual stresses in alumina scales grown on different types of Fe–Cr–Al alloys: effect of specimen geometry and cooling rate. Materials Science and Engineering 2004; A384:1–11.
- [44] Germidis A. Thèse Ecole National Supérieure des Mines de Paris, 1996 Comparison of oxidation-growth stresses in NiO film measured by deflection and calculated using creep analysis or finite-element modelling.
- [45] Messaoudi K. Thèse, Université de Paris-Sud, U.F.R. Scientifique d'Orsay, 1997, Diffusion and growth mechanism of Al₂O₃ scales on ferritic FeCrAl alloys.

- [46] Moseley P.T., Hyde K.R., Bellany B.A., Tappin G. Corrosion Science, Vol.24 (6), 1984, p. 547-565 Tenue mécanique de couches d'oxyde thermique générées sur le chrome et sur quelques aciers inoxydables ferritiques : étude des contraintes et de l'adhérence.
- [47] Molins R., Germidis A., Andrieu E. Microscopy of Oxidation 3, S.B.Newcomb and J.A. Little, eds., Institute Of Metals, 1996, p. 3-11 The microstructure of the scale formed during the high temperature oxidation of a FeCrAl Steel.
- [48] Didier Bernache – Assolant. Chimie- physique de frittage. Pp. 287- 289
- [49] A. Magnée, Traitements thermochimiques et tribologique de l'alliage Ti-6Al-4V pour application en ingénierie biomédicale, p 79-87, 27-29 juin 2001, ATTT(2001), Lille.
- [50] A. Machet, Thèse de doctorat de l'université Pierre et Marie Curie – Paris VI (2004).