

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

BADJI MOUKHTAR- ANNABA UNIVERSITY
UNIVERSITE BADJI MOKHTAR- ANNABA



جامعة باجي مختار- عنابة

Faculté des Sciences de l'Ingénierat

Année : 2018

Département de Métallurgie et Génie des Matériaux

THESE

Présentée en vue de l'obtention du Diplôme de Doctorat en Sciences

**ETUDE ÉLECTROCHIMIQUE COMPARATIVE D'UN ALLIAGE (TiNi) ÉLABORÉ,
AVEC UN IMPLANT DENTAIRE EN MILIEU SIMULÉ**

Option

Métallurgie

Par

Soumaya MEDDAH

DIRECTEUR DE THÈSE : Hacène CHADLI

Professeur

ENSMM - Annaba

DEVANT LE JURY

PRESIDENT :

Moussa. ZAHZOUH

Professeur

Université d'Annaba

EXAMINATEURS :

Mohamed. LABAIZ

Professeur

Université d'Annaba

Mohamed. RETIMA

Professeur

ENSMM- Annaba

M.Cherif. BENOUDIA

MCA

ENSMM- Annaba

MEMBRE INVITE :

Said. BOUDEBANE

Professeur

Université d'Annaba

Résumé

Une bonne compatibilité mécanique avec le tissu cellulaire et la résistance à la corrosion, ainsi qu'une excellente biocompatibilité dans les fluides corporels, sont requises pour que les alliages à base de titane soient des matériaux de choix pour les applications biomédicales telles que les implants orthopédiques et dentaires. La présente thèse vise à obtenir des alliages binaires TiNi élaboré par induction sous vide, comme une alternative possible pour des applications dentaires. Les alliages TiNi élaborés dans le cadre de ce travail de thèse contiennent des teneurs en Ni qui varie de 40 à 60%. Le choix de cette composition a été fait, d'abord pour vérifier l'influence de la teneur en Ni sur la formation de la structure et la morphologie des phases et en second lieu la répercussions de cette structure sur les propriétés finales de l'alliage à savoir ; les propriétés mécaniques, tribologique et électrochimique, de tribocorrosion et de bioactivité. L'alliage TA6V4 est utilisé à titre comparatif.

A cet effet, la composition chimique des alliages TiNi et l'évolution microstructurale a été déterminée par microscopie électronique à balayage (MEB) couplée à l'EDS. La formation et la croissance des phases ont été suivies par diffraction des rayons X. Des mesures de dureté instrumentée ont été effectuées pour apprécier la dureté et le module d'Young des alliages. Le coefficient de frottement des alliages TiNi, ainsi que le taux d'usure ont été déterminé par glissement à sec à différentes charges. La caractérisation électrochimique dans la solution de Hank et la salive artificielle a été étudiée par des techniques stationnaires et par EIS à différents temps d'immersion. Le comportement de tribocorrosion a été réalisé dans la salive artificielle pour comprendre les mécanismes de tribocorrosion des alliages TiNi et TA6V4. Les essais de bioactivité, ont été effectués dans la solution SBF après 21 jours d'immersion. Les résultats MEB/EDS et RX montrent que les deux alliages $Ti_{50}Ni_{50}$ et $Ti_{40}Ni_{60}$ présentent une matrice type TiNi (NiTi), et des phases précipitées de type Ti_2Ni et Ni_2Ti . La microstructure révélée pour l'alliage $Ti_{60}Ni_{40}$ est une matrice à base de Ti_2Ni comportant l'intermétallique NiTi. Ce même alliage a présenté le plus faible module d'Young, tandis que, l'alliage $Ti_{40}Ni_{60}$ possède une superélasticité supérieure, que les autres alliages de titane ($Ti_{50}Ni_{50}$, $Ti_{60}Ni_{40}$ et TA6V4).

Tous les alliages TiNi présentent un meilleur comportement tribologique comparé à l'alliage TA6V4 qui se traduit par une grande résistance à l'usure et un faible taux d'usure. Les mécanismes d'usure abrasive et adhésive ont été identifiés comme des mécanismes de dégradation pour les alliages TiNi et TA6V4, avec prédominance du mécanisme adhésif pour les alliages TiNi. Les diagrammes d'impédance Nyquist et Bode pour tous les alliages TiNi et TA6V4 montrent des boucles capacitives avec deux constantes de temps, indiquant que le film passif est formé de deux couches à savoir, une couche barrière interne passive compacte et une

couche externe poreuse. L'étude électrochimique a révélé que tous les alliages ont un caractère passif. La résistance à la corrosion de l'alliage TA6V4 est supérieure à celle présentée par les différents alliages TiNi. Les alliages de TiNi ont montré un comportement de tribocorrosion meilleur par rapport à l'alliage TA6V4. La contribution mécanique a prédominé dans le cas des alliages $Ti_{50}Ni_{50}$ et TA6V4, où la dégradation par usure-corrosion a prévalu dans des alliages $Ti_{60}Ni_{40}$ et $Ti_{40}Ni_{60}$. Les alliages TiNi ont montré la formation de l'hydroxyapatite dans des conditions de bioactivité in vitro de SBF.

Mots clés : Alliages de titane, microstructure, module d'Young, superélasticité, comportement à l'usure, résistance à la corrosion, impédance, tribocorrosion, bioactivité.

Abstract

Good mechanical compatibility with cellular tissue and corrosion resistance, as well as excellent biocompatibility in body fluids, are required for titanium-based alloys to be materials of choice for biomedical applications such as orthopedic implants and dental. The present thesis aims to obtain TiNi binary alloys developed by vacuum induction, as a possible alternative for dental applications. The TiNi alloys developed as part of this thesis work contain Ni contents ranging from 40 to 60%. The choice of this composition was made, first to check the influence of the Ni content on the formation of the structure and the morphology of the phases and secondly the repercussions of this structure on the final properties of the alloy to know; the mechanical properties, tribological and electrochemical, tribocorrosion and bioactivity. TA6V4 alloy is used for comparison.

For this purpose, the chemical composition of the TiNi alloys and the microstructural evolution was determined by scanning electron microscopy (SEM) coupled to the EDS. The formation and growth of the phases was followed by X-ray diffraction. Instrumented hardness measurements were made to assess the hardness and Young's modulus of the alloys. The coefficient of friction of the TiNi alloys and the wear rate were determined by dry sliding at different loads. The electrochemical characterization in Hank's solution and artificial saliva has been studied by stationary techniques and by EIS at different immersion times. The tribocorrosion behavior was performed in artificial saliva to understand the tribocorrosion mechanisms of TiNi and TA6V4 alloys. The bioactivity tests were performed in the SBF solution after 21 days of immersion. The SEM / EDS and RX results show that the two alloys $Ti_{50}Ni_{50}$ and $Ti_{40}Ni_{60}$ have a TiNi type matrix (NiTi), and Ti_2Ni and Ni_2Ti type precipitated phases. The revealed microstructure for the $Ti_{60}Ni_{40}$ alloy is a Ti_2Ni -based matrix comprising the NiTi intermetallic. This same alloy had the lowest Young's modulus, while the $Ti_{40}Ni_{60}$ alloy had superior superelasticity, than the other titanium alloys ($Ti_{50}Ni_{50}$, $Ti_{60}Ni_{40}$ and TA6V4).

All TiNi alloys exhibit better tribological behavior compared to the TA6V4 alloy which results in high wear resistance and low wear. Abrasive and adhesive wear mechanisms have been identified as degradation mechanisms for TiNi and TA6V4 alloys, with the predominant adhesive mechanism for TiNi alloys. The Nyquist and Bode impedance diagrams for all TiNi and TA6V4 alloys show capacitive loops with two time constants, indicating that the passive film is formed of two layers namely, a compact passive internal barrier layer and a porous outer layer. The electrochemical study revealed that all alloys have a passive character. The corrosion resistance of the TA6V4 alloy is greater than that exhibited by the various TiNi alloys. TiNi

alloys showed better tribocorrosion behavior compared to the TA6V4 alloy. The mechanical contribution predominated in the case of Ti₅₀Ni₅₀ and TA6V4 alloys, where wear-corrosion degradation prevailed in Ti₆₀Ni₄₀ and Ti₄₀Ni₆₀ alloys. TiNi alloys showed hydroxyapatite formation under in vitro bioactivity conditions of SBF.

Key words: Titanium alloys, microstructure, Young module, superelasticity, wear behavior, corrosion resistance, impedance, tribocorrosion, bioactivity.

ملخص

التوافق الميكانيكي جيد مع النسيج ومقاومة للتآكل، وتوافق مع الحياة ممتازة في سوائل الجسم، وهناك حاجة لسبائك التيتانيوم هي اختيار المواد للتطبيقات الطبية الحيوية مثل زرع العظام وطب الأسنان. تهدف هذه الرسالة إلى الحصول على سبائك ثنائي TiNi التي تم تطويرها عن طريق الحث الفراغي، كبديل محتمل لتطبيقات الأسنان. تحتوي سبائك TiNi التي تم تطويرها كجزء من هذه الرسالة على محتويات Ni تتراوح من 40 إلى 60%. تم اختيار هذا التكوين، أولاً للتحقق من تأثير محتوى النيكل على تكوين البنية ومورفولوجية المراحل وثنائياً تداعيات هذه البنية على الخواص النهائية للسبائك. لتعرف الخصائص الميكانيكية، التريولوجية والكهروكيميائية، تلافى القبلية والنشاط الحيوي. يستخدم TA6V4 سبيكة للمقارنة.

ولهذه الغاية، تم تحديد التركيب الكيميائي للسبائك وتطور المجهرية بواسطة المجهر الإلكتروني (SEM) إلى جانب EDS. وتلت مراحل تشكيل والنمو من خلال حيود الأشعة السينية وأجريت قياسات صلابة المجهر لتقييم صلابة ومعامل يونغ من السبائك. تم تحديد معامل الاحتكاك من سبائك TiNi ومعدل التآكل بواسطة انزلاق جاف عند أحمال مختلفة. تمت دراسة التوصيف الكهروكيميائي في محلول هانك ولعابه الاصطناعي من خلال تقنيات ثابتة و EIS في أوقات غمر مختلفة. تم إجراء سلوك التثبيت في اللعاب الاصطناعي لفهم آليات تلافى الثقب من سبائك TiNi و TA6V4. تم إجراء اختبارات النشاط الحيوي في محلول SBF بعد 21 يوماً من الغمر. النتائج SEM / EDS وتبين أن كلا RX و Ti₄₀Ni₆₀ و Ti₅₀Ni₅₀ تيني سبائك لديها مصفوفة من نوع (نيتي)، و Ti₂Ni و Ni₂Ti مراحل نوع المترسبة. البنية المجهرية المكشوفة لسبائك Ti₆₀Ni₄₀ هي عبارة عن مصفوفة قائمة على Ti₂Ni تتألف من مركب NiTi. قدمت هذه السبائك نفس معامل أقل يونغ، في حين أن لديه سبيكة Ti₄₀Ni₆₀ اظهرت أحسن خاصية سوبر الستستي العلوي من سبائك التيتانيوم الأخرى (Ti₅₀Ni₅₀، Ti₆₀Ni₄₀) و TA6V4).

تظهر جميع سبائك TiNi سلوكاً أفضل من الناحية الاحتكاكية مقارنةً مع سبيكة TA6V4 مما يؤدي إلى مقاومة عالية للتآكل وانخفاض التآكل. وقد تم تحديد آليات ارتداء جليخ ولاصقة آليات تدهور لسبائك تيني و TA6V4، مع غلبة آلية لاصقة لسبائك تيني. نيكويست وبوده المخططات مقاومة لجميع سبائك تيني و TA6V4 تظهر الحلقات بالسعة مع اثنين من الثوابت وقت، مشيراً إلى أن يتم تشكيل الفيلم السلبي من طبقتين، وهما المدمجة السلبي طبقة حاجز الداخلية والطبقة الخارجية التي يسهل اختراقها. كشفت الدراسة الكهروكيميائية أن جميع السبائك لها شخصية سلبية. مقاومة التآكل لسبائك TA6V4 أكبر من تلك التي تعرضها سبائك TiNi المختلفة. وأظهرت سبائك TiNi سلوك تريولوجي أفضل مقارنةً مع سبيكة TA6V4. سادت مساهمة الميكانيكية في حالة سبائك و TA6V4 Ti₅₀Ni₅₀ حيث تدهور كتبها ارتداء تآكل ساد في Ti₆₀Ni₄₀ و Ti₄₀Ni₆₀ السبائك. وأظهرت سبائك TiNi تشكيل هيدروكسيباتيت تحت ظروف النشاط الحيوي في محلول SBF.

الكلمات المفتاحية: سبائك التيتانيوم، والبنية المجهرية، ووحدة اليوغ، والمرنة الفائقة، وسلوك التآكل، ومقاومة التآكل، والممانعة، والتلافى القاسي، والفاعلية البيولوجية.

Remerciements

**Je remercie tout d'abord Allah
Qui m'a donné la volonté pour avoir réalisé ce travail.**

Cette thèse est le fruit de travail réalisé au laboratoire de Métallurgie et Génie des Matériaux (LMGM, Université BADJI Mokhtar - Annaba) et au laboratoire LMM (ENSMM-Annaba), ainsi qu'au laboratoire MSMP (Mécanique, Surface, Matériaux et Procédés)- Université Arts et Métiers- ParisTech de Lille, dirigés respectivement par le professeur H. Chadli pour l'obtention de diplôme de Doctorat en Sciences au niveau du département de Métallurgie et Génie des Matériaux à l'Université Badji Mokhtar Annaba -UBMA- Algérie.

Je voudrais tout d'abord exprimer ma profonde gratitude à mon Directeur de thèse, Pr CHADLI Hacène Professeur à l'École Nationale Supérieure des Mines et Métallurgie (ENSMM) qui m'a fait confiance sur ce travail et cela s'est clairement manifesté par l'autonomie qui m'a été accordée, pour sa promptitude qu'il a eue lorsque je sollicitais son conseil et aide. Il a contribué de manière conséquente à mon évolution professionnelle pendant ces années de thèse. Ce cadre de travail a nourri ma productivité ainsi que ma créativité. Je tenais vivement à reconnaître vos précieux conseils et recommandations qui ont largement conduit à ce succès dont je vous ai largement redevable.

Je veux adresser également mes remerciements les plus respectueux à Monsieur BOUDEBANE Saïd, Professeur au département de Métallurgie et Génie des Matériaux de l'université d'Annaba, pour les précieux conseils. Merci pour tous ce que vous m'avez apporté et appris sur la métallurgie et sur le monde d'élaboration des matériaux. L'ensemble de ses qualités ont été prépondérants pour la bonne réussite de ce travail de thèse.

J'adresse mes vifs remerciements à Monsieur BELIARDOUH Nasser Eddine Professeur au département de Métallurgie et Génie des Matériaux de l'université d'Annaba tout d'abord l'intérêt qu'il a suscité pour le présent travail, ses conseils avisés et son écoute constante.

Je voudrais remercier tout particulièrement le Pr ZAHZOUH Moussa de l'Université UBMA à qui j'adresse ma profonde reconnaissance, de m'avoir fait l'honneur d'examiner et présider le jury de cette thèse.

Mes remerciements vont également aux membres du jury qui m'ont fait l'honneur d'avoir accepté de juger ce travail : Monsieur LABAIZ Mohamed Professeur au Département de

Métallurgie et génie des matériaux, Université d'Annaba d'avoir accepté à examiner ce travail et pour sa précieuse aide. Monsieur RETIMA Mohamed Professeur à ENSMM d'Annaba d'avoir accepté avec amabilité d'examiner ce travail. Monsieur BENOUDIA Mohamed-El Cherif MCA-ENSMM d'Annaba qui a bien accepté d'être membre du jury.

Je tiens à remercier plus particulièrement Monsieur IOST Alain Professeur à l'école supérieure des Arts et Métiers ParisTech –Lille (laboratoire MSMP) de m'avoir accueillis au sein de son groupe de recherche, l'aide précieuse et pour la contribution qui a abouti pour la réalisation des essais mécaniques et tribologiques. J'adresse aussi mes remerciements à Monsieur MONTGNE Alex Maître de conférences à l'école supérieure des Arts et Métiers ParisTech –Lille (laboratoire MSMP) pour l'aide qu'il m'a apporté lors de la réalisation de la nanoindentation et la contribution aux autres essais.

Mes remerciements les plus sincères vont à tous les professeurs, instituteurs et chercheurs, qui d'une certaine façon ont contribué à cette réussite. Je remercie sincèrement Monsieur DEBILI Yacine Professeur au département de physique de l'université d'Annaba, Mme DEKHIL Leila Enseignante au Département de Métallurgie et Génie des Matériaux de l'université d'Annaba.

Il m'est très agréable de remercier tous ceux, qui d'une manière ou d'une autre, ont apporté leur contribution, en particulier, C.E. Ramoul, W. Ghelloudj, A. Gharbi, A. Oulabbas, S. Achouri, M. Bourbia, Mme Tlili.S au niveau de l'Unité de Recherche Appliquée en Sidérurgie et Métallurgie URASM-CRTI Annaba. J'adresse mes remerciement aussi à : Mme M. Belaid, Mme Lemboub, Mme H. ZEDOURI, Mr BOUKHARI, Mr H.BRAHMIA, Mr N.BENAMIRA, Mme R.ALI-TATAR, Mr M.METIRI et Mr S.SEKHAL. Une part aussi de mes remerciements va à mes collègues de travail, particulièrement ; Mme C.MANSEUR, Saida, Asma, Imen, Nadjoi, Ahlem, Kamiliya, Afef, Amina.

Enfin, une grande part de mes remerciements va tout particulièrement à mes parents, mes frères (Toufik et Salah), mes amies Latifa et Hadda qui m'ont supportée lors de mon parcours en me donnant un environnement idéal qui m'a permis d'aborder mon travail scientifique avec plus de sérénité. Leur soutien moral et matériel m'ont été indispensable tout au long de mes années de recherche. J'espère que ce travail est un témoignage, une reconnaissance et une estime à leurs égards.

Soumaya✍

Dédicaces

Je vais maintenant basculer vers la sphère privée et remercier mes proches :

Parce que la famille compte plus que tout, je les remercie tous du fond du cœur pour leur soutien. Je tiens à dédier ce travail à mes chers parents Ismail et Nabila CHIAH qui ont été toujours motivés à suivre ma carrière pendant toutes ces années d'études.

Je remercie chaleureusement mes frères Toufik et Salah pour leurs intarissables patience et qui m'ont toujours soutenu dans les moments difficiles et ont su me redonner l'espoir et le courage nécessaire pour poursuivre et finir mon travail. À ma grande famille, ainsi que tous mes amis, pour leur soutien permanent, pour leurs encouragements, et leur soutien moral tout au long de ma scolarité.

Je remercie enfin toutes les personnes qui ont interagis avec moi de près ou de loin par un sourire ou une parole bienveillante, m'ont permis de garder le moral tout au long de ces années de formation.

Table des matières

Résumé.....	i
Abstract	iii
ملخص.....	v
Remerciements.....	vi
Dédicaces	viii
Table des matières.....	ix
Liste des figures	xii
Liste des tableaux.....	xv
Glossaire	xvii
Introduction générale	1
Chapitre 1. Étude bibliographique sur les biomatériaux, le titane et ses alliages.....	4
1.1. Titane et ses alliages comme biomatériaux.....	5
1.1.1. Généralités	5
1.1 Introduction	5
1.1.2. Propriétés des biomatériaux	6
1.1.2.1. Biocompatibilité.....	6
1.1.2.2. Propriétés mécaniques	7
1.1.2.3. Ostéointégration.....	7
1.1.2.4. Haute résistance à la corrosion	8
1.1.2.5. Résistance à l'usure	8
1.2. La notion de biocompatibilité	8
1.2.1. Les différentes classes de biomatériaux.....	8
1.2.1.1. Les biomatériaux métalliques	9
1.2.1.2. Les matériaux polymères	11
1.2.1.3. Les biomatériaux céramiques	11
1.2.1.4. Les biomatériaux composites.....	12
1.3. Le choix du titane.....	12
1.3.1. Les caractéristiques du titane	12
1.3.2. Le rôle de la couche TiO ₂	12
1.3.3. Biocompatibilité des alliages de titane.....	13
1.3.3.1. Biocompatibilité des surfaces (résistance à la corrosion).....	13
1.3.3.2. Biocompatibilité structurale (caractéristiques mécaniques)	13
1.4. Les propriétés métallurgiques du titane et de ses alliages.....	14

1.4.1. Les caractéristiques du titane et de ses alliages	14
1.4.1.1. Le titane pur : Structure et formes allotropiques	14
1.4.1.2. Transformation allotropique	16
1.4.1.3. Les alliages de titane	17
1.4.1.4. Les catégories d'alliages	19
1.5. Présentation de l'alliage TiNi.....	23
1.5.1. Aspect métallurgique	24
1.5.1.1. Mode d'élaboration.....	24
1.5.1.2. Diagramme de phase et structures cristallines de TiNi.....	29
1.5.1.3. Cristallographie de l'alliage Ni-Ti.....	31
1.5.2. Aspect physique	33
1.5.2.1. Transformation martensitique des alliages Ti-Ni	33
1.6. Les alliages de titane pour les applications biomédicales	35
1.7. Synthèse bibliographique	36
1.7.1 Généralités sur le frottement et la corrosion	36
1.7.2 Comportement de corrosion et de tribocorrosion	37
1.7.3. Comportement tribologique	43
1.8. Conclusion.....	47
Chapitre 2. Matériaux et techniques expérimentales	49
2.1. Introduction	50
2.2. Élaboration des alliages Ti-Ni.....	50
2.2.1. Matériaux étudiés.....	50
2.2.2. Fusion et homogénéisation de l'alliage.....	50
2.2.2.1. Fusion à induction.....	51
2.2.2.2. Traitement d'homogénéisation	53
2.3. Caractérisation structurale.....	53
2.3.1. Analyse par diffraction des rayons X.....	53
2.3.2. Microscopie électronique à balayage (MEB).....	54
2.4. Propriétés mécaniques.....	54
2.4.1. Mesure de microdureté Vickers	55
2.4.2. Nanoindentation	55
2.4.3. Mesure de la rugosité	57
2.4.3.1. Critères de rugosité	58
2.5. Caractérisation tribologique	59
2.6. Essais de corrosion	61
2.6.1. Description de la cellule électrochimique et choix des paramètres expérimentaux	61

2.7. Essais de tribocorrosion	63
2.7.1. Technique de tribocorrosion	63
2.8. Test de bioactivité pour les alliages Ti-Ni	65
2.9. Conclusion.....	66
Chapitre 3. Résultats et interprétations	67
3.1. Analyse structurale.....	68
3.1.1. Microstructure MEB	68
3.1.2. Analyse par diffraction des rayons X.....	72
3.1.3. Conclusion	73
3.2. Propriétés mécaniques.....	73
3.2.1. Dureté instrumenté (Dureté Vickers).....	73
3.2.2. Nanoindentation	74
3.3. Comportement tribologique	76
3.3.1. Coefficient de frottement	76
3.3.2. Taux d'usure	80
3.3.3. Morphologie des pistes d'usure	82
3.3.4. Influence de la charge appliquée.....	85
3.3.5. Conclusion	86
3.4. Caractérisation électrochimique.....	87
3.4.1. Introduction	87
3.4.2. Techniques stationnaires	87
3.4.2.1. Eude du potentiel d'équilibre.....	87
3.4.2.2. Courbe de polarisation potentiodynamique	89
3.4.3. Spectroscopie d'impédance électrochimique	93
3.4.4. Effet du temps d'immersion.....	98
3.4.5. Conclusion	106
3.5. Comportement de tribocorrosion	107
3.5.1. Polarisation potentiodynamiques	108
3.5.2. Coefficient de frottement	109
3.5.3. Morphologie des pistes d'usure	111
3.5.4. Taux d'usure	113
3.5.5. Conclusion	118
3.6. L'étude de bioactivité.....	118
Conclusion générale et perspectives	Erreur ! Signet non défini.
Bibliographies.....	126
Annexe	i

Liste des figures

Figure 1.1 : Présentation schématique de l'ensemble des facteurs qui influencent la biocompatibilité [2]	7
Figure 1.2 : Cristallographie du titane pur :(a) α Ti et (b) β Ti [51]	15
Figure 1.3: Représentation schématique de la transformation allotropique $\beta \rightarrow \alpha$ [4]	16
Figure 1.4 : Classification des éléments d'addition des alliages de titane [55]	19
Figure 1.5 : Classification des alliages de titane en fonction de leur composition chimique [4]	20
Figure 1.6 : Classification des méthodes de production de NiTi [62]	25
Figure 1.7 : (a) procédé VAR et (b) procédé VIM [62]	26
Figure 1.8 : (a) Configuration pour le traitement VIM du NiTi binaire (b) illustration schématique du creuset en graphite ; (c) remplissage du creuset [63]	27
Figure 1.9 : Diagramme de phase binaire de l'alliage Ti Ni [64]	30
Figure 1.10 : Evolution de la température de transformation Ms en fonction de la teneur en Ni [60]	31
Figure 1.11 : Austénite, phase parente de TiNi [64]	32
Figure 1.12 : Structure cristalline de la martensite, (a) B19, (b) B19' [64]	33
Figure 2.1 : Cycle d'élaboration des échantillons	51
Figure 2.2 : Photo du montage expérimental utilisé pour l'élaboration des alliages TiNi	52
Figure 2.3 : Photo du dispositif de nanoindentation	55
Figure 2.4 : Photo du dispositif de la dureté instrumentée	56
Figure 2.5 : Courbe force-pénétration obtenue par un essai de nano-indentation. La partie (AB) correspond à la charge et la partie (BC) correspond à la courbe de décharge [114]	56
Figure 2.6 : Photo du dispositif du profilomètre 3D	58
Figure 2.7 : Paramètres utilisés pour analyser le profil de la surface des substrats (norme ISO 4287 [117])	58
Figure 2.8 : Schéma illustratif d'une bille usée	60
Figure 2.9 : Schéma d'une cellule électrochimique à trois électrodes	63
Figure 2.10 : Photo du dispositif de tribocorrosion	64
Figure 2.11 : Schéma représentatif du test de tribocorrosion dans la salive artificielle des alliages de titane et la bille Al_2O_3	65
Figure 3.1 : Micrographies MEB de l'alliage $Ti_{60}Ni_{40}$ à différents grossissements	69
Figure 3.2 : Micrographies MEB de l'alliage $Ti_{50}Ni_{50}$ à différents grossissements	70
Figure 3.3 : Micrographies MEB de l'alliage $Ti_{40}Ni_{60}$ à différents grossissements	71
Figure 3.4 : Spectre de diffraction DRX de l'alliage TiNi à différents teneur en Ni	73
Figure 3.5 : Courbes charge-déplacement obtenues par la nanoindentation des alliages TiNi avec différentes teneurs en nickel et l'alliage TA6V4	75
Figure 3.6 : Evolution du module d'Young et de la dureté et le rapport E/H en fonction de la teneur en Ni obtenue par un test de nanoindentation	76

Figure 3.7 : Evolution du coefficient de frottement sous la charge 2N en fonction de la distance de glissement des alliages TiNi et TA6V4.....	77
Figure 3.8 : Evolution du coefficient de frottement sous la charge 4N en fonction de la distance de glissement des alliages TiNi et TA6V4.....	78
Figure 3.9 : Photos en 3D du sillon d'usure sous une charge de 2N des alliages :a) Ti ₆₀ Ni ₄₀ , b) Ti ₅₀ Ni ₅₀ , c) Ti ₄₀ Ni ₆₀ , d) TA6V4.....	79
Figure 3.10 : Photos en 3D du sillon d'usure sous une charge de 4N des alliages :a) Ti ₆₀ Ni ₄₀ , b) Ti ₅₀ Ni ₅₀ , c) Ti ₄₀ Ni ₆₀ , d) TA6V4.....	80
Figure 3.11 : Micrographies optiques montrant les traces d'usure traces sur les billes à la charge 2N : a) Ti ₅₀ Ni ₅₀ , b) TA6V4.....	82
Figure 3.12 : Micrographies MEB montrant les morphologies d'usure sous la charge 2N des alliages a) Ti ₆₀ Ni ₄₀ , b) Ti ₅₀ Ni ₅₀ , c) Ti ₄₀ Ni ₆₀ , d) TA6V4.....	83
Figure 3.13 : Micrographies MEB montrant les morphologies d'usure sous la charge 4N des alliages a) Ti ₆₀ Ni ₄₀ , b) Ti ₅₀ Ni ₅₀ , c) Ti ₄₀ Ni ₆₀ , d) TA6V4.....	84
Figure 3.14 : Histogramme illustrant l'influence de la charge sur le taux d'usure des alliages TiNi et TA6V4.....	85
Figure 3.15 : Evolution du potentiel à circuit ouvert en fonction du temps des alliages TiNi avec différents teneurs en nickel et l'alliage TA6V4 dans la solution de Hank.....	88
Figure 3.16 : Evolution du potentiel à circuit ouvert en fonction du temps des alliages TiNi avec différents teneurs en nickel et l'alliage TA6V4 dans la salive artificielle.....	88
Figure 3.17 : Courbe potentiodynamique des alliages TiNi avec différents teneurs en Ni et l'alliage TA6V4 dans la solution de Hank.....	90
Figure 3.18 : Courbe potentiodynamique des alliages TiNi avec différents teneurs en Ni et l'alliage TA6V4 dans la salive artificielle.....	90
Figure 3.19 : Courbe potentiodynamique des alliages de titane dans la solution de Hank et la salive artificielle : a) Ti ₆₀ Ni ₄₀ , b) Ti ₅₀ Ni ₅₀ , c) Ti ₄₀ Ni ₆₀ , d) TA6V4.....	93
Figure 3.20 : Diagramme de Nyquist des alliages TiNi à différents teneurs en Ni et l'alliage TA6V4 après 24H d'immersion dans la solution de Hank.....	95
Figure 3.21 : Diagramme de Nyquist des alliages TiNi à différents teneurs en Ni et l'alliage TA6V4 après 24H d'immersion dans la salive artificielle.....	96
Figure 3.22 : Schéma de circuit équivalent utilisé pour la simulation des données d'impédance des alliages des alliages TiNi à différents teneurs en Ni et l'alliage TA6V4.....	98
Figure 3.23 : Diagramme de Nyquist de l'alliage Ti ₆₀ Ni ₄₀ à différents temps d'immersion dans les deux milieux d'étude : a) la solution de Hank, b) la salive artificielle.....	100
Figure 3.24 : Diagramme de Nyquist de l'alliage Ti ₅₀ Ni ₅₀ à différents temps d'immersion dans les deux milieux d'étude : a) la solution de Hank, b) la salive artificielle.....	102
Figure 3.25 : Diagramme de Nyquist de l'alliage Ti ₄₀ Ni ₆₀ à différents temps d'immersion dans les deux milieux d'étude : a) la solution de Hank, b) la salive artificielle.....	104
Figure 3.26 : Diagramme de Nyquist de l'alliage TA6V4 à différents temps d'immersion dans les deux milieux d'étude : a) la solution de Hank, b) la salive artificielle.....	106

Figure 3.27 : Courbes potentiodynamiques des alliages de titane : (a) Ti ₆₀ Ni ₄₀ , (b) Ti ₅₀ Ni ₅₀ , (c) Ti ₄₀ Ni ₆₀ et (d) TA6V4 contre la bille Al ₂ O ₃ dans la salive artificielle	109
Figure 3.28 : Courbes de frottement sur (a) Ti ₆₀ Ni ₄₀ , (b) Ti ₅₀ Ni ₅₀ , (c) Ti ₄₀ Ni ₆₀ et (d) TA6V4 contre la bille Al ₂ O ₃ dans la salive artificielle	110
Figure 3.29 : Micrographies MEB de traces d'usure (a) Ti ₆₀ Ni ₄₀ , (b) Ti ₅₀ Ni ₅₀ , (c) Ti ₄₀ Ni ₆₀ et (d) TA6V4 après essais d'usure par glissement dans la salive artificielle.....	112
Figure 3.30 : Taux d'usure mécaniques des échantillons testés après glissement contre Al ₂ O ₃ dans la salive artificielle	115
Figure 3.31 : Profil 2D des traces d'usure des échantillons testés après glissement contre Al ₂ O ₃ dans la salive artificielle	115
Figure 3.32 : Photo 3D des traces d'usure des alliages de titane après le test de tribocorrosion : a) Ti ₆₀ Ni ₄₀ , b) Ti ₅₀ Ni ₅₀ , c) Ti ₄₀ Ni ₆₀ , d) TA6V4	116
Figure 3.33 : Photo optique et 3D de la bille d'alumine après les tests de tribocorrosion dans la salive artificielle pour l'alliage TA6V4.....	117
Figure 3.34 : Photo optique et 3D de la bille d'alumine après les tests de tribocorrosion dans la salive artificielle pour l'alliage Ti ₆₀ Ni ₄₀	117
Figure 3.35: Schéma illustrant le contact de tribocorrosion entre deux corps ductile/dure [108]	118
Figure 3.36: Micrographies MEB des alliages Ti-Ni immergés pendant 21 jours dans une solution de SBF (a) Ti ₆₀ Ni ₄₀ , (b) Ti ₅₀ Ni ₅₀ et (c) Ti ₄₀ Ni ₆₀	120

Liste des tableaux

Tableau 1.1 : Classification des éléments d’alliages selon leur influence sur les phases α et β [53].....	17
Tableau 1.2 : Capacité de différents éléments à stabiliser β [3]	19
Tableau 1.3 : Propriétés physiques et mécaniques de NiTi	24
Tableau 2.1 : Paramètres des tests tribologiques	61
Tableau 2.2 : Composition de milieux physiologique d’après [72] [80]	62
Tableau 3.1 : Composition atomique ponctuelle de l’alliage Ti ₆₀ Ni ₄₀	69
Tableau 3.2 : Composition atomique ponctuelle de l’alliage Ti ₅₀ Ni ₅₀	70
Tableau 3.3 : Composition atomique ponctuelle de l’alliage Ti ₄₀ Ni ₆₀	71
Tableau 3.4 : Enthalpies standard de formation à 298,15 °K [122].....	72
Tableau 3.5 : Composition de l’alliage TA6V4 (% massique).....	72
Tableau 3.6 : Propriété mécaniques des alliages TiNi et l’alliage TA6V4.....	74
Tableau 3.7 : Propriété mécaniques en nanoindentation des alliages TiNi et l’alliage TA6V4	75
Tableau 3.8 : Valeurs moyennes de COF des alliages TiNi et TA6V4	77
Tableau 3.9 : Taux d’usure des différents alliages pour la charge 2N et 4N	81
Tableau 3.10 : volume d’usure des billes Al ₂ O ₃ pour les alliages Ti ₅₀ Ni ₅₀ et TA6V4 aux différente charges.....	82
Tableau 3.11 : Valeurs du potentiel d’équilibre pour tous les alliages dans différents milieux physiologiques.....	89
Tableau 3.12 : Paramètres de corrosion des alliages TiNi et l’alliage TA6V4 dans la solution de Hank	91
Tableau 3.13 : Paramètres de corrosion des alliages TiNi et l’alliage TA6V4 dans la salive artificielle	92
Tableau 3.14 : Paramètres de fit dans la solution de Hank	97
Tableau 3.15 : Paramètres de fit dans la salive artificielle	97
Tableau 3.16 : Paramètres d’impédance de l’alliage Ti ₆₀ Ni ₄₀ immergé à différents temps d’immersion dans la solution de Hank	99
Tableau 3.17 : Paramètres d’impédance de l’alliage Ti ₆₀ Ni ₄₀ immergé à différents temps d’immersion dans la salive artificielle	99
Tableau 3.18 : Paramètres d’impédance de l’alliage Ti ₅₀ Ni ₅₀ immergé à différents temps d’immersion dans la solution de Hank	101
Tableau 3.19 : Paramètres d’impédance de l’alliage Ti ₅₀ Ni ₅₀ immergé à différents temps d’immersion dans la salive artificielle	101
Tableau 3.20 : Paramètres d’impédance de l’alliage Ti ₄₀ Ni ₆₀ immergé à différents temps d’immersion dans la solution de Hank	103
Tableau 3.21 : Paramètres d’impédance de l’alliage Ti ₄₀ Ni ₆₀ immergé à différents temps d’immersion dans la salive artificielle.....	103

Tableau 3.22 : Paramètres d'impédance de l'alliage TA6V4 immergé à différents temps d'immersion dans la solution de Hank	105
Tableau 3.23 : Paramètres d'impédance de l'alliage TA6V4 immergé à différents temps d'immersion dans la salive artificielle	105
Tableau 3.24 : Paramètres de corrosion	109
Tableau 3.25 : Valeur de COF de l'essai de tribocorrosion	110
Tableau 3.26 : EDS analyse à l'intérieur de la piste d'usure après des tests de tribocorrosion dans la salive artificielle des différents alliages	112

Glossaire

Nomenclature

Symbole	Désignation
MF	propriétés de la mémoire de forme
SE	propriétés de la superélasticité
M _s	Température du début de la transformation martensitique
M _f	Température de transformation martensitique complète
A _s	Température du début de la transformation austénitique
A _f	Température de fin de la transformation austénitique
VAR	Fusion à arc sous vide
VIM	Fusion par induction
TA6V	L'alliage Ti-4Al-6V
E	Module d'élasticité
SBF	Fluide simulé au corps humain (Simulated Body Fluid)
F _n	Charge normale appliquée, N
W _s	Taux d'usure, mm ³ /N.m
ε	Constante diélectrique relative
ε ₀	Permittivité du vide (8.85 10 ⁻¹⁴ F. cm ⁻¹)
COF	Coefficient de frottement
OCP	Potentiel à circuit ouvert
RP	Résistance de polarisation, Ω.cm ²
E _{corr}	Potentiel de corrosion
I _{corr}	Densité de courant de corrosion, A.cm ⁻²
E _{rup}	Potentiel rupture du film passif
E _{rep}	Potentiel de repassivation du film passif
S.I.E	Spectroscopie d'impédance électrochimique
SCE	Electrode en calomel saturée
R _s	Résistance de l'électrolyte, Ω.cm ²
R ₁	Résistance de transfert de la couche externe, Ω.cm ²
R ₂	Résistance de transfert de la couche interne, Ω.cm ²
CPE1	constante de phase élémentaire de la couche externe
CPE2	constante de phase élémentaire de la couche interne
F	Constante de Faraday, C.mol ⁻¹
m	Mass, g
M	Masse molaire, g.mol ⁻¹

n	Numéro de charge pour la réaction d'oxydation
V _{tot}	Volume d'usure totale, mm ³
V _{chem}	Volume chimique du métal enlevé par oxydation anodique dans la piste d'usure, mm ³
V _{mech}	Volume d'usure mécanique, mm ³
EDS	Spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy)
MEB	microscopie électronique à balayage

Introduction générale

La science des biomatériaux est l'un des domaines les plus intéressants. Leur domaine implique différentes disciplines : sciences des matériaux, physique, chimie, biologie et médecine. 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. Dans ces domaines, l'utilisation accrue du titane et de ses alliages provient de leurs caractéristiques physiques et biologiques. Ils présentent une biocompatibilité supérieure et une excellente résistance à la corrosion grâce à la fine couche superficielle d'oxyde stable et bioinerte, et aux bonnes propriétés mécaniques, à leur module d'élasticité proche de celui de l'os et faible densité. Léger, résistant et totalement biocompatible, le titane est l'un des rares matériaux qui correspondent naturellement aux exigences d'implantation dans le corps humain que leurs concurrents polymères, céramiques ou autres métaux (acier inoxydable, alliages base cobalt ou nickel...).

L'alliage de référence dans ce domaine est le Ti-4Al-6V (TA6V) qui a été développé pour des applications aéronautiques, représente aujourd'hui l'essentiel du marché du fait de la bonne maîtrise de son élaboration et en dépit de ses médiocres performances en termes de biocompatibilité. Le problème rencontré par l'utilisation de cet alliage est que le titane est allié avec deux éléments connus pour être cytotoxiques : l'aluminium et le vanadium. En effet, la grande toxicité des composés du vanadium est établie et l'aluminium est associé à plusieurs affections dont la maladie d'Alzheimer. L'autre limitation de cet alliage est d'ordre mécanique. En effet, son module d'élasticité (114 GPa) est trop élevé par rapport à celui de l'os (environ 30 GPa). Une utilisation de cet alliage comme substitut osseux provoque alors le phénomène de « stress shielding » qui a pour conséquence une dégradation du tissu osseux situé à l'interface os/implant et une réduction de la durée de service du biomatériau. Deux axes d'amélioration des matériaux à base de titane sont actuellement à l'étude : d'une part, l'abaissement du module élastique pour que l'implant s'adapte mieux à l'environnement hôte, d'autre part, l'augmentation de la résistance à l'usure. L'alliage TiNi est le plus couramment étudié et mis en œuvre. Cet alliage, outre les propriétés distinctives de la mémoire de forme (MF) et de la superélasticité (SE), est biocompatible (avec des propriétés mécaniques plus comparables à l'os que les composés à base de titane ou l'acier inoxydable) et présente une bonne résistance à l'usure et à la corrosion. Grâce à ses propriétés thermomécaniques et à sa biocompatibilité, le TiNi a attiré l'attention des chercheurs sur des domaines biomédicaux tels que l'orthopédie, l'orthodontie, les appareils chirurgicaux mini-invasifs.

L'idée directrice de notre travail est de proposer une alternative au TA6V4. Nous travaillons donc sur la base d'alliages binaire titane-nickel, le nickel étant un élément moins toxique que le vanadium. Le TA6V4 habituellement utilisé ne présente pas forcément les propriétés mécaniques les mieux adaptées. Le résultat final attendu est donc d'allier l'élasticité avec le durcissement apporté par l'alliage TiNi. L'objectif de ce travail de thèse est l'élaboration de l'alliage TiNi par induction sous vide à différents teneurs en Ni, en portant une attention particulière à l'amélioration de leurs propriétés (mécaniques, tribologiques, chimiques et de tribocorrosion), pour la recherche d'un compromis entre la microstructure, la tenue mécanique et la biocompatibilité de manière à envisager leurs utilisations en tant qu'implant dentaire.

Ce travail est présenté en trois chapitres, en plus d'une introduction situant le sujet et justifiant son choix, et une conclusion générale, résumant les principaux résultats obtenus.

Le premier chapitre est consacré à une étude bibliographique sur les différentes classes de biomatériaux, sur les alliages de titane et leurs choix en tant que biomatériaux. Une attention particulière sera accordée à l'alliage TiNi, qui a fait l'objet d'un intérêt particulier et sa performance tribologique et électrochimique dans le domaine biomédical.

Dans le deuxième chapitre, nous décrivons les méthodes expérimentales d'élaboration et les principales techniques de caractérisations utilisées dans ce travail pour atteindre nos objectifs.

Le troisième chapitre présente les résultats avec leurs interprétations sur l'étude structurale (évolution des phases formées), leur morphologie, la composition et la nature des phases formée. Ce chapitre aborde aussi les propriétés mécaniques, en l'occurrence la dureté et le module d'élasticité, le comportement tribologique et électrochimique dans un milieu physiologique simulé (solution de Hank et la salive artificielle). Trois méthodes ont été utilisées : le suivi de l'évolution du potentiel en circuit ouvert et la polarisation potentiodynamique et la technique EIS. Enfin, on termine le travail par l'analyse du mécanisme d'usure par tribocorrosion dans la salive artificielle et l'étude de bioactivité.

Une conclusion générale synthétise l'essentiel de notre travail avec des perspectives pour des travaux futurs.

Chapitre 1

Étude bibliographique sur les biomatériaux, le titane et ses alliages

1.1. Titane et ses alliages comme biomatériaux

1.1.1. Généralités

Le domaine des biomatériaux est en constant développement en raison de la forte demande d'une population vieillissante ainsi que de l'augmentation du poids moyen des personnes [1]. Les matériaux synthétiques et naturels en contact avec les systèmes biologiques sont nommés *biomatériaux*. Le facteur vraiment important qui distingue un biomatériau des autres matériaux est sa capacité de pouvoir être maintenu en contact avec des tissus du corps humain sans causer d'endommagements de quelque nature que ce soit. Un biomatériau peut interagir avec les tissus de plusieurs manières qui peuvent aller jusqu'à compromettre la coexistence biomatériau/tissu [2]. Les biomatériaux représentent des enjeux économiques et sociaux élevés si l'on se réfère, d'une part au marché mondial estimé à plus de 25 milliards d'euros par an [3] (avec un taux de croissance annuel estimé à 12%) et d'autre part, à la population concernée. En effet, leurs champs d'applications sont nombreux : ophtalmologie, odontologie, chirurgie orthopédique, chirurgie cardio-vasculaire, et sont appelés à se développer afin [4] d'améliorer la qualité et augmenter la longévité de la vie humaine, par restauration ou remplacement de la perte ou l'échec d'une structure biologique pour retrouver sa forme et sa fonction.

Un biomatériau a été défini par la Société Européenne des Biomateriaux en 1986 (conférence de Chester), comme un «*Matériau non vivants utilisé dans un dispositif médical destiné à interagir avec des systèmes biologiques*» [5].

1.1 Introduction

Les propriétés mécaniques et chimiques du titane, font de lui un des métaux les plus performants pour des applications biomédicales. Les alliages de titane pour applications biomédicales doivent donc être constitués uniquement d'éléments parfaitement biocompatibles ; les propriétés mécaniques recherchées doivent être adaptées à l'application visée ce qui implique en premier la diminution du module d'élasticité. Le titane est bien toléré et presque inerte dans l'environnement du corps humain. Dans une situation optimale, le titane est capable d'ostéointégration avec l'os [6]. En outre, le titane offre une biocompatibilité supérieure, en formant une couche passive très stable de TiO_2 sur sa surface. Même si la couche passive est endommagée, la couche est immédiatement reconstruite. En effet, le domaine des biomatériaux demeure plus un champ d'applications important pour le titane (cpTi) et ses alliages, notamment en chirurgies dentaire et orthopédique. Le développement de nouveaux biomatériaux requiert en amont un apprentissage des exigences de chaque discipline, et il convient d'améliorer les

propriétés de l'alliage qui demeure la référence dans ce domaine : Ti-4Al-6V (TA6V). Ce dernier, développé au départ pour l'aéronautique, représente l'essentiel du marché du titane dans le domaine biomédical.

Ce chapitre a pour but de présenter un état de l'art concernant les biomatériaux et les alliages de titane pour le domaine biomédical. Quelques notions sur le titane et ses alliages, leurs structures sont ensuite développées. Les effets superélastiques et mémoire de forme sont ensuite décrits à travers une étude de la transformation martensitique. Enfin, une synthèse bibliographique sur la performance électrochimique, tribologique et l'action conjuguée de ces derniers (tribocorrosion) de ces alliages est évoqué.

1.1.2. Propriétés des biomatériaux

La principale propriété requise d'un biomatériau est qu'il n'entraîne pas une réaction tissulaires indésirable pouvant entraîner une défaillance de l'implant lorsqu'il est placé en service, cela signifie qu'un biomatériau doit satisfaire aux différents critères, à savoir [1] [7] ;

- ✓ Une **biocompatibilité** qui est associée aux propriétés chimiques et à la tenue à la corrosion dans le fluide corporel du matériau dans l'organisme.
- ✓ Une **biointégration** qui dépend principalement de l'état de surface du biomatériau, notamment la rugosité, pour une meilleure ostéointégration. Elle caractérise l'aptitude du matériau à être colonisé par des cellules vivantes.
- ✓ Une **biofonctionnalité** qui dépend beaucoup des propriétés mécaniques du biomatériau utilisé (faibles modules proches de celui de l'os remplacé, pour minimiser la résorption osseuse), et une excellente résistance à l'usure pour limiter la génération de débris d'usure. C'est la capacité du matériau à remplir la fonction pour laquelle il a été implanté.

Toutes ces propriétés sont requises pour une application réussite et durable dans le service.

1.1.2.1. Biocompatibilité

Lorsque les implants sont exposés aux tissus et aux fluides corporels, plusieurs réactions se produisent entre l'hôte et l'implant et ces réactions prescrivent l'acceptabilité de ces matériaux par notre système vivant. Les deux principaux facteurs qui influencent la biocompatibilité d'un matériau sont la réponse de l'hôte induite par la dégradation du matériau et la réponse des matériaux dans l'environnement du corps. Les matériaux utilisés comme implants devraient être non toxiques et ne devraient pas provoquer de réactions inflammatoires ou allergiques dans le corps humain. Le matériel développé doit être compatible avec les systèmes vivants et ne causer

aucun dommage corporel, qui inclut tous les effets négatifs qu'un matériau peut avoir sur les composants d'un système biologique (os, tissus extra- et intracellulaires et composition ionique de plasma) [8]. La Figure 1.1 présente schématiquement l'ensemble des facteurs qui influencent la biocompatibilité.

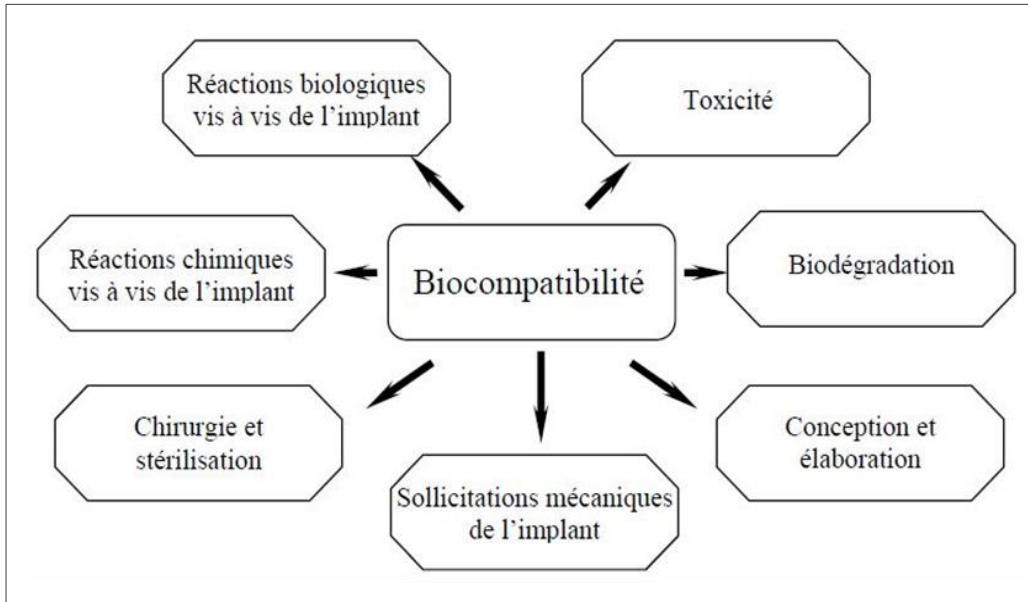


Figure 1.1 : Présentation schématique de l'ensemble des facteurs qui influencent la biocompatibilité [2]

1.1.2.2. Propriétés mécaniques

Les propriétés mécaniques déterminent le type de matériau qui sera sélectionné pour une application spécifique. La protection contre les contraintes peut être évitée en adaptant un module d'élasticité des biomatériaux proche à celui de l'os, qui varie de 4 à 30 GPa [9]. De plus, le matériau doit avoir un faible module combiné à une résistance élevée pour prolonger la période de service de l'implant et empêcher le descellement de ce dernier, ainsi que la nécessité d'une chirurgie de révision.

1.1.2.3. Ostéointégration

L'ostéointégration est un autre aspect important de l'utilisation des alliages métalliques dans les applications osseuses. L'ostéointégration a été définie comme «une connexion structurelle et fonctionnelle directe entre un os vivant ordonné et la surface d'un implant porteur» [10]. Une bonne intégration de l'implant avec l'os est essentielle pour assurer la sécurité et l'efficacité de l'implant au cours de son service. La rugosité, la chimie et la topographie de la surface jouent un rôle majeur dans le développement d'une bonne ostéointégration [11]. Le descellement de l'implant résulte de la non-intégration de la surface de l'implant dans l'os adjacent [12]. Peu de

chercheurs mentionnent que l'ostéointégration est indésirable en raison du risque de ne pas pouvoir retirer l'implant après utilisation [13]. Cependant, quelques-uns d'entre eux ont également démontré que l'implant pouvait être retiré en toute sécurité [13]. Ainsi l'ostéointégration est une propriété souhaitable pour un biomatériau dans certaines applications comme dans l'implant où il faut s'assurer que l'implant s'intègre correctement avec l'os et les autres tissus [14].

1.1.2.4. Haute résistance à la corrosion

La dégradation de l'implant métallique résulte de la dissolution électrochimique et de l'usure, mais se produit le plus souvent à travers une combinaison synergique des deux [15] [16]. La résistance à la corrosion d'un alliage implanté chirurgicalement est une caractéristique essentielle. Les alliages métalliques sont en contact avec un milieu très agressif tel que le fluide corporel qui présente des ions chlorure et de protéines. De ce fait, un implant constitué d'un biomatériau à faible résistance à la corrosion peut libérer des ions métalliques dans le corps, ce qui produit à son tour des réactions allergiques et toxiques [17].

1.1.2.5. Résistance à l'usure

Le matériau doit présenter une résistance élevée à l'usure et un faible coefficient de frottement. La faible résistance à l'usure des implants dans le fluide corporel entraîne la libération des débris d'usure non compatibles par les implants dans le corps. Les débris générés provoquent des réactions allergiques et toxiques [18]. Une augmentation du coefficient de frottement ou une diminution de la résistance à l'usure peut entraîner également un descellement de l'implant [18] [19].

1.2. 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. La caractérisation de la biocompatibilité d'un matériau métallique consiste principalement à évaluer la quantité et la toxicité des produits de corrosion (oxydes, ions) qui sont formés durant sa période d'utilisation [20].

1.2.1. Les différentes classes de biomatériaux

En fonction des applications visées, les matériaux utilisés pour construire des dispositifs biomédicaux (orthopédiques, dentaires, etc.) peuvent être classés en quatre différentes classes,

tenant compte de leur origine chimique : les biomatériaux métalliques, polymères, céramiques et composites. Malgré les développements récents et rapides des biomatériaux céramiques et polymères, on ne peut pas dire que les biomatériaux métalliques vont disparaître. Les céramiques et les polymères présentent des caractéristiques intéressantes mais ils présentent aussi de lacunes, spécialement dans leurs propriétés mécaniques. C'est pourquoi, les matériaux métalliques, malgré certaines lacunes, telles que la libération d'ions métalliques et de débris d'usure, demeurent largement utilisés en raison de leur haute résistance, ténacité, et une bonne biocompatibilité.

1.2.1.1. Les biomatériaux métalliques

La grande fiabilité des biomatériaux métalliques, en termes de performance mécanique (leur dureté et leur ténacité élevée), a conduit à leur utilisation «principalement pour la fabrication de dispositifs médicaux pour le remplacement des tissus durs tels que les articulations artificielle de la hanche, les plaques osseuses et les implants dentaires» [21]. Plusieurs types de matériaux et d'alliages ont été étudiés dans le domaine médical pour leurs différentes propriétés et caractéristiques [22]. Les premiers biomatériaux à avoir été utilisés sont les aciers inoxydables, les alliages cobalt-chrome puis les alliages nickel-chrome. Tous ces matériaux ont en commun une excellente résistance à la corrosion par formation d'une couche de passivation qui les rend inertes vis-à-vis du milieu physiologique. Cependant, le relargage d'ions métalliques est inévitable et est à l'origine de nombreux effets secondaires néfastes pour l'organisme [23].

✓ *Aciers inoxydables*

Les aciers de type austénitique sont surtout utilisés pour des articulations artificielles (tige ou tête d'articulation). Le plus utilisé est l'acier inoxydable 316L. 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. Les propriétés fortes de ces alliages sont leur dureté et leur ténacité élevée [24]. Les recherches sont encore focalisées sur l'amélioration de la résistance à la corrosion et la prévention contre la libération d'ions Ni^{2+} toxiques. Par conséquent, la nouvelle tendance de recherche est de développer des aciers inoxydables sans nickel. Aujourd'hui, certaines nuances d'aciers sans chrome ni nickel sont développées en les remplaçant par du manganèse [25].

✓ *Les alliages cobalt-chrome*

Les alliages cobalt-chrome [26] sont principalement utilisés en chirurgie cardiovasculaire et orthopédique [27]. Les alliages les plus connus sont CoCrMoNi (Vitallium : Co, Cr : 28%, Mo : 6%, Ni : 2%), CoCrWNi et CoCrMo qui présentent une résistance et une ductilité élevées. Cette catégorie d'alliages possède une meilleure tenue en corrosion que les aciers inoxydables.

Certaines nuances contiennent du nickel pour obtenir un durcissement par précipitation et améliorer l'usinabilité. 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. Toutefois, il a été remarqué dans les zones d'implants soumises à des frottements, la présence de particules de 0,5 à 35 μm contenant des ions toxiques Cr^{6+} et Co^{2+} , provenant d'un relargage dans le tissu [28]. Ces ions sont susceptibles de conduire au relâchement spontané des tissus entourant la prothèse.

✓ ***Les alliages à base nickel***

Les alliages Ni-Cr ont longtemps été appréciés pour la confection de prothèses dentaires [29], du fait de la ductilité du Ni qui les rendait faciles à travailler. Ces matériaux sont aussi susceptibles d'être fissurés par corrosion, raison pour laquelle ils sont peu employés. Un grand intérêt est manifesté pour l'alliage Ti-Ni à mémoire de forme [30] [31] qui couvre un large panel d'applications dans le domaine médical. Une des applications spectaculaires est la fabrication de stents qui, injectés dans une veine sous forme compacte, se déploient au cours de la mise en équilibre thermique dans l'organisme. La résistance à la corrosion est liée à la formation d'une couche stable de TiO_2 . Ces alliages sont utilisés plus particulièrement pour des implantations de courte durée ou dans le cas d'utilisation extra corporelle comme les actionneurs dynamiques programmables [32].

✓ ***Les alliages à base titane***

Le titane et ces alliages sont les biomatériaux métalliques les plus fréquemment utilisés, grâce à leurs bonnes propriétés mécaniques d'une part, une bonne tenue en corrosion et de leur bioinertie d'autre part. Ils représentent des matériaux de choix pour les applications biomédicales. Cependant, les alliages Ti présentent des propriétés tribologiques médiocres [33] en raison d'une "faible résistance au cisaillement plastique, faible durcissement au travail, et faible protection exercée par les oxydes de surface". Le titane sera plus largement discuté dans le paragraphe suivant.

✓ ***Les métaux nobles***

A cette catégorie, on rattache le tantale, le palladium, le platine, l'or, l'argent, l'iridium et le niobium. Le plus connu est l'or, utilisé en dentisterie. L'utilisation de ces matériaux tend à disparaître et deviennent de plus en plus rare, car leurs propriétés ne parviennent pas à masquer leurs coût élevé.

1.2.1.2. Les matériaux polymères

Les polymères utilisés comme biomatériaux sont principalement des substances organiques synthétiques. Leurs propriétés macromoléculaires sont comparables à celles des composants fonctionnelles de l'environnement biologique : lipides, protéines, polysaccharides. Leurs avantages sont une mise en forme facile et une très grande diversité d'applications dans l'organisme humain, depuis la chirurgie plastique jusqu'aux artères artificielles et aux fils de suture dégradables, grâce à une gamme large de matériaux polymères disponible. Toutefois, quel que soit le polymère, les exigences de biofonctionnalité sont identiques. À savoir : absence de monomères libres toxiques, absence d'impuretés et d'additifs solubles, stabilité mécanique et thermique, possibilité de stérilisation et absence de variabilité entre les « lots ».

A cause de leur module d'Young très faible, les polymères ne sont pas très utilisés comme matériaux soumis à des charges mécaniques. Un des plus connus des biomatériaux polymères est le polyéthylène (PE) dans ses trois variantes : basse densité (LDPE), haute densité (HDPE), masse moléculaire ultra forte (UHMWPE), des nouveaux polymères développés afin de stocker puis diffuser des substances thérapeutiques [34].

1.2.1.3. Les biomatériaux céramiques

✓ *Les céramiques bioinertes*

Les céramiques bioinertes, représentées par l'alumine Al_2O_3 et la zircone ZrO_2 , présentent des propriétés mécaniques intéressantes, principalement en compression, couplées à une inertie biologique. La plus connue, le TZP (tetragonal zirconia polycrystal – $ZrO_2 + 3\%at. Y_2O_3$) est employée au sein de prothèses de hanche totale [35] [36]. Par ailleurs, des céramiques présentant un gradient de porosité ont été développés afin d'adapter le module d'élasticité de l'implant à celui de l'os.

✓ *Les céramiques bioactives*

La caractéristique de ces céramiques est une composition chimique qui se rapproche le plus possible de celle de l'os naturel, les céramiques [37] et les verres à base de phosphore et de calcium ont démontré leur bioactivité. Dans l'élaboration de ces céramiques, la valeur de rapport Ca/P est essentielle et doit être voisin de celle de la matière osseuse (1,67). L'hydroxyapatite (HAP) et le phosphate tricalcique (TCP), de formule respective $Ca_5(PO_4)_3(OH)$ et $Ca_3(PO_4)_2$, sont principalement utilisés comme des revêtements (épaisseur voisine de 200 μm) qui favorisent l'incorporation des prothèses dans les tissus sans adjonction de ciment. 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 [38]. La tendance est de combiner les bonnes propriétés mécaniques des biomatériaux inertes avec la propriété de rapide intégration des céramiques bioactives [39].

1.2.1.4. Les biomatériaux composites

D'autres matériaux comme les composites et les matériaux d'origine naturelle sont actuellement sources de nombreuses recherches. Un biomatériau composite combine au moins deux matériaux différents, par exemple une matrice polymère et une charge en céramique [40]. Le résultat est un matériau aux propriétés supérieures à celles des composantes individuelles. Les composites présentent l'intérêt d'avoir la même structure que l'os qui est lui-même un matériau composite. Enfin, les matériaux d'origine naturelle (cellulose, corail, nacre) présentent l'avantage d'être totalement biocompatibles.

1.3. Le choix du titane

1.3.1. Les caractéristiques du titane

Le titane grâce à ses propriétés mécaniques et de surface qu'il doit ses bonnes performances d'un biomatériau implantable. Il possède une biocompatibilité excellente, manifestée dans des applications diverses : dispositifs orthopédiques, implants dentaires et chirurgie maxillo-faciale. Le titane présente un module d'élasticité qui le rend compatible avec les structures osseuses, une haute résistance mécanique et une bonne résistance de corrosion. Cette dernière est acquise suite à la formation spontanée à la surface d'une couche d'oxyde TiO_2 stable et passive de 4 à 6 nm d'épaisseur [41], qui le protège contre la corrosion et ralentit la libération des ions titane [42] [43]. Le dioxyde de titane TiO_2 se présente sous deux formes allotropiques les plus fréquentes : anatase et rutile, avec une structure cubique compact pour l'anatase, hexagonal compact pour le rutile. Le rutile est la forme thermodynamiquement stable. Il a été montré que le film d'oxyde qui se forme naturellement à l'air ou en solution aqueuse sur le titane métallique est amorphe dans un premier temps. Le processus de cristallisation apparaît avec l'épaississement [42].

1.3.2. Le rôle de la couche TiO_2

Le dioxyde de titane joue le rôle d'une **interface active** entre le matériau inerte (le titane) et le matériau biologique (les biomolécules, le tissu). Le titane interagit avec les fluides physiologiques à travers la couche TiO_2 présente sur sa surface, qui joue le rôle de protection du métal contre la corrosion et responsable de la biocompatibilité. La composition chimique de l'oxyde de titane varie en fonction de l'environnement. Les propriétés chimiques et structurales de cette couche jouent un rôle important dans l'absorption des protéines présentes dans des fluides biologiques, processus suivi par l'attachement des cellules sur la surface du biomatériau. Des

expériences *in vitro* ont indiqué l'incorporation d'ions calcium et phosphate dans l'oxyde, provoquant la formation naturelle d'une couche de phosphate de calcium semblable à l'apatite [44]. L'analyse *in vivo* d'implants de titane a montré une vitesse de libération non négligeable des ions titane [45].

1.3.3. Biocompatibilité des alliages de titane

Par comparaison avec autres matériaux, métalliques ou non-métalliques, et au regard des différents critères de biofonctionnalité, le titane et ses alliages représentent des biomatériaux de choix. En effet, leurs caractéristiques, aussi bien mécaniques que biologiques, justifient l'intérêt du monde chirurgical, de développer de nouveaux matériaux.

1.3.3.1. Biocompatibilité des surfaces (résistance à la corrosion)

Le titane révèle sa supériorité vis-à-vis des autres métaux, en raison de sa résistance à la corrosion extraordinaire qui résulte de leurs inerties biologiques idéales. Le titane tend à s'oxyder spontanément à l'air et en milieu aqueux du fait de la présence de protons issus de la dissociation de l'eau ou/et de l'oxygène dissous dans le liquide. La résistance à la corrosion du titane et de ses alliages, est associée à la couche passive TiO_2 , chimiquement stable [46], observée à la surface de l'alliage, de quelques nanomètres, qui provoque l'arrêt du processus de corrosion en réduisant à l'extrême les échanges électroniques. De plus, la reconstruction de la couche est immédiate (temps de repassivation voisin de 40 ms), après dégradation par usure (par frottement mécanique) ou au contact du liquide physiologique.

1.3.3.2. Biocompatibilité structurale (caractéristiques mécaniques)

Les alliages de titane présentent des caractéristiques mécaniques meilleures (module d'élasticité, résistance mécanique, faible densité,..) que celles de leurs concurrents polymères, céramiques. Toutefois, dans le but de disposer les alliages de titane présentant un module d'élasticité comparable à celui de la substance osseuse, de nombreuses équipes recherchent des alliages présentant le couple de propriétés « *faible module d'élasticité - haute résistance mécanique* » [47]. La réduction du module d'élasticité des implants à base de titane est généralement basée sur le développement d'une couche poreuse en surface d'une part (de composition homogène, i.e. par dépôt d'une éponge de l'alliage, ou hétérogène, i.e. à base d'hydroxyapatite ou de céramique d'oxydes), ou sur l'utilisation d'alliages (β métastables d'autre part, ces derniers, à l'image de l'alliage Ti-6Al-7Nb, permettant d'atteindre une valeur E égale à quatre fois celle de l'os (~ 20 GPa).

1.4. Les propriétés métallurgiques du titane et de ses alliages

Le titane est un des éléments les plus abondants dans l'écorce terrestre (le neuvième dans l'ordre d'abondance). Longtemps retardée par des difficultés d'extraction, l'utilisation du titane et de ses alliages est aujourd'hui présente dans des domaines aussi variés et riches que l'aéronautique [48], l'automobile [49], la chimie ou encore la médecine. Les recherches entreprises sur ces matériaux ont mis en avant leurs qualités et ont constamment permis de les adapter aux exigences spécifiques à chacun de ces domaines. Cette adaptation fonctionnelle est généralement obtenue en faisant varier la composition chimique initiale des alliages et en modifiant les paramètres du procédé d'élaboration. Il est ainsi possible de contrôler la proportion et la morphologie des phases en présence et d'obtenir des états métallurgiques répondant à des besoins spécifiques [50]. Cette partie recense les différentes microstructures accessibles dans les systèmes base titane, depuis les plus connues jusqu'aux nouveaux états plus "exotiques"(amorphes et quasicristallins).

1.4.1. Les caractéristiques du titane et de ses alliages

1.4.1.1. Le titane pur : Structure et formes allotropiques

Le titane est un métal de transition, de la colonne IVB de la classification périodique des éléments. Il a été découvert en Angleterre par William Gregor en 1790, mais en 1795 Klaproth lui a donné le nom de titane. Aujourd'hui, le titane et ses alliages sont utilisés dans des industries telles que l'aviation, l'automobile, l'énergie et la construction navale, équipement sportif et le biomédical, en raison de combinaison de leurs faible densité, bonne biocompatibilité et résistance à la corrosion améliorée avec une bonne plasticité et propriétés mécaniques. Les originalités de la métallurgie du titane reposent d'une part sur sa structure cristalline, et d'autre part sur le mécanisme de sa transformation allotropique.

Le titane présente deux structures cristallographiques différentes stables respectivement à basse et à haute température : la phase α et la phase β . Les deux structures ainsi définies sont représentées schématiquement ci-dessous (Figure 1.2).

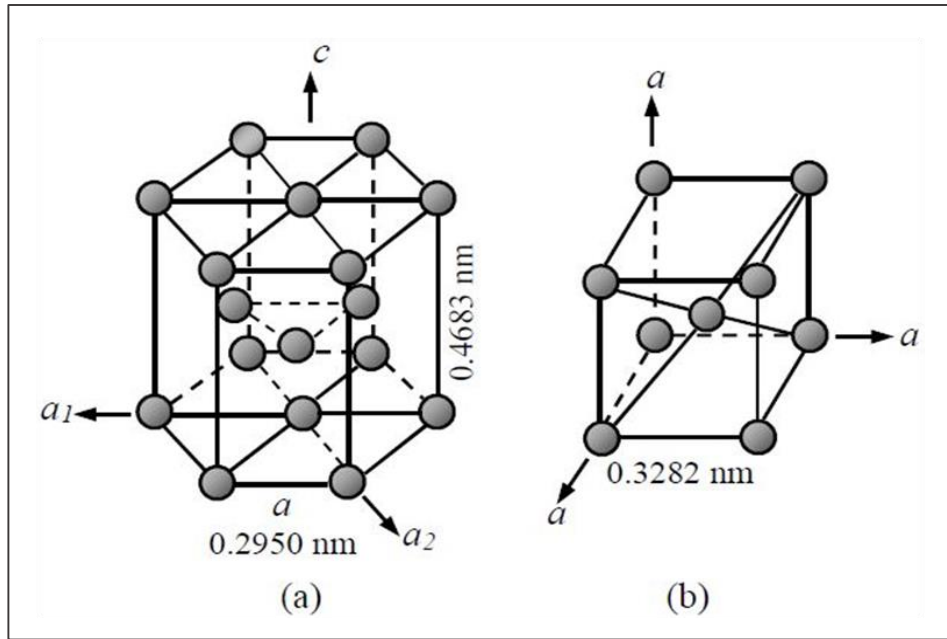


Figure 1.2 : Cristallographie du titane pur : (a) α Ti et (b) β Ti [51]

La phase α est stable à température ambiante. Elle présente une structure cristalline de type hexagonal compact dont les paramètres de maille à 25°C sont [50]: $a=0,295\text{nm}$, $c= 0,4683\text{nm}$, Ces valeurs conduisent à un rapport c/a ($=1,587$), sensiblement inférieur au rapport de compacité idéale 1.633 (soit $\sqrt{8/3}$). Ceci induit un certain nombre de propriétés, dans le cas des alliages de titane, le plan de base de l'hexagone perd ainsi sa caractéristique de plan atomique de haute densité au profit des plans prismatiques et pyramidaux. La multiplicité des plans de glissement ou de maclage qui en résulte explique en grande partie la ductilité relativement importante du titane par rapport à d'autres systèmes hexagonaux tels que le zinc ($c/a = 1,86$) ou le magnésium ($c/a = 1,624$).

La phase α reste stable jusqu'à la température de transformation 882°C (la température de transition $\alpha \leftrightarrow \beta$ (appelée transus β ($T\beta$))). A cette température, la structure cristalline devient de type cubique centrée. La phase ainsi formée, est désignée β . **La phase β** est la phase stable à haute température, et reste stable jusqu'à la température de fusion 1670°C. Elle présente les paramètres de maille suivante : $a= 0,3282\text{nm}$.

Par ailleurs, la phase α peut se transformer sous fortes pressions en phase ω dont les paramètres sont inversés par rapport à ceux de α ($a\alpha \neq c\omega$ et $c\alpha \neq a\omega$) [4].

1.4.1.2. Transformation allotropique

La transformation allotropique $\alpha \leftrightarrow \beta$ est de type martensitique. Elle a lieu sans diffusion : il est donc impossible de retenir la phase β à température ambiante même par trempe ultra - rapide. 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 [20]:

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

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

Selon le mécanisme proposé par Burgers [52], on peut considérer que le passage de la structure cubique centrée à la structure hexagonale compacte dans le titane se produit par une germination de nature athermique (via un mécanisme de cisaillement impliquant des déplacements coordonnés des atomes (inférieur à une distance interatomique et par un léger réarrangement atomique) et une croissance de type isotherme contrôlé par un processus diffusif [20]. Ce mécanisme schématisé sur la Figure 1.3 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.

Le mécanisme displacif de la transformation $\alpha \leftrightarrow \beta$ implique des propriétés importantes :

- un caractère faiblement durcissant lié à la formation de peu de défauts.
- un effet mémoire particulièrement fort lié à l'héritage structurale due à la conservation des plans d'accolement des phases α et β .

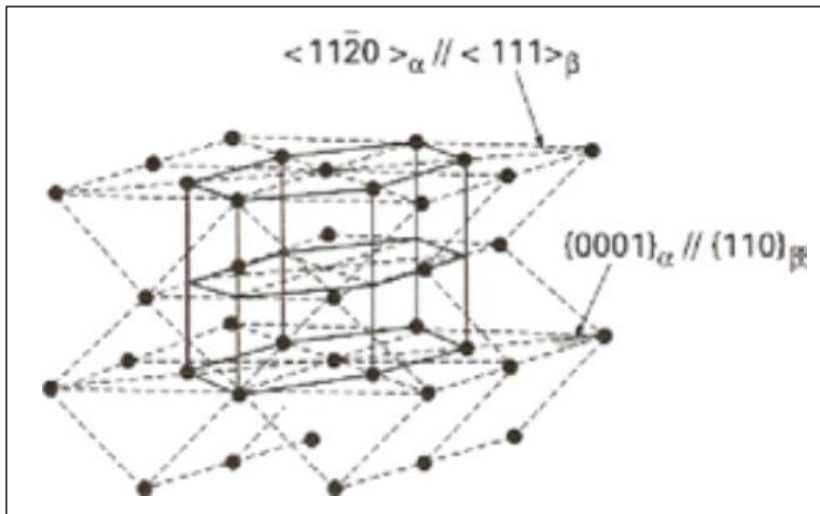


Figure 1.3: Représentation schématique de la transformation allotropique $\beta \rightarrow \alpha$ [4]

Néanmoins, certaines études [20] 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.

1.4.1.3. Les alliages de titane

Les éléments d'alliages d'une part, et les traitements thermomécaniques d'autre part, confèrent aux alliages de titane des propriétés extrêmement modulables liées à la quantité ainsi qu'à la morphologie respective des phases α et β . 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). Les éléments de rayon atomique faible (H, B, C, N, O) entrent en insertion dans le réseau du titane alors que les autres tendent à former des solutions solides de substitution (dans les limites de la règle des 15%). Le [Tableau 1.1](#) présente une classification schématique des principaux éléments d'alliage rencontrés. Ces éléments agissent sur la transformation de phase (la tendance à augmenter la stabilité de l'une des phases α ou β), ainsi que les cinétiques de germination et de croissance (favoriser un certain type de microstructure) de l'une ou l'autre des phases β ou α [53] [54]. Ainsi, selon leur propension à stabiliser l'une ou l'autre des deux phases, les éléments d'addition sont classés [55] en 3 catégories : alphagènes, bétagènes et neutres.

Tableau 1.1 : Classification des éléments d'alliages selon leur influence sur les phases α et β [53]

Caractère	Éléments	
	Insertion	Substitution
Alphagène (n<4)	O, N, B, C	Al
Neutre (n=4)		Zr, Sn
Bétagène (n>4)	Isomorphe	Mo, V, Nb, Ta
	Eutectoïde	H Mn, Fe, Cr, Ni, Cu, W, Co, Ag, Au, Si

- ❖ *Les éléments alphagènes* qui tendent à augmenter le domaine de stabilité de la phase α et par conséquent à augmenter la température transus $T\beta$.

- ❖ **Les éléments bétagènes** qui stabilisent la phase β et tendent donc à faire baisser la température de transformation $\beta \rightarrow \alpha$. On distingue de plus, les éléments bétagènes isomorphes, conduisant à une solution solide continue, et des éléments bétagènes eutectoïdes qui favorisent la précipitation de composés intermétalliques.
- ❖ **Les éléments neutres** ayant peu d'effet sur la valeur des températures de transformation $T\beta$. L'addition de ces éléments permet de faire varier les caractéristiques des alliages (augmentation de la résistance au fluage par addition de Zr.).

Par ailleurs, la propension à stabiliser l'une des phases α ou β (Figure 1.4), peut être évaluée en considérant le nombre n d'électrons de valence par atome de l'élément considéré [56].

L'action des éléments d'addition sur la stabilité peut être traduite en termes d'équivalent **Molybdène % Moéq** [56]. Ainsi, afin d'évaluer l'influence respective de tous les éléments d'addition, le molybdène est considéré comme référence.

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

La constante placée devant le pourcentage massique de chaque élément correspond au rapport entre le caractère bétagène de la référence, (c'est à dire le molybdène), et le caractère bétagène de l'élément considéré. On peut donc constater que le fer est l'élément le plus bétagène alors que l'aluminium présente une valeur de coefficient négative traduisant sa tendance à stabiliser la phase α [20].

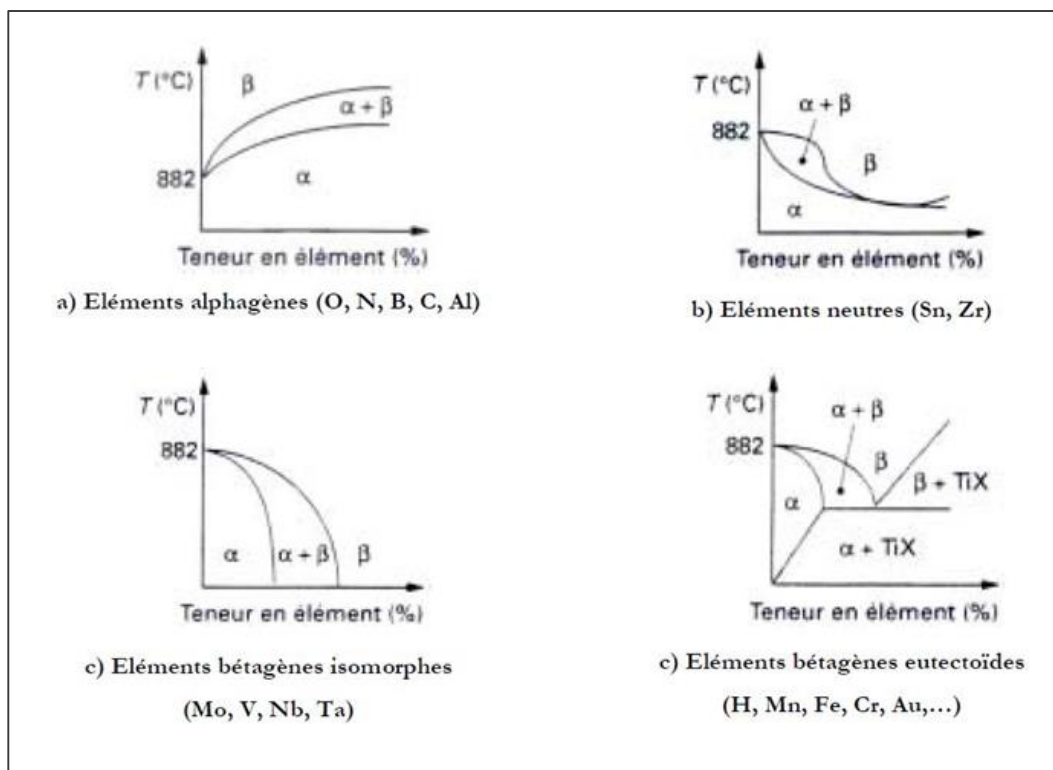


Figure 1.4 : Classification des éléments d'addition des alliages de titane [55]

Ainsi, les éléments de valence supérieure au titane (Mo, V, Fe, ...) stabilisent la configuration cubique centrée β et abaissent la température de transformation (Tableau 1.2).

Tableau 1.2 : Capacité de différents éléments à stabiliser β [3]

Éléments X	V	Ta	Mo	Cr	Mn	Fe	Co	Ni
β_1 (%/pd.)	14,9	45	10	6,3	6,4	3,5	7	9
Abaissement de T_β (°C/%pd.)	12	2	9	15	22	18	21	22

1.4.1.4. Les catégories d'alliages

Il est possible de classer les alliages de titane dans différentes classes selon la nature de leur composition chimique, la microstructure obtenue par trempe à partir du domaine β et leurs proportions de phases α et β retenues à la température ambiante. Trois grandes catégories peuvent ainsi être distinguées sur un diagramme pseudo-binaire (Figure 1.5), les alliages « alpha », 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.

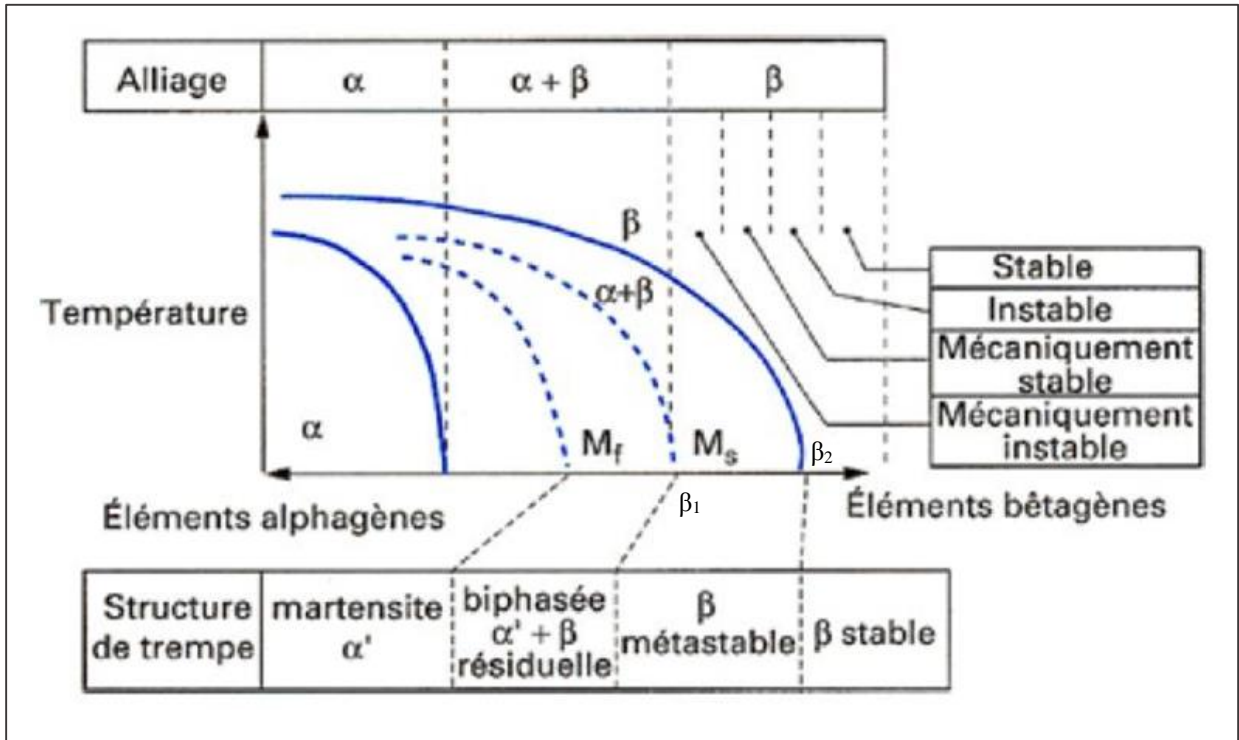


Figure 1.5 : Classification des alliages de titane en fonction de leur composition chimique [4]

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).

1.4.1.4.1. Les alliages « alpha »

Ce sont des alliages contenant essentiellement des éléments d'addition de type alphagènes, par conséquent, leurs structure est constitués exclusivement de phase α . L'ajout de faible quantité d'éléments bêtagènes aux éléments alphagènes, influence la structure des alliages α , qui deviennent des alliages « pseudo-alpha ». Dans ce cas, leur composition permet donc une faible proportion de phase β qui peut être retenue à la température ambiante sous forme métastable. 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 alphagènes, des grains α équiaxe peuvent être obtenus suite à un traitement dans le domaine α .
- Si l'alliage contient moins d'éléments alphagènes, une structure dite « β -transformée » constituée de plaquettes α est obtenue.

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.

Les alliages α ne permettant pas le durcissement structural, ils disposent de caractéristiques mécaniques moyennes (dues uniquement au durcissement en solution solide). Afin d'améliorer leur tenue au fluage [3], les alliages α sont généralement trempés depuis le domaine β ou le haut du domaine $\alpha+\beta$, puis revenus vers 550°C dans le but de créer un état métallurgique stable dans les conditions d'utilisation (les teneurs généralement élevées en aluminium améliorant en outre la résistance à l'oxydation à haute température).

Les alliages « alpha/beta » et « beta »

L'augmentation de la teneur en éléments bêtagènes (supérieure à 2%) conduit à stabiliser la phase β et à former des alliages de type $\alpha+\beta$.

1.4.1.4.2. Les alliages « alpha/beta »

Cette catégorie d'alliages représente la grande majorité des alliages de titane développés sur le marché. Les éléments alphagènes et bêtagènes 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. La microstructure des alliages $\alpha+\beta$ [3] dépend fortement de la composition, de la température de mise en solution (en dessous de M_s , au-dessus de T_β ou entre M_s et T_β) ainsi que de la vitesse de refroidissement. Pendant le **refroidissement énergétique**, 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.

La phase martensitique α' , possède la structure hexagonale de la phase α du titane, mais conserve la composition chimique de la phase β dont elle est issue. Les relations d'orientations entre les aiguilles de phase martensitique α et la phase mère β sont identiques aux relations de Burgers relatives à la transformation $\alpha \rightarrow \beta$ du titane :

$$\langle 111 \rangle \beta // \langle 11 \ 2 \ 0 \rangle \alpha'. \quad \{110\} \beta // \{0001\} \alpha'.$$

Formée sans diffusion et hors d'équilibre, la phase α' est par conséquent apte au durcissement structural lors du retour à l'équilibre ($\alpha_{\text{éq}} + \beta_{\text{éq}}$) par un recuit à température moyennement élevée [57]. Ainsi, la phase $\alpha_{\text{éq}}$ finement dispersée est obtenue par l'application de traitements trempe - revenu alors que les phases résiduelles $\beta_{\text{rés}}$ et $\alpha_{\text{rés}}$ sont conservées lorsque la ligne de refroidissement ne coupe pas la courbe de transformation martensitique complète M_f :

$$\left\{ \begin{array}{l} T_{\text{trempe}} > T_{\beta} \quad \Rightarrow \quad \beta \rightarrow \alpha' + \beta_{\text{rés.}} \quad \rightarrow \alpha_{\text{éq.}} + \beta_{\text{éq.}} \\ M_S < T_{\text{trempe}} < T_{\beta} \quad \Rightarrow \quad \alpha + \beta \rightarrow \alpha_{\text{rés.}} + (\alpha' + \beta_{\text{rés.}}) \quad \rightarrow \alpha_{\text{éq.}} + \beta_{\text{éq.}} \end{array} \right.$$

Notons par ailleurs que, suivant la composition de l'alliage [3], la phase β peut se décomposer en une autre phase martensitique de structure orthorhombique, appelée α'' ($a_{\alpha''} = 2,98 \text{ \AA}$, $b_{\alpha''} = 4,94 \text{ \AA}$, $c_{\alpha''} = 4,64 \text{ \AA}$), et alors donner lieu aux mêmes cycles trempe - revenu.

Au cours de **refroidissements lents**, la décomposition de la phase β intervient selon un processus de germination croissance impliquant la diffusion. Ainsi, la transformation $\beta \rightarrow \alpha$ commence aux joints de grains [52], puis s'étend à toute la masse en donnant finalement un réseau de lattes Widmanstätten dont la taille est dépendante de la vitesse de refroidissement. La cinétique de refroidissement modifie donc la microstructure. Les proportions respectives des deux phases ne sont pas nécessairement celles correspondant à l'équilibre et varient en fonction des conditions de décomposition de la phase β .

En conclusion, les alliages $\alpha + \beta$, répondant aux traitements thermiques, peuvent être recuits, trempés ou revenus, ce qui leur confère une grande variété de propriétés mécaniques pouvant être adaptées à leur emploi ou à leur fabrication. Toutefois, les structures orientées ou aciculaires à gros grains obtenues par refroidissement lent à partir du domaine β ou par un cycle trempe-revenu présentent de mauvaises caractéristiques en traction généralement attribuées au grossissement très rapide du grain au-delà du transus β d'une part ou à la présence de grandes interfaces $\alpha - \beta$ ayant de faibles résistances au cisaillement d'autre part.

1.4.1.4.3. Les alliages β

Pour une teneur suffisante en élément β supérieure à la concentration β_1 , 100% de phase β peuvent être retenus par un refroidissement énergétique après trempe : on parle alors d'alliages β stables ou β métastables. D'après le [Tableau 1.2 \[3\]](#), on peut remarquer que les éléments d'addition les plus β sont de type eutectoïdes (Fe, Cr, Mn,).

Les limites de stabilité, ou plutôt d'instabilité des alliages β métastables sont les concentrations β_1 et β_2 ([Figure 1.5](#)). Ainsi, la concentration en éléments β est suffisante, pour faire déplacer les points M_s/M_f de transformation martensitique en dessous de la température ambiante. Dans le cas des alliages métastables, il est possible d'observer la formation de phase ω métastable. Elle peut se présenter sous deux formes distinctes :

- la phase ω athermique (ω_{ath}) formée de façon athermique par trempe depuis le domaine β . Un mécanisme de type displacif, sans diffusion conduit à une structure hexagonale, de même composition que la phase β .
- la phase ω isotherme (ω_{iso}) formée au cours d'un maintien isotherme (traitement de recuit dans un domaine de température s'étalant généralement de 200°C à 500°C), a la même structure hexagonale que ω_{ath} . Le mécanisme de croissance de cette phase inclut une diffusion à courte distance des éléments de l'alliage [\[58\]](#).

Une phase de structure orthorhombique α'' peut aussi être obtenue par transformation martensitique pour les alliages β les moins stables [\[58\]](#). Cette dernière apparaît également par transformation sous contrainte lors de la déformation à froid de la phase β [\[57\]](#). 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.

1.5. Présentation de l'alliage TiNi

Historiquement, le développement de l'alliage titane-nickel proche de la composition équiatomique à permet de couvrir une large gamme d'applications dans plusieurs secteurs industriels. Les propriétés multifonctionnelles de cet alliage lui confèrent la possibilité de s'imposer également dans le domaine biomédical [\[59\]](#). L'alliage TiNi appartient à un groupe de matériaux intelligents avec le nom général d'alliages à mémoire de forme (AMF). Parmi les différents alliages AMF, le TiNi est le plus couramment étudié et mis en œuvre [\[60\]](#). Cette potentialité, est liée à la meilleure combinaison de ses propriétés pour des emplois plus commerciaux. En comparaison avec d'autres alliages à mémoire de forme, les alliages Ti-Ni

présentent des propriétés intéressantes [59]. Cet alliage, outre les propriétés distinctives de la mémoire de forme (MF) et de la superélasticité (SE), est biocompatible (avec des propriétés mécaniques plus proches à l'os) et présente une bonne résistance à l'usure et à la corrosion. Les alliages à mémoire de forme subissent une transformation de phase dans leur structure cristalline. Cette transformation de phase inhérente, qui peut être induite par la contrainte ou la température, est la base des propriétés uniques de ces alliages. Grâce à ses propriétés thermomécaniques et à sa biocompatibilité, TiNi a attiré l'attention des chercheurs sur des domaines biomédicaux tels que l'orthopédie, l'orthodontie, les appareils chirurgicaux, etc. le [Tableau 1.3](#), résume les principaux propriétés physiques et mécaniques de l'alliage NiTi.

Tableau 1.3 : Propriétés physiques et mécaniques de NiTi

Propriété	NiTi
Elongation récupérée	8%
Biocompatibilité	Excellente
Module efficace	Approx. 48 (GPa)
Densité	6.45 (g/cm ³)
Magnétique	Non
Résistance ultime	Approx
Force (UTS)	1240 (MPa)
Coefficient d'expansion thermique (CTE)	Martensite - 6.6×10^{-6} (cm/cm/°C)
	Austénite - 11.0×10^{-6} (cm/cm/°C)
Résistivité	80–100 ($\mu\Omega\text{cm}$)

1.5.1. Aspect métallurgique

1.5.1.1. Mode d'élaboration

Les alliages de titane peuvent être élaborés et mis en forme par plusieurs procédés conventionnels et non conventionnels : le plus courant est la fusion suivie d'un forgeage et d'un usinage à la forme finale, une autre possibilité est le frittage. Une classification descriptive des diverses méthodes est donnée par la [Figure 1.6](#). Dans le cadre de notre étude, nous nous sommes focalisés sur l'élaboration par les procédés de fusion. Du fait de la grande réactivité du titane avec l'oxygène et l'azote, il est nécessaire de travailler sous vide ou en atmosphère de gaz inerte (argon purifié ou vide secondaire) lors de l'élaboration des alliages ainsi que lors de leurs traitements thermiques. Les matières premières pures sont essentielles pour réaliser un bon mélange des

éléments constitutifs pour faire des alliages avec l'homogénéité et l'uniformité dans les propriétés [61].

Cependant, l'étendue des applications de cet alliage est limitée par sa mise en œuvre délicate et donc par son coût élevé. Pour réaliser un contrôle de composition exigeant, les procédés de fusion à l'arc sous vide (VAR) et par induction sous vide (VIM) sont les plus utilisés pour produire les alliages Ti-Ni commercialisés (Figure 1.7 a et b). Le coût de production selon l'une ou l'autre méthode est similaire. Ces deux méthodes peuvent répondre économiquement aux exigences des matériaux pour les dispositifs médicaux (ASTM-F2063) [59]. Ces procédés utilisent une matière première pure à 99,9%. Les principales limitations dans les procédés VIM et VAR comprennent une réactivité plus élevée du matériau fondu et une ségrégation. La principale raison de la ségrégation peut être la différence de densité de la masse fondue régissant.

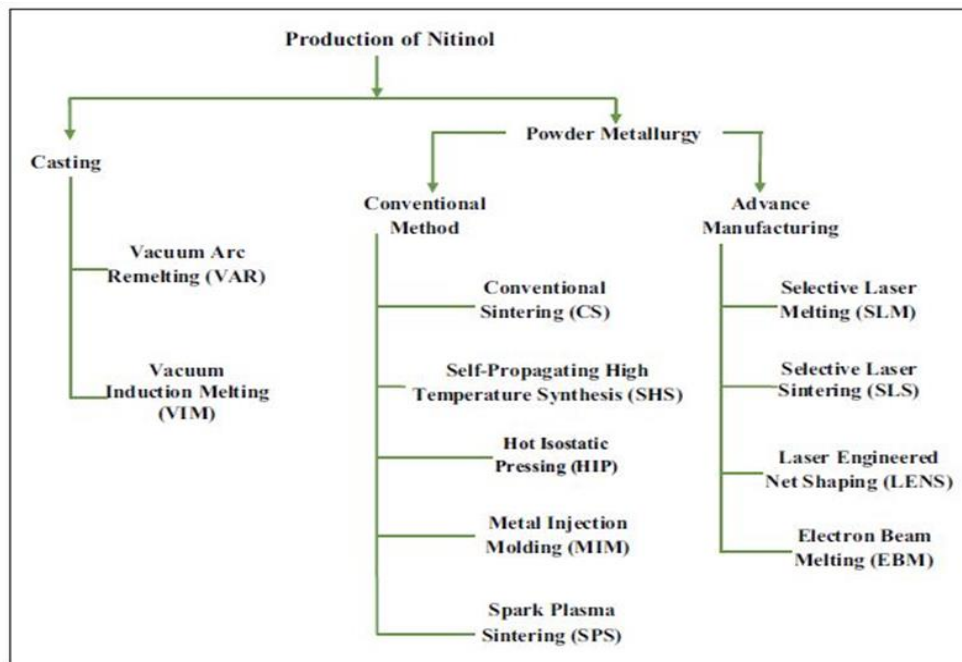


Figure 1.6 : Classification des méthodes de production de NiTi [62]

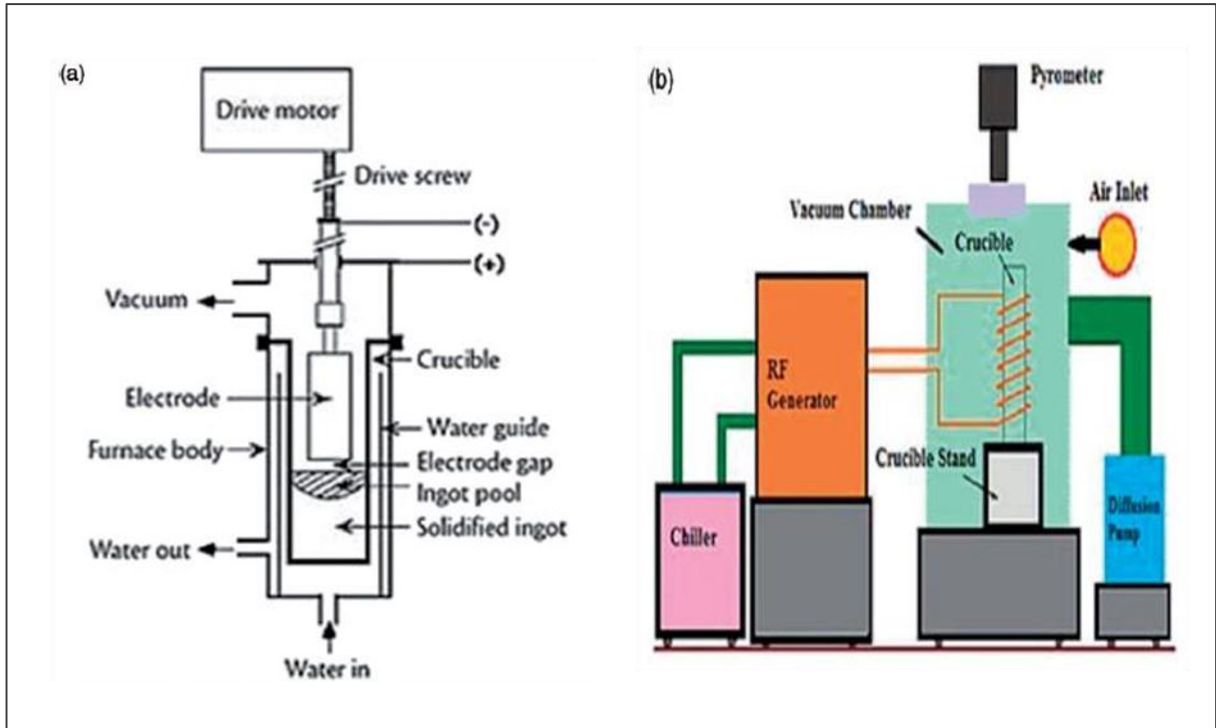


Figure 1.7 : (a) procédé VAR et (b) procédé VIM [62]

1.5.1.1.a. Fusion par induction (VIM)

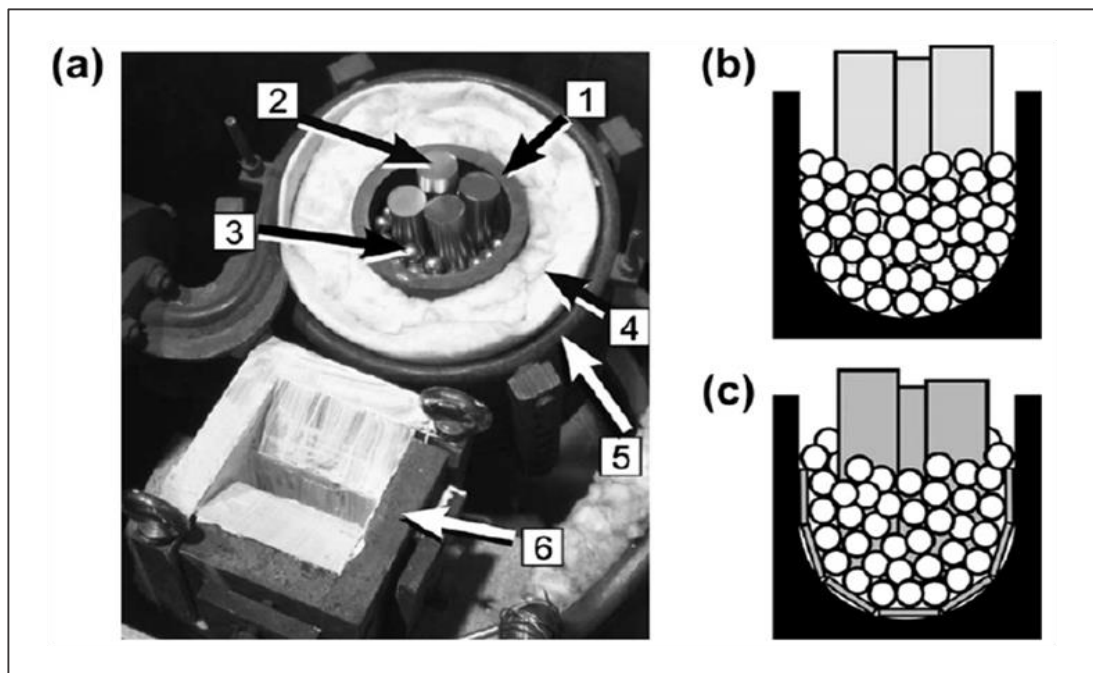
Un creuset en graphite est utilisé dans le procédé de fusion par induction sous vide (VIM) dans lequel toutes les matières premières sont fondues à la fois. La fusion par induction sous vide a le problème de contamination par le creuset [60]. Ces creusets sont généralement préférés pour ce procédé en raison de leur manipulation facile, de leur faible coût par rapport aux autres creusets et de l'homogénéité chimique du produit fondu.

Pendant le processus de fabrication du Ti-Ni, il est impossible d'éviter l'incorporation des impuretés tels que, le carbone et l'oxygène. Ces éléments surviennent par les échanges entre le creuset et l'alliage en fusion, ce qui entraîne la formation respectivement des précipités de carbure (TiC) et des oxydes pendant la solidification. Cela augmente la concentration de Ni dans l'alliage TiNi, ce qui réduit les températures de transformation de phase M_s . La teneur en carbone de l'alliage Ni-Ti fondu dépend largement de la température de la masse fondue. Si la température de la masse fondue dépasse $(939,4^{\circ}\text{C})$ 1723 K , l'utilisation d'un creuset en graphite est peu pratique.

D'autres creusets de matériaux différents n'ont pas réussi à se substituer au graphite dans ce procédé, en raison d'un certain nombre de problèmes tels que la sensibilité au craquage thermique,

des prix plus élevés et une instabilité thermodynamique en ce qui concerne l'évolution de l'oxygène. Un bon mélange et une uniformité sont obtenus avec les creusets en graphite. Le procédé VIM implique la fusion d'un métal sous une atmosphère de vide ou de gaz inerte. Les courants de Foucault électriques sont induits dans le creuset en graphite et dans les charges métalliques qui font fondre la charge. Le champ magnétique alternatif produit par une bobine d'induction est la source du courant de Foucault. De plus, les forces électrodynamiques entraînent l'agitation et le mélange de la masse fondue.

La [Figure 1.8](#) illustre un montage de laboratoire pour le traitement VIM d'alliages à mémoire de forme NiTi binaires par métallurgie des lingots dans un creuset en graphite et en commençant par des pastilles élémentaires en Ni pur et des tiges en Ti. Les chercheurs ont pu produire 1 kg de lingots AMF de haute qualité à faible teneur en carbone et chimiquement homogènes. Le processus peut atteindre une réduction significative du contact de carbone en minimisant le contact direct entre le Ni et le graphite utilisant la gaine de disque de Ti. La couche protectrice de TiC sur la surface interne du creuset pourrait partiellement mais pas complètement diminuer le transfert de C du creuset à la masse fondue [\[63\]](#).



[Figure 1.8](#) : (a) Configuration pour le traitement VIM du NiTi binaire (b) illustration schématisique du creuset en graphite ; (c) remplissage du creuset [\[63\]](#)

1.5.1.1.b. Fusion à arc sous vide (VAR)

La procédure de la fusion à l'arc (VAR) n'a pas besoin de creuset. Elle donne des rendements de pureté très élevés et de multiples cycles de fusion sont utilisés pour obtenir une homogénéité élevée du produit final. De petites quantités d'inclusions pourraient exister dans le produit, mais elles ne sont pas réparties uniformément [59]. La méthode VAR est classée en deux types en ce qui concerne le système de chauffage. Le premier type utilise une électrode non-consommable et la seconde utilise une électrode consommable constituée de matériaux être fondu. La première méthode est préférée dans les laboratoires car elle est applicable à plusieurs types d'alliages. Dans cette méthode, les métaux bruts sont installés sur un moule en cuivre et irradiés par l'arc d'argon d'une électrode faite d'une tige de tungstène. Lorsque l'alliage est fondu, sa forme ressemble à un bouton dû à l'effet des tensions de surface. Le lingot solidifié en forme de bouton est retourné et refondu à plusieurs reprises pour améliorer l'homogénéité de la composition. Une seule étape de fusion d'arc n'est généralement pas suffisante pour fournir un lingot homogène, car seule la partie supérieure du bouton fond, tandis qu'une petite couche de la partie inférieure (en contact direct avec le foyer Cu refroidi à l'eau) reste solide. Pour favoriser un mélange complet, une refusion est requise. Dans la deuxième méthode, le four utilise une électrode consommable constituée de matières premières. L'électrode a deux rôles : une source de chauffage et une source de matériau. L'électrode est chauffé par l'arc d'argon et l'alliage fondu tombe sur le moule et forme un lingot cylindrique. La productivité de la deuxième méthode est plus élevée que la première méthode [61]. Des alliages NiTi de haute qualité peuvent être produits par VAR si une attention particulière est portée au nombre requis de cycles de fusion, à l'homogénéité du lingot et au prélèvement d'oxygène.

Les matières premières utilisées pour les procédures ci-dessus comprennent une éponge de titane pure à 99,99% avec du nickel électrolytique avec une pureté de 99,94%. Les inclusions et les impuretés peuvent affecter les caractéristiques de la transformation martensitique telles que les températures de transformation et la boucle l'hystérésis. Par exemple, des inclusions de type céramique pourraient abaisser les températures de transformation. Les deux procédés VIM et VAR présentent des inconvénients majeurs, notamment une réactivité extrême de la masse fondue et une possibilité de ségrégation due à la différence de densité des masses fondues réactives. En outre, une croissance rapide des grains se produit à la suite d'un travail subséquent à haute température qui conduit à de mauvaises propriétés de fatigue. Cependant, la microstructure du Nitinol coulée n'est pas acceptable pour les applications médicales et un traitement supplémentaire est requis ; travail à chaud, travail à froid et traitement thermique.

Un processus de fusion double utilisant la fusion primaire VIM suivie d'une refusion VAR est souvent utilisé pour obtenir un affinage supplémentaire. Malgré les différences fondamentales entre les procédés de fusion VAR et VIM, les produits VAR et VIM/VAR double fusion semblent avoir des propriétés mécaniques et de fatigue similaires [61].

1.5.1.2. Diagramme de phase et structures cristallines de TiNi

Pour améliorer les propriétés de mémoire de forme et les caractéristiques superélastiques des alliages TiNi, il est essentiel de comprendre leur diagramme de phase [64]. Le diagramme de phase du système Ti-Ni présenté dans la [Figure 1.9](#) est essentiellement basé sur le diagramme de Massalski [65]. D'après le diagramme de phase, la présence de la phase « TiNi » monophasée de composition équiatomique, a été d'abord découverte par Laves et Wallbaun [65] à haute température. L'intervalle d'existence de ce composé limitée par les phases Ti_2Ni et $TiNi_3$ est très étroit. Plus tard, la décomposition de cette phase TiNi en Ti_2Ni et $TiNi_3$ à la température respectivement de $650^{\circ}C$ et $800^{\circ}C$ a été signalée pour la première fois par Duwez et Taylor [65]. En 1955, Poole et Hume-Rothery [65] ont procédé à un examen approfondi du diagramme de phase. Ils ont déterminé la limite de solubilité de la phase «TiNi» à des températures supérieures à $900^{\circ}C$ métallographiquement. Selon leur examen, la limite sur le côté riche en Ti est proche de 50Ni, et très raide, tandis que sur le côté riche en Ni, la solubilité diminue fortement avec la diminution de la température et la solubilité devient négligeable à environ $500^{\circ}C$. Des études supplémentaires ont conduit à la confirmation de la décomposition eutectique du TiNi en Ti_2Ni et $TiNi_3$, qui a été déjà observée par Duwez et Taylor. Purdy et Parr [64] ont observé une transformation réversible de la phase TiNi, à basse température pour interdire le processus de la diffusion contrôlée. Bien qu'ils n'utilisent pas le terme «martensitique», c'est la première observation de la transformation martensitique dans l'alliage Ti-Ni. Nishida et al, ont étudié la transformation contrôlée par diffusion sur un alliage de Ti-52Ni à haute température et ils ont trouvé que les phases Ti_3Ni_4 , Ti_2Ni_3 et $TiNi_3$ peuvent exister en fonction de la température et du temps de vieillissement [64]. Après avoir été controversé pendant plus de trois décennies, le diagramme de phase TiNi le plus fiable a été créé ([Figure 1.9](#)). La mémoire de forme et les caractéristiques superélastiques sont présentées par l'alliage ayant une composition équiatomique dans la région centrale délimitée par les phases Ti_2Ni et $TiNi_3$. Ainsi, l'intervalle est très étroit et un léger écartement de la composition équiatomique peut induire des précipités.

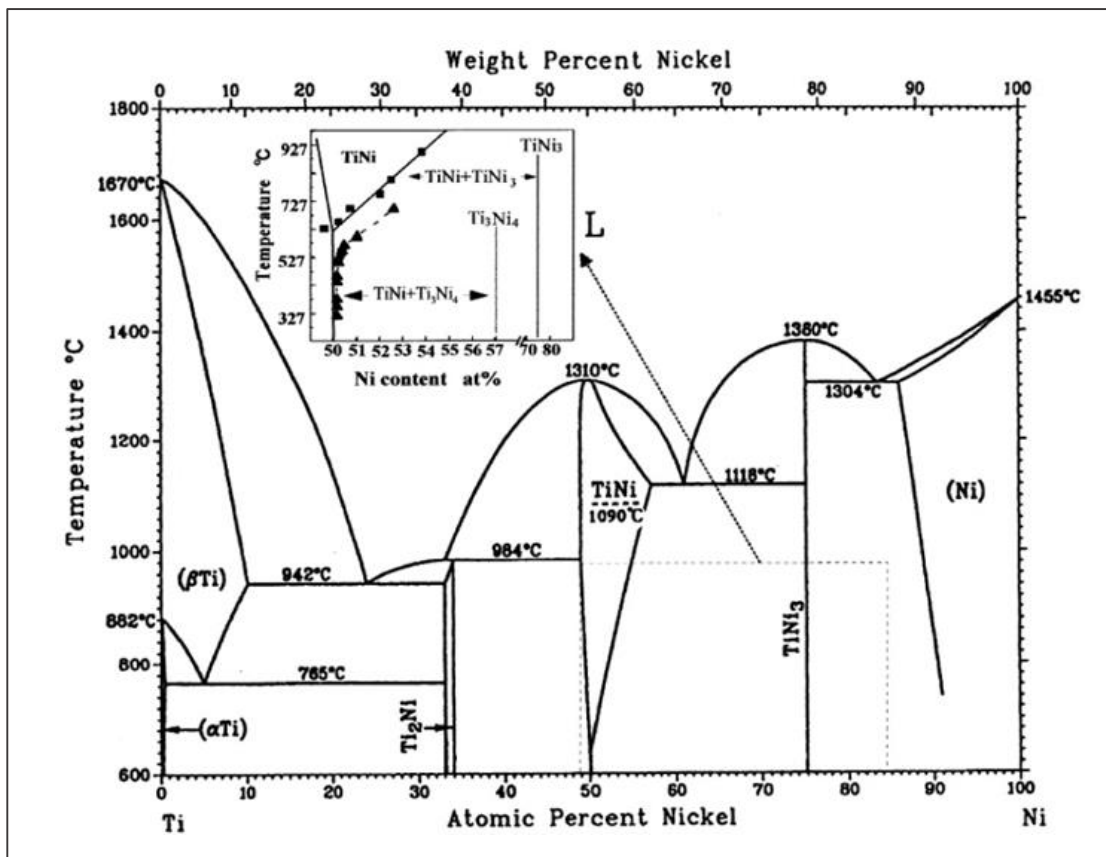


Figure 1.9 : Diagramme de phase binaire de l'alliage Ti Ni [64]

Pour la composition équiatomique, la température Ms est de 60°C à 70°C. Elle évolue en fonction de la composition comme le montre la Figure 1.10.

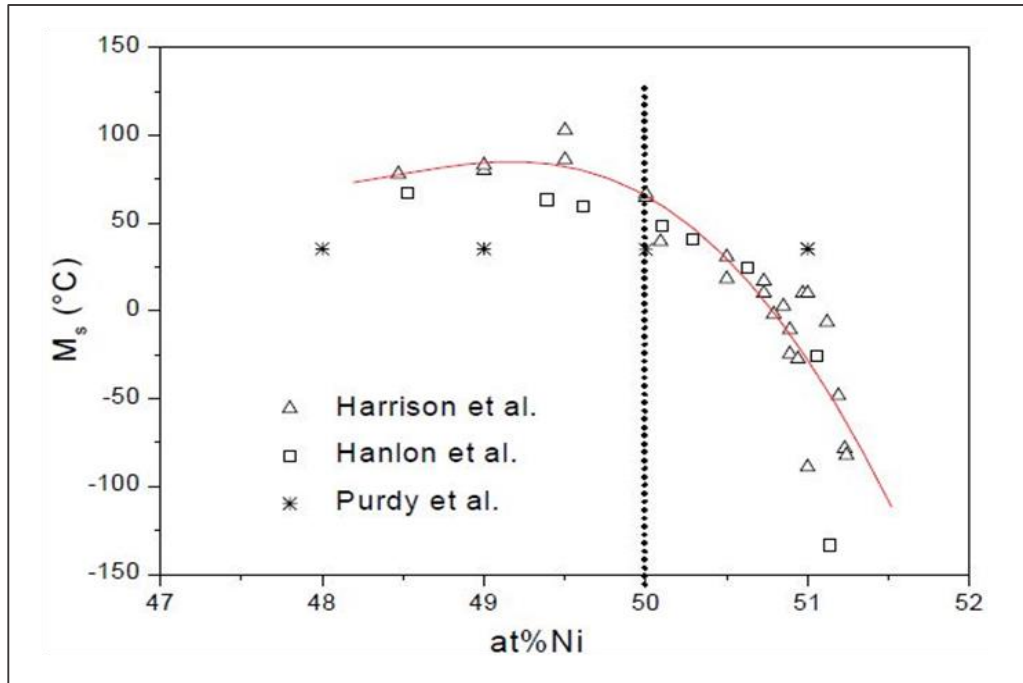


Figure 1.10 : Evolution de la température de transformation Ms en fonction de la teneur en Ni [60]

Lorsque la concentration en Ni est inférieure à 50 at%, la température Ms est pratiquement constante. Ceci peut être expliqué par la présence du mélange $Ti_2Ni + \beta_{50-50}$ à haute température et la solution solide conserve la même température de transformation alors que les précipités de Ti_2Ni peuvent être considérés comme inertes. Pour la composition surstoéchiométrique en Ni, la température Ms évolue vers les basses températures.

1.5.1.3. Cristallographie de l'alliage Ni-Ti

La plupart des alliages à mémoire de forme présente une phase à haute température de type cubique à faces centrées "Austénite" qui se transforme lors de refroidissement en une phase nommée "Martensite".

1.5.1.3.a. La phase austénite

L'austénite est une phase à haute température de l'alliage TiNi, possède une structure cristallographique cubique simple ordonnée de type B2 (type de CsCl) [60] (Figure 1.11), avec un paramètre de réseau de 0,3015 nm à température ambiante [65]. Cette phase, appelée aussi phase mère, est une phase qui n'est stable que pour une gamme de composition très proche de la composition équiatomique [64]. Étant une phase parente, l'austénite (B2) joue un rôle important

dans la transformation martensitique et elle est également associée au comportement de la mémoire de forme.

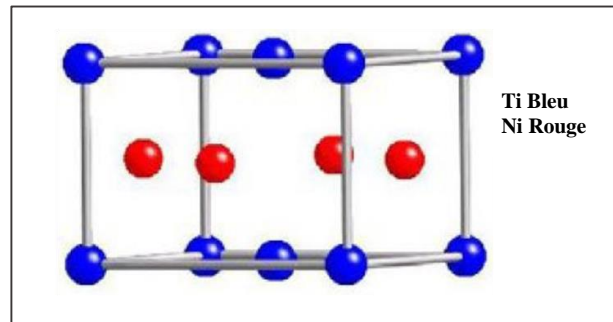


Figure 1.11 : Austénite, phase parente de TiNi [64]

1.5.1.3.b. La phase martensitique

Plusieurs auteurs [60] ont tenté de déterminer la structure de la phase martensitique relativement complexe et sensible à la composition chimique. La martensite est une phase à basse température de l'alliage TiNi qui possède une structure cristalline différente de la phase austénitique. Seul Bührer et ses collaborateurs, en 1983, ont réussi à obtenir des résultats complets et ils ont confirmé la structure monoclinique de type B19' [60]. En 1985, Kudoh et al [60], ont confirmé le groupe d'espaces P21/m et affiner les paramètres atomiques. La martensite (B19') est plus stable par rapport à une phase martensitique intermédiaire (B19, structure cristalline orthorhombique) comme le montrent la Figure 1.12 a et b [64]. Une phase martensitique B19 intermédiaire se forme avant la phase martensitique B19'. La phase martensitique peut avoir différentes structures cristallines basées sur les compositions et les éléments d'alliage. Ce type de transformation est dû à la distorsion du réseau de cisaillement [64]. Les cristaux formés au cours de la transformation martensitique peuvent avoir des orientations différentes, appelées variantes. Les cristaux martensitiques existent sous deux formes, la martensite orientés (M^i) et la martensite désorientés (M^d). La martensite orientée est formée par la combinaison de variantes martensitiques "auto-accommodées" [64] et la martensite désorientée est réorientée par des variantes martensitiques qui se développent au détriment d'autres variantes orientées moins favorables.

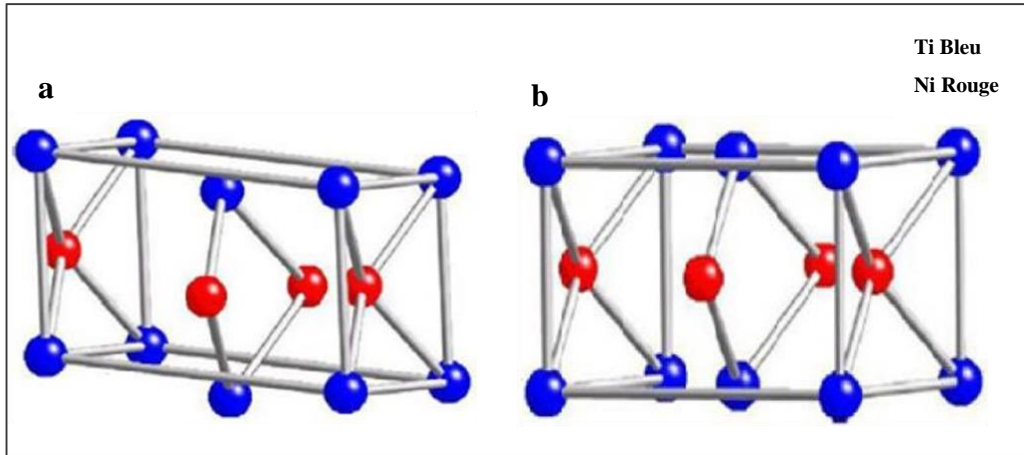


Figure 1.12 : Structure cristalline de la martensite, (a) B19, (b) B19' [64]

1.5.1.3.c. La phase R

Dans le cas des alliages à base de Ti-Ni la transformation martensitique n'est pas toujours directe. La transformation martensite–austénite peut passer par une phase intermédiaire appelée phase "R". Cette phase R apparaît au refroidissement avant la phase martensitique B19' dans certaines conditions spécifiques. Elle possède une structure rhomboédrique qui résulte d'une déformation de réseau cubique de la phase austénitique [60]. Récemment, Hara et al [60], ont déterminé la structure cristallographique ainsi que le groupe d'espace de la phase R. Le phénomène de transformation de la phase R est lié à la mémoire de forme et aux effets superélastiques des alliages à mémoire de forme. La transformation en phase R est caractérisée par une augmentation soudaine de la résistivité électrique du TiNi.

1.5.2. Aspect physique

1.5.2.1. Transformation martensitique des alliages Ti-Ni

La transformation martensitique est une transformation de premier ordre qui se déroule sans diffusion par un processus de cisaillement de groupes entiers d'atomes. Donc, la transformation martensitique fait partie des transformations de phases displacives à l'état solide. De plus, ces transformations sont indépendantes du temps et s'effectuent dans un intervalle de température pour lequel il y a coexistence de deux phases séparées par une interface. Dans les transformations martensitiques, la distorsion (déformation) du réseau est prédominante par rapport au réarrangement atomique, et aussi, la nucléation et croissance sont des phénomènes essentiels à ce genre de transformation (Christian, al, 1995) [60].

Comme indiqué ci-dessus, l'alliage à mémoire de forme TiNi présente une caractéristique de mémoire de forme et des effets superélastiques dus à une transformation de phase de martensite

réversible. La transformation de phase de l'alliage TiNi peut être induite par la température ou par une contrainte mécanique [64].

- ✓ La transformation de la phase martensitique induite par la température est associée à quatre températures caractéristiques, M_s (début de la martensite), M_f (fin de la martensite), A_s (début de l'austénite) et A_f (fin de l'austénite). Pendant la transformation de phase, l'alliage TiNi est refroidi à partir de la phase d'austénite parente, jusqu'à une température inférieure à M_f sans appliquer une charge mécanique, pour former de la martensite orientée. Comme indiqué ci-dessus, la martensite est une phase à basse température avec une faible symétrie géométrique, tandis que l'austénite est une phase à haute température avec une symétrie géométrique élevée. Par conséquent, la martensite orientée est formée par la combinaison de variantes de martensite auto-accommodées. Cette transformation de la phase austénitique à la phase martensitique est appelée transformation forward. En chauffant à une température supérieure à A_f , la martensite se transforme en austénite, d'où la transition est appelée transformation inverse. Lors de la transformation de phase, les changements de forme macroscopiques sont négligeables car chaque variante d'un groupe de variantes s'adapte aux contraintes des autres variantes. La transformation de phase de l'austénite à la martensite et de la martensite à l'austénite se produit respectivement, lors du refroidissement et du chauffage.
- ✓ Quand une contrainte externe est appliquée à la martensite orientée, elle se transforme en martensite désorientés en raison de la réorientation des variantes. Le processus désorientés entraîne des changements de forme macroscopiques qui restent après le déchargement. En chauffant à une température supérieure à A_f , une transformation inverse se produit et la martensite désorientée se transforme en austénite avec une récupération complète de forme.

Dans les alliages Ti-Ni, deux types de transformations sont observés [60] [64]: Austénite – Martensite, et Austénite – phase R – Martensite. Le terme de martensite, du nom de son inventeur le physicien A. Martens.

1.5.2.1.1. La transformation prémartensitique

La phase R également désignée par la phase prémartensitique puisqu'elle se produit avant la phase martensitique, on trouve aussi le nom de phase intermédiaire. Hwang et ses

collaborateurs ont montré que la transformation prémartensitique se déroule en deux étapes : Austénite $\sqrt{2}$ Incommensurable $\sqrt{2}$ Commensurable. La transition de phase austénite $\sqrt{2}$ incommensurable est de deuxième ordre. Si le refroidissement continu, la transition incommensurable $\sqrt{2}$ commensurable se produit donnant naissance à une structure rhomboédrique ou phase R.

Cette transition est de premier ordre et son apparition nécessite une auto-accommodation. Elle a toutes les caractéristiques d'une transformation martensitique thermoélastique [60]. La phase R et la phase martensitique sont deux transformations compétitives.

1.5.2.1.2. La transformation martensitique

La transformation martensitique résulte soit de la transition $B2 \rightarrow B19'$, soit de la transition $R \rightarrow B19'$. Elle se produit par un processus d'auto-accommodation afin de minimiser la déformation macroscopique sous une morphologie triangulaire consistant en trois variantes autour d'un des pôles $\{100\}$ B2. Les plans d'habitat qui existent entre les variantes dans le triangle correspondent à des modèles de maclages [60].

1.6. Les alliages de titane pour les applications biomédicales

Pour la première génération de biomatériaux, les critères recherchés étaient principalement une bonne tenue en corrosion, une mise en forme facile et une bonne résistance mécanique. D'autres critères comme le type d'ion relargué dans l'organisme ou l'adéquation des propriétés mécaniques avec le milieu physiologique (biofonctionnalité) n'ont pas été pris en compte. Il en résulte un décalage important entre le module d'élasticité de ces biomatériaux (200 GPa et plus) et celui de l'os (4-30 GPa). En comparaison avec les matériaux précédents, le titane est plus adapté. Son module d'élasticité plus faible, sa très bonne tenue à la corrosion et l'excellente biocompatibilité de son oxyde TiO_2 sont des avantages indéniables pour des applications biomédicales de longue durée [11]. Il est à noter que le relargage d'ions titane a également été observé sans qu'on ne sache si celui-ci a des conséquences sur l'organisme [23]. L'un des premiers alliages à avoir été utilisé est le Ti-6Al-4V (microstructure $\alpha+\beta$). Il est toujours utilisé de manière importante. Cependant, son module d'élasticité reste relativement élevé en comparaison de celui de l'os et, si le titane est réputé pour son excellente biocompatibilité, ce n'est pas le cas de l'aluminium ni du vanadium. Les ions Al^{3+} sont suspectés de favoriser des troubles neurologiques comme la maladie d'Alzheimer et le vanadium est reconnu comme cancérigène lorsqu'il est sous sa forme d'oxyde V_2O_5 [66]. Des tests de biocorrosion ont montré que ces éléments sont relargués par l'alliage Ti-6Al-4V [67]. Dans un premier temps, le vanadium

a été substitué par du niobium (un autre élément bétagène réputé bioinerte) pour créer l'alliage Ti-6Al-7Nb. Ses caractéristiques sont très proches de celles du Ti-6Al-4V tout en ayant l'avantage de ne pas contenir de vanadium. Cependant, les problèmes liés à la présence d'aluminium ne sont pas réglés. Les alliages Ni-Ti (Nitinol) couvrent un large intervalle d'applications dans le domaine médical. Lorsqu'ils sont superélastiques, ces alliages peuvent subir une grande déformation réversible, et servir par exemple de cathéter. Lorsqu'ils sont à mémoire de forme, ils peuvent exercer un effort modéré et stable dans le temps [23] qui est apprécié pour la fabrication d'arcs orthodontiques ou d'agrafes à mémoire de forme servant à la réparation de fractures. Néanmoins, la forte teneur en nickel de ces alliages pose des questions quant aux risques d'allergie et de toxicité à long terme. De plus, les alliages Ni-Ti posent de nombreux problèmes de mise en forme avec une usinabilité médiocre [68].

1.7. Synthèse bibliographique

1.7.1 Généralités sur le frottement et la corrosion

La résistance à l'usure et à la corrosion du biomatériau métallique est cliniquement importante, elles jouent un rôle important dans le bon fonctionnement du matériau. Plusieurs études ont été réalisées pour étudier les propriétés tribologiques et électrochimiques des biomatériaux développés. Les débris d'usure seront dus à l'action associée du frottement, de la corrosion et de dégradation mécanique. Suite à ces actions, de nouvelles phases constituées des d'oxydes métalliques peuvent apparaissent à la surface des alliages métalliques. De ce fait, un problème de biocompatibilité entre les cellules humaine et ces débris peut se posé. En outre, l'alliage TA6V4 contient d'éléments Al et V cytotoxiques, qui peuvent causer de graves problèmes une fois libérés dans le corps humain et provoqué à long terme la maladie d'Alzheimer, l'ostéomalacie et la neuropathie. Un coefficient de frottement élevé et la formation de débris d'usure peuvent provoquer une réaction inflammatoire entraînant le relâchement des implants dû à l'ostéolyse. Un module d'élasticité élevé conduit à un blindage de contrainte qui provoque une défaillance de l'implant. La présence d'éléments tels que Ni, Cr et Co dans les biomatériaux à des effets toxiques [17]. La toxicité du Ni entraîne une dermatite. Nous résumons d'abord une revue des divers résultats concernant la résistance à la corrosion et l'actions combinées de corrosion et d'usure dans les solutions physiologiques, suivie d'une analyse des différents résultats d'usure et de frottement obtenus par différents chercheurs.

1.7.2 Comportement de corrosion et de tribocorrosion

Dans une étude comparative de *Gurappa et al* [69] le comportement électrochimique du titane pur, de l'alliage Ti-6Al-4V, de l'acier inoxydable 316L et un alliage à base de cobalt, dans une solution désaérée de Hank à une température de 37°C a été étudié, en appliquant les techniques de polarisation et les mesures d'impédance électrochimique. Il a été trouvé que l'alliage Ti-6Al-4V présente une bonne stabilité du film avec un faible taux de corrosion.

D.Mareci et al [70] ont étudié le comportement à la corrosion des alliages de Ti-Ta avec des teneurs en Ta de 30, 40, 50 et 60% en poids en comparaison avec l'alliage Ti-6Al-7Nb utilisé pour les applications dentaires. Tous les alliages ont été testés par mesure de potentiel à circuit ouvert, polarisation linéaire, polarisation potentiodynamique, analyse de zone coulométrique et spectroscopie d'impédance électrochimique réalisée dans quatre salives artificielles avec différents teneurs en acide lactique et fluorure. Les résultats confirment que la résistance à la corrosion des alliages Ti-Ta étudié dans toute la salive est meilleure ou similaires à ceux de l'alliage Ti-6Al-7Nb, suggérant que les alliages Ti-Ta ont un potentiel pour les applications dentaires.

L'objectif d'une étude réalisée par *L.Chenghao et al* [71] était d'étudier le comportement à la corrosion caverneuse du titane commercial pur (CP Ti), de l'alliage Ti-6Al-4V et de l'alliage à mémoire de forme Ti-Ni par des méthodes électrochimiques dans les fluides corporels artificiels de Ringer. Les résultats obtenus indiquent que la corrosion caverneuse se produit pour tous les alliages dans les fluides corporels artificiels de Ringer au potentiel de 400 mV. La corrosion caverneuse pour tous les alliages augmente avec l'augmentation de la température de la solution de corrosion. Le potentiel de corrosion de l'alliage Ti-6Al-4V est plus positif que celui de CP Ti et Ti-Ni SMA, ce qui montre que la caractérisation de la polarisation anodique de l'alliage Ti-6Al-4V est meilleure que celle de CP Ti et Ti-Ni SMA. Donc, sa résistance à la corrosion caverneuse est améliorée.

Le but d'une étude réalisée par *Hamid Reza et al* [72] était d'étudier le comportement à la corrosion du titane commercialement pur (CP-Ti), l'alliage Ti-6Al-4V et l'acier inoxydable et 316L dans la solution de Hank (SBF) à 37 °C en utilisant le test de polarisation cyclique. Les résultats ont montrés que le CP-Ti présente des propriétés de corrosion supérieures à celles de l'alliage Ti-6Al-4V et de l'acier 316LVM.

Dans une étude réalisée par *R.Wei Hsu et al* [73], qui consiste à étudier les propriétés de corrosion électrochimique de l'alliage d'implant Ti-6Al-4V dans les trois solutions biologiques à savoir l'urine, le sérum et le fluide d'articulation par des techniques électrochimiques, telles que

la méthode potentiodynamique, la voltammétrie cyclique et la spectroscopie d'impédance électrochimique. Il a été constaté que la résistance à la corrosion des alliages de Ti-6Al-4V dans le liquide articulaire était inférieure à celle de Ti-6Al-4V dans le sérum et l'urine.

Contu et al [74] ont étudié le comportement à la corrosion du titane commercialement pur (CP), de l'alliage Ti-6Al-4V et Ti-6Al-7Nb dans l'acide sulfurique et dans l'hydroxyde de sodium à 2M. Les résultats montrent que l'alliage Ti-6Al-7Nb présente une meilleure résistance à la corrosion dans l'acide sulfurique à 2M en comparaison avec le titane pur (CP) et le Ti-6Al-4V. Par contre, il se corrode plus rapidement dans l'hydroxyde de sodium 2M. Le titane pur CP et le Ti-6Al-4V montrent un comportement semblable.

H. Huang et al [68], ont évalué la résistance à la corrosion en termes de libération d'ions, de différents fils orthodontiques NiTi de différents fabricants dans la salive artificielle avec diverses acidités. Quatre types de fils orthodontiques NiTi commerciaux reçus ont été immergés dans de la salive artificielle (37°C) à un pH de 2,5 à 6,25 pendant différentes périodes (1-28 jours). La quantité d'ions Ni et Ti libérés à partir des fils NiTi a été déterminée en utilisant un spectrophotomètre à adsorption atomique. Les résultats ont montré que le fabricant, la valeur du pH et la période d'immersion, respectivement, avait une influence statistiquement significative sur la quantité de libération des ions Ni et Ti. La quantité d'ions Ni libérés dans toutes les solutions d'essai était bien inférieure à la valeur critique nécessaire pour induire une allergie et le film de TiO₂ formé sur les fils NiTi présentait une bonne protection contre la corrosion.

Le comportement à la corrosion et à l'usure des alliages de titane corroyés (Ti-Grade2, Ti6Al4V et Ti6Al4V-ELI) immergé dans une solution tamponnée au phosphate (PBS) et une solution tamponnée au phosphate avec du sérumalbumine bovine (PBS/BSA) a été mené par *M.K. Dimah et al* [75]. L'influence de la composition de l'alliage et la microstructure sur le comportement tribo-électrochimique ont été analysées par des études potentiodynamiques et des tests potentiostatiques dans des conditions de glissement. Les résultats ont montré que le mécanisme de dégradation soit le même dans tous les alliages étudiés. L'effet principal de la composition chimique et de la microstructure de l'alliage a été trouvé dans la corrosion accélérée par l'usure, qui est deux fois dans le cas de Ti-Grade2. Le coefficient de frottement augmente lorsque le temps de repos entre les cycles de glissement augmente en raison de la croissance des films passifs pendant les périodes de pause.

Dans une étude mené par *M.P.Licausi et al* [76], l'influence du pH (3, 6, 9) dans la salive artificielle et dans une salive acide avec 1000 ppm de fluorures, par différentes techniques électrochimiques (courbes potentiodynamiques, tests potentiostatiques et tribo-tests

électrochimiques), sur le comportement de tribocorrosion de l'alliage biomédical Ti6Al4V pour les applications dentaires obtenu par deux différents procédés de fabrication (par coulées et métallurgie des poudres) a été étudiée. Les résultats ont montré que les alliages de titane coulés et frittés présentent les mêmes mécanismes de tribocorrosion dans la SA indépendamment du pH qui consiste à une déformation plastique avec dissolution passive. Mais l'ajout de fluorures à la solution acidifiée modifie le mécanisme de dégradation vers la dissolution active des alliages de titane.

Les propriétés électrochimiques et de tribocorrosion de la feuille superélastique et de l'arc orthodontique en alliage NiTi, en tenant compte de leurs microstructures et de l'effet de l'état de surface a été étudié par *T. Kosec et al* [77]. Pour les essais électrochimiques, les échantillons ont été testés dans de la salive artificielle, tandis que pour les essais de tribocorrosion, les expériences ont été réalisées dans l'air ambiant, l'eau distillée et la salive artificielle. Les résultats ont montré que la microstructure des alliages étudiés avait un effet significatif sur les propriétés électrochimiques et de tribocorrosion mesurées. De plus, des expériences de tribocorrosion sur les alliages NiTi ont montré que la corrosion est accélérée lorsqu'elle est associée à une usure mécanique, ce qui entraîne une usure totale plus élevée de l'alliage NiTi dans la salive simulée qu'en l'absence d'environnement corrosif.

Dans une étude récente fait par *P. Močnik et al* [78], l'analyse de l'influence des paramètres environnementaux sur les propriétés de la corrosion et de tribocorrosion des alliages dentaires NiTi et en acier inoxydable a été réalisée. Les effets du pH et des fluorures sur les propriétés électrochimiques ont été étudiées en utilisant la technique potentiodynamique cyclique. La spectroscopie Auger a été utilisée pour étudier la formation d'une couche d'oxyde passive sur les différents alliages dentaires. Il a été constaté que l'abaissement du pH affecte préférentiellement la susceptibilité à la corrosion des alliages NiTi, alors que les arcs dentaires en acier sont sujets à des types de corrosion locaux. L'alliage NiTi n'est pas affecté par de plus petites augmentations d'ions fluorure jusqu'à 0,024 M, tandis qu'à 0,076 M (simulant l'utilisation de dentifrice) les propriétés sont affectées. La concentration d'ions Ni libérés dans la salive après un test de tribocorrosion, dépasse la valeur limite de $0,5 \mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{semaine}$. Les films d'oxyde formé sur les alliages NiTi et l'acier inoxydable après l'expérience de tribocorrosion étaient plus épais que ceux exposés à la salive seulement.

R.E. McMahon et al [79], on met l'accent sur l'évaluation de la cytocompatibilité des deux alliages à mémoire de forme Ti-26Nb et Ni-49.2Ti ainsi que leur résistance à la corrosion. Les résultats de l'étude ont indiqué que les alliages Ti-Nb sont moins cytotoxiques comparées avec les alliages Ni-Ti, dans les conditions de culture statique. Cette cytocompatibilité accrue de Ti-

Nb a été corrélée avec la libération d'ions réduite ainsi qu'avec la résistance à la corrosion élevée selon les tests potentiodynamiques. Les profils de profondeur de composition d'alliage ont également suggéré la formation des dépôts de phosphate de calcium dans les couches superficielles d'oxyde NiTi exposé au milieu mais pas de sur la surface de l'alliage TiNb. Collectivement, les résultats actuels indiquent que les alliages Ti-26Nb peuvent être des alternatives prometteuses aux alliages Ni-49.2Ti pour certaines applications biomédicales.

G.Rondelli et al [80], ont évalué les performances de corrosion dans des fluides corporels simulés de fils orthodontiques équiatomique Ni-Ti commerciaux ayant diverses formes et tailles et produits par différents fabricants. Des fils en acier inoxydable et en alliage à base de cobalt ont également été examinés pour des raisons de comparaison. Les tests potentiodynamique dans la salive artificielle à 40 ° C ont indiqué une résistance à la corrosion par piqûre suffisante pour les fils Ni-Ti, semblable à celle des fils d'alliage à base de cobalt ; par contre, le fil d'acier inoxydable, a présenté un faible potentiel de piqûre. Cependant, dans la solution de 0.9% NaCl à 40 °C, les fils de Ni-Ti et d'acier inoxydable, ont montré des valeurs de potentielle de piqûre respectivement dans la gamme $\approx 200-400$ mV et ≈ 350 mV. Les potentiels de corrosion localisés déterminés dans le même environnement par le test ASTM F746 ont montré que, les fils de Ni-Ti et l'acier inoxydable présente un risque encore plus élevé à la corrosion localisée. De légères différences dans le comportement entre les différents fils Ni-Ti ont été détectées.

M.Karthega et al [81], ont étudié le comportement électrochimique des alliages de titane bêta, Ti-15Mo (TiMo) et Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr (TNTZ), dans la solution de Hank utilisant les techniques d'OCP, la polarisation potentiodynamique et la spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS). Les résultats ont indiqué que l'alliage TNTZ a présenté un comportement noble par rapport à l'alliage TiMo. Les spectres de SIE obtenus pour TiMo ont montré une seule constante de temps pour tous les potentiels, indiquant une couche passive compacte. Cependant, l'alliage TNTZ a présenté une constante de temps unique aux potentiels inférieurs (Eéqui et, 0 mV) et deux constantes de temps aux potentiels 500 et 1000 mV, associées à la formation de deux couches.

Dans le présent travail, la susceptibilité à la corrosion de l'alliage NiTi dans la solution de Hank à 37 ° C et dans d'autres solutions physiologiques et différentes valeurs de pH a été évaluée par *N.Figueira et al* [82]. Le titane pur et le nickel pur ont été inclus dans l'étude, afin de comprendre la contribution de chaque élément d'alliage. Les résultats ont été comparés avec l'alliage Ti-6Al-4V et l'acier inoxydable 316L, matériaux traditionnellement utilisés comme implants orthopédiques. Les auteurs on observés que le comportement à la corrosion de NiTi est beaucoup plus proche de Ti que de Ni. D'autre part, en comparant les différents matériaux

d'implants, il a été possible d'établir la relation suivante pour leurs résistances à la corrosion : l'acier inoxydable 316L <NiTi <Ti-6Al-4V.

L'objectif d'une étude réalisée par *M.A.Kerrzo et al* [83], était de caractériser le comportement à la corrosion dans une solution saline tamponnée des alliages Ti, Ti6Al4V et Ti45Ni. Cette étude a été réalisée par des mesures de polarisation anodique et d'impédance électrochimique. Des potentiels de piqûration aussi faibles que -250 mV (SCE) ont été enregistrés pour l'alliage Ti45Ni. Les spectres d'EIS obtenus indiquent deux constantes de temps de relaxation avec une double couche d'oxyde, qui est composée d'une couche externe poreuse et une couche interne dense. Des résistances de la couche poreuse beaucoup plus élevées ont été enregistrées pour tous les alliages Ti, Ti45Ni et Ti6Al4V en l'absence des anions phosphate.

Dans une étude comparative *Z.B. Wang et al* [84], ont étudié le comportement à la corrosion du titane pur, de l'alliage Ti-0.2Pd et Ti-0.3Mo-0.8Ni dans l'acide sulfurique contenant du fluorure en utilisant des méthodes électrochimiques combinées avec la caractérisation de la surface. Les résultats ont montré que les alliages de titane présentent une résistance à la corrosion plus élevée que le titane pur à des concentrations de fluorure inférieures à 0,002M. Mais à des concentrations plus élevées de fluorure, ces alliages sont encore sévèrement corrodés que le titane pur.

Dans une étude réalisée par *Manju Chembath et al* [85], la surface de l'alliage NiTi a été modifiée chimiquement en utilisant une solution de chlorure ferrique acidifiée et soumis à des post-traitements par recuit à 400 ° C et passivation dans l'acide nitrique. La résistance à la corrosion de l'alliage a été surveillée à l'aide de la polarisation potentiométrique et de la spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) dans la solution (PBS). Les résultats ont montré que l'alliage NiTi traité chimiquement, présente une faible résistance à la corrosion. D'autre part, le potentiel de dégradation (0,8 V) obtenu était le plus élevé pour les échantillons passivés par rapport à d'autres échantillons traités en surface. Les résultats d'EIS, ont présenté une résistance totale, y compris la couche poreuse et barrière, de l'ordre de méga ohms pour les surfaces passivées. L'échantillon passivé présente une bonne bioactivité en termes de croissance d'hydroxyapatite, observée après 14 jours d'immersion dans la solution de Hank.

Le comportement électrochimique et photo-électrochimique du film passif formé sur la surface des alliages Ti, Ti-6Al-4V et Ti-6Al-7Nb dans une solution SBF, a été rapporté par *Hodgson et al* [86] dans une étude comparative. L'étude est basée sur l'influence du phosphate et du calcium sur la formation du film passif pendant l'immersion à une température de 37°C. A partir de mesures d'impédances électrochimiques, les résultats ont montré que les ions de calcium

et de phosphate interagissent sélectivement avec le film passif de dioxyde de titane en augmentant sa résistance à la corrosion.

Gurappa, et al [87] ont étudié le comportement de corrosion de l'alliage de titane IMI-834, dans trois milieux environnements différents : acide, marin et industriel, à diverses températures. Les résultats ont montré que l'alliage développe pour ces trois milieux, une couche d'oxyde protectrice aux basses températures, ce qui n'est pas le cas pour les hautes températures. L'étude de la susceptibilité à la corrosion par piqûres dans différents environnements à révéler que l'alliage résiste à la corrosion caverneuse et par piqûres à des températures plus basses, mais qu'il est sensible à des températures plus élevées.

Le comportement du film passif de titane pur CP, Ti-6Al-4V et Ti-13.4Al-29Nb a été étudié en fonction du temps d'immersion dans la solution de Hank, en utilisant des techniques de polarisation potentiodynamique et de spectroscopie d'impédance électrochimique par *Shukla, et al* [88]. Tous les alliages ont été spontanément passivés lors de l'immersion dans l'électrolyte. Les résultats de polarisation potentiométrique menée après 1 et 168 h d'immersion dans la solution de Hank ont indiqué des densités de courant passives similaires. La susceptibilité à la rupture du film passif formé à la surface de l'alliage Ti-13,4Al-29Nb est due au pourcentage élevé d'aluminium. Les études par spectroscopie d'impédance électrochimique ont indiqué une augmentation de la résistance du film passif avec la durée d'immersion pour le CP titane et le Ti-13.4Al-29Nb. Par conséquent, l'ordre de résistance à la corrosion dans des conditions corporelles simulées est Ti-Nb > Ti > Ti-V.

Le comportement électrochimique d'un implant dentaire Ti-grade 2 dans une solution tampon phosphate (PBS) et la salive artificielle a fait l'objet d'une étude réalisée par *Marino et al* [89]. Le film d'oxyde passif formé dans la solution PBS et sa dissolution spontanée dans la salive artificielle a été étudiée par des mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) sur une période de quelques heures. Les résultats d'EIS indiquent l'existence d'un film d'oxyde mince qui subit un processus de dissolution pendant différents temps d'immersion.

Raman et al [90], ont étudié l'influence du potentiel (E_{corr} , 0mV (SCE), 500mV (SCE) et 1000mV (SCE)), sur le comportement électrochimique d'un nouveau biomatériau, le β Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr (TNTZ), par spectroscopie d'impédance électrochimique dans la solution de Hank à 37°C. Les résultats d'EIS ont montré que, au potentiel de corrosion E_{corr} , l'alliage présente une seule constante de temps, traduite par la formation d'une seule couche de passivation. Par contre, à des potentiels élevés, il présente deux constantes de temps indiquant la formation de deux couches.

1.7.3. Comportement tribologique

Li et al [91] ont étudié les effets de la teneur en Nb, de la modification de surface, du matériau de la contre face et du traitement thermique sur les caractéristiques d'usure des alliages Ti-Nb-Ta-Zr (TNZT1) et Ti-6Al-4V (TAV1). Les auteurs ont constaté que l'augmentation de la teneur en Nb améliore la résistance à l'usure. Le traitement thermique a amélioré la résistance à l'usure de l'alliage Ti-29Nb-13Ta-4,6Zr en raison de la formation de particules d'oxyde à partir de Nb₂O₅. Le matériau de la contre-surface aurait un effet significatif sur la perte d'usure. Bien qu'aucune usure n'ait été observée pour le glissement du polyéthylène (UHMWPE) et d'un os de porc sur la surface oxydée de l'alliage Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr, la perte d'usure due au glissement de ces matériaux sur l'acier inoxydable était plus élevée que sur le TNZT1 et les alliages TAV1.

Les caractéristiques tribologiques de Ti commercialement pur (CP), de l'alliage Ti-6Al-4V et Ti-5Al-2.5Fe dans la solution de Hank (une solution simulée de fluide corporel), a été rapporté par *Choubey et al* [92]. Les mécanismes d'usure observés sont l'abrasion tribo-mécanique, la formation de la couche de transfert et la fissuration. Le mécanisme d'usure prédominant était l'usure tribo-mécanique.

Dans une étude comparative, réalisée par *C.vijovic et al* [93], le comportement tribologique de l'alliage Ti-13Nb-13Zr et Ti-6Al-4V ELI dans différentes conditions de traitement thermique a été discuté. Les résultats ont montré que la résistance à l'usure de l'alliage ELI Ti-6Al-4V était supérieure à celle de l'alliage Ti-13Nb-13Zr dans toutes les conditions de traitement thermique. La microstructure martensitique a augmenté la dureté de l'alliage WQ Ti-6Al-4V ELI, résultant en une résistance supérieure à la déformation plastique pendant l'essai d'usure. Le mécanisme d'usure abrasive prédominant a été observé pour cet alliage. Cependant, la plus faible dureté de l'alliage Ti-13Nb-13Zr a entraîné une perte d'usure plus élevée que pour l'alliage Ti-6Al-4V.

Xu et al [94] ont étudié la résistance à l'usure des alliages Ti-15Mo-xNb (x = 5%, 10%, 15% et 20%) dans des conditions à sec. Les résultats ont montré que le coefficient de frottement augmente avec la teneur en Nb. L'usure adhésive a été observée comme étant le principal mécanisme d'usure.

Les tests d'usure par frottement et par glissement alternatif sur les alliages de Co-29Cr-6Mo, Ti-6Al-4V et l'acier inoxydable SUS304 dans la solution de Hank, ont été effectués par *Iwabuchi et al* [95]. Les résultats ont montré que l'alliage Ti-6Al-4V présente une bonne résistance au frottement par rapport à l'acier inoxydable standard SUS304, alors que la résistance à l'usure par glissement était mauvaise en raison de l'abrasion. L'alliage Co-29Cr-6Mo a présenté

une bonne résistance à l'usure, et l'effet de synergie était considérablement plus fort dans l'essai de frottement que dans l'essai d'usure par glissement.

Le comportement à l'usure et à la corrosion des revêtements composites Ni/CNT électrodéposés sur un alliage de Ti-6Al-4V dans la solution de Hank, a été évaluée par *C.K. Lee* [96]. Les résultats expérimentaux indiquent que les CNTs dans un revêtement composite Ni/NTC électrodéposé augmentent sa dureté jusqu'à 98,5% plus élevée que celle d'un revêtement de Ni pur. De plus, un revêtement composite Ni/CNT peut former un film passif stable et dense, ce qui améliore de manière significative l'usure et la corrosion dans la solution de Hank.

S. R. Chauhan et al [97], ont étudié le comportement à l'usure par glissement à sec de l'alliage de titane (grade 5), afin de mettre en évidence les mécanismes responsables de la mauvaise résistance à l'usure dans différentes conditions d'essais (charge normale, vitesse et distance de glissement). Les résultats ont indiqué que le taux d'usure spécifique augmente avec une augmentation de la charge normale appliquée et de la vitesse de glissement. Cependant, il diminue avec une augmentation de la distance de glissement et une diminution de la vitesse de glissement.

L'objet d'une étude réalisée par *A. Molinari et al* [98], était de mettre en évidence les mécanismes responsables de la mauvaise résistance à l'usure de l'alliage Ti6Al4V dans différentes conditions de charge et de vitesse de glissement à sec. Les résultats ont montré que l'augmentant de la vitesse de glissement, engendre une transition de l'usure oxydative à la délamination avec un minimum correspondant dans le taux d'usure. Ce minimum se déplace vers des vitesses plus basses en augmentant la charge.

Le comportement à l'usure par glissement à sec de l'alliage Ti-6Al-4V glissant contre lui-même et l'acier AISI M2 a été étudié à différents vitesses de glissements comprises entre 0,3 et 0,8 m et différentes charges appliquées entre 50 et 200 par N. *G. Straffelini et al* [99]. Les résultats ont montré que deux mécanismes d'usure ont été identifiés, indépendamment de la contre face et la charge appliquée : une usure oxydative aux vitesses de glissement les plus basses et le délaminage aux vitesses plus élevées. Le taux d'usure était plus élevé contre l'AISI M2 aux vitesses de glissement les plus basses, et il diminue continuellement par glissement aux vitesses plus élevée.

M. Abedini et al [100], ont étudié l'effet de la charge normale et de la distance de glissement sur le comportement à l'usure par glissement à sec d'un alliage Ti-50,3% Ni contre un acier à roulement. Les résultats d'usure ont montré que le taux d'usure de l'alliage NiTi diminue lorsque la charge normale augmente de 40 N à 60 N. La formation de couches d'oxyde tribologiques

riches en fer sous les charges les plus élevées pourrait être la principale cause de l'usure de l'alliage NiTi. L'augmentation de la distance de glissement diminue le taux d'usure de l'alliage NiTi sous des charges normales de 60 N et 80 N, ce qui est attribué à la formation de couches d'oxyde tribologiques riches en fer sur les surfaces usées de l'alliage NiTi.

L'étude de frottement par glissement et d'usure sur disque a été menée par *Jun Qu et al* [101], de deux alliages différents de titanes (Ti-6Al-4V et Ti-6Al-2Sn-4Zr-2 Mo), qui glissent contre des billes d'acier inoxydable 440C, le nitrure de silicium, l'alumine et le polytétrafluoroéthylène (PTFE) à deux vitesses: 0,3 et 1,0 m/s. Les résultats ont enregistré un coefficient de frottement et un taux d'usure plus faible à la vitesse de glissement la plus élevée. Les billes en céramique ont subi une usure plus élevée, inattendue par rapport aux billes en acier.

C. Zhang et al [102], ont étudié le frottement et l'usure de l'alliage superélastique TiNi, comparées au Ti et Ni purs, sous différentes charges et vitesses de glissement. Les résultats ont montré qu'il n'y avait pas de différences significatives entre le comportement à l'usure de l'alliage TiNi-10 et TiNi-25. Cependant, la résistance à l'usure de l'alliage superélastique TiNi est environ 10 et 30 fois plus élevée respectivement que celle de Ti et Ni purs. La résistance à l'usure élevée est liée au faible rapport E/H et au taux de récupération élastique plus élevé de l'alliage TiNi par rapport au Ti et Ni purs.

Dans une étude rapportée par *R. Neupane et al* [103], le comportement superélastique de l'alliage TiNi dans les conditions d'usure par glissement et d'indentation est étudié. Les résultats ont montré que la résistance élevée à l'usure et aux chocs de l'alliage superélastique TiNi est attribuée à un rapport E/H élevé et à un taux de récupération élastique élevé. Le taux d'usure à l'état stationnaire augmente avec la charge suite à la stabilisation de la martensite.

Dans la présente étude, *ZOHEIR N. FARHAT et al* [104], ont étudié le comportement tribologique de l'alliage TiNi superélastique (dans différentes conditions de charge normale et température d'essai), comparés au Ti et Ni et l'acier inoxydable AISI 304 dans des conditions d'usure et de frottement à sec. Les résultats ont indiqué que l'alliage TiNi superélastique, présente une résistance à l'usure supérieure que celle de l'acier inoxydable AISI 304. Cela est attribué à la transformation réversible de la phase martensitique, ainsi qu'à l'auto-accommodation et à la stabilisation de la martensite.

Le comportement à l'usure de l'alliage Ti-50.3 at% Ni à l'état martensitique et austénitique a été étudié par *M. Abedini et al* [105] dans un milieu aqueux à des températures comprises entre 0 ° C et 50 ° C. Les résultats ont montré que le taux d'usure de l'alliage NiTi diminue lorsque la température d'essai d'usure augmente. Ceci est principalement attribué à l'effet de pseudoélasticité

et à la plus grande résistance de l'alliage dans l'état austénitique à une température de 50 ° C. Les résultats ont également montré un coefficient de frottement inférieur à l'état austénitique comparé à l'état martensitique.

H. Dong et al [106], ont étudié le comportement tribologique des billes d'alumine (99.5%) glisser contre un disque Ti6Al4V sur une gamme de charges de 5-80 N et des vitesses de 0,0625-1 m/s dans des conditions non lubrifiées. Les résultats ont indiqué que le taux d'usure de la bille d'alumine augmente initialement lorsque la charge ou la vitesse augmente puis diminue, montrant des caractéristiques de transition typiques. D'autre part, les coefficients de frottement pour le tribosystème Ti6Al4V/alumina augmente inversement avec les charges appliquées ou les vitesses de glissement. Il a été révélé aussi, qu'un mécanisme tribochimique explique le taux d'usure élevé observé lors du glissement de l'alumine contre l'alliage de titane.

Dans le présent travail, l'effet de la charge normale, de la fréquence et de la distance de glissement sur le comportement à l'usure de l'alliage superélastique TiNi a été étudié par *Rabin Neupane et al [107]*, en utilisant un test d'usure alternatif. Dans cette étude, la réponse à l'usure sous une gamme de charge normale et de fréquence alternative, a été trouvés contrôler par plusieurs effets. Les mécanismes d'abrasion, d'adhésion et de délaminage ont été identifiés lors de l'usure.

D.Landolt et al [108], ont proposé un cadre général pour l'interprétation d'expériences de tribocorrosion contrôlé par l'électrochimie impliquant un contact de glissement entre un métal passif et un contre-corps inerte. L'analyse est basée sur les flux de matériaux et prend en compte la formation, la transformation et l'éjection du contact des particules du troisième corps. L'analyse montre que la perte de matériau calculée à partir de la différence du volume d'usure anodique et du volume d'usure total caractérise la quantité de matériau métallique éjectée du contact mais ne donne aucune indication sur le taux d'enlèvement de matière du premier corps par usure mécanique.

J.C.M. Souza et al [109], ont étudié les aspects liés au comportement de corrosion et de l'usure des structures à base de titane dans l'environnement oral. Cette étude rassemble des connaissances issues de domaines tels que les sciences des matériaux, la microbiologie et la dentisterie, contribuant à une meilleure compréhension des processus de bio-tribocorrosion dans l'environnement oral.

Le comportement à l'usure de l'alliage austénitique NiTi (AMF), a été étudié par *Lina Yan et al [110]*, en réalisant des tests d'usure par glissement contre une bille d'alumine à différentes charges et températures. Les mécanismes de déformation impliqués dans le processus d'usure ont

été examinés sur la base des observations des coefficients de frottement, les caractéristiques d'usure de surface, les contraintes de contact estimées et les courbes de contrainte-déformation dépendant de la température de l'alliage NiTi AMF. Les résultats ont montré que le comportement à l'usure de l'alliage NiTi AMF austénitique peut être classé en deux modes, Mode I et Mode II. Le mode I qui est sensible à la température. Dans ce mode, le processus d'usure était dominé par l'interaction entre la contrainte de contact, la température et la propriété de récupération de forme. Tandis que, le mode II est moins sensible à la température dans la plage d'essai. Dans ce mode, l'alliage NiTi austénitique perd sa superélasticité et le facteur clé dominant le processus d'usure est l'amplitude de la contrainte de contact.

Dans l'étude effectuée par *Rabin Neupane et al [111]*, la résistance aux chocs et à l'usure des alliages Ti-Ni superélastiques a été étudié par la réalisation des essais d'indentation et d'usure réciproque. L'effet de la vitesse de charge sur le comportement superélastique de l'alliage TiNi sous chargement par indentation est étudié et comparé à une nouvelle génération d'alliages à mémoire de forme, à savoir, 60NiTi. Les résultats ont constaté que la résistance aux chocs de l'alliage Ti-Ni n'est pas significativement affectée par le taux de chargement (dans les conditions de charge utilisées). Il a également été trouvé que la nouvelle génération d'alliage 60NiTi présente une résistance supérieure à l'usure et à la denture (aux chocs), ainsi qu'une dureté supérieure à celle de l'alliage TiNi équiatomique.

1.8. Conclusion

Ce chapitre nous a donné un aperçu sur les différentes classes de biomatériaux existants, en particulier les biomatériaux métalliques à base TiNi. Une vue générale sur leurs structures cristalline, les différentes phases du diagramme d'équilibre, ainsi leurs transformation martensitique a été discuté. Nous avons ensuite évoqué une brève synthèse bibliographique. La plupart d'entre eux portent sur la caractérisation tribologique et électrochimique des alliages à base de titane TiNi et Ti-6Al-4V, dans différentes conditions de charge appliquée, du milieu agressif ou bien sous l'action conjuguée de ces deux facteurs à la fois corrosion et l'usure (tribocorrosion). L'utilisation de ces derniers dans le corps humain, nécessite un contrôle rigoureux de leur fabrication et de leurs propriétés, afin d'augmenter la durée de vie de l'implant.

Compte tenu de cette synthèse bibliographique, notre étude est basée sur l'étude structurale, la caractérisation mécanique, tribologique, électrochimique et de tribocorrosion de l'alliage TiNi avec différentes teneur en Ni (40, 50 et 60%) en comparaison avec l'alliage Ti-6Al-4V. La morphologie et la nature des phases formées ont été suivies par microscope électronique à balayage, et diffraction des rayons X. Les propriétés mécaniques ont été estimées par la réalisation

des tests de dureté instrumentée (macro et nano-indentation). Le comportement tribologique a été évalué par glissement à sec, on utilisant deux charges (2 et 4N) sous une vitesse de 1 cm/s. Deux milieux physiologiques (Hank et la Salive artificielle), ont été choisis pour étudier le comportement de corrosion. Cependant, le comportement de tribocorrosion a été évalué dans la salive artificielle.

Chapitre 2

Matériaux et techniques expérimentales

2.1. Introduction

Ce chapitre décrit l'ensemble des techniques et méthodes utilisées pour l'élaboration et la caractérisation de toutes les compositions titane-nickel étudiées. En premier, nous présentons le processus d'élaboration de nos alliages. Après, nous exposerons les différentes caractérisations qui ont permis de déterminer les microstructures, les phases en présence et certaines propriétés mécaniques, tribologiques, et électrochimiques des alliages étudiés dans ce présent travail telles que: le microscope électronique à balayage, la diffraction des rayons X, les techniques potentiostatiques/galvanostatiques, la microdureté, la dureté instrumenté, la rugosité en deux et trois dimensions, l'usure par glissement à sec, et enfin l'étude de tribocorrosion.

2.2. Élaboration des alliages Ti-Ni

2.2.1. Matériaux étudiés

L'élaboration d'alliages titane-nickel demande de relever plusieurs défis technologiques. Elle a été réalisée en plusieurs étapes à partir des métaux commercialement purs. Grâce à l'affinité du titane pour l'oxygène (à cause de son caractère très réducteur), on doit prendre des précautions très particulières. De ce fait, la fusion devra se faire nécessairement sous atmosphère inerte ou sous vide secondaire pour éviter une oxydation ou une nitruration de l'alliage. Dans le présent travail, le choix de la composition de notre matériau, a été fait dans un but précis, en fonction de propriétés recherchées. Les poudres de Ti et Ni commerciales de départ ayant une pureté de 99% ont été utilisées pour élaborer l'alliage TiNi. Dans le but de vérifier et d'étudier l'influence de la teneur en Ni sur la formation de la structure et les propriétés mécaniques, ainsi que le comportement tribologique et électrochimique de l'alliage TiNi, nous avons étudiée plusieurs compositions, où la teneur en Ni était de 40,50 et 60%. L'alliage TA6V4 biomédical (sous la forme d'une barre cylindrique, fournie par l'ENSAM Lille, France) a été utilisé à titre de comparaison. C'est un alliage de type $\alpha + \beta$. L'ajout d'aluminium augmente la dureté de l'alliage et sa résistance à l'oxydation mais sert aussi à stabiliser la phase α . Le vanadium est, quant à lui un élément bétagène qui sert à stabiliser la phase β et à abaisser la température de transus β .

2.2.2. Fusion et homogénéisation de l'alliage

Les alliages Ti-Ni ont été réalisés à partir de métaux purs commerciaux (pureté de 99%). La première étape de l'élaboration des alliages implique la préparation des différents constituants purs.

a. Séchage

Pour éliminer l'humidité contenue dans les poudres sous forme de molécules adsorbées en surface, nous avons effectué un séchage dans une armoire chauffante à 80°C, pendant 2 heures.

b. Mélange et agglomération

Après dosage, des mélanges de poudres effectués selon le pourcentage massique de chaque élément et la composition ciblée, les poudres ont été homogénéisés dans un mélangeur à billes pendant 10–15 minutes. Ensuite, le mélange des poudres a été aggloméré dans une matrice en carbure de tungstène sous une charge de 3 tonnes. Le cycle d'élaboration de l'alliage est présenté par la [Figure 2.1](#).

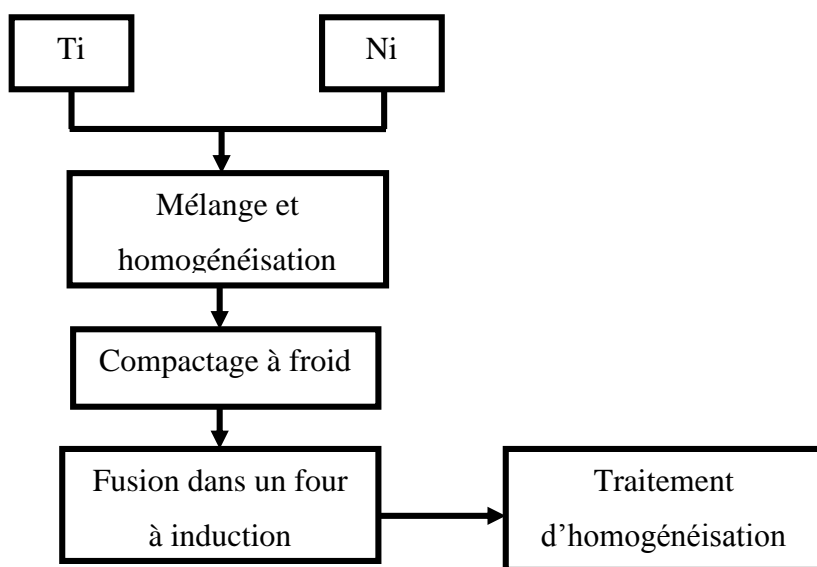


Figure 2.1 : Cycle d'élaboration des échantillons

2.2.2.1. Fusion à induction

Les matériaux utilisés dans cette étude sont préparés par la méthode de fusion à induction sous vide à partir de poudres de Ti et Ni. Les compositions ciblées sont : $Ti_{60}Ni_{40}$, $Ti_{50}Ni_{50}$, $Ti_{40}Ni_{60}$. Sachant que la fusion par induction sous vide pose le problème de contamination par le creuset utilisé, généralement en graphite, l'élaboration a nécessité l'utilisation d'un creuset en alumine Al_2O_3 afin d'éviter le problème de contamination et d'éviter l'incorporation des impuretés tels que, le carbone et l'oxygène. Ces éléments entraînent la formation respectivement des précipités de carbure (TiC) et des oxydes lors de la fusion de l'alliage. Cela augmente la concentration de Ni dans l'alliage TiNi, et dans notre cas, on a des teneurs en Ni de composition

de départ élevée. Avant d'utiliser le creuset, ce dernier a été recouvert par la poudre d'alumine et chauffé jusqu'à 500°C afin d'éviter la sensibilité au craquage thermique pendant le processus de fusion. Par la suite, l'alliage sous forme de comprimé de poudre est introduit dans le creuset. Enfin, le creuset est placé dans un tube en quartz, comme l'illustre la [Figure 2.2](#).

L'alliage a été fusionné sous vide primaire (10^{-3} Mbar) et une atmosphère inerte d'argon. Pendant le processus d'élaboration, les spires du four à induction induisent un champ magnétique alternatif de haute fréquence, ce qui permet d'établir des courants de Foucault dans les composés, induisant par effet Joule de la chaleur qui fond l'alliage. La température augmente progressivement lors de la fusion, permettant aux métaux de se mélanger. L'homogénéité de l'alliage est atteinte par brassage électromagnétique (forces de Laplace). Cette fusion est réalisée sous vide pour éliminer les problèmes d'oxydation. Le refroidissement est assuré par un système de circulation d'eau. La température en surface du métal est mesurée par un pyromètre optique. Chaque alliage est fondu une deuxième fois dans le creuset pendant trois à quatre minutes pour assurer une bonne homogénéisation au sein de l'alliage. La vitesse de refroidissement dépend des échanges thermiques entre l'alliage liquide et le creuset en alumine, c.-à-d. des phénomènes de conduction et de convection, ce qui permet de maintenir une phase hors équilibre et d'éviter la cristallisation.



[Figure 2.2](#) : Photo du montage expérimental utilisé pour l'élaboration des alliages TiNi

2.2.2.2. Traitement d'homogénéisation

Les traitements thermiques ont été réalisés en four tubulaire dans un tube en quartz sous vide primaire. Étant donné qu'après l'élaboration de ces alliages, et avant toute technique de caractérisation, l'ensemble des alliages TiNi à différents teneurs en Ni, ont subi un recuit d'homogénéisation à l'état solide pendant 05 heures à 850°C. Le refroidissement dans le four assure une certaine homogénéité de la structure.

2.3. Caractérisation structurale

L'étude de la microstructure des alliages Ti-Ni, a nécessité l'utilisation de diverses techniques de caractérisation. Celles-ci ont été corrélées entre elles. Pour l'analyse quantitative de la microstructure et la morphologie des alliages TiNi à différents teneurs en Ni, on a utilisé un microscope électronique à balayage. Les échantillons ont été préparés par polissage mécanique. Les phases formées et les structures cristallines des alliages $Ti_{60}Ni_{40}$, $Ti_{50}Ni_{50}$ et $Ti_{40}Ni_{60}$, ont été identifiées par diffraction des rayons X.

2.3.1. Analyse par diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X est une méthode d'analyse non destructive permettant de déterminer la structure cristalline des phases présentes dans les alliages et leurs évolutions en déterminant la distance entre plans interarticulaires dans les matériaux cristallins. Les diffractogrammes sont présentés sous forme d'une courbe donnant l'intensité (nombre de coups) reçus par le détecteur en fonction de l'angle 2θ sur une plage angulaire définie au départ [112] [113]. Lorsqu'un rayon X monochromatique de longueur d'onde λ est envoyé sur un échantillon avec un angle incident θ , les plans réticulaires $\{hkl\}$ du cristal, équidistants de d (distances interréticulaires), vont se comporter comme des miroirs et réfléchir l'onde lumineuse : c'est le phénomène de diffraction. Ce phénomène ne peut se produire que si les contributions des plans successifs sont en phase (interférences constructives), c'est-à-dire si la loi de Bragg est respectée :

$$2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin \theta = n \cdot \lambda$$

Cette équation comporte deux paramètres expérimentaux qui sont θ (angle d'incidence des rayons X par rapport aux plans $\{hkl\}$) et λ (longueur d'onde radiative utilisée). Pour réaliser les conditions de diffraction sur une famille de plans $\{hkl\}$, la longueur d'onde a été fixée et la variable prise en compte est l'angle d'incidence θ . Ainsi, en faisant varier les valeurs de θ , il est possible de réaliser les conditions de Bragg successivement pour différentes familles de plan $\{hkl\}$. L'intensité des pics de diffraction est ensuite reportée en fonction de l'angle de déviation 2θ (ou parfois en fonction de d). L'identification de ses phases et les constituants de l'alliage a

été faite en comparant les 2θ du spectre expérimental avec les fiches ASTM (American Society for Testing Materials). La prédominance d'une phase est indiquée par les pics les plus intenses, et sa présence nécessite l'identification d'au moins trois de ces pics caractéristiques [113]. La diffraction des RX a été réalisée à l'unité de recherche URMA (Centre de recherche CRTI) d'Annaba par un diffractomètre de marque Rigaku/Ultima IV en utilisant un rayonnement $K\alpha$ du Cu avec une longueur d'onde de 1,54 Å. Le tube de rayons X est alimenté par une tension de 40 kV et une intensité de 40 mA. Les échantillons ont été scannés à partir d'un angle de 2θ de 20° à 90° avec un pas de 0,01.

2.3.2. Microscopie électronique à balayage (MEB)

Dans le présent travail, la morphologie des phases formées, ainsi que de la piste d'usure suite aux expériences de frottement à sec et d'usure, et de tribocorrosion, ont été observée à l'aide de la technique MEB afin de révéler la nature des phases existantes, et de comprendre les différents mécanismes d'usure.

La microscopie électronique à balayage est utilisée pour caractériser les matériaux solides en donnant des informations sur la morphologie et la composition de la surface, de distinguer les détails de l'ordre du centième au nanomètre, grâce à la profondeur de champ. Le principe de base consiste en un faisceau d'électrons focalisé de haute énergie qui génère une variété d'interactions entre les électrons et la surface de l'échantillon solide. Le faisceau d'électrons est généré par une source appropriée, typiquement un filament de tungstène ou un canon à émission de champ. Sous l'impact du faisceau d'électrons, il y a émission d'électrons secondaires de faible énergie, une rétrodiffusion d'électrons du faisceau incident, provenant de l'ionisation des atomes de l'échantillon, et émission d'électrons Auger et de rayons X caractéristiques des éléments présents dans l'échantillon. Chacun étant recueilli par un détecteur différent positionné de manière appropriée. Les électrons secondaires permettent de distinguer les détails de la topographie de surface de l'échantillon. Cependant, les électrons rétrodiffusés permettent d'observer le contraste chimique. Le MEB utilisé à l'unité de recherche URASM (centre de recherche CRTI) est un ZEISS-EVO/MA25 couplé à la spectrométrie dispersive des rayons X en énergie EDS (OXFORD instruments X-Max^N), celui du laboratoire de l'ENSMM un FEI-Quanta 250. Les deux ont un filament de tungstène.

2.4. Propriétés mécaniques

Des essais d'indentation instrumentée sont effectuée pour remonter aux propriétés mécaniques (dureté et module d'Young) à partir d'une lecture graphique de la courbe charge –

déplacement, des mesures de microdureté Vickers, ainsi de rugosité ont été réalisés pour tous les alliages TiNi à différents teneurs en Ni en plus de l'alliage TA6V4 utilisé pour la comparaison.

2.4.1. Mesure de microdureté Vickers

Les mesures de microdureté Vickers HV sont effectuées avec un microduromètre INNOVATEST sous une charge de 100g, pour lequel le pénétrateur est constitué par un diamant ayant la forme d'une pyramide à base carrée dont l'angle au sommet vaut 136° . La dureté Vickers est liée à la longueur de la diagonale de l'empreinte (d en mm) et à la charge appliquée (P en kg) par la relation : $HV = 1,8544.P/d^2$

2.4.2. Nanoindentation

Les expériences de nanoindentation ont été réalisées à l'aide d'un Nanoindenter XP (Figure 2.3) avec un pénétrateur pyramide en diamant Berkovich avec un angle de $65,3^\circ$ entre l'axe de l'extrémité et les faces de la pyramide triangulaire. La charge utilisée est 50mN, avec un taux de chargement de 300 mN/min. La dureté et le module d'élasticité représentent une moyenne de 20 essais pour chaque alliage. Pour la macroindentation on a utilisé un macroduromètre Zwick ZHU 2.5 (Figure 2.4) avec une charge de 100 N et une période de chargement de 12 s.



Figure 2.3 : Photo du dispositif de nanoindentation

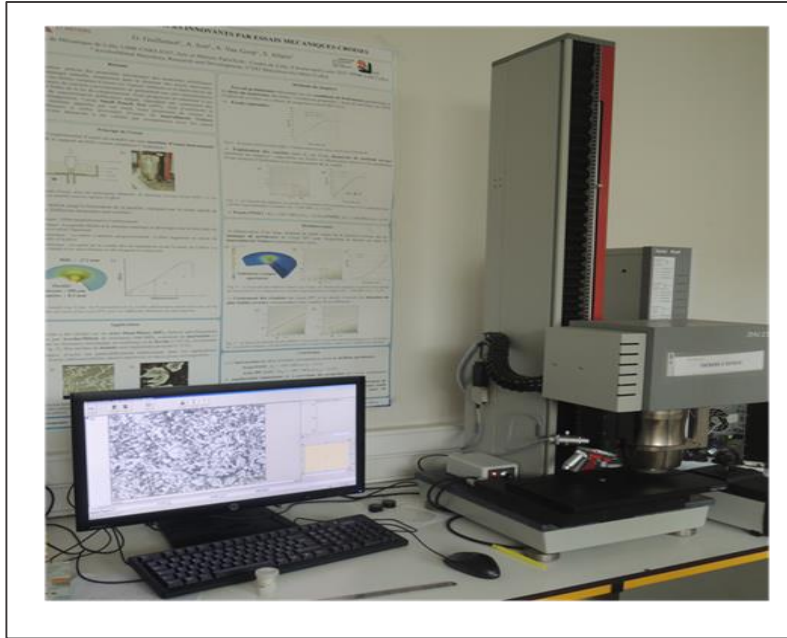


Figure 2.4 : Photo du dispositif de la dureté instrumentée

La dureté et le module d'élasticité des alliages TiNi avec différents teneurs en Ni, ainsi que l'alliage TA6V4, ont été calculés à partir des courbes de force-pénétration, ou courbe d'indentation (Figure 2.5).

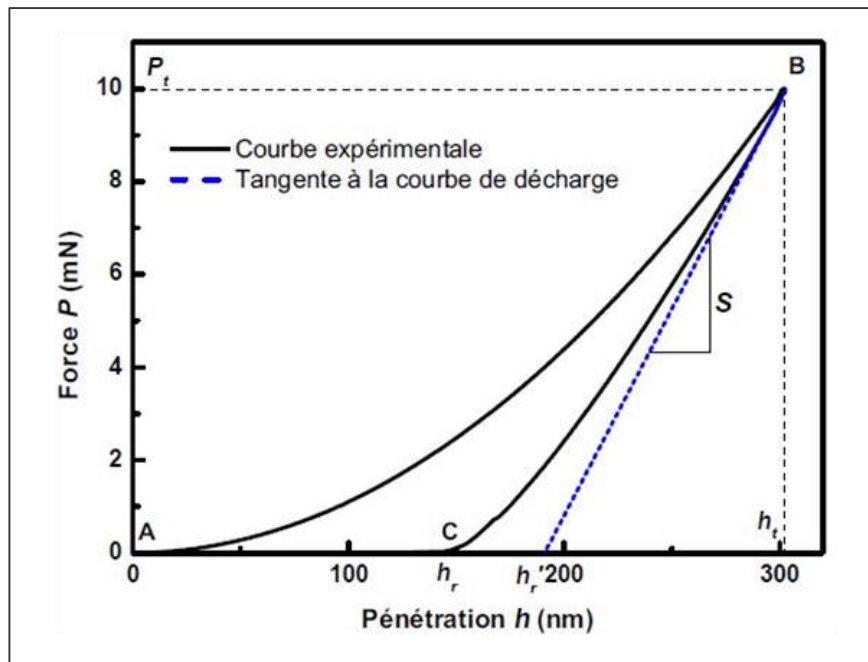


Figure 2.5 : Courbe force-pénétration obtenue par un essai de nano-indentation. La partie (AB) correspond à la charge et la partie (BC) correspond à la courbe de décharge [114]

En utilisant la méthode d'Oliver et Pharr (Oliver et Pharr, 1992). La dureté est calculée en

$$\text{fonction suivante : } H = \frac{P}{24,5h_c^2} \quad 2.1$$

Où, h_c est la profondeur de pénétration de contact et peut être calculée à partir de ;

$$h_t = h_c + \left[\frac{2(\pi - 2)}{\pi} \right] \frac{P_{\max}}{dP/dh} \quad 2.2$$

Où, h_t est la profondeur totale de pénétration, P_{\max} est la charge maximale et dP/dh est la pente de la courbe de déchargement. Le module d'élasticité du système est donné par ;

$$E^* = \frac{dP}{dh} \frac{1}{2} \frac{\sqrt{\pi}}{\sqrt{A}} \quad 2.3$$

Où

$$\frac{1}{E^*} = \frac{(1 - \nu^2)}{E} + \frac{(1 - \nu_i^2)}{E_i} \quad 2.4$$

Où E et ν sont le module d'élasticité et le coefficient de Poisson pour l'échantillon et E_i et ν_i sont les mêmes paramètres pour le pénétrateur de Berkovich. Dans cette étude, E_i et ν_i ont été pris comme 1141 GPa et 0,07, respectivement.

2.4.3. Mesure de la rugosité

La rugosité de surface est une caractéristique importante à étudier. Elle peut expliquer la sensibilité à la corrosion, à l'usure, ainsi que les propriétés d'adhérence du matériau. En effet, la rugosité est une donnée statistique. Il existe donc plusieurs méthodes d'interprétation, suivant le profil que l'on choisit et les aspérités qui nous intéressent, il est possible d'obtenir toutes sortes de résultats. Il convient donc de choisir les paramètres analysés en fonction de l'application souhaitée. En général, un profil d'état de surface peut être décomposé en écarts géométriques de 3 ordres : écart de forme, d'ondulation et de rugosité [115]. Les paramètres d'état de surface des alliages étudiés avant et après usure sont obtenus au moyen d'un profilomètre à source laser de marque Cyber Technology CT100 (Figure 2.6) qui permet généralement de déterminer les paramètres de rugosité et d'établir la cartographie en 2D et 3D.

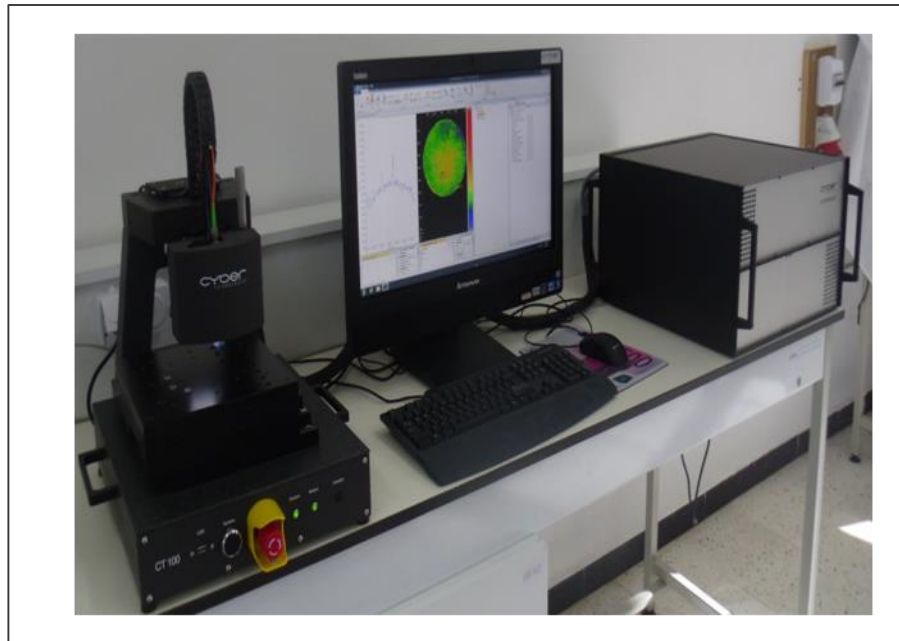


Figure 2.6 : Photo du dispositif du profilomètre 3D

2.4.3.1. Critères de rugosité

Parmi la cinquantaine de paramètres permettant de définir un état de surface, tous ne sont pas normalisés, certains ont même disparu. La norme ISO 4287 définit différents critères de rugosité en les classant en quatre familles : paramètres d'amplitude, paramètres d'espacement, paramètres hybrides, courbes et paramètres associés. Les mesures quantitatives effectuées à partir des profils enregistrés permettent de calculer deux paramètres d'amplitude différents (R_a , R_t) [116] :

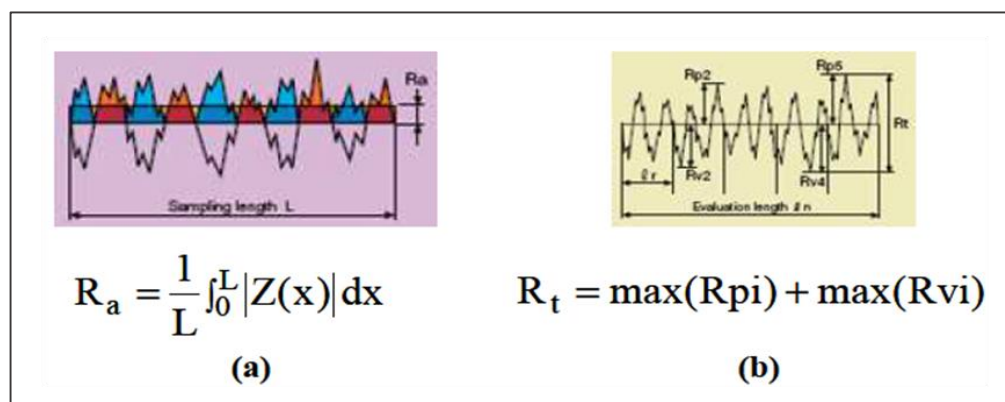


Figure 2.7 : Paramètres utilisés pour analyser le profil de la surface des substrats (norme ISO 4287 [117])

- **Ra** (Figure 2.7-a) : Ecart moyen arithmétique du profil évalué sur une longueur de base L.
- **Rt** (Figure 2.7-b) : Somme de la plus grande des hauteurs de saillie Z_{pi} et de la plus grande des profondeurs des creux Z_{vi} sur la longueur d'évaluation.

Avant la réalisation des essais de frottement et de corrosion, les différents échantillons ont été polis manuellement avec différents grades de papier SiC compris entre 400 et 4000 selon les types d'analyses effectuées. Par la suite nettoyés dans un bain à ultrasons pendant 15 minutes avec de l'éthanol puis rincés à l'eau distillée. Enfin, les échantillons ont été séchés à l'air chaud.

2.5. Caractérisation tribologique

Dans de nombreux cas, une réduction de l'usure est recherchée, ainsi qu'une minimisation du frottement, il existe différentes méthodes d'acquisition de résultats relatifs à la qualification et à la quantification de la résistance à l'usure. Parmi ces méthodes, la mesure du coefficient de frottement et du taux d'usure ou la détermination des mécanismes d'endommagement des surfaces en contact. Les principaux mécanismes d'usure connus sont : l'usure par adhésion, l'usure par abrasion, l'usure par érosion, l'usure par fatigue et l'usure par corrosion. Notons qu'un couple de tribologie peut être le siège de plusieurs mécanismes d'usure successifs ou simultanés. Vu que les alliages de titane utilisés en biomédical présentent un mauvais comportement tribologique, une étude des propriétés tribologiques et les mécanismes d'usure de l'alliage TiNi à différents teneurs en Ni et l'alliage TA6V4, s'est avérée nécessaire.

Les essais d'usure par glissement à sec ont été effectués à l'aide d'un tribomètre CSM-Instrument Bille-Pion/Disque, conformément à ISO 7148, ASTM G99-95a, ASTM G 133-95. Cette méthode d'essai implique un couple (partenaire/partenaire statique). Le partenaire statique est une bille d'alumine ($H = 16.14\text{GPa}$) de 6mm de diamètre (fournie par CSM Instruments), qui glisse contre l'échantillon en mouvement. Les paramètres d'essais tribologiques sont résumés dans le [Tableau 2.1](#). Les valeurs instantanées de la charge normale appliquée (F_n), de la charge tangentielle (F_t) ont été mesurées et enregistrées en continu à l'aide d'un système d'acquisition de données Tribbox 4.49. Les données permettent de calculer automatiquement la variation du coefficient de frottement en fonction du temps, du parcours et le nombre de cycle. Etant donné que le coefficient de frottement est défini comme le rapport de la force tangentielle et de la force normale ($\mu = F_t/F_n$), Les résultats de mesures dépendent des conditions d'essais à savoir : la charge appliquée, l'état de surface des échantillons, la vitesse de glissement, la distance de glissement, le couple en contact, les conditions d'aérodynamique (humidité, température et environnement) [118].

L'équation d'usure proposée par Archard [119] a été utilisée pour calculer le taux d'usure.

$$\text{Taux d'usure} = V \div WL \quad 2.5$$

Où V (mm^3) est le volume d'usure, W (N) la charge appliquée et L (M) la distance totale de glissement. Après les essais d'usure, les pistes d'usure ont été balayées à l'aide d'un profilomètre de source laser, au niveau de l'Ecole Nationale supérieure des Mines et Métallurgie (ENSMM). Le volume d'usure a été estimé à partir de la section transversale de la piste d'usure. Pour chaque trace d'usure, les tests de profile 2D ont été obtenus après trois essais. Les mécanismes d'usure des traces usées pour les différents échantillons testés, a été révélé par le microscope électronique à balayage Quanta 250-FEI. Trois mesures ont été réalisées sur chacun des échantillons ($\text{Ti}_{60}\text{Ni}_{40}$, $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{50}$, $\text{Ti}_{40}\text{Ni}_{60}$, TA6V4). Pour chaque expérience, une longueur totale mesurée de 1m. Le traitement du signal est ensuite effectué à l'aide du logiciel Scan CT 8.

Le frottement de la bille sur les échantillons a engendré la formation d'un méplat sur celui-ci (Figure 2.8), avec lequel on déduit le volume de la matière perdue. La formule permettant de calculer le volume d'usure de la bille, V_{Bille} , [120] est la suivante :

$$V = \frac{\pi h}{6} \left(\frac{3D^2}{4} + h^2 \right) \quad 2.6$$

$$\text{Où : } h = R - \sqrt{R^2 - \frac{D^2}{4}} \quad 2.7$$

Avec : R : rayon de la bille, D : diamètre de la trace d'usure

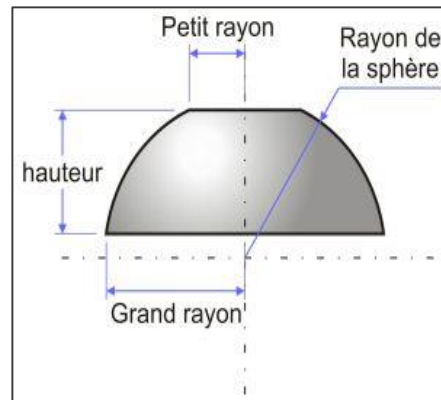


Figure 2.8 : Schéma illustratif d'une bille usée

Tableau 2.1 : Paramètres des tests tribologiques

Charge appliquée (N)	2N, 4N
Vitesse linéaire (cm/s)	1
Distance de glissement (m)	20
Diamètre de la trace d'usure (mm)	2
Diamètre de la bille (mm)	6
Rugosité de la bille d'alumine Ra (μm)	1,52
Rugosité initiale des alliages Ra (μm)	0,06
Environnement	Air
Température ($^{\circ}\text{C}$)	20 \pm 3
Humidité	40 \pm 5
Fréquence (Hz)	40Hz

2.6. Essais de corrosion

Différentes techniques électrochimiques sont couramment utilisées pour étudier les réactions qui se passent à l'interface métal/électrolyte. Ces techniques sont dites stationnaires et non-stationnaires. Elles mettent en jeu toutes les deux les mesures de potentiel et/ou de courant. Le premier groupe permet de recueillir des informations liées à la cinétique de corrosion, il englobe les courbes potentiel-temps, potentiodynamiques, polarisation cyclique, etc. le deuxième groupe est basé sur l'utilisation des fonctions de transfert et dont la spectroscopie d'impédance électrochimique (S.I.E.) fait partie. On fait appel à ces techniques non-stationnaires dans le cas de systèmes très résistants ou pour l'étude des mécanismes réactionnels.

2.6.1. Description de la cellule électrochimique et choix des paramètres expérimentaux

La résistance à la corrosion des alliages TiNi à différentes teneurs en Ni et l'alliage TA6V4, dans les deux milieux physiologique (Tableau 2.2) ; la solution de Hank [72] et la salive artificielle [80], ont été évaluée par un Potentiostat/Galvanostat Biologic SP300 contrôlé par un analyseur EC-Lab V10.40 utilisé pour ajuster les résultats expérimentaux. Une cellule électrochimique à trois électrodes (Figure 2.9) a été utilisée pour la mesure électrochimique : une électrode en calomel saturée (SCE) comme électrode de référence, un fil en platine (Pt) comme électrode auxiliaire et une électrode de travail (WE) qui est les alliages testés. Pour l'étude électrochimique, les mesures du potentiel d'équilibre à circuit ouvert (OCP), les courbes de polarisation potentiodynamique linéaire et cyclique, outre la technique de spectroscopie d'impédance (EIS) pour les alliages TiNi (40, 50 et 60% Ni) et Ti6Al4V sont réalisées dans les deux solutions physiologiques (Hank et la salive artificielle). La technique du potentiel à circuit ouvert (OCP.) a permis d'évaluer l'évolution du potentiel pendant deux heures (7200s) d'immersion. La technique de polarisation potentiodynamique a été mise à profit pour déterminer le comportement général à la corrosion des alliages. Les courbes potentiodynamiques sont tracées

dans la plage de surtension entre (-0,8 et 1 V/SCE), avec une vitesse de balayage de 1mV/s. Le potentiel de corrosion (E_{corr}), la densité de courant de corrosion (i_{corr}), et la vitesse de corrosion ont été obtenus par l'extrapolation des droites de Tafel. Afin de mieux comprendre les phénomènes qui se déroulent à l'interface métal-solution et voir la stabilité et la reproductibilité de formation du film passif à la surface des échantillons, la spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) a été utilisée dans la gamme de fréquence 100kHz à 10mHz avec une amplitude de 10mV à l'OCP, identique à celle utilisée par Wang et al [84]. Afin d'assurer une reproductibilité acceptable des résultats, les essais sont répétés au moins trois fois pour chaque expérience et effectués à 298k.

Tableau 2.2 : Composition de milieux physiologique d'après [72] [80]

Éléments	Solution Hank (g/l)	Salive artificielle (g/l)
NaCl	8.0	-
KCl	0.40	1.47
CaCl ₂	0.14	-
NaHCO ₃	0.35	1.25
MgCl ₂ .6H ₂ O	0.60	-
MgSO ₄ .7H ₂ O	0.06	-
Na ₂ .HPO ₄	0.06	-
KH ₂ PO ₄	0.60	0.19
Glucose.2H ₂ O	1.0	-
KSCN	-	0.52

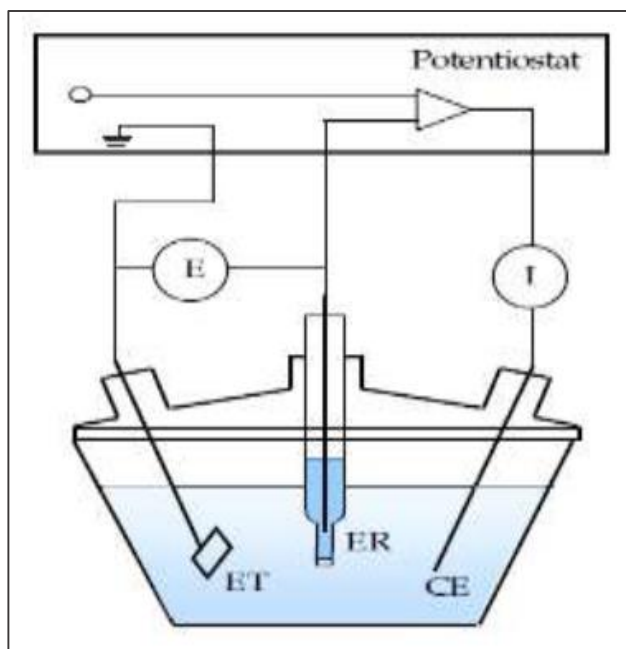


Figure 2.9 : Schéma d'une cellule électrochimique à trois électrodes

2.7. Essais de tribocorrosion

Lorsque l'on considère l'environnement autour d'un implant dentaire, ce dernier est soumis à la dégradation par des mécanismes plus complexes, qui sont le résultat de l'interaction de la corrosion électrochimique et d'un mécanisme d'usure mécanique dans l'environnement de corrosion biologique [73]. Notre étude porte sur la réponse de la tribocorrosion des alliages de titane étudiés lors de l'application d'un potentiel anodique, ou on constate que l'usure du titane pourrait être significativement augmentée dans ces conditions. L'objectif de cette étude est de comprendre le comportement de tribocorrosion de nouveaux alliages biomédicaux de titane ($\text{Ti}_{60}\text{Ni}_{40}$, $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{50}$, $\text{Ti}_{40}\text{Ni}_{60}$) obtenus par induction sous vide dans la salive artificielle simulée pour des implants dentaires, et leurs comparaisons avec l'alliage TA6V4 utilisé comme implant dentaire.

2.7.1. Technique de tribocorrosion

La technique de tribocorrosion permet de donner un aperçu de la perte de matière lors de l'usure dans un milieu corrosif et d'étudier les mécanismes qui engendrent les effets synergétiques/antagonistes de la corrosion et de l'usure. Les mesures de tribocorrosion sont réalisées à l'aide d'un appareil de tribocorrosion qui consiste en une cellule électrochimique couplée à un tribomètre (Figure 2.10). Ce couplage permet de réaliser des essais de frottement dans des conditions de corrosion bien définies. Le métal frotté est connecté en tant qu'électrode

de travail et immergé dans l'électrolyte (salive artificielle) d'une cellule équipée d'une électrode de référence (Ag/AgCl) et d'une contre-électrode (fil en platine). Une bille d'alumine de 10mm de diamètre a été utilisée comme partenaire statique. L'essai de tribocorrosion est effectué sous une charge normale appliquée de 4N sur une longueur de déplacement de 5mm. Le temps du test à durée 30min. Avant de commencer les essais de glissement, tous les échantillons ont été immergés dans l'électrolyte pendant 15min afin de permettre au potentiel de circuit ouvert de se stabiliser.

Dans cette thèse, nous avons utilisés la configuration d'un montage alternatif, où l'échantillon monté sur le tribomètre subi un mouvement de va-et-vient est l'électrode de travail (Figure 2.11). Dans ce cas, le coefficient de frottement est déterminé à partir de la mesure des charges normales appliquées et tangentielles. Afin d'évaluer les interactions entre l'usure et la corrosion, un essai a été utilisé, concernant l'usure par glissement sous potentiel anodique contrôlé. Le montage utilisé pour la réalisation de ces essais de tribocorrosion comprend un tribomètre type Tribo-Technique et un appareil de corrosion type Solastron. L'analyse des traces usées et la morphologie des mécanismes d'usure après les essais de tribocorrosion ont été étudiées par microscopie électronique à balayage (MEB, modèle ZEISS-EVO/MA25 couplé à la spectrométrie dispersive des rayons X en énergie EDS (OXFORD instruments X-Max^N), et par un profilomètre 3D de marque Veeco Wyko N19300.

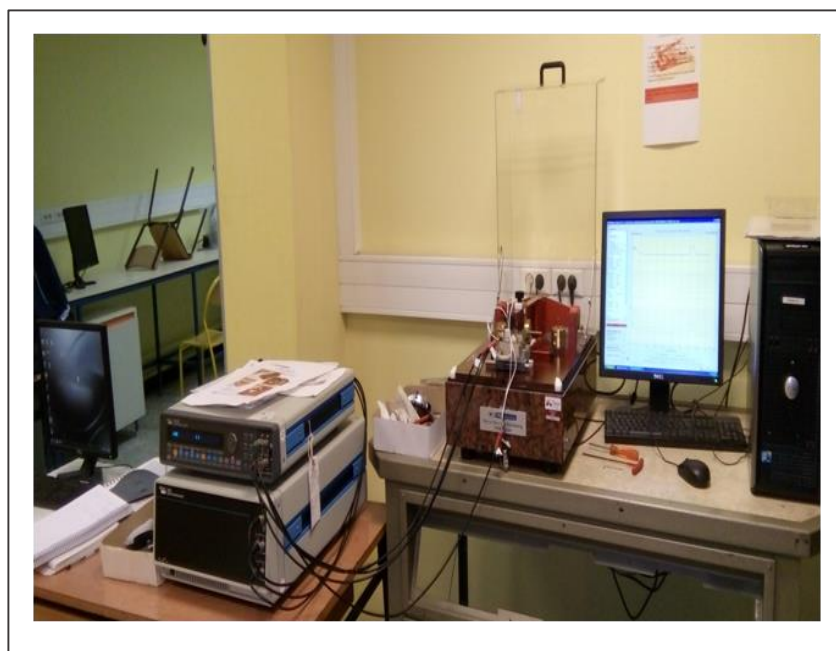


Figure 2.10 : Photo du dispositif de tribocorrosion

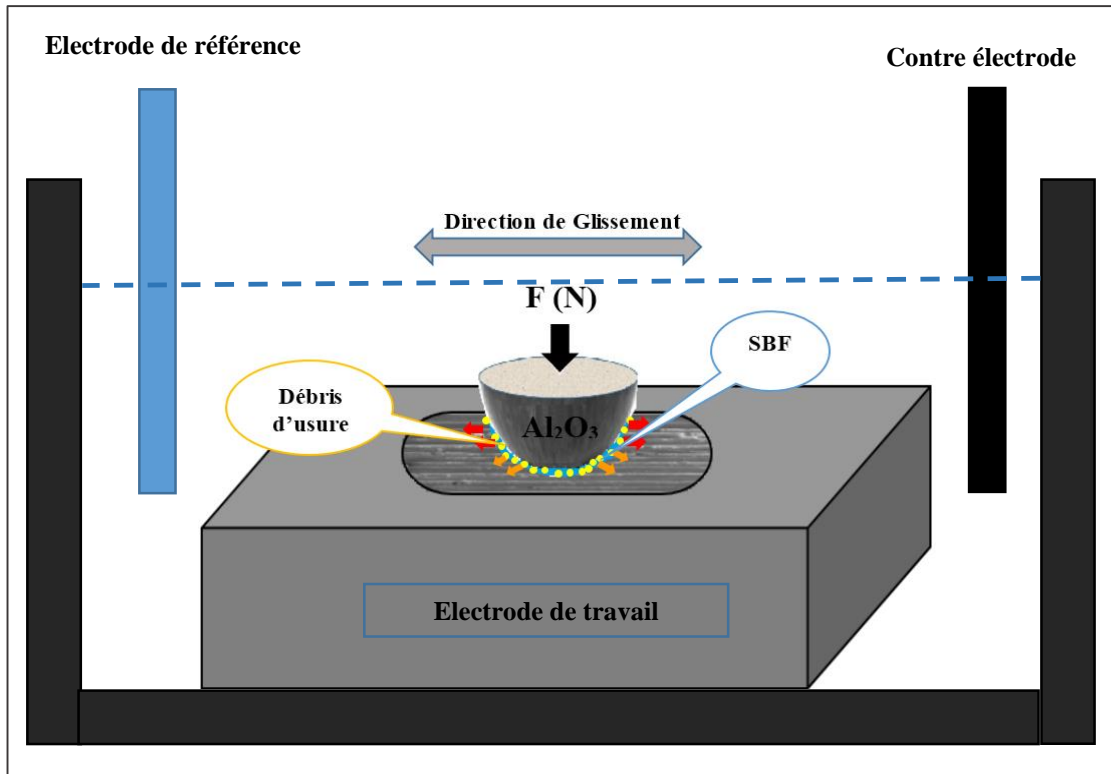


Figure 2.11 : Schéma représentatif du test de tribocorrosion dans la salive artificielle des alliages de titane et la bille Al_2O_3

2.8. Test de bioactivité pour les alliages Ti-Ni

La bioactivité est définie comme la propriété de créer des liens chimiques étroits à l'interface implant/tissu receveur. Elle dépend directement des propriétés physico-chimiques du matériau et elle s'oppose à la bioinertie (matériaux biocompatible mais inerte). Le caractère bioactif est contrôlé par la présence d'une couche d'apatite cristallisée à la surface de l'échantillon. La bioactivité in vitro des alliages $Ti_{60}Ni_{40}$, $Ti_{50}Ni_{50}$, $Ti_{40}Ni_{60}$, a été évaluée en termes de capacité de formation d'apatite (couche de phosphore de calcium) en immergant ces alliages séparément dans un volume de 10 ml de solution de fluide corporel simulé, renouvelé régulièrement par changement de la solution (SBF) à $37^\circ C$ et de pH voisin de 7 (pH et température du plasma humain) pendant 21 jours. Ensuite, tous les échantillons ont été retirés et lavés doucement avec de l'eau distillée, puis séchés dans une armoire chauffante à $60^\circ C$ pendant 1h. Nous avons ensuite mené une caractérisation par des observations par microscopie électronique à balayage (MEB) et analyse EDS afin de voir la formation de la couche de phosphore de calcium in vitro présente sur la surface des différents alliages TiNi.

2.9. Conclusion

Dans ce chapitre on a présenté avec détails, le processus d'élaboration des alliages de TiNi avec différentes teneurs en Ni, et les différentes techniques utilisées pour la caractérisation structurale, et pour étudier le comportement à l'usure et à la corrosion, ainsi qu'à la tribocorrosion de ces alliages et l'alliage TA6V4 et l'étude du caractère bioactif à savoir :

1. Techniques de caractérisation structurale et de surface (MEB, EDS, DRX, Dureté instrumenté, Rugosité,...).
2. Caractérisations tribologiques : frottement à sec, avec différents paramètres.
3. Techniques électrochimiques : OCP, polarisation potentiodynamique, et impédances électrochimiques (E.I.S).
4. Technique de tribocorrosion : effet synergique de glissement alternatif, et sous potentiel anodique appliqué.
5. Test de bioactivité in vitro par immersion dans la solution SBF à 37°C pour les différents alliages TiNi.

Chapitre 3

Résultats et interprétations

Dans cette partie, nous présentons les différents résultats et leurs interprétations pour les alliages TiNi élaborés et caractérisés et l'alliage TA6V4 utilisé pour comparaison.

3.1. Analyse structurale

La microstructure des alliages TiNi à différentes teneurs en Ni, a été caractérisée par microscopie électronique à balayage ainsi que par la diffraction des rayons X.

3.1.1. Microstructure MEB

La caractérisation structurale de nos alliages nous a permis d'observer la formation de certaines phases par refroidissement lent depuis l'état liquide. Les résultats de l'analyse métallographique au microscope électronique à balayage des alliages TiNi à différentes teneurs en nickel sont représentés par la [Figure 3.1](#), [Figure 3.2](#) et [Figure 3.3](#). Ces figures apportent l'information sur le mode de solidification de l'alliage.

D'après la [Figure 3.1](#) (micrographies MEB de l'alliage $Ti_{60}Ni_{40}$), On observe que la microstructure de l'alliage polycristallin est constituée d'une matrice sombre dans laquelle sont réparties des précipités clairs caractéristiques d'une solidification dendritique. Selon la [Figure 3.1 .b](#), à un grossissement élevé, avec une analyse quantitative EDS portée sur le [Tableau 3.1](#), la matrice grise sombre majoritaire représente l'intermétallique Ti_2Ni , et les précipités (phase claire) représentent la phase TiNi. La formation de la structure ainsi que la morphologie des phases est régie par la position du Ni dans le mélange de départ qui influe sur le processus de diffusion (ΔH de formation). La formation de l'intermétallique Ti_2Ni est attribuée à la diffusion du Ni dans le réseau de Ti qui est plus rapide, de plus l'atome de Ni, a un rayon atomique ($1,62\text{\AA}$) plus faible que le rayon de l'atome de Ti (2\AA).

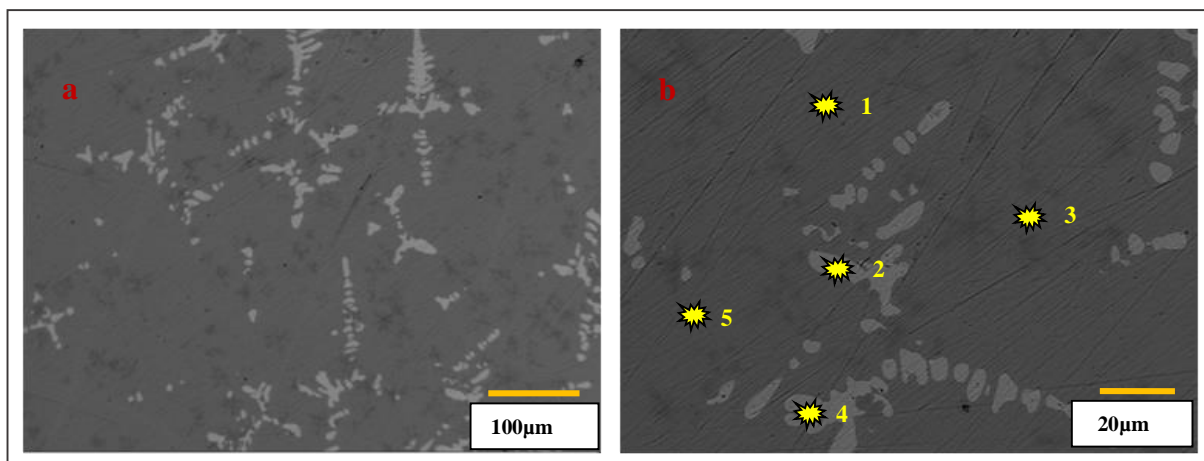


Figure 3.1 : Micrographies MEB de l'alliage $Ti_{60}Ni_{40}$ à différents grossissements

Tableau 3.1 : Composition atomique ponctuelle de l'alliage $Ti_{60}Ni_{40}$

Élément	Spectre 1	Spectre 2	Spectre 3	Spectre 4	Spectre 5	Statistiques		Moyenne
						Max	Min	
Ti (%.at)	60,58	52,00	68,34	52,31	67,00	68,34	48,00	60,05
Ni (%.at)	39,42	48,00	31,66	47,69	33,00	52,00	31,66	39,95
Phase probable	Ti_2Ni	$TiNi$	Ti_2Ni	$TiNi$	Ti_2Ni	-	-	-

D'après la Figure 3.2 (micrographies MEB de l'alliage $Ti_{50}Ni_{50}$), On observe que la microstructure est constituée d'une matrice claire dans laquelle sont répartie aléatoirement des précipités plus sombres de formes complexes appelés « scripts chinois ». La Figure 3.2.b et l'analyse quantitative EDS mentionnée par le Tableau 3.2, montrent que les différents constituants de la structure, sont des intermétalliques de type A_2B qui adoptent la forme spécifique citée préalablement, répartie dans une matrice constituée de l'intermétallique $TiNi$ (base de l'alliage). Ces résultats paraissent en parfaite conformité avec les phases du diagramme d'équilibre $Ti-Ni$ [121].

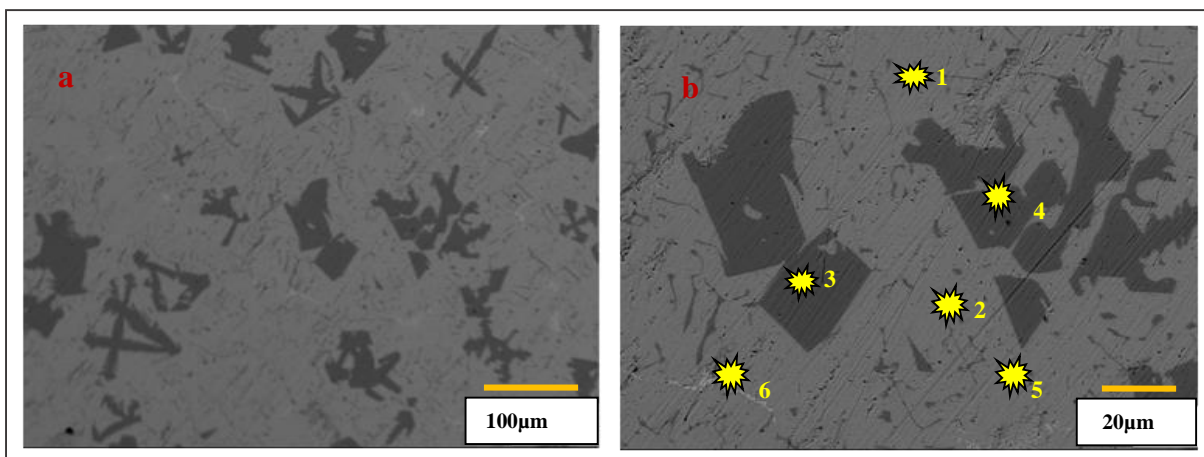


Figure 3.2 : Micrographies MEB de l'alliage $Ti_{50}Ni_{50}$ à différents grossissements

Tableau 3.2 : Composition atomique ponctuelle de l'alliage $Ti_{50}Ni_{50}$

Élément	Spectre 1	Spectre 2	Spectre 3	Spectre 4	Spectre 5	Spectre 6	Statistiques		Moyenne
							Max	Min	
Ti (%.at)	47,44	54,15	66,50	63,89	53,36	31,66	66,50	31,66	51,36
Ni (%.at)	52,56	45,85	33,50	36,11	46,64	68,34	68,34	68,34	48,64
Phase probable	NiTi	TiNi	Ti ₂ Ni	Ti ₂ Ni	TiNi	Ni ₂ Ti	-	-	-

D'après la Figure 3.3 représentant les micrographies MEB de l'alliage $Ti_{40}Ni_{60}$, on note la présence de la phase NiTi majoritaire qui constitue la matrice, de couleur grise avec des précipités de morphologie lamellaires claires finement dispersées dans la matrice qui indique la présence d'intermétalliques de type Ni₂Ti, selon l'analyse EDS (Tableau 3.3), de fractions volumiques importantes et un autre précipité plus sombre qui représentent l'intermétalliques Ti₂Ni. Ces phases peuvent avoir un effet durcissant et parfois même fragilisant à froid. La formation de ces deux intermétallique reste tributaire de la position des particules de titane et de nickel dans le mélange de départ, et aussi du coefficient de diffusion du Ti dans le Ni et vice versa et du rayon atomique pour former les solutions solides de substitution.

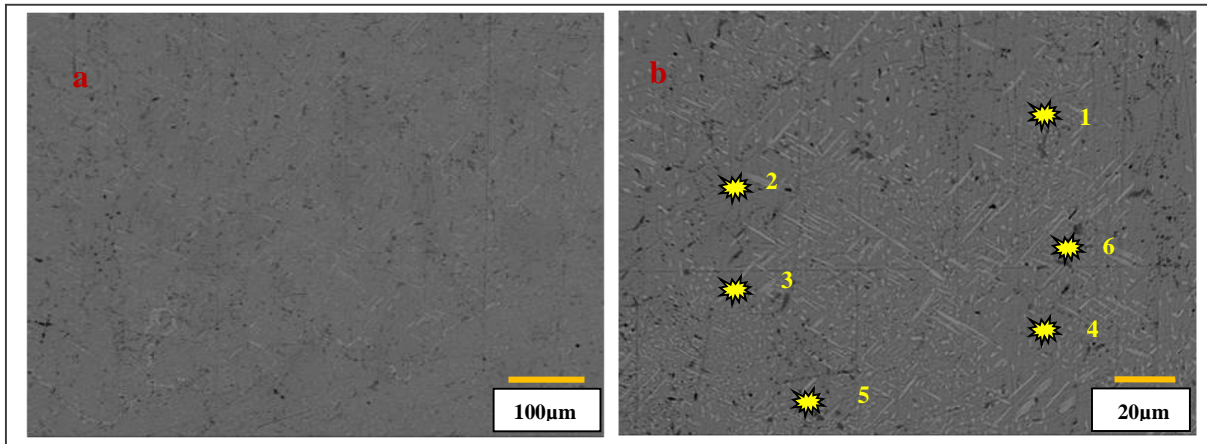


Figure 3.3 : Micrographies MEB de l'alliage $Ti_{40}Ni_{60}$ à différents grossissements

Tableau 3.3 : Composition atomique ponctuelle de l'alliage $Ti_{40}Ni_{60}$

Élément	Spectre 1	Spectre 2	Spectre 3	Spectre 4	Spectre 5	Spectre 6	Statistiques		Moyenne
							Max	Min	
Ti (%.at)	49,32	33,98	37,59	47,86	61,40	65,72	65,72	66,02	49,87
Ni (%.at)	50,68	66,02	62,41	52,14	38,60	34,28	33,98	34,28	50,13
Phase probable	NiTi	Ni_2Ti	Ni_2Ti	NiTi	Ti_2Ni	Ti_2Ni	-	-	-

D'après les résultats de l'analyse chimique pour les différents échantillons énumérés dans le Tableau 3.1, Tableau 3.2 et Tableau 3.3, on note que les alliages de composition de départ $Ti_{50}Ni_{50}$ et $Ti_{40}Ni_{60}$, sont les plus proches de la composition équiatomique $Ti_{50}Ni_{50}$. Les trois alliages présentent une faible fluctuation de composition chimique déterminée par analyse EDS au MEB comme l'indique les tableaux ci-dessus. Ce résultat peut expliquer un taux plus important en précipités pour les trois alliages (voir Figure 3.1, Figure 3.2 et Figure 3.3). Pendant le chauffage par induction, la fusion est précédée par une réaction fortement exothermique ($\sim 2000^\circ C$) suite à une combustion, qui engendre l'évaporation d'une faible quantité du composant le moins réfractaire ($Ni=1455^\circ C$), ce qui entraîne un léger déséquilibre de la composition de l'alliage en faveur du titane.

Cependant, la formation de ces phases, leurs proportions, leurs morphologies ainsi que leurs fractions volumiques restent tributaires du pourcentage de Ni (selon la composition stœchiométrique de départ), et le processus de diffusion qui est ralenti dans le cas des deux éléments en substitution Ti et Ni, ainsi que le processus de solidification et l'enthalpie ΔH de formation (Tableau 3.4). On peut voir d'après les énergies libres de formation des phases

intermétalliques stables, que celles de Ti_2Ni sont inférieures à celles de $TiNi$. Une fois que ces phases formées, il est donc peu probable que ces dernières disparaissent complètement.

Tableau 3.4 : Enthalpies standard de formation à 298,15 °K [122]

Substance	ΔH° kJ / mole	Domaine de stabilité (°K)
Ti Ni ₃	-140.2	< 1653 (1379.85 °C)
Ti ₂ Ni	-83.68	< 1257 (983.85 °C)
Ti Ni	- 66.53	< 1583 (1309.85 °C)

L'analyse EDS de l'alliage TA6V4 est donnée par le Tableau 3.5.

Tableau 3.5 : Composition de l'alliage TA6V4 (% massique)

Ti	Al	V	Fe	C	O	N	H
Compl.	6,08	4,03	0,143	0,061	0,131	0,005	0,002

3.1.2. Analyse par diffraction des rayons X

La Figure 3.4 représente les spectres de diffraction superposés des alliages $TiNi$ à différentes teneurs en Ni. Les résultats de cette analyse présentent un ensemble de pics très fins, synonymes d'une structure totalement cristallisée. L'identification de l'ensemble des phases qui compose le matériau reste difficile. En effet, le nickel peut former avec le titane à la fois des solutions solides et des composés définis, selon sa concentration dans l'alliage. La différence de la teneur en Ni au sein de l'alliage engendre une diversité des phases (intermétalliques) au cours de la solidification du métal en fusion. Tous les pics sont indexés et sont probablement attribuables à des intermétalliques types Ti_xNi_y . Certains pics ont pu être attribués à la présence de l'intermétallique $TiNi$, de structure cubique avec un paramètre de maille $a= 2,972\text{Å}$. L'intermétallique Ti_2Ni , $NiTi_2$, avec une structure cubique et un paramètre de maille $a=11,27\text{Å}$ et $a=11,31\text{Å}$ respectivement. Cependant, l'intermétallique Ni_2Ti de structure rhomboédrique de paramètres de structure $a=2,54\text{Å}$ et $c=43,64\text{Å}$.

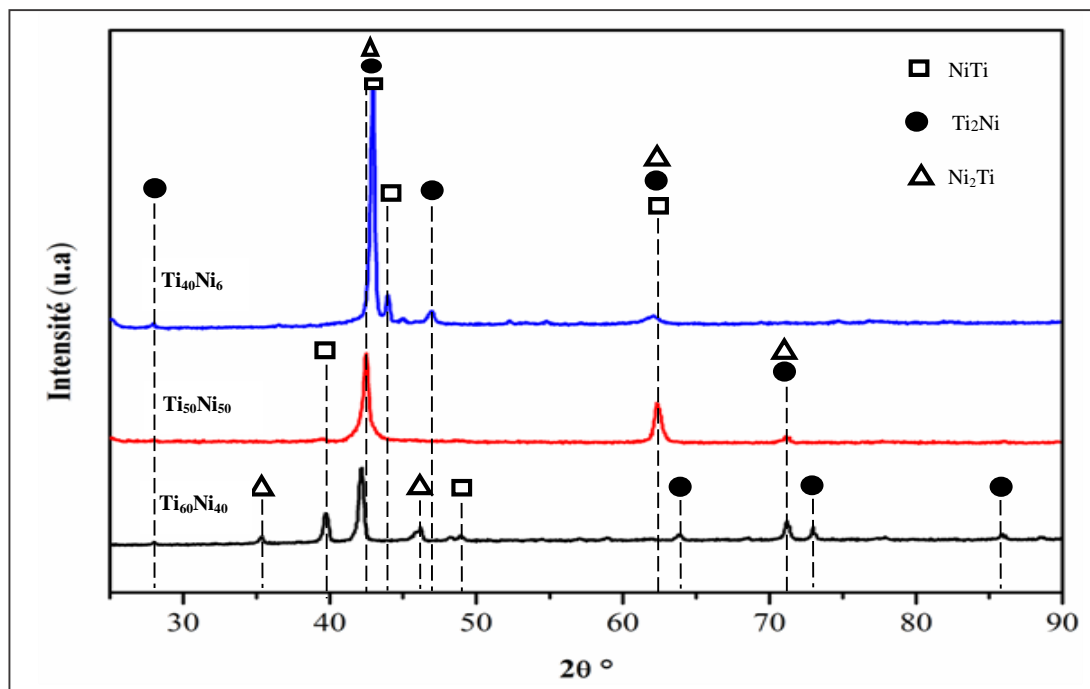


Figure 3.4 : Spectre de diffraction DRX de l'alliage TiNi à différentes teneurs en Ni

3.1.3. Conclusion

L'étude métallographique combinée au RX, MEB et EDS, nous a permis de mettre en évidence la présence de la phase TiNi ou bien NiTi qui présente la matrice pour les deux alliages $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{50}$ et $\text{Ti}_{40}\text{Ni}_{60}$, plus des phases précipités de type Ti_2Ni et Ni_2Ti . Pour l'alliage $\text{Ti}_{60}\text{Ni}_{40}$, la microstructure a révélé une matrice à base de Ti_2Ni comportant l'intermétallique NiTi. Donc, la structure cristalline et la morphologie des précipités dépendent de la composition du mélange de départ. Bien que la teneur en nickel soit différente, nous n'avons pas noté de différences majeures entre les microstructures des différents alliages. La nature des phases identifiées par analyse quantitative EDS semble identique pour les trois alliages (les mêmes phases presque sont retenues à température ambiante pour tous les alliages).

3.2. Propriétés mécaniques

3.2.1. Dureté instrumenté (Dureté Vickers)

Le comportement mécanique des échantillons TiNi à différentes teneurs en Ni et l'alliage TA6V4 a été étudié à travers la réalisation d'essais d'indentation instrumentée, en appliquant une charge de 100 N. Les valeurs de dureté et du module d'élasticité des trois alliages TiNi et l'alliage TA6V4 sont résumés dans le [Tableau 3.6](#). D'après ces valeurs, on remarque que l'alliage à 40 %

de Ni présente un bas module d'élasticité de 34 GPa et une dureté de 582 HV10. Tous les alliages présentent un module inférieur par rapport à celui de l'alliage TA6V4, module qui augmente avec la teneur en Ni.

Ce résultat est en parfait accord avec la littérature, le module d'Young de l'alliage TiNi dense varie entre 28-75 GPa [123]. Le faible module d'Young de ces trois alliages permet une meilleure compatibilité mécanique avec l'os [70] c'est à dire une meilleure diffusion des contraintes dans l'os ce qui diminue les risques de fragilisation de ce dernier. Les trois alliages de titane, ont globalement un comportement similaire.

Tableau 3.6 : Propriété mécaniques des alliages TiNi et l'alliage TA6V4

Alliage	Module d'Young (GPa)	Dureté HV10
Ti ₆₀ Ni ₄₀	34	582
Ti ₅₀ Ni ₅₀	55	599
Ti ₄₀ Ni ₆₀	56	563
TA6V4	61	564

3.2.2. Nanoindentation

Nous avons utilisé la méthode d'analyse d'Olivier et Pharr [124] pour déterminer la dureté et le module d'Young des trois alliages de titane à différentes teneurs en Ni et de l'alliage TA6V4. La Figure 3.5 représente les courbes charge – déplacement à la force appliquée de 50 mN. La dureté et le module d'élasticité représentent une moyenne de 20 essais pour chaque alliage. Les valeurs moyennes de E et H , ainsi que le rapport E/H sont indiqués dans le Tableau 3.7.

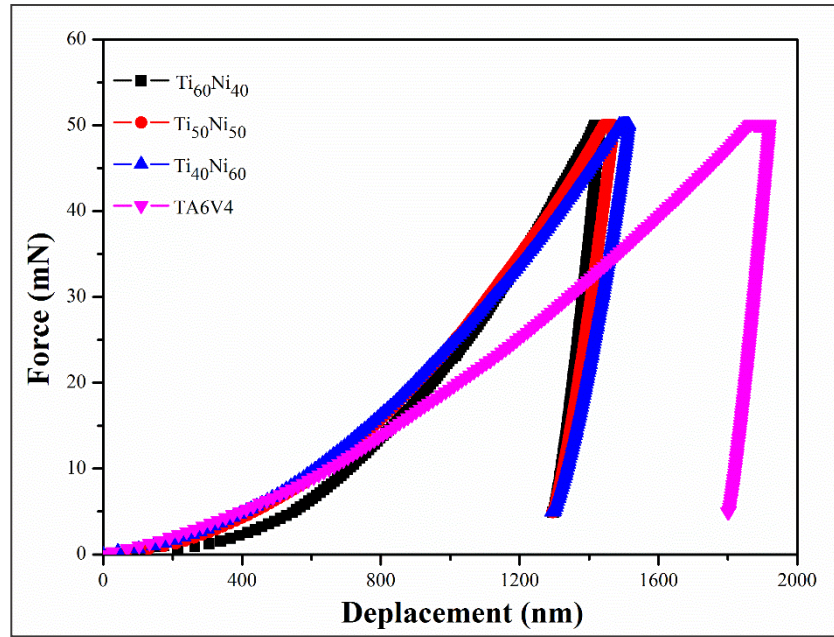


Figure 3.5 : Courbes charge-déplacement obtenues par la nanoindentation des alliages TiNi avec différentes teneurs en nickel et l'alliage TA6V4

Tableau 3.7 : Propriété mécaniques en nanoindentation des alliages TiNi et l'alliage TA6V4

Alliage	Module d' Young (GPa)	Dureté (GPa)	E/H
Ti ₆₀ Ni ₄₀	156	8,96	17,4
Ti ₅₀ Ni ₅₀	135	9,43	14,3
Ti ₄₀ Ni ₆₀	111	8,09	13,7
TA6V4	147	5,08	28,9

Tous les alliages ont subi la déformation élastique et plastique, avec une déformation résiduelle qui demeure après déchargement [96]. Ces courbes révèlent que les trois alliages de TiNi sont plus résistants à l'enfoncement plastique que l'alliage TA6V4. A la force appliquée, l'enfoncement maximum pour l'alliage TA6V4 (1900 nm) excède celui obtenu pour les trois alliages Ti₆₀Ni₄₀, Ti₅₀Ni₅₀ et Ti₄₀Ni₆₀ (respectivement 1300, 1450 et 1500 nm). La profondeur de l'empreinte résiduelle (la profondeur permanente) est de 1800nm pour l'alliage TA6V4 et de 1300 nm pour les trois alliages de titane.

Selon les valeurs moyennes de module et de dureté, on observe une diminution dans la valeur du module d'Young avec l'augmentation de la teneur de nickel pour les trois alliages, probablement en relation avec la fraction volumique des phases formées pour chaque échantillon.

La nanoindentation génère des contraintes élevées proche de la pointe de l'indenteur et aussi d'importants gradients de température, ce qui conduit par conséquent à la transformation de phase (Austénite-Martensite) [125]. Concernant les valeurs de dureté, on note que la dépendance n'est pas linéaire avec la variation du pourcentage de nickel (Figure 3.6). L'alliage $Ti_{40}Ni_{60}$ présente un rapport de module/dureté (E/H) plus faible que celui des alliages $Ti_{50}Ni_{50}$ et $Ti_{60}Ni_{40}$, c'est à dire que le comportement superélastique de l'alliage $Ti_{40}Ni_{60}$ est supérieur à celui des deux autres alliages de titane ($Ti_{50}Ni_{50}$ et $Ti_{60}Ni_{40}$) et de l'alliage TA6V4. Ce comportement superélastique favorise la croissance de nouveaux tissus osseux et fournit un transfert de charge en douceur [126]. R.Neupane et al [111] ont trouvé le même résultat pour l'alliage $Ni_{60}Ti$ avec un comportement superélastique plus élevé que pour l'alliage $TiNi$. Par contre, la valeur de dureté des alliages $Ti_{40}Ni_{60}$ et $Ti_{60}Ni_{40}$ est presque identique (8 GPa) et inférieure à celle de l'alliage $Ti_{50}Ni_{50}$ (9 GPa).

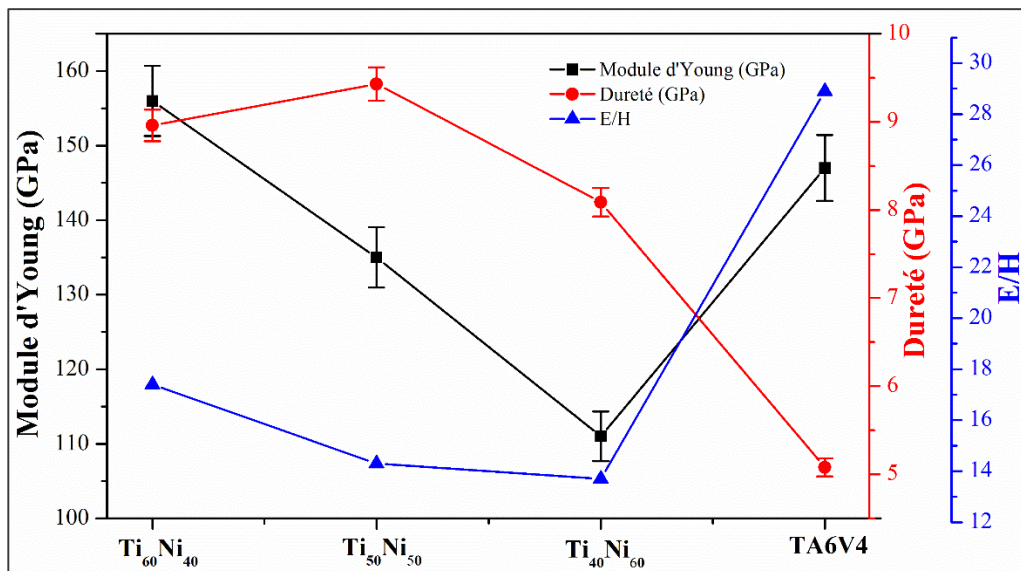


Figure 3.6 : Evolution du module d'Young et de la dureté et le rapport E/H en fonction de la teneur en Ni obtenue par un test de nanoindentation

3.3. Comportement tribologique

3.3.1. Coefficient de frottement

La Figure 3.7 et la Figure 3.8 montrent l'évolution du coefficient de frottement (COF) en fonction de la distance de glissement pour les couples $TiNi/Al_2O_3$ et $TA6V4/Al_2O_3$ respectivement sous la charge de 2N et 4N. L'analyse de ces courbes permet de distinguer deux périodes successives de frottement. La première serait une période de rodage ou de transition,

durant laquelle, le coefficient augmente rapidement jusqu'à atteindre une valeur maximale. Cette période est caractérisée par l'usure et la déformation plastique des aspérités de surface. La deuxième période correspond à la stabilisation du coefficient de frottement dont la valeur est maintenue constante indépendamment de la distance de glissement. Cette étape correspond à la formation des débris d'usure solides (troisième corps) pendant le processus de glissement [127] [102] [103]. L'alliage TA6V4 présente une période de rodage plus courte et un COF plus faible par rapport à celui des alliages TiNi pour les deux charges. Le faible COF de l'alliage TA6V4 peut être attribué à la formation de deux oxydes TiO_2 et Al_2O_3 , qui peuvent apparaître à la surface usée de l'alliage et réduisent ainsi son coefficient de frottement [128]. Les valeurs du coefficient de frottement moyennes sont indiquées sur le [Tableau 3.8](#).

Tableau 3.8 : Valeurs moyennes de COF des alliages TiNi et TA6V4

Alliage	COF Moy (2N)	COF Moy (4N)
Ti ₆₀ Ni ₄₀	0,68	0,63
Ti ₅₀ Ni ₅₀	0,64	0,65
Ti ₄₀ Ni ₆₀	0,65	0,64
TA6V4	0,43	0,21

Le COF moyen pour les alliages TiNi, sous les deux charges est presque le même, il varie entre 0,63 et 0,68.

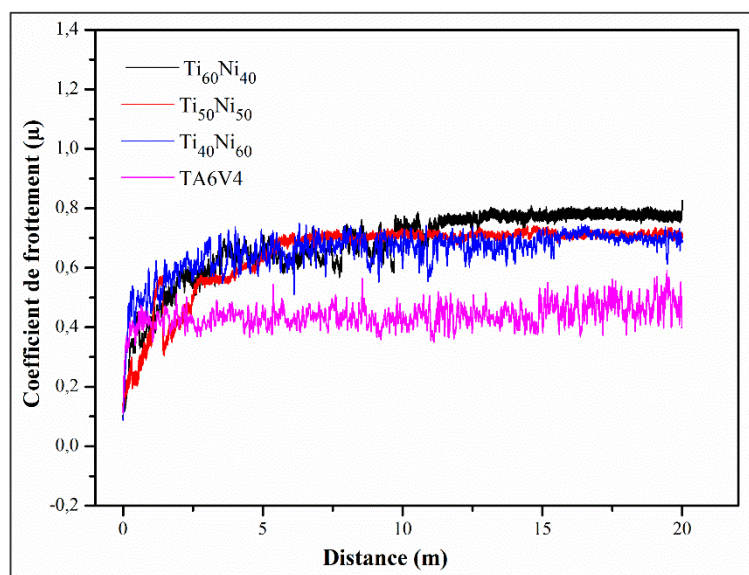


Figure 3.7 : Evolution du coefficient de frottement sous la charge 2N en fonction de la distance de glissement des alliages TiNi et TA6V4

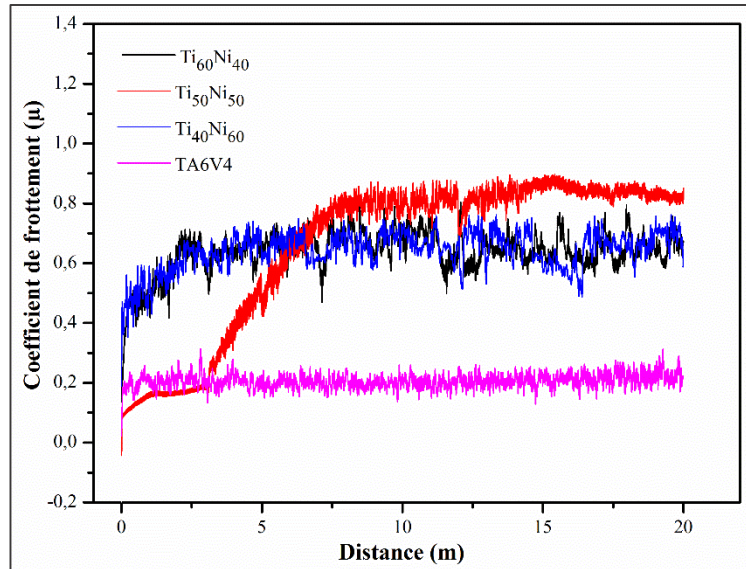


Figure 3.8 : Evolution du coefficient de frottement sous la charge 4N en fonction de la distance de glissement des alliages TiNi et TA6V4

En générale, toutes les courbes présentent des perturbations que l'on peut attribuer à la génération du troisième corps, surtout pour l'alliage TA6V4. La coexistence de deux oxydes (TiO_2 et Al_2O_3) conduit à une dégradation non uniforme de la couche du fait de son caractère hétérogène. Pour les alliages TiNi, qui présentent des valeurs du coefficient de frottement plus élevées, une couche d'oxyde monophasée (TiO_2) accuse moins de perturbations. Les résultats de l'analyse de surface en 3D des traces d'usure (Figure 3.9 et Figure 3.10) confirment le caractère perturbé des traces d'usure obtenues sur l'alliage TA6V4. La morphologie des pistes d'usure de tous les alliages pour la charge 2N, présente plusieurs rainures de différentes profondeurs et largeurs, avec des pics qui sont présent sur les sillons d'usure de l'alliage $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{50}$ et TA6V4. Ceci traduit une déformation plastique des alliages, avec une forte tendance de l'alliage TA6V4, où la hauteur de ces pics est plus importante. Pour la charge 4N, les photos 3D, montrent l'absence des pics pour tous les alliages avec une augmentation de la profondeur des sillons d'usure, suggérant une augmentation du taux d'usure.

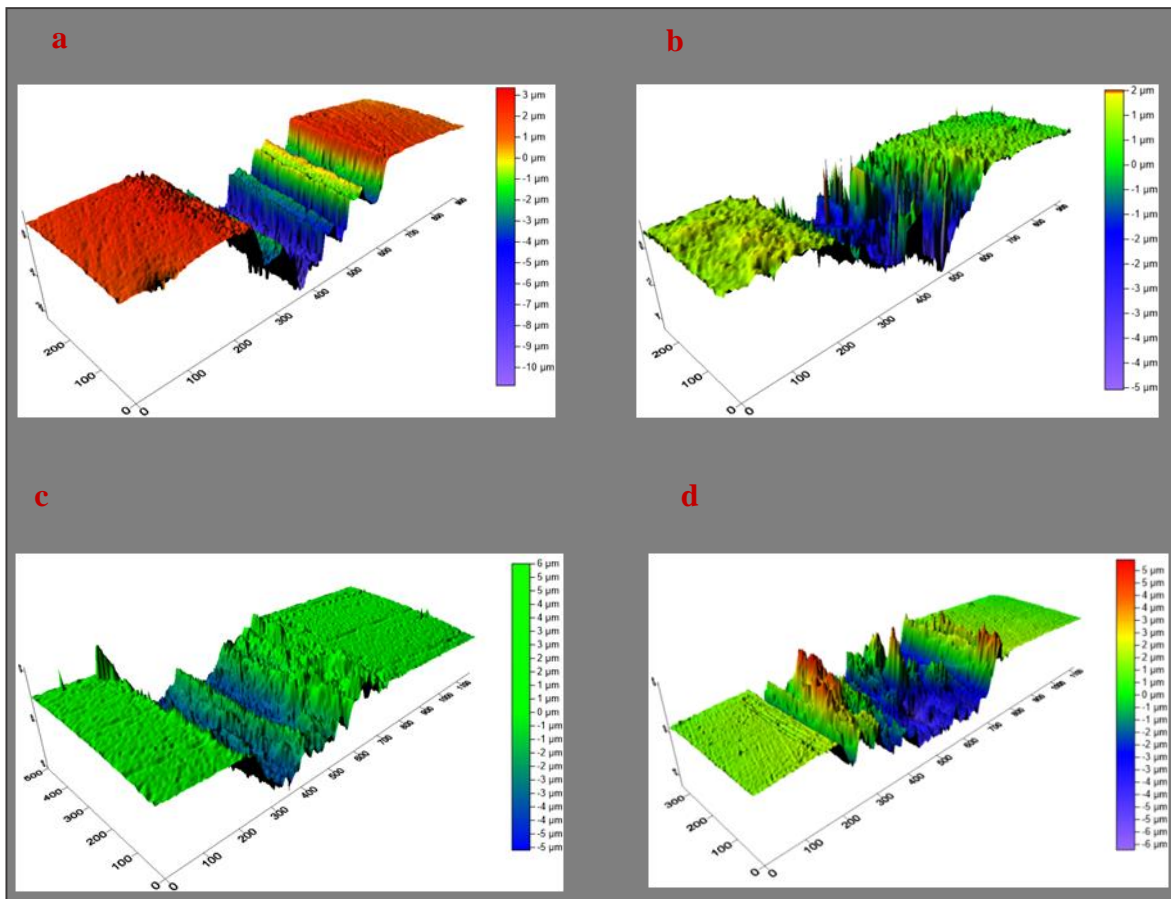


Figure 3.9 : Photos en 3D du sillon d'usure sous une charge de 2N des alliages :a) $\text{Ti}_{60}\text{Ni}_{40}$, b) $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{50}$, c) $\text{Ti}_{40}\text{Ni}_{60}$, d) TA6V4

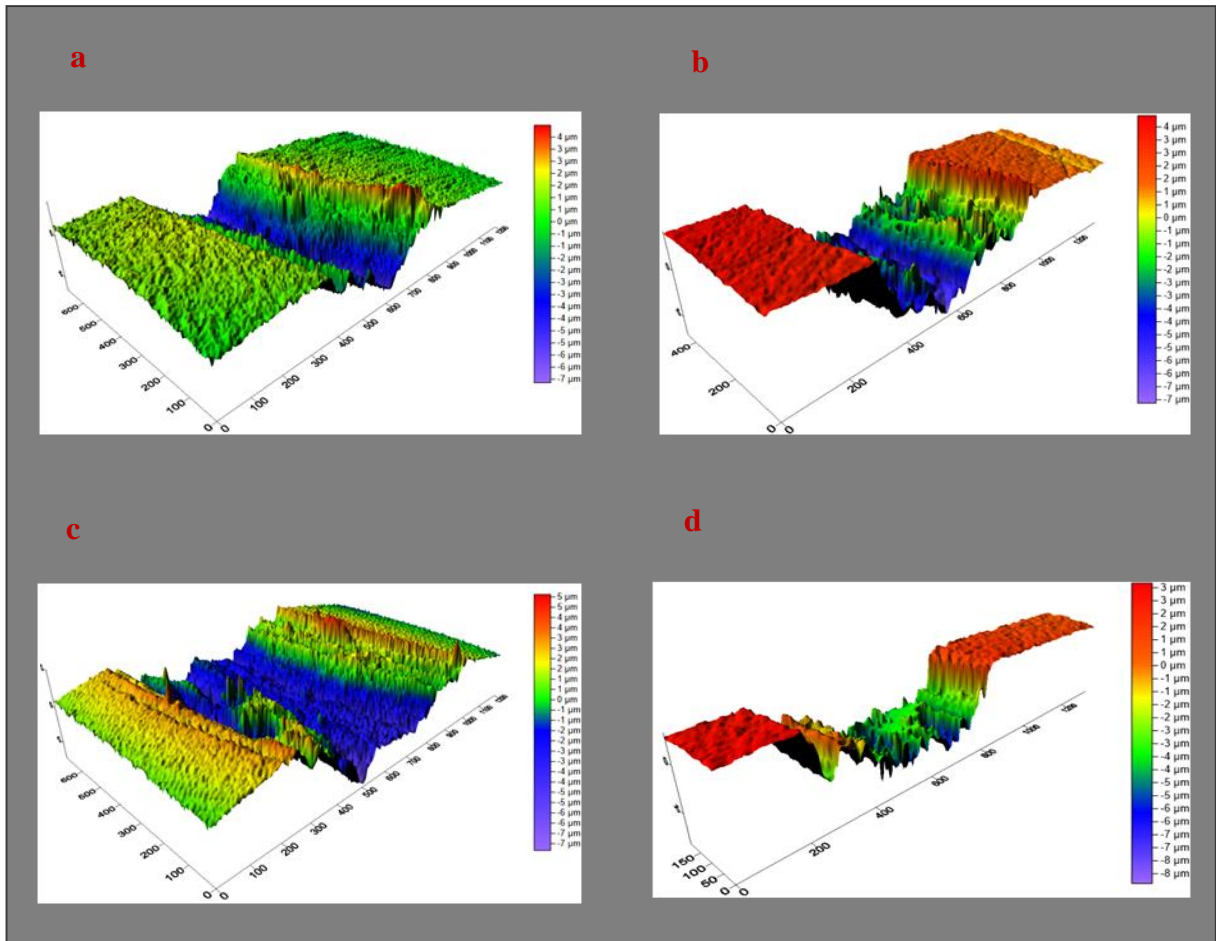


Figure 3.10 : Photos en 3D du sillon d'usure sous une charge de 4N des alliages : a) $Ti_{60}Ni_{40}$, b) $Ti_{50}Ni_{50}$, c) $Ti_{40}Ni_{60}$, d) TA6V4

3.3.2. Taux d'usure

Les tests d'usure ont engendré des taux d'usure différents pour les différents alliages. Les valeurs du taux d'usure sont rapportées dans le [Tableau 3.9](#). Nos observations expérimentales semblent être confirmées par la loi d'Archard selon laquelle le volume perdu du matériau est inversement proportionnel à la valeur de dureté du matériau [129].

Tableau 3.9 : Taux d'usure des différents alliages pour la charge 2N et 4N

Alliage	Taux d'usure	
	(2Nx 10 ⁻⁴ mm ³ /N/m)	(4Nx 10 ⁻⁴ mm ³ /N/m)
Ti ₆₀ Ni ₄₀	2,92	3,51
Ti ₅₀ Ni ₅₀	1,33	2,29
Ti ₄₀ Ni ₆₀	2,09	2,76
TA6V4	9,51	11,02

Les alliages étudiés montrent une différence significative dans les valeurs de dureté (9,43 GPa pour l'alliage Ti₅₀Ni₅₀, 8,96 GPa pour l'alliage Ti₆₀Ni₄₀, 8,09 GPa pour l'alliage Ti₄₀Ni₆₀ et 5,08GPa pour l'alliage TA6V4). D'après les valeurs du taux d'usure, on peut établir la relation suivante : taux d'usure Ti₅₀Ni₅₀ < Ti₄₀Ni₆₀ < Ti₆₀Ni₄₀ < TA6V4. L'alliage Ti₄₀Ni₆₀ a présenté un taux d'usure inférieur à celui de l'alliage Ti₆₀Ni₄₀ malgré sa dureté légèrement inférieure, en raison de sa superélasticité meilleure. La charge 4N a engendré un taux d'usure plus élevée que la charge 2N. Cela peut être expliqué par l'augmentation de la pression suite à l'augmentation de la surface de contact engendrée par l'augmentation de la charge. Par conséquent, on peut conclure que tous les alliages TiNi ont présenté une meilleure résistance à l'usure malgré un COF relativement plus élevée que celui de l'alliage TA6V4. Pendant le frottement, une grande quantité de débris d'usure peut être compactée à la surface de la bille ou à la surface des échantillons, avec possibilité de microsoudage. Cet édifice protège la surface des alliages en formant une couche d'oxydes protectrice stable [128].

Le volume d'usure de la bille d'alumine pour les alliages TiNi et TA6V4 est donné par le Tableau 3.10. Tous les alliages de titane TiNi présentent le plus faible volume d'usure. Tandis que, l'alliage TA6V4 engendre une dégradation plus accentuée de la bille dans le cas des deux charge 2N et 4N. Cela est probablement dû à une plus grande quantité de matière arrachée à la surface de l'alliage TA6V4 et accumulée à la surface de la bille. Il s'ensuit donc une dégradation plus intense de la surface de la bille par détachement des débris de la couche au cours du glissement. Les images optiques de la Figure 3.11 montrent une accumulation de débris collés à la surface des billes pour l'alliage Ti₅₀Ni₅₀ et l'alliage TA6V4 à la charge de 2N. Les traces d'usure produites sur les billes acquièrent une forme elliptique pour les deux alliages.

Tableau 3.10 : volume d'usure des billes Al_2O_3 pour les alliages $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{50}$ et TA6V4 aux différentes charges

Alliage	Volume d'usure ($2\text{N} \times 10^{-2} \text{ mm}^3$)	Volume d'usure ($4\text{N} \times 10^{-2} \text{ mm}^3$)
$\text{Ti}_{60}\text{Ni}_{40}$	0,76	2,33
$\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{50}$	0,39	5,08
$\text{Ti}_{40}\text{Ni}_{60}$	1,95	5,41
TA6V4	2,26	11,5

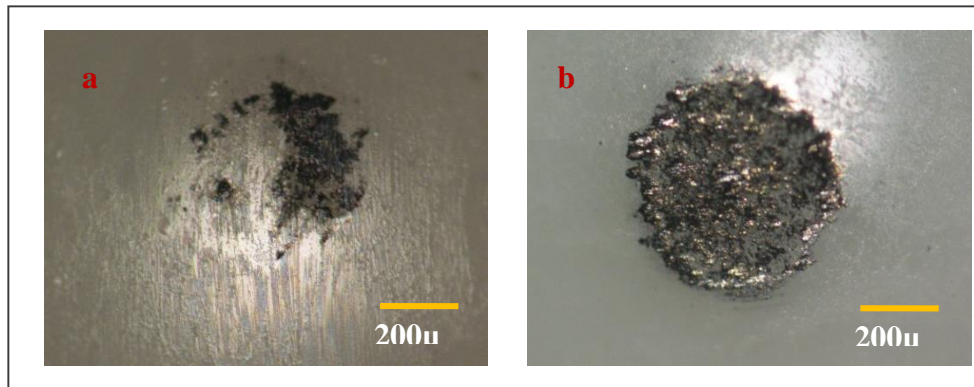


Figure 3.11 : Micrographies optiques montrant les traces d'usure sur les billes à la charge 2N : a) $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{50}$, b) TA6V4

3.3.3. Morphologie des pistes d'usure

La [Figure 3.12](#) et la [Figure 3.13](#) montrent des micrographies MEB des traces d'usure obtenues pour les différents alliages TiNi et TA6V4 respectivement à la charge 2N et 4N. Ces traces révèlent des zones de déformation plastique et des débris d'usure résultant d'abord de la destruction des aspérités de surface, et par la suite de la dégradation des couches écrouies et oxydées. Ces phénomènes produisent inévitablement un troisième corps qui intervient dans le processus de dégradation de la surface [127]. Nous notons également la présence de rainures parallèles à la direction de glissement visibles sur les surfaces usées, confirmant une usure abrasive. Cette dernière est induite par des phases dures (intermétalliques et oxydes), et par les débris d'usure issus des parties de l'alliage déformées plastiquement et écrouies [128]. Il existe également des signes de délaminage de la surface de contact par détachement suggérant une usure adhésive. Les intermétalliques Ti_2Al , Al_3Ti peuvent générer le troisième corps pendant le frottement de l'alliage TA6V4. Pour les alliages TiNi, les stries sont peu profondes. Il est alors suggéré que l'usure adhésive est prédominante dans ce cas.

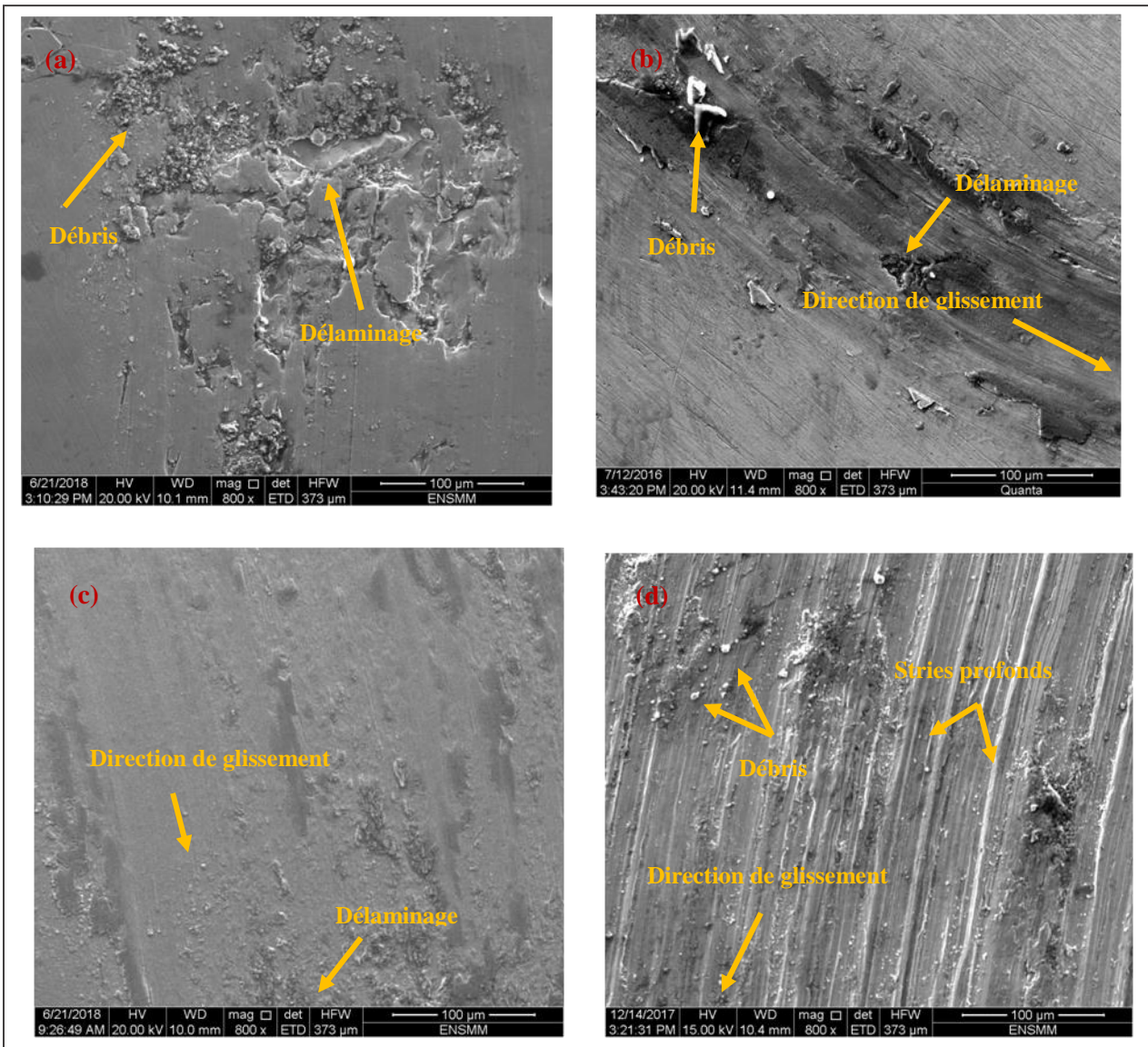


Figure 3.12 : Micrographies MEB montrant les morphologies d'usure sous la charge 2N des alliages a) Ti₆₀Ni₄₀, b) Ti₅₀Ni₅₀, c) Ti₄₀Ni₆₀, d) TA6V4

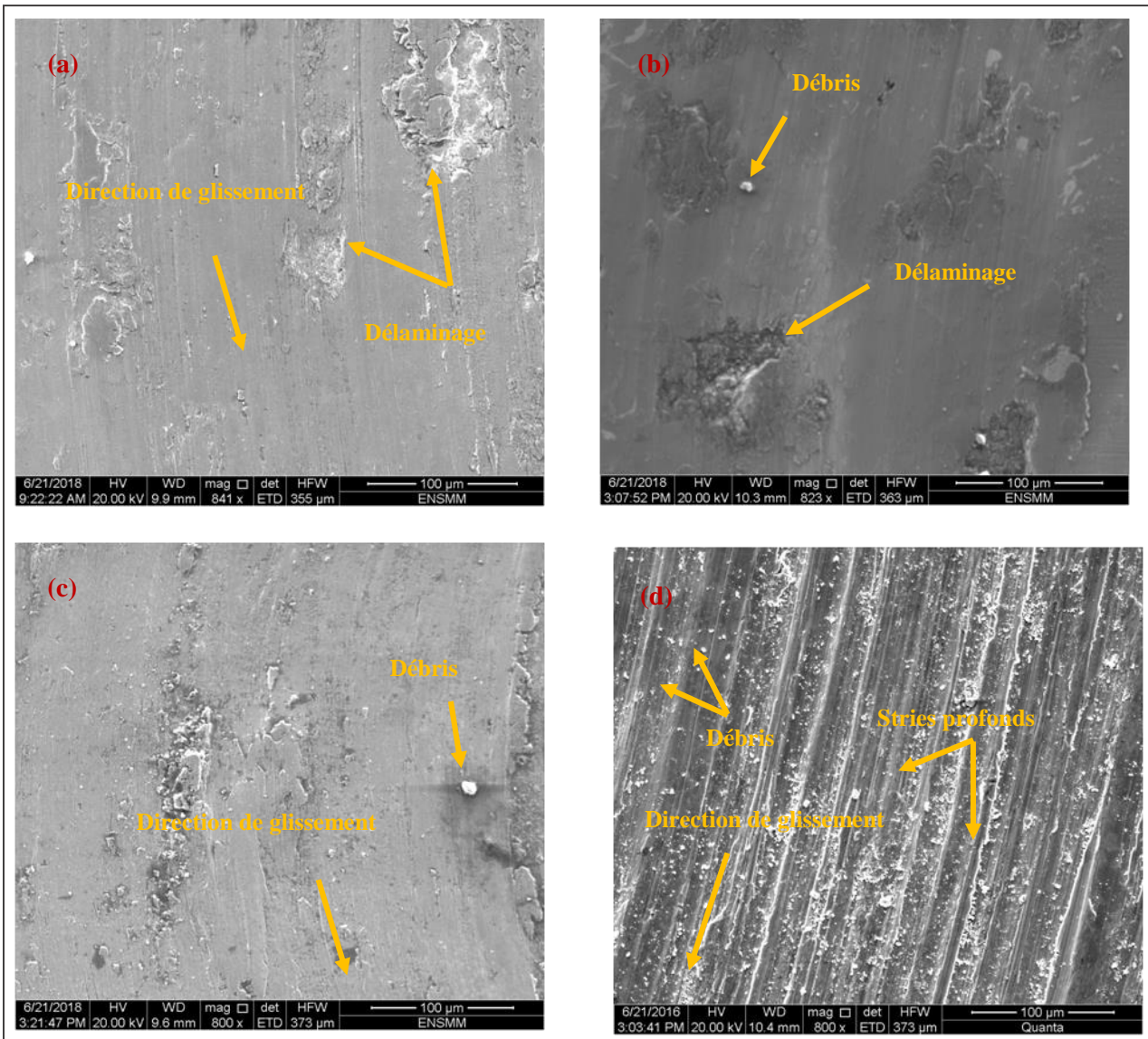


Figure 3.13 : Micrographies MEB montrant les morphologies d'usure sous la charge 4N des alliages a) $Ti_{60}Ni_{40}$, b) $Ti_{50}Ni_{50}$, c) $Ti_{40}Ni_{60}$, d) TA6V4

3.3.4. Influence de la charge appliquée

La Figure 3.14 représente des histogrammes comparatifs illustrant l'influence de la charge normale appliquée sur le taux d'usure des alliages TiNi et TA6V4 dans des conditions de glissement à sec. D'après cette figure, on observe que le taux d'usure augmente avec l'augmentation de la charge pour tous les alliages avec prédominance du taux d'usure pour l'alliage TA6V4. Nous attribuons cette augmentation à deux effets. Premièrement, l'augmentation de la charge engendre une augmentation de la pression à la surface de contact, qui conduit à son tour à une dégradation plus sévère de l'alliage. Deuxièmement, la charge élevée engendre une destruction du film d'oxyde protecteur formé à la surface des alliages suite à l'élévation de la température induite par le frottement.

La différence dans le taux d'usure et les caractéristiques de surface usées des différents alliages peuvent être partiellement attribués aux différences dans la dureté et le processus de déformation associée aux caractéristiques microstructurales.

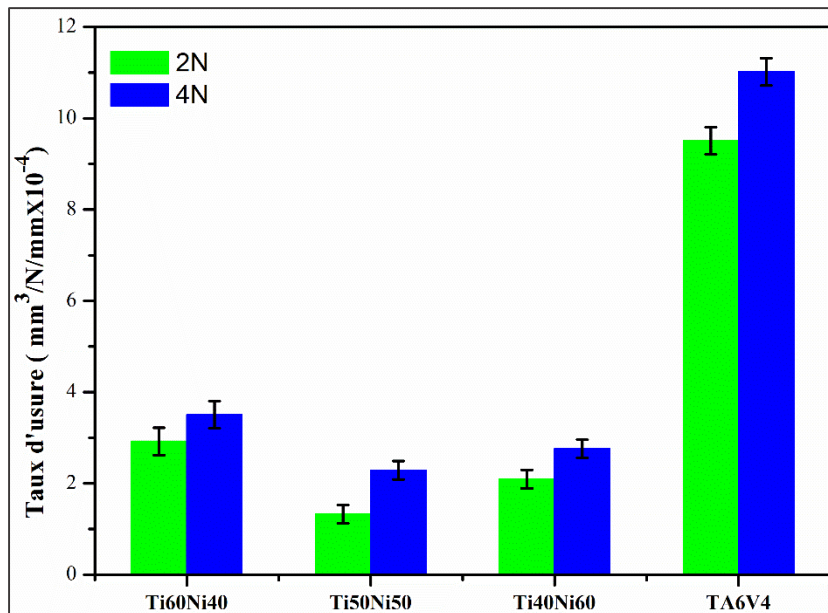


Figure 3.14 : Histogramme illustrant l'influence de la charge sur le taux d'usure des alliages TiNi et TA6V4

3.3.5. Conclusion

Les propriétés mécaniques des alliages TiNi à différentes teneurs en Ni et l'alliage TA6V4, ont été étudiés à travers la réalisation des essais de dureté instrumentée (Macro et Nano). Le comportement tribologiques de ces alliages est aussi étudié par la détermination du coefficient de frottement à différentes charges, ainsi que le calcul du taux d'usure estimé par profilométrie 2D et 3D.

L'alliage $Ti_{60}Ni_{40}$ a présenté le plus faible module d'Young, tandis que, l'alliage $Ti_{40}Ni_{60}$ possède une superélasticité supérieure, caractérisée par un rapport E/H plus faible que pour les autres alliages de titane ($Ti_{50}Ni_{50}$, $Ti_{60}Ni_{40}$ et TA6V4). Deux mécanismes d'usure ont été identifiés pour les alliages TiNi et TA6V4, à savoir une usure abrasive et adhésive, avec prédominance du mécanisme adhésif pour les alliages TiNi. Tous les alliages TiNi présentent un faible taux d'usure pour les deux charges, c.-à-d. un meilleur comportement tribologique comparé à l'alliage TA6V4 qui se traduit par une grande résistance à l'usure.

3.4. Caractérisation électrochimique

3.4.1. Introduction

Les alliages de titane utilisés dans le domaine biomédical comme implant dentaire, sont sujets dans l'environnement buccal à des dégradations électrochimiques, suite au contact des milieux biologiques. Ces milieux sont caractérisés par deux aspects :

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

Nous avons choisi pour l'étude du comportement électrochimique, la solution de Hank, et la salive artificielle. Leur composition est présentée dans le [Tableau 2.2](#). Les implants dentaires sont implantés dans la gencive à longue durée. De ce fait, les exigences de résistance à la corrosion sont importantes, et peuvent conduire au rejet de l'implant. La surface des implants métalliques est exposée en contact avec des fluides biologiques qui contiennent des ions chlorures agressifs qui peuvent provoquer la dissolution électrochimique de l'implant. Une autre exigence, est la biocompatibilité de l'implant qui peut libérer des ions métalliques nocifs dans le corps. Donc, la résistance à la corrosion est un facteur primordial qui régit la compatibilité de l'implant. Elle doit toujours être prise en considération dans l'évaluation du comportement d'un biomatériau, en tenant compte des conditions dans lesquelles il doit remplir sa fonction.

3.4.2. Techniques stationnaires

3.4.2.1. Etude du potentiel d'équilibre

Le comportement des alliages TiNi avec différentes teneurs en Ni, et l'alliage TA6V4 vis-à-vis des milieux de corrosion (solution de Hank, et la salive artificielle), a été étudié par suivie du potentiel à circuit ouvert en fonction du temps. Les tracés des courbes du potentiel d'équilibre, nous permettent de prévoir le comportement de corrosion à l'interface métal/solution selon leurs évolutions.

La [Figure 3.15](#) et la [Figure 3.16](#), représentent les courbes de l'évolution d'OCP pour les alliages de TiNi à différentes teneurs en Ni, et l'alliage TA6V4 obtenues à la fin de deux heures d'immersion respectivement dans la solution de Hank et la salive artificielle.

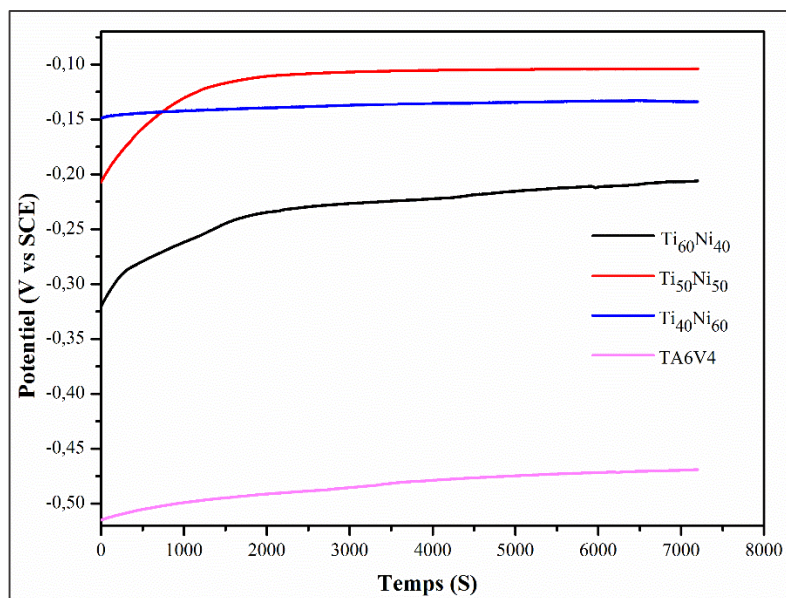


Figure 3.15 : Evolution du potentiel à circuit ouvert en fonction du temps des alliages TiNi avec différents teneurs en nickel et l'alliage TA6V4 dans la solution de Hank

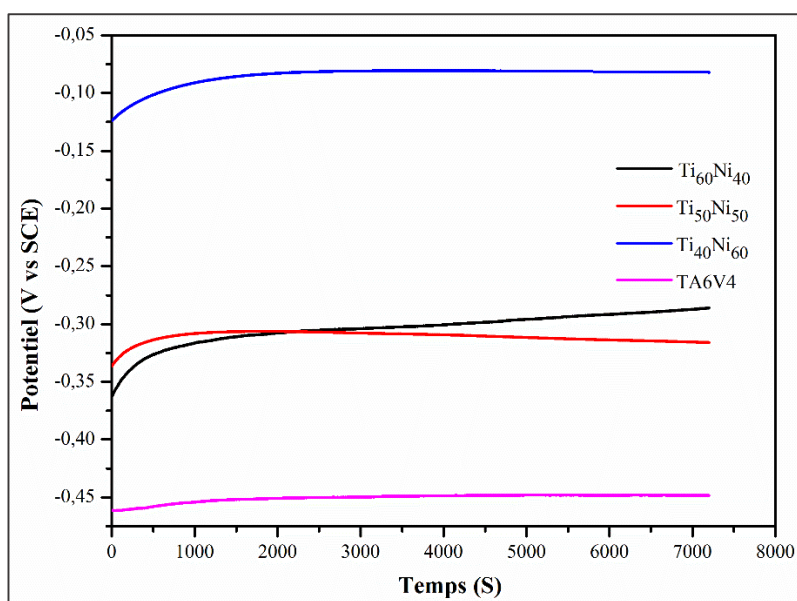


Figure 3.16 : Evolution du potentiel à circuit ouvert en fonction du temps des alliages TiNi avec différents teneurs en nickel et l'alliage TA6V4 dans la salive artificielle

D'après ces figures, les courbes montrent une tendance similaire pour les alliages TiNi dans les deux milieux. L'augmentation des valeurs du potentiel d'équilibre n'atteignant pas une valeur stationnaire immédiatement, est expliquée par l'interaction entre la surface de l'échantillon et le milieu d'étude, résultant d'un transfert de charge et donc la formation de la couche d'oxyde

passive sur la surface. Cette augmentation spontanée vers des valeurs positives, durant les 500 premières secondes et suivit d'une stabilisation jusqu'à 2h de temps d'immersion, suite à la formation d'un film d'oxyde passif protecteur à la surface des alliages isolant la surface de l'alliage dans l'électrolyte [81]. Par contre pour l'alliage TA6V4 dans les deux milieux d'étude, une stabilisation immédiate et remarquable et cela pendant 2h de temps d'immersion. Ce comportement passif spontané indique une résistance à la corrosion élevée [84]. L'atteinte de la valeur constante d'OCP pour tous les alliages dans les deux milieux d'étude suppose l'achèvement de la formation de la couche d'oxyde protectrice [130]. Les valeurs d'OCP en volt sont rapportées sur le [Tableau 3.11](#).

Tableau 3.11 : Valeurs du potentiel d'équilibre pour tous les alliages dans différents milieux physiologiques

Alliage	Hank	Salive artificielle
Ti ₆₀ Ni ₄₀	-0,206	-0,290
Ti ₅₀ Ni ₅₀	-0,104	-0,316
Ti ₄₀ Ni ₆₀	-0,134	-0,08
TA6V4	-0,468	-0,448

D'après les valeurs du potentiel indiquées dans le [Tableau 3.11](#), on note que l'alliage Ti₅₀Ni₅₀ possède un potentiel plus positif que celui des alliages Ti₄₀Ni₆₀, Ti₆₀Ni₄₀, et TA6V4 dans la solution de Hank, tandis que, l'alliage Ti₄₀Ni₆₀ présente un potentiel plus positif que les autres alliages dans la salive artificielle. Les résultats obtenus montrent que les valeurs des potentiels d'équilibre sont restées relativement stables dans le temps quel que soit le milieu d'étude pour les alliages Ti₆₀Ni₄₀ et l'alliage TA6V4.

3.4.2.2. Courbe de polarisation potentiodynamique

Les tracés des courbes de polarisation potentiodynamique nous renseignent sur la cinétique du processus de corrosion le plus lent, c.-à-d. des différentes réactions élémentaires (transfert de charge, transfert de matière, adsorption des espèces...) qui se déroulent à l'interface métal/solution. Les tracés de ces courbes sur une échelle semi-logarithmique des densités de courant correspondant à tous les alliages de titane dans la solution de Hank et la salive artificielle, entre -800 et +1000 mV, sont présentées respectivement sur la [Figure 3.17](#) et la [Figure 3.18](#). Cette technique a été effectuée pour analyser la continuité, la stabilité et l'intensité de la formation du film d'oxyde passif de Ti.

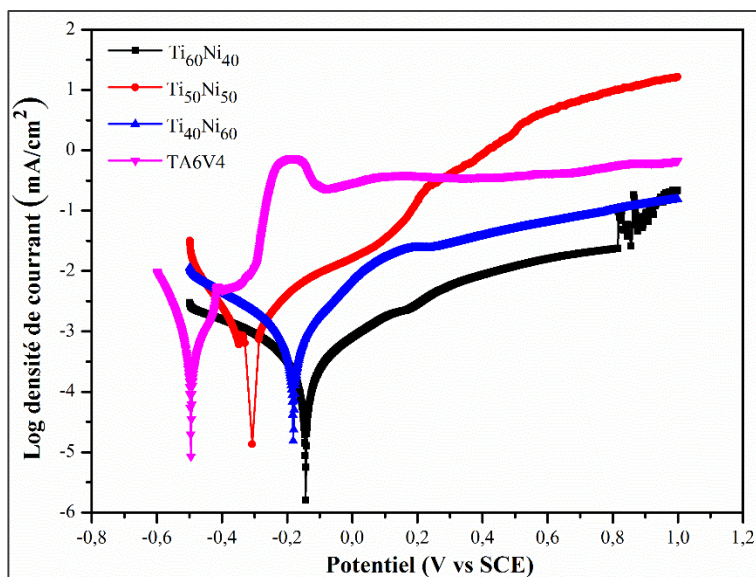


Figure 3.17 : Courbe potentiodynamique des alliages TiNi avec différentes teneurs en Ni et l'alliage TA6V4 dans la solution de Hank

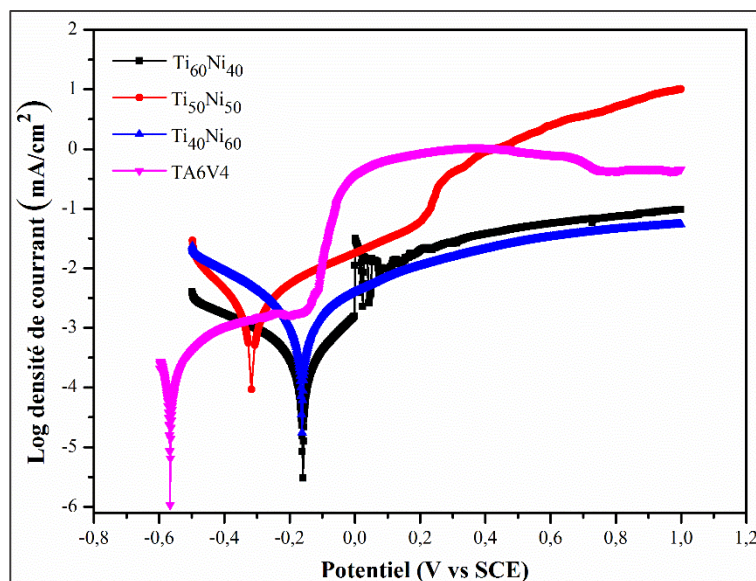


Figure 3.18 : Courbe potentiodynamique des alliages TiNi avec différentes teneurs en Ni et l'alliage TA6V4 dans la salive artificielle

Un comportement passif a été observé sur l'ensemble des branches anodique de tous les alliages de titane dans les deux milieux. Cependant, l'alliage TA6V4 a présenté un large plateau de passivation suivie d'une augmentation brusque de la densité du courant. Ce comportement

suggère une rupture du film passif avec un potentiel de rupture E_{rup} ($E_{rup} = -0,301$ V et $E_{rup} = -0,145$ V), film qui se régénère par la suite à un potentiel de repassivation E_{rep} ($E_{rep} = -0,112$ V et $E_{rep} = 0,031$ V) respectivement dans la solution de Hank et la salive artificielle. Cette valeur du potentiel de repassivation, montre que l'alliage TA6V4 a une résistance élevée à la corrosion localisée par piqûre dans les deux solutions [131] [132]. Ces résultats sont en parfait accord avec ceux obtenus par Y.F.Zheng et al, et T.Zhao et al. L'alliage Ti₅₀Ni₅₀ présente un pseudo palier, suivit d'une augmentation brusque des densités de courant. Le film passif formé sur sa surface présente un potentiel de rupture E_{rup} ($E_{rup} = 0,201$ V, $E_{rup} = 0,204$ V), respectivement dans la solution de Hank et la salive artificielle. Ceci est associé à l'amincissement et à la rupture du film passif qui devient moins stable [81]. Cependant, les deux autres alliages Ti₄₀Ni₆₀ et Ti₆₀Ni₄₀ ne présentent aucun palier avec des valeurs de densités de courant inférieur comparé à l'alliage TA6V4. La différence du comportement en corrosion est probablement due à la constitution du film d'oxyde protecteur formé sur la surface des alliages. L'alliage TA6V4 présente un processus cathodique inférieur à celui des alliages TiNi dans les deux milieux, ce qui facilite sa passivation. L'alliage TA6V4 est moins sensible à la corrosion par rapport aux alliages TiNi, suggérant que les éléments d'alliages Al et V sont bénéfique pour améliorer les propriétés de passivation (résistance à la dissolution active) de l'alliage. La contribution combinée d'Al et V, se traduit par la formation de fortes liaisons covalentes entre le Ti, Al et V.

Le [Tableau 3.12](#) et [Tableau 3.13](#) résume les différents paramètres de corrosion obtenus à savoir, le potentiel de corrosion E_{corr} (V), la densité du courant de corrosion I_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$), la vitesse de corrosion V_{corr} (mm/an) et la résistance de polarisation (R_p).

[Tableau 3.12](#) : Paramètres de corrosion des alliages TiNi et l'alliage TA6V4 dans la solution de Hank

Alliage	Paramètres			
	E_{corr} (V)	I_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	V_{corr} (mmpy)	R_p (K Ω)
Ti ₆₀ Ni ₄₀	-0,145	0,11	$1,99 \cdot 10^{-3}$	255,128
Ti ₅₀ Ni ₅₀	-0,307	0,52	$3,78 \cdot 10^{-3}$	52,753
Ti ₄₀ Ni ₆₀	-0,182	0,50	$6,76 \cdot 10^{-3}$	67,308
TA6V4	-0,491	0,33	$2,8 \cdot 10^{-2}$	44,824

Tableau 3.13 : Paramètres de corrosion des alliages TiNi et l'alliage TA6V4 dans la salive artificielle

Alliage	Paramètres			
	E_{corr} (V)	I_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	V_{corr} (mmpy)	R_p (K Ω)
Ti ₆₀ Ni ₄₀	-0,159	0,16	$1,61 \cdot 10^{-3}$	186,778
Ti ₅₀ Ni ₅₀	- 0,318	1,27	$1,8 \cdot 10^{-2}$	27,514
Ti ₄₀ Ni ₆₀	-0,160	0,55	$8,54 \cdot 10^{-3}$	51,000
TA6V4	-0,568	0,17	$4,67 \cdot 10^{-3}$	146,219

D'après les valeurs des paramètres de corrosion donnée dans les deux tableaux ci-dessus, l'alliage Ti₆₀Ni₄₀ présente la valeur la plus élevée de la résistance de polarisation (R_p) et la plus faible vitesse de corrosion dans les deux milieux et donc moins d'ions métalliques libérés [133]. D'après ces valeurs, Cet alliage dans la solution de Hank, montre un comportement meilleur vis-à-vis du domaine anodique, avec un potentiel de corrosion positif et une faible densité du courant de corrosion, ceci est probablement dû à la stabilité du film d'oxyde qui est formé principalement d'oxyde de titane [82] [83]. Sur la base de ces valeurs, il est confirmé que le film passif formé à la surface de tous les alliages de titane est protecteur. Ainsi celui formé sur la surface de l'alliage Ti₆₀Ni₄₀ accuse une résistance à la corrosion supérieure dans la solution de Hank et la salive artificielle. Les courants de corrosion sont globalement du même ordre de grandeur et très faibles de l'ordre de 0,11 à 0,16 μA pour le Ti₆₀Ni₄₀, de 0,52 à 1,27 μA pour le Ti₅₀Ni₅₀, de 0,50 à 0,55 μA pour le Ti₄₀Ni₆₀ et de 0,33 à 0,17 μA pour l'alliage TA6V4 respectivement dans la solution de Hank et la salive artificielle, ce qui se traduit par des vitesses de corrosion très faibles indiquant un degré de dégradation moindre de ces alliages dans les deux milieux.

Selon toutes ces observations et les paramètres de corrosion rapportés dans les tableaux ci-dessus, on constate que tous les alliages TiNi présentent une bonne résistance à la corrosion, comparable à celle de l'alliage TA6V4. La couche passivante (TiO₂), de quelques nanomètres d'épaisseur à la surface des alliages provoque l'arrêt brutal du processus de corrosion en réduisant à l'extrême les échanges électroniques. Chaque alliage se comporte d'une manière similaire dans les deux milieux d'étude (Figure 3.19).

La différence des résultats de corrosion des alliages TiNi et TA6V4 est liée aux caractéristiques de microstructure qui a un effet significatif sur la résistance à la corrosion et les propriétés électrochimiques. La susceptibilité à la corrosion plus élevée des alliages TiNi est associée à une différence dans le film d'oxyde formé sur l'alliage TA6V4.

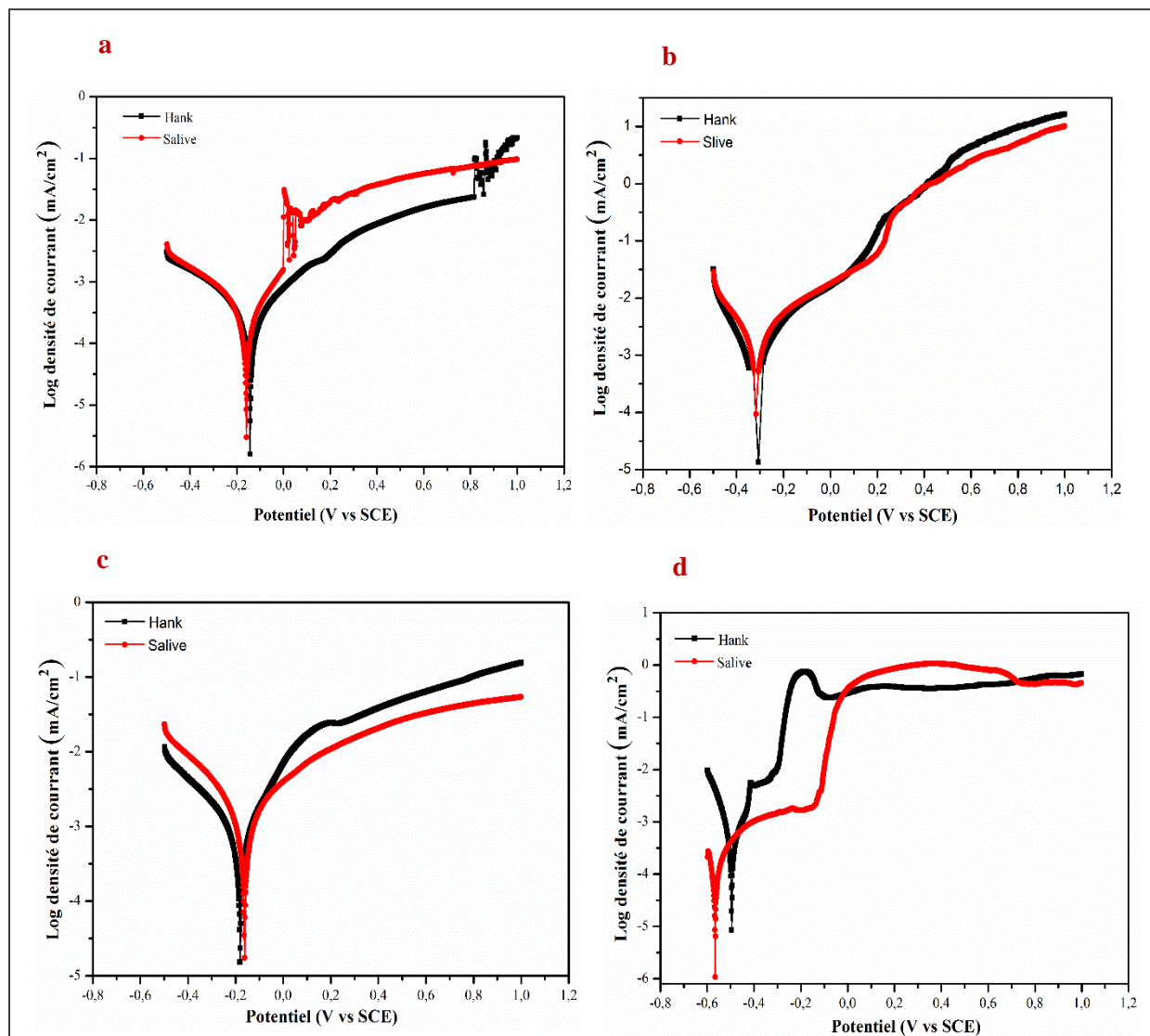


Figure 3.19 : Courbe potentiodynamique des alliages de titane dans la solution de Hank et la salive artificielle : a) $Ti_{60}Ni_{40}$, b) $Ti_{50}Ni_{50}$, c) $Ti_{40}Ni_{60}$, d) TA6V4

3.4.3. Spectroscopie d'impédance électrochimique

Dans une étude complémentaire, la spectroscopie d'impédance électrochimique a été utilisée pour étudier la résistance à la corrosion et évaluer le comportement électrochimique à l'interface des trois alliages TiNi ($Ti_{60}Ni_{40}$, $Ti_{50}Ni_{50}$, $Ti_{40}Ni_{60}$) et l'alliage TA6V4 dans les deux solutions d'étude. Les diagrammes d'impédance des alliages de titane immergés dans les deux solutions respectivement la solution de Hank et la salive artificielle, sont représentés par la Figure 3.20 et la Figure 3.21 dans le plan Nyquist et Bode après 24 h d'immersion. Globalement, les diagrammes Nyquist sont identiques pour tous les alliages, ils sont sous la forme d'un demi-cercle incomplet. Ces diagrammes montrent que tous les alliages dans les deux milieux sur une

région de fréquence relativement large présentent un comportement capacitif typique des systèmes passifs. Pour la présentation Bode, deux régions distinctes sont observées pour ces alliages. Dans la gamme des hautes fréquences (10^3 – 10^5 Hz), il existe une partie plate (pente \approx 0) due à la réponse de la résistance de l'électrolyte. Dans la région de fréquence inférieure à 10^3 Hz, les spectres affichent une pente linéaire d'environ -1 , qui est la réponse caractéristique d'un comportement capacitif du film passif [134]. Les deux pics observés dans la présentation Bode des diagrammes d'angle de phase indiquent l'implication de deux constantes de temps de relaxation qui confirment les données de Nyquist [133]. Ces constantes sont le reflet de la combinaison de deux processus : le transfert de charges et l'effet de film dû à la formation de la structure de film passif duplex sur la surface des alliages : une couche barrière interne et une couche externe poreuse. La structure en duplex proposée est cohérente avec les investigations précédentes [135] [136]. L'angle de phase maximal observé dans le diagramme de Bode pour les alliages TiNi et l'alliage TA6V4, se situe dans la plage de -65° et -77° , pour les basses et moyennes fréquences. Ce résultat suggère la présence d'un film passif très stable sur la surface de tous les alliages dans la solution de Hank et la salive artificielle. A l'exception, l'alliage $Ti_{40}Ni_{60}$ qui a présenté un angle de phase de -36° dans la solution de Hank, suggérant un film passif moins stable sur sa surface.

Afin de pouvoir mieux comprendre le comportement électrochimique des interfaces des alliages TiNi et TA6V4, un modèle avec deux constante de temps d'un circuit électrique équivalent est choisi pour simuler les données EIS est illustré à la [Figure 3.22](#). Ce circuit, généralement utilisé pour le titane et ses alliages, est basé sur un modèle utilisé par Pan et al [137] pour simuler des données de titane dans une solution saline. Ce modèle a également été proposé par d'autres auteurs [138] [83] [84]. Le circuit équivalent est composé des éléments suivants : R_s représente la résistance ohmique d'électrolyte entre l'électrode de travail (WE) et l'électrode de référence (RE). Les éléments R_2 -CPE2 et R_1 -CPE1 représentent respectivement la résistance et la constante de phase élémentaire des films internes et externes. Les résultats des valeurs d'ajustement obtenues à partir de la simulation de circuit équivalent sont résumés dans le [Tableau 3.14](#) et le [Tableau 3.15](#), respectivement pour la solution Hank et la salive artificielle.

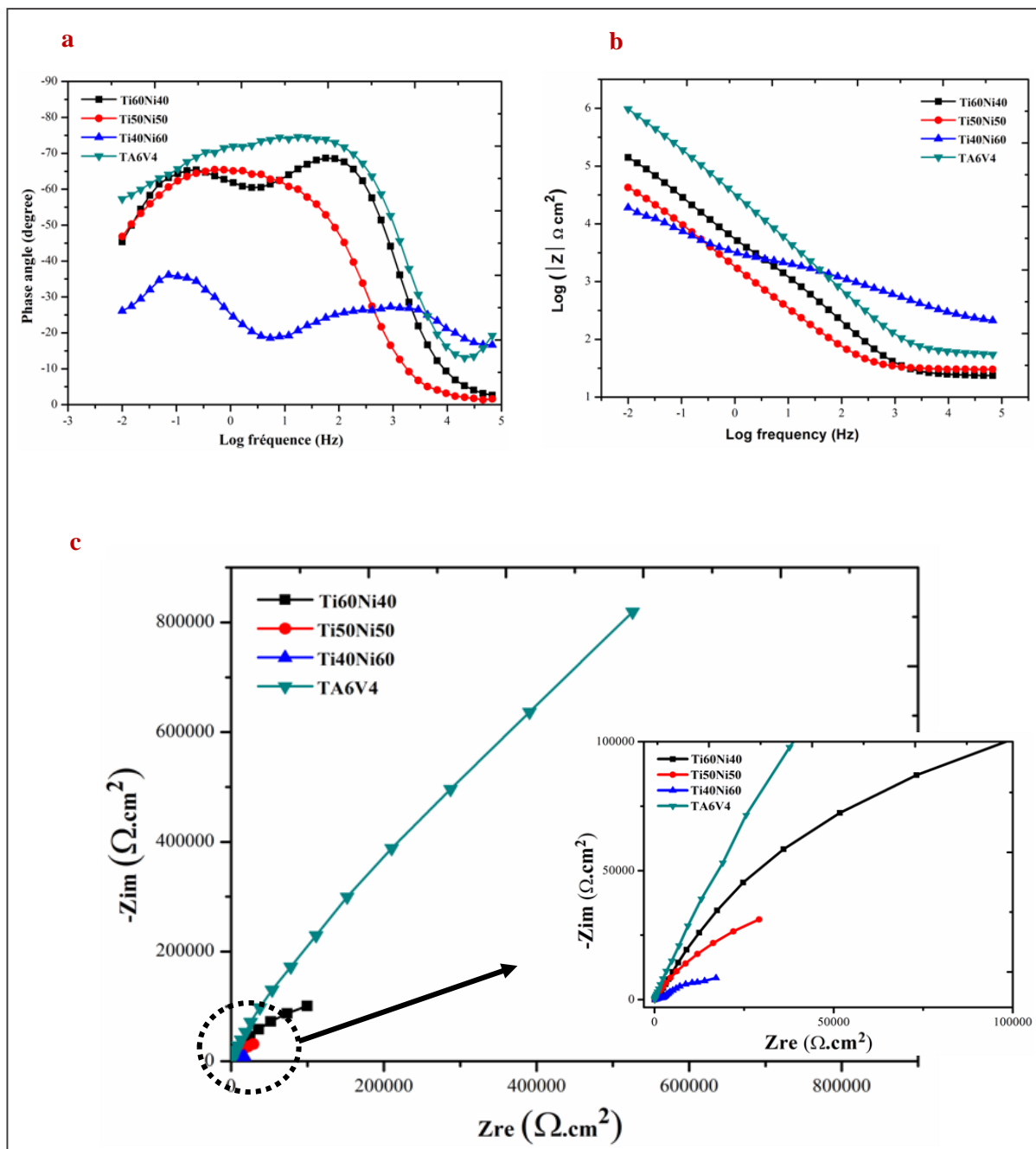


Figure 3.20 : Diagramme de Nyquist des alliages TiNi à différentes teneurs en Ni et l'alliage TA6V4 après 24H d'immersion dans la solution de Hank

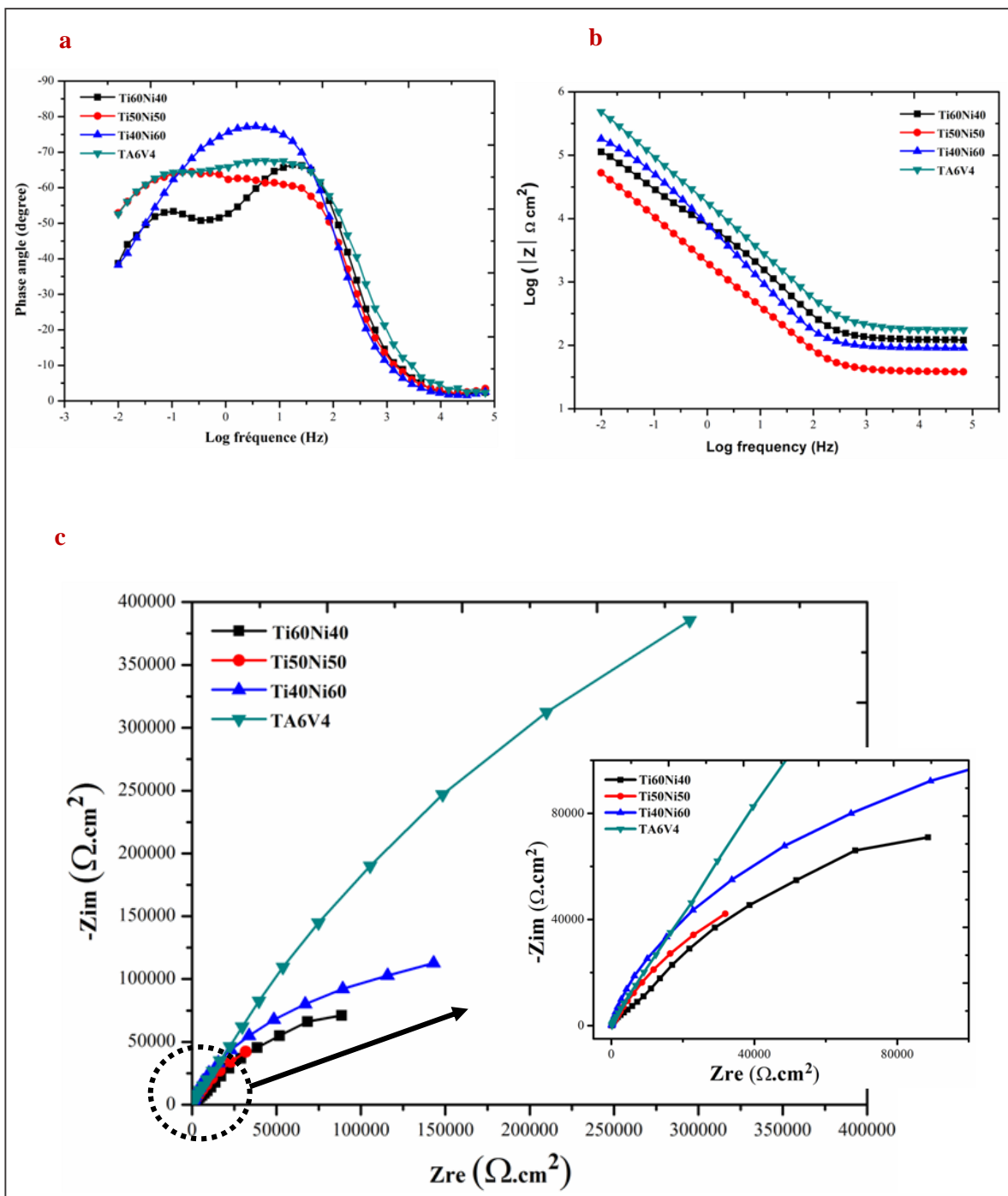


Figure 3.21 : Diagramme de Nyquist des alliages TiNi à différentes teneurs en Ni et l'alliage TA6V4 après 24H d'immersion dans la salive artificielle

Tableau 3.14 : Paramètres de fit dans la solution de Hank

Temps	R_s ($\Omega.cm^2$)	Q_1 ($\mu F.cm^{-2}$)	R_1 ($\Omega.cm^2$)	Q_2 ($\mu F.cm^{-2}$)	R_2 ($K\Omega.cm^2$)
Ti ₆₀ Ni ₄₀	23,62	$19,4.10^{-6}$	3 687	$28,8.10^{-6}$	309,651
Ti ₅₀ Ni ₅₀	17,97	$0,1310^{-3}$	4 645	$4,92.10^{-6}$	108,593
Ti ₄₀ Ni ₆₀	135	$40,52.10^{-6}$	3 201	$0,15.10^{-3}$	28,156
TA6V4	53,02	$6,55.10^{-6}$	979 773	$7,29.10^{-6}$	$2,11.10^3$

Tableau 3.15 : Paramètres de fit dans la salive artificielle

Temps	R_s ($\Omega.cm^2$)	Q_1 ($\mu F.cm^{-2}$)	R_1 ($\Omega.cm^2$)	Q_2 ($\mu F.cm^{-2}$)	R_2 ($K\Omega.cm^2$)
Ti ₆₀ Ni ₄₀	123,2	$14,73.10^{-6}$	10 046	$38,86.10^{-6}$	228,771
Ti ₅₀ Ni ₅₀	37,77	$0,11.10^{-3}$	11 210	$14,26.10^{-6}$	188,01
Ti ₄₀ Ni ₆₀	81	$21,66.10^{-6}$	16 233	$9,29.10^{-6}$	760,577
TA6V4	157,4	$11,33.10^{-6}$	84 470	$4,47.10^{-6}$	$1,465.10^3$

D'après les valeurs de la résistance R_2 , rapportées dans le [Tableau 3.14](#) et le [Tableau 3.15](#), on suggère que le film passif formé sur la surface des alliages TiNi et Ti6Al4V dans les deux milieux électrochimiques présente une résistance élevée à la corrosion. On retient aussi, que la valeur de la résistance de transfert de charge (R_2) de la couche barrière interne est plus grande que celle associée à la couche poreuse externe (R_1) pour tous les alliages. Ceci implique que la protection contre la corrosion est assurée principalement par la couche barrière interne. L'épaisseur du film protecteur est calculée à partir de l'équation suivante :

$$d = \varepsilon \varepsilon_0 \cdot A / C \quad [139]$$

d : Représente l'épaisseur de la couche passive.

ε : Constante diélectrique du film d'oxyde pour le rutile $\varepsilon = 173$ [140].

ε_0 : Permittivité diélectrique du vide $\varepsilon_0 = 8,85.10^{-12} \text{ F.m}^{-1}$.

A : Surface effective de la zone passive.

C : Est la capacité obtenue en ajustant les résultats expérimentaux au modèle proposé (équivalent à la capacité Q).

Tous les alliages de titane, TiNi à différentes teneurs en Ni et TA6V4 présentent une résistance élevée vis-à-vis de la corrosion dans les deux milieux d'étude respectivement de l'ordre de $K\Omega cm^2$ et $M\Omega cm^2$. Les alliages TiNi ont présenté une résistance à la corrosion comparable à celle de l'alliage TA6V4 dans les deux milieux, dû à la formation d'une couche compacte d'oxyde de TiO₂. Cette différence dans les propriétés de protection de couches formées s'accompagne de

changement de composition du film passif formé sur la surface des alliages. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par Gurappa et al [69] dans une solution désaérée de Hank à 37°C, lors d'une étude comparative entre le titane pur, l'alliage de titane TA6V4, alliage à base de cobalt et d'un acier AISI 316L. L'alliage de titane TA6V4 présente un faible taux de corrosion avec une bonne stabilité du film passif.

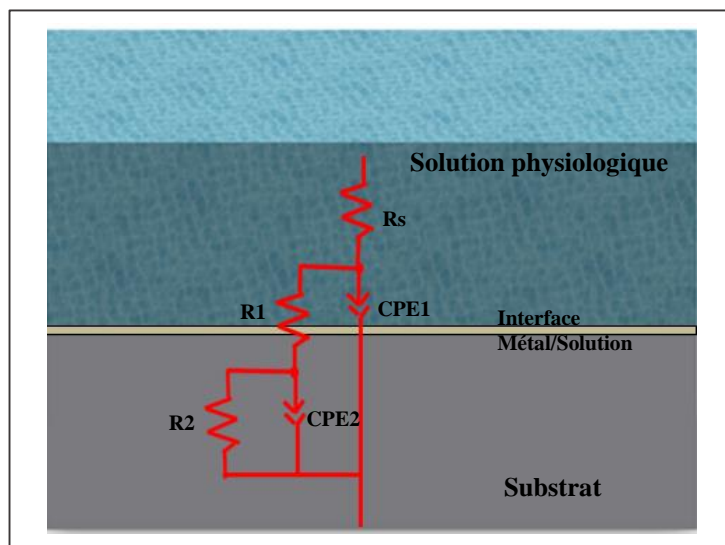


Figure 3.22 : Schéma de circuit équivalent utilisé pour la simulation des données d'impédance des alliages TiNi à différentes teneurs en Ni et l'alliage TA6V4

3.4.4. Effet du temps d'immersion

De façon à mieux comprendre le comportement passif des alliages de titane, nous avons étudié l'évolution de la surface, c.-à-d. l'évolution cinétique de la résistance, de la phase et du module par spectroscopie d'impédance électrochimique, dans les deux solutions simulant le liquide physiologique. Une représentation en fonction du temps d'immersion est proposée. Les valeurs de la résistance R_2 , seront utilisées pour comparer les évolutions au cours du temps d'immersion pour les différents alliages. La valeur de χ^2 est entre 10^{-2} et 10^{-3} .

Le diagramme de Nyquist (Figure 3.23 a et b) pour l'alliage $Ti_{60}Ni_{40}$ immergé à différents temps d'immersion dans les deux conditions d'étude, présente un demi-cercle incomplet, dont le diamètre est proportionnel à la résistance de transfert de l'alliage en milieu correspondant. Ce comportement est capacitif, avec une résistance de transfert de charges qui varie entre 53,124 et 309,651 $K\Omega$ dans la solution de Hank. Dans la salive artificielle, l'alliage a engendré un comportement meilleur qui se traduit par une résistance de transfert variant entre 102,66 et $14,14 \cdot 10^6$ $K\Omega$ (Tableau 3.16 et Tableau 3.17). Arrivé à un temps d'immersion de 120h une chute

de résistance R_2 dans les deux milieux est observée, qui peut être expliquée par la fissuration du film due à la présence des pores traduisant une oxydation à l'interface suivi par une évolution continue de la résistance de transfert avec le temps, suggérant une stabilité meilleur du film passif qui devient plus compacte.

Tableau 3.16 : Paramètres d'impédance de l'alliage $Ti_{60}Ni_{40}$ immergé à différents temps d'immersion dans la solution de Hank

Temps	R_s ($\Omega.cm^2$)	Q_1 ($\mu F.cm^2$)	R_1 ($\Omega.cm^2$)	Q_2 ($\mu F.cm^2$)	R_2 ($K\Omega.cm^2$)
0H	38,18	$33,21.10^{-6}$	37 025	$20,09.10^{-6}$	227,395
24H	23,62	$19,4.10^{-6}$	3 687	$28,8.10^{-6}$	309,651
120H	67,89	$29,87.10^{-6}$	10 363	$0,12.10^{-3}$	53,124
240H	8,09	$0,13.10^{-3}$	682,9	$42,46.10^{-6}$	121,783
480H	15,88	$14,46.10^{-6}$	2 395	$76,86.10^{-6}$	195,542

Tableau 3.17 : Paramètres d'impédance de l'alliage $Ti_{60}Ni_{40}$ immergé à différents temps d'immersion dans la salive artificielle

Temps	R_s ($\Omega.cm^2$)	Q_1 ($\mu F.cm^2$)	R_1 ($\Omega.cm^2$)	Q_2 ($\mu F.cm^2$)	R_2 ($K\Omega.cm^2$)
0H	154,3	$19,56.10^{-6}$	11 131	$45,05.10^{-6}$	102,660
24H	123,2	$14,73.10^{-6}$	10 046	$38,86.10^{-6}$	228,771
120H	86,97	$15,5.10^{-6}$	10 857	$35,24.10^{-6}$	213,046
240H	141,3	$14,08.10^{-6}$	9 490	$36,09.10^{-6}$	379,171
480H	4 132	$0,18.10^{-9}$	27 890	$0,19.10^{-6}$	$14,14.10^6$

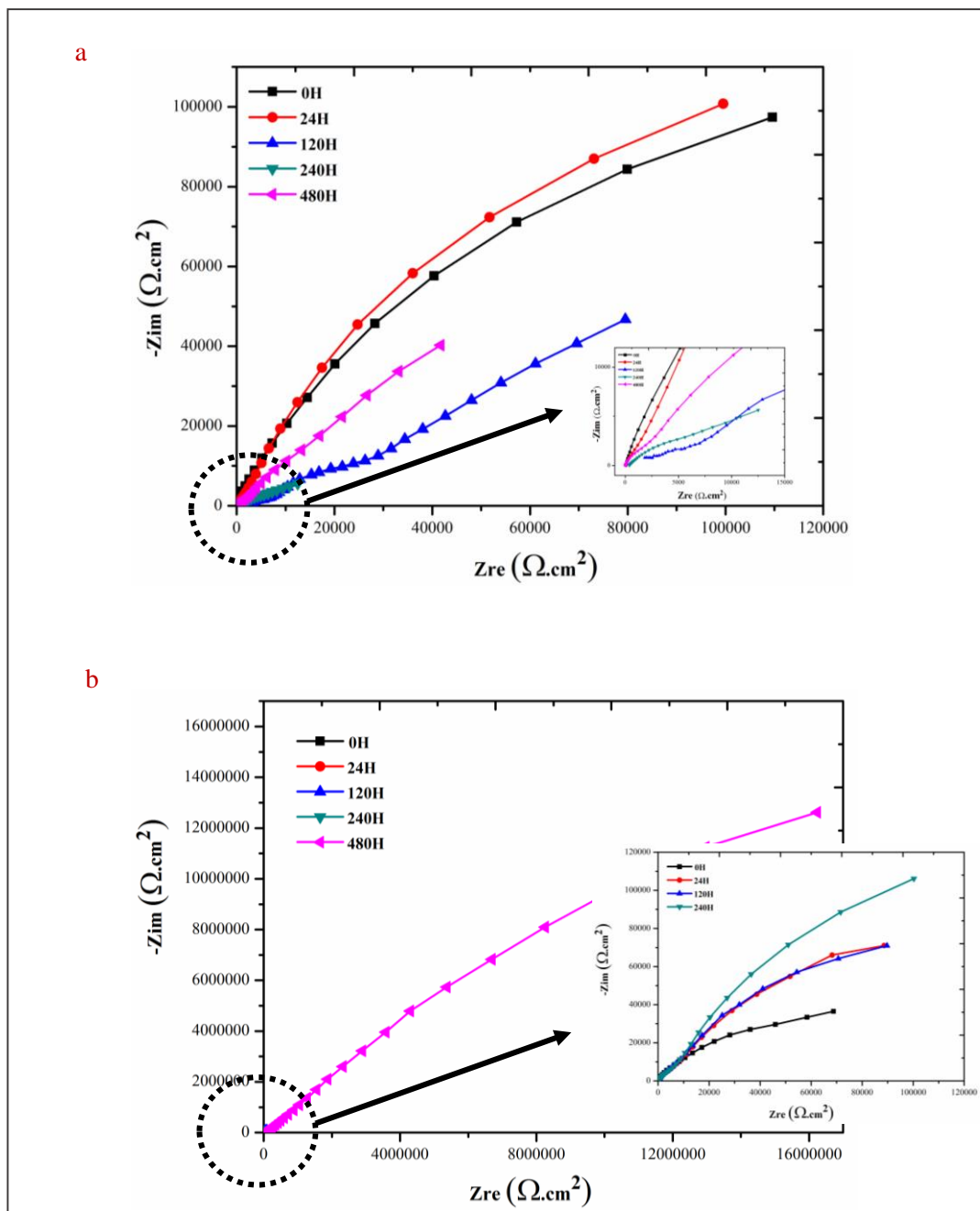


Figure 3.23 : Diagramme de Nyquist de l'alliage Ti₆₀Ni₄₀ à différents temps d'immersion dans les deux milieux d'étude : a) la solution de Hank, b) la salive artificielle

Les diagrammes de Nyquist, (Figure 3.24 a et b), caractéristiques du comportement de l'alliage Ti₅₀Ni₅₀ dans les deux milieux, révèle la présence de deux constantes de temps. L'influence du temps d'immersion sur le comportement à la corrosion de notre alliage peut se présenter par un accroissement de la boucle capacitive qui est signe de la croissance de film passif,

alors que sa diminution est associée avec la diminution de la résistance de transfert de charge R_2 . Les impédances mesurées en termes de résistance R_2 de la couche interne, sont très élevées de l'ordre de $K\Omega$ dans les deux solutions. Cependant elle atteint après 120h d'immersion dans la salive artificielle la valeur la plus élevés ($2,697.10^3K\Omega$). La protection du film reste très efficace dans les deux milieux. Les paramètres de fit sont groupés dans le [Tableau 3.18](#) et le [Tableau 3.19](#), respectivement dans la solution de Hank et la salive artificielle.

Tableau 3.18 : Paramètres d'impédance de l'alliage $Ti_{50}Ni_{50}$ immergé à différents temps d'immersion dans la solution de Hank

Temps	$R_s (\Omega.cm^2)$	$Q_1 (\mu F.cm^{-2})$	$R_1 (\Omega.cm^2)$	$Q_2 (\mu F.cm^{-2})$	$R_2 (K\Omega.cm^2)$
0H	12,81	$87,71.10^{-6}$	9 676	$48,75.10^{-6}$	127,998
24H	17,97	$0,1310^{-3}$	4 645	$4,9210^{-6}$	108,593
120H	15,4	$86,8.10^{-6}$	875	$0,16.10^{-3}$	381,662
240H	11,64	81.10^{-6}	793,5	$0,17.10^{-3}$	283,715
480H	11,88	$97,25.10^{-6}$	1 059	$0,18.10^{-3}$	183,692

Tableau 3.19 : Paramètres d'impédance de l'alliage $Ti_{50}Ni_{50}$ immergé à différents temps d'immersion dans la salive artificielle

Temps	$R_s (\Omega.cm^2)$	$Q_1 (\mu F.cm^{-2})$	$R_1 (\Omega.cm^2)$	$Q_2 (\mu F.cm^{-2})$	$R_2 (K\Omega.cm^2)$
0H	34,67	$82,77.10^{-6}$	3 579	$0,15.10^{-3}$	32,966
24H	37,77	$0,11.10^{-3}$	11 210	$14,26.10^{-6}$	188,010
120H	7 367	$10,95.10^{-6}$	156 216	$4,33.10^{-6}$	$2,697.10^3$
240H	63,11	$92,25.10^{-6}$	1 830	$55,33.10^{-6}$	107,111
480H	64,9	$83,35.10^{-6}$	7 942	$35,26.10^{-6}$	302,651

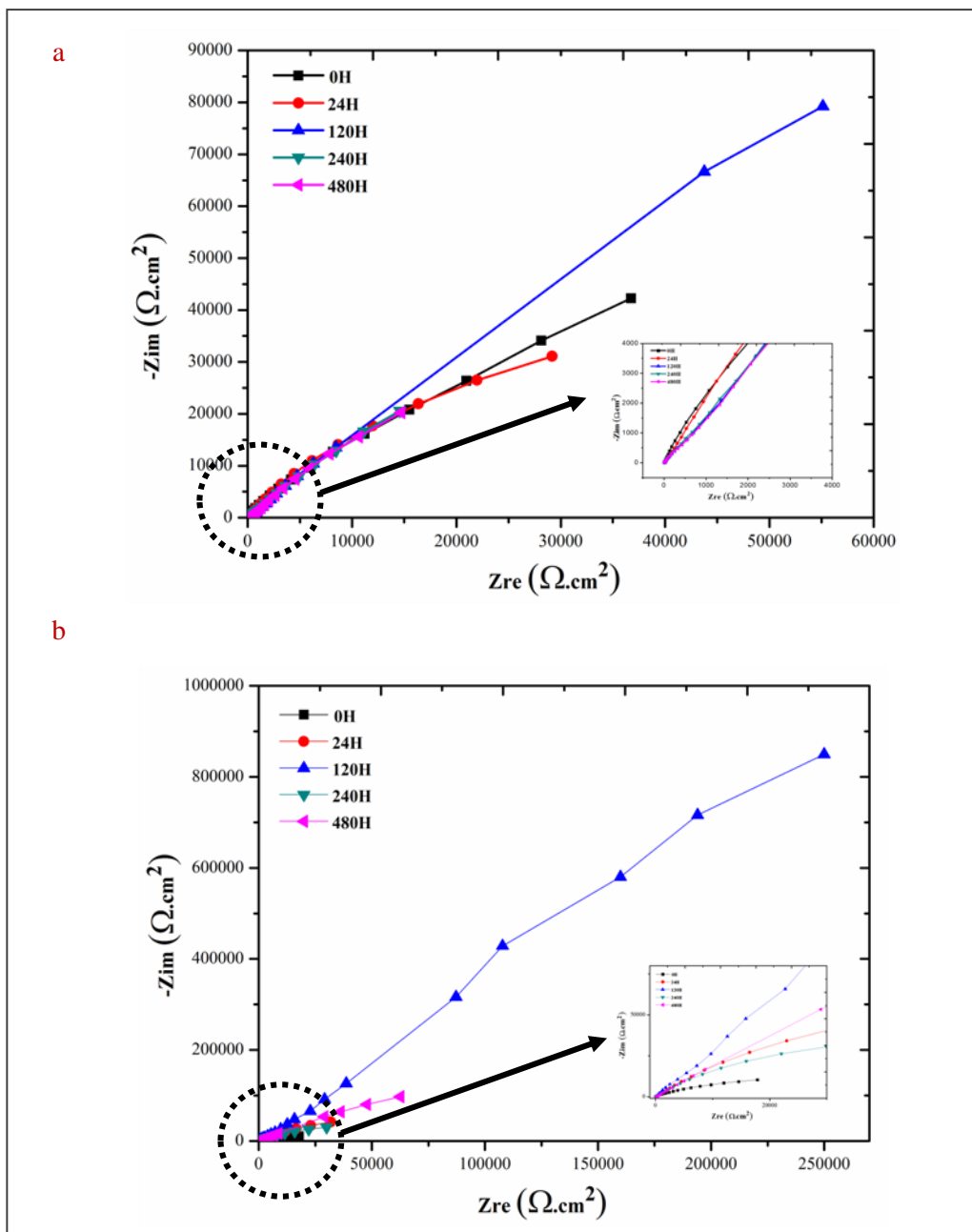


Figure 3.24 : Diagramme de Nyquist de l'alliage $Ti_{50}Ni_{50}$ à différents temps d'immersion dans les deux milieux d'étude : a) la solution de Hank, b) la salive artificielle

Pour les différents temps d'immersion (Figure 3.25 a et b), l'alliage $Ti_{40}Ni_{60}$, présente un comportement capacitif dans les deux milieux. La résistance de transfert de charges diminue à 24h d'immersion dans la solution de Hank. Elle est de l'ordre de 28,156 K Ω . Après 120h d'immersion, il y a augmentation de la résistance de transfert de charges, qui est de l'ordre de

54,587 KΩ. A 240h, elle atteint un maximum de 998,213 KΩ. Cette augmentation est liée à la croissance du film passif qui devient plus épais et efficace contre la corrosion. A 480h, la résistance diminue à nouveau suggérant un amincissement du film passif qui reste résistant à la corrosion. Le comportement électrochimique de l'alliage dans la salive artificielle a sensiblement évolué, induisant une résistance de transfert de charge plus élevée. Elle prend des valeurs entre 176,205 et 911,363KΩ. Ce comportement est dû à la présence d'oxydes de titane TiO₂ qui couvre les sites d'adsorption libres de la surface. Après 120h d'immersion dans la salive artificielle, la résistance de la couche barrière interne évolue vers une certaine stabilité. Les paramètres de fit sont groupés dans le [Tableau 3.20](#) et le [Tableau 3.21](#).

Tableau 3.20 : Paramètres d'impédance de l'alliage Ti₄₀Ni₆₀ immergé à différents temps d'immersion dans la solution de Hank

Temps	R _s (Ω.cm ²)	Q ₁ (μF.cm ⁻²)	R ₁ (Ω.cm ²)	Q ₂ (μF.cm ⁻²)	R ₂ (KΩ.cm ²)
0H	31,42	33,1.10 ⁻⁶	23 875	57,09.10 ⁻⁶	56,221
24H	135	40,52.10 ⁻⁶	3 201	0,15.10 ⁻³	28,156
120H	514,5	0,10.10 ⁻³	12 028	30,73.10 ⁻⁶	54,587
240H	1 886	0,10.10 ⁻⁶	72 475	1,25.10 ⁻⁶	998,213
480H	1 392	30,26.10 ⁻⁹	35 844	1,85.10 ⁻⁶	234,830

Tableau 3.21 : Paramètres d'impédance de l'alliage Ti₄₀Ni₆₀ immergé à différents temps d'immersion dans la salive artificielle

Temps	R _s (Ω.cm ²)	Q ₁ (μF.cm ⁻²)	R ₁ (Ω.cm ²)	Q ₂ (μF.cm ⁻²)	R ₂ (KΩ.cm ²)
0H	108,5	24,57.10 ⁻⁶	56 785	27,59.10 ⁻⁶	176,205
24H	81	21,66.10 ⁻⁶	16 233	9,29.10 ⁻⁶	760,577
120H	103,7	14,83.10 ⁻⁶	656	29,4.10 ⁻⁶	207,622
240H	117,1	0,57.10 ⁻⁶	22 145	1,02.10 ⁻⁶	911,363
480H	1 574	0,30.10 ⁻⁹	12 731	63.10 ⁻⁹	891,313

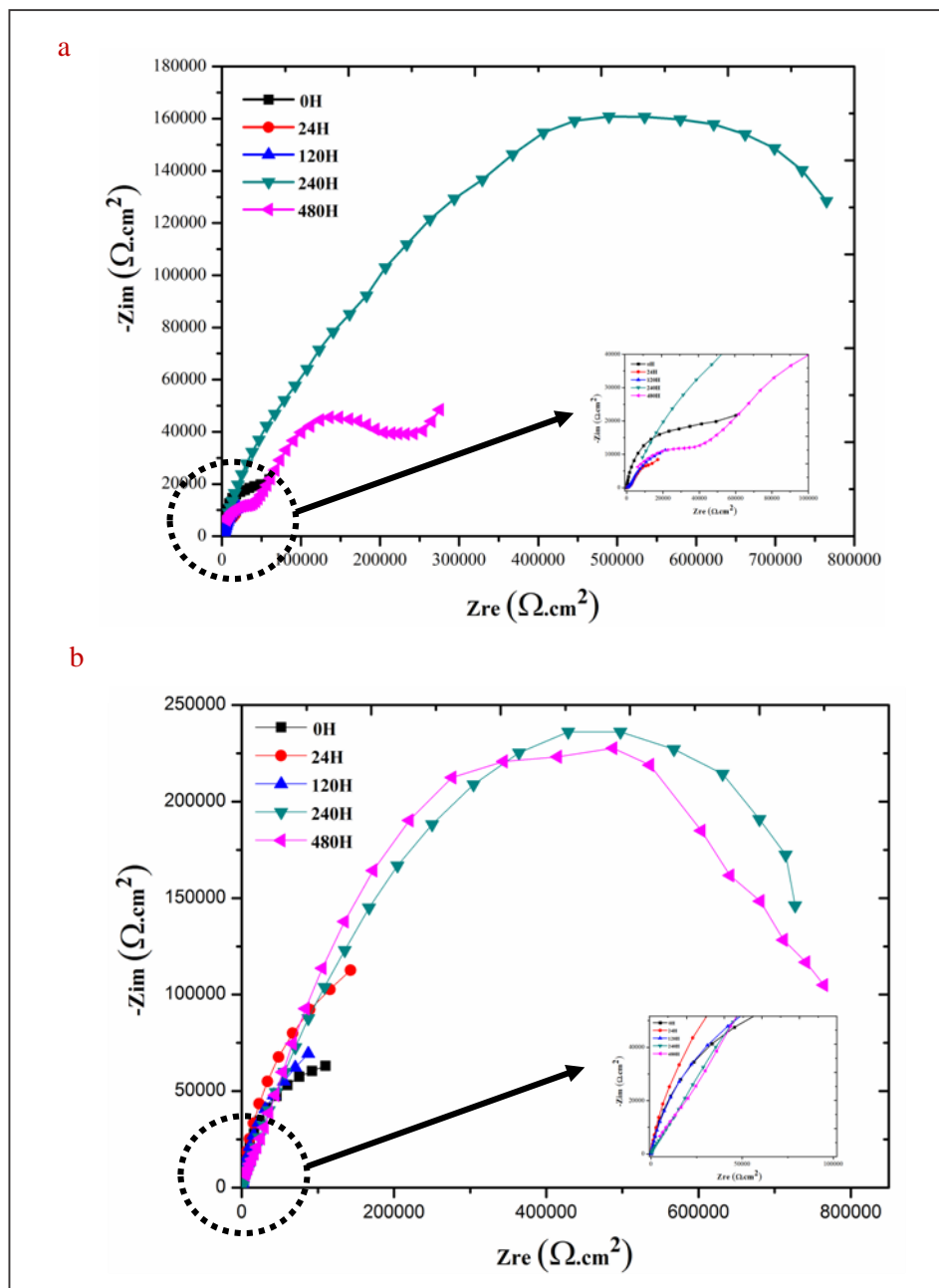


Figure 3.25 : Diagramme de Nyquist de l'alliage $\text{Ti}_{40}\text{Ni}_{60}$ à différents temps d'immersion dans les deux milieux d'étude : a) la solution de Hank, b) la salive artificielle

La Figure 3.26 a et b représente le diagramme de Nyquist obtenu pour l'alliage TA6V4 immergé respectivement dans la solution de Hank et la salive artificielle à différent temps d'immersion (0h, 24h, 120h, 240h et 480h). On constate que le comportement électrochimique de la surface de l'alliage TA6V4 évolue au cours du temps. Les investigations comprenant les deux solutions d'étude, sont comparables car la réponse électrochimique est presque la même

durant tous les temps d'immersion. Les paramètres de fit déduits pour les deux solutions à partir de la simulation des données impédance, sont rapportés dans le [Tableau 3.22](#) et le [Tableau 3.23](#).

Tableau 3.22 : Paramètres d'impédance de l'alliage TA6V4 immergé à différents temps d'immersion dans la solution de Hank

Temps	R_s ($\Omega.cm^2$)	Q_1 ($\mu F.cm^2$)	R_1 ($\Omega.cm^2$)	Q_2 ($\mu F.cm^2$)	R_2 ($K\Omega.cm^2$)
0H	47,1	$6,31.10^{-6}$	112,4	$1,19.10^{-6}$	$4,21.10^3$
24H	53,02	$6,55.10^{-6}$	979 773	$7,29.10^{-6}$	$2,11.10^3$
120H	50,52	$5,33.10^{-6}$	$2,10.10^6$	$2,73.10^{-6}$	$22,74.10^3$
240H	85,19	$3,52.10^{-6}$	41 397	$2,7.10^{-6}$	$79,29.10^3$
480H	62,42	$6,63.10^{-6}$	24 671	$4,01.10^{-6}$	16.10^3

Tableau 3.23 : Paramètres d'impédance de l'alliage TA6V4 immergé à différents temps d'immersion dans la salive artificielle

Temps	R_s ($\Omega.cm^2$)	Q_1 ($\mu F.cm^2$)	R_1 ($\Omega.cm^2$)	Q_2 ($\mu F.cm^2$)	R_2 ($K\Omega.cm^2$)
0H	253,6	$8,02.10^{-6}$	28 537	$4,13.10^{-6}$	337,784
24H	157,4	$11,33.10^{-6}$	84 470	$4,47.10^{-6}$	$1,465.10^3$
120H	144,8	$12,06.10^{-6}$	93 097	$15,15.10^{-6}$	643,249
240H	213,1	$7,11.10^{-6}$	409 325	$7,74.10^{-6}$	$2,64.10^3$
480H	174,6	$11,03.10^{-6}$	264 401	$3,14.10^{-6}$	$5,63.10^3$

D'après les valeurs des paramètres regroupés dans les tableaux au-dessus, nous pouvons conclure que la résistance de transfert de charge varie en fonction du milieu d'étude. Cette dernière est de l'ordre de $M\Omega$ dans la solution de Hank pour les différents temps d'immersion. Par contre dans la salive artificielle, elle est toujours de l'ordre de $M\Omega$ pour les temps de 24H, 240H et 480H. A 0h et 120h d'immersion, cette valeur diminue des $M\Omega$ au $K\Omega$, suggérant un amincissement du film passif. Cependant on peut conclure, d'après les valeurs de R_2 , que le film passif formé sur la surface de l'alliage TA6V4 est plus efficace que celui formé sur la surface des alliages TiNi. Ce comportement a déjà été observé par *N.Figueira et al* [83], dans leurs étude de comparaison de comportement de susceptibilité à la corrosion de l'alliage NiTi dans la solution de Hank à $37^\circ C$, comparé avec l'alliage Ti-6Al-4V et l'acier inoxydable 316L.

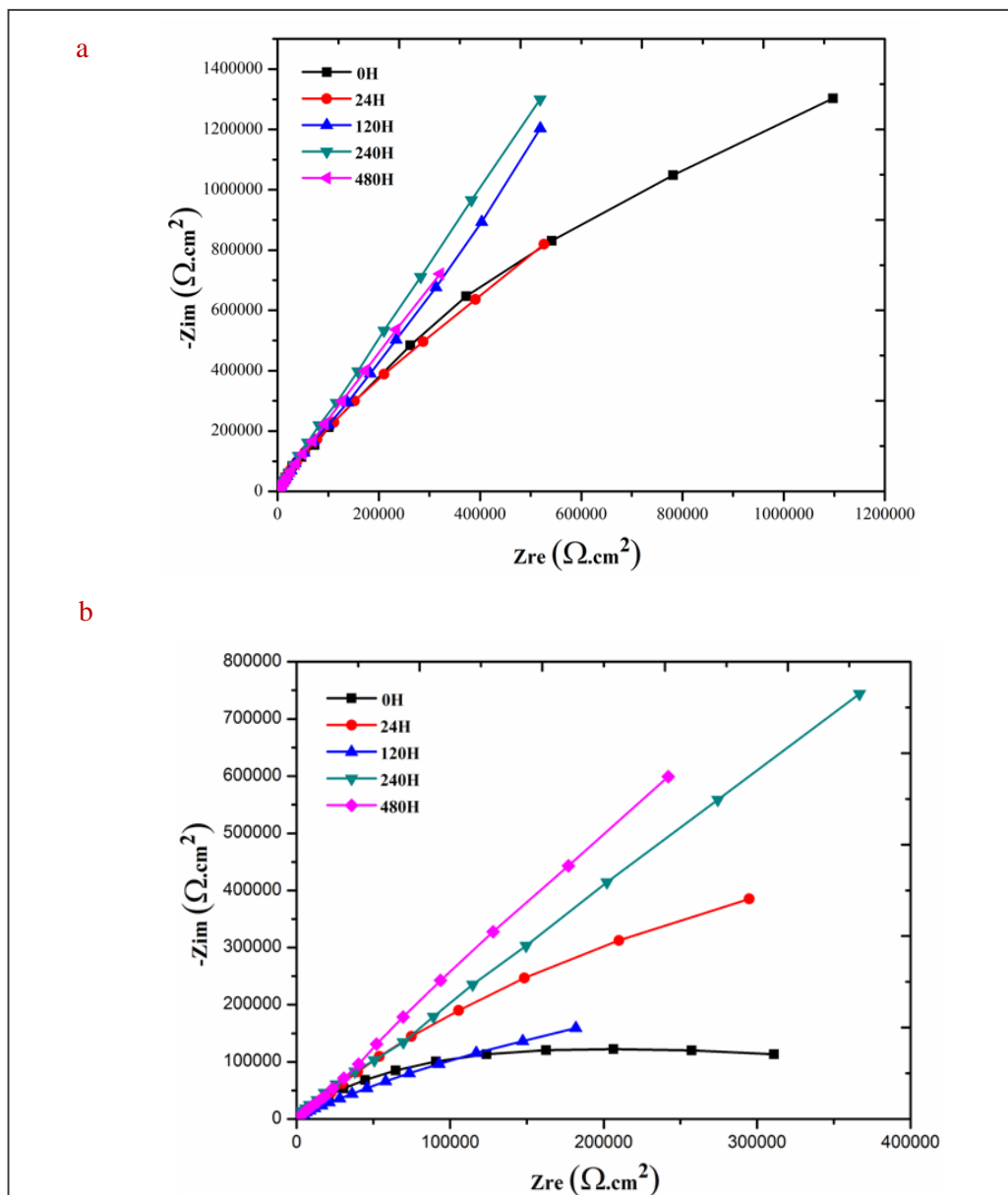


Figure 3.26 : Diagramme de Nyquist de l'alliage TA6V4 à différents temps d'immersion dans les deux milieux d'étude : a) la solution de Hank, b) la salive artificielle

3.4.5. Conclusion

Le potentiel à circuit ouvert (OCP), les courbes de polarisation potentiodynamique, et la technique de la spectroscopie d'impédance électrochimique, utilisés dans cette étude, nous a permis d'obtenir des informations sur le comportement de corrosion des alliages TiNi avec différentes teneur en Ni et l'alliage TA6V4 en présence des deux milieux simulant le liquide physiologique, à savoir ; la solution de Hank et la salive artificielle à différent temps d'immersion. Nous avons constaté que :

Tous les alliages TiNi, ont présenté un potentiel d'équilibre positif dans les deux milieux que celui de l'alliage TA6V4 avec la même tendance d'évolution. Les courbes de polarisation sur les branches anodiques ont montré que tous les alliages ont présenté un comportement passif avec de faibles densités de courants et vitesses de corrosion. Ce comportement confirme le caractère protecteur du film passif formé sur la surface de tous les alliages, avec un film plus stable formé sur la surface de l'alliage TA6V4 qui présente une résistance à la corrosion plus élevée que celle présentée par les différents alliages TiNi. Les diagrammes d'impédance tracés dans le plan Nyquist pour tous les alliages TiNi et TA6V4 montrent des boucles capacitives avec deux constantes de temps pour tous les temps d'immersion, indiquant que le film passif est formé de deux couches à savoir, une couche barrière interne compacte et une couche externe poreuse. Lorsque le diamètre des boucles augmente avec le temps, ceci traduit la croissance d'un film d'oxyde stable et compact, conférant une grande résistance aux alliages à l'interface métal/solution. Cependant lorsque leur diamètre diminue avec le temps d'immersion, ceci est lié à l'amincissement de l'épaisseur du film passif formé à la surface des alliages qui devient moins stable. Ces constatations restent valables dans les deux milieux d'études, la solution de Hank et la salive artificielle. Les investigations comprenant les deux solutions d'étude, sont comparables car la réponse électrochimique est la même.

3.5. Comportement en tribocorrosion

Pendant de nombreuses décennies, la défaillance des implants en titane est due à la corrosion et à l'usure et leur effet synergique. Les métaux sont naturellement recouverts d'un film passif lorsqu'ils sont immergés dans le milieu physiologique. L'action mécanique du frottement va entraîner la destruction de cette couche protectrice et l'activation des phénomènes de corrosion. Ces phénomènes de tribocorrosion interviennent dans le domaine biomédical, en particulier en orthopédie où l'on utilise très fréquemment des matériaux métalliques.

Dans les applications biomédicales, les alliages TiNi sont principalement utilisés en raison de leur mémoire de forme favorable et de leurs propriétés superélastiques. Cependant, dans de nombreuses applications, les propriétés de tribocorrosion de ces alliages peuvent être critiques. Pour cette raison, Des essais de tribocorrosion ont été effectués sur des alliages TiNi à différents teneurs en Ni et l'alliage TA6V4 dans la salive artificielle, pour comprendre la cinétique de corrosion sous frottement et d'évaluer l'action conjuguée de ces deux phénomènes d'usure et de corrosion.

3.5.1. Polarisation potentiodynamiques

Les courbes de polarisation potentiodynamique ont été acquises en même temps que l'usure s'est produite et les résultats sont représentés par la [Figure 3.27](#) pour les différents alliages TiNi à différents teneurs en Ni et l'alliage TA6V4. Tous les alliages ont présenté un comportement passif similaire avec une résistance de polarisation de l'ordre de $K\Omega$. Cependant, parmi ces alliages, l'alliage $Ti_{50}Ni_{50}$ a présenté le potentiel de corrosion anodique, avec la densité de courant la plus faible et une R_p égale à $2,08 \cdot 10^3 K\Omega$. Les autres alliages ont présentés un déplacement du potentiel de corrosion vers des valeurs négatives par rapport à celui de l'alliage $Ti_{50}Ni_{50}$ avec des densités de courant d'ordre de 10^{-6} - 10^{-7} (A/cm^2) ([Tableau 3.24](#)). Ce comportement est le résultat du mécanisme d'usure qui produit une surface plus active dans la piste d'usure, ce qui entraîne l'enlèvement continu du film passif formé en surface. Lorsque la bille d'alumine use la surface de l'alliage, il y a détachement des particules et le film d'oxyde passif est détruit localement, exposant l'alliage à l'électrolyte et entraînant un déplacement du potentiel de corrosion, comme vérifié dans d'autres systèmes similaires [\[141\]](#) [\[142\]](#), et une augmentation subséquente de la vitesse de corrosion due à la haute réactivité chimique de la surface nue [\[78\]](#). Pendant le balayage dans le domaine anodique, des fluctuations ont lieu sur les courbes qui s'accompagnent de l'augmentation brutale de la densité du courant pour les alliages $Ti_{50}Ni_{50}$ et $Ti_{40}Ni_{60}$ associée au glissement est attribuée à l'endommagement du film passif par l'action mécanique [\[75\]](#). La surface métallique exposée subit une corrosion jusqu'à ce que le film passif soit régénéré. Le film d'oxyde dans les alliages TiNi pourrait être reformé rapidement en quelques secondes, par la croissance préférentielle de l'oxyde TiO_2 en raison de sa stabilité thermodynamique plus que l'oxyde NiO, comme déjà rapporté dans la littérature (énergie libre de formation ΔG_0 pour TiO_2 -956 kJ/mol et pour NiO -241 kJ/mol) [\[143\]](#). Les différents paramètres de corrosion sont résumés dans le [Tableau 3.24](#).

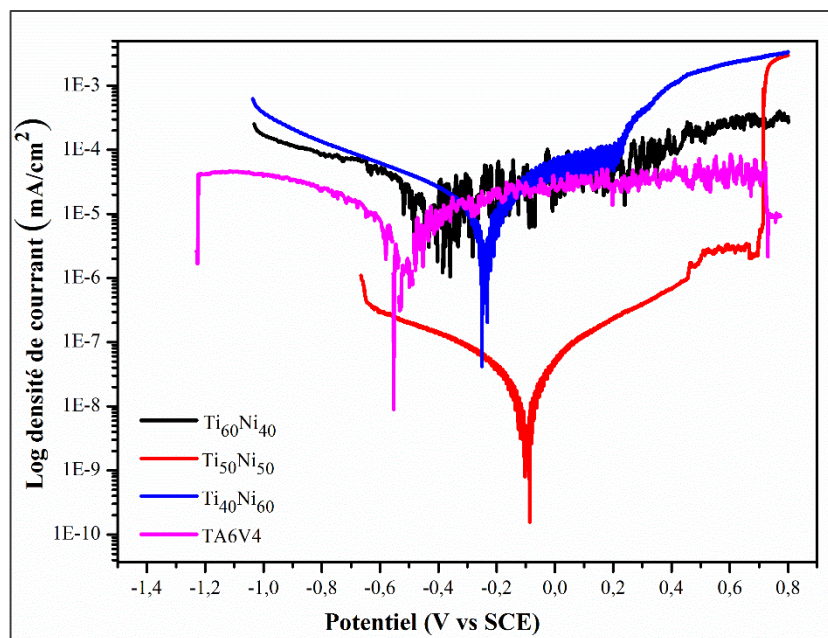


Figure 3.27 : Courbes potentiodynamiques des alliages de titane : (a) $Ti_{60}Ni_{40}$, (b) $Ti_{50}Ni_{50}$, (c) $Ti_{40}Ni_{60}$ et (d) TA6V4 contre la bille Al_2O_3 dans la salive artificielle

Tableau 3.24 : Paramètres de corrosion

Alliage	Paramètres					
	E_{ocp} (V)	E_{corr} (V)	I_{corr} (A/cm^2)	V_{corr} (mmpy)	R_p ($K\Omega$)	E_{RP} (V)
$Ti_{60}Ni_{40}$	-0,236	-0,407	$2,13 \cdot 10^{-6}$	$6 \cdot 10^{-2}$	5,55	-
$Ti_{50}Ni_{50}$	0,125	-0,099	$1,22 \cdot 10^{-8}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$2,08 \cdot 10^3$	0,72
$Ti_{40}Ni_{60}$	-0,242	-0,247	$2,49 \cdot 10^{-6}$	$8 \cdot 10^{-2}$	5,22	0,280
TA6V4	-0,438	-0,551	$5,25 \cdot 10^{-7}$	$8 \cdot 10^{-2}$	6,71	-

3.5.2. Coefficient de frottement

La Figure 3.28 représente les coefficients de frottement (COF) des alliages TiNi à différents teneurs en Ni et l'alliage TA6V4 pendant les essais de glissement dans la salive artificielle. Les courbes de tous les alliages présentent un comportement de glissement similaire avec un COF moyen d'environ 0,528, 0,329, 0,425, 0,329 respectivement pour les alliages $Ti_{60}Ni_{40}$, $Ti_{50}Ni_{50}$, $Ti_{40}Ni_{60}$ et TA6V4. La courbe COF de l'alliage $Ti_{60}Ni_{40}$ montre deux régimes de frottement ; une très courte période de rodage, qui est indiquée par une augmentation rapide de la valeur mesurée du coefficient de frottement, suivie d'une période de régime permanent. Alors que, les courbes des alliages $Ti_{50}Ni_{50}$, $Ti_{40}Ni_{60}$ et TA6V4, présentent une diminution du

COF, puis une augmentation dans les premiers cycles de glissement, suivie d'une diminution de nouveau indiquant le régime permanent. Comparant les valeurs du COF rapportés dans le [Tableau 3.25](#) des alliages TiNi, on observe que l'alliage Ti₅₀Ni₅₀ a présenté le plus faible coefficient. En effet, le film d'oxyde TiO₂ formé sur la surface des alliages TiNi, a eu un effet positif sur le coefficient de frottement et la résistance à l'usure du couple de frottement.

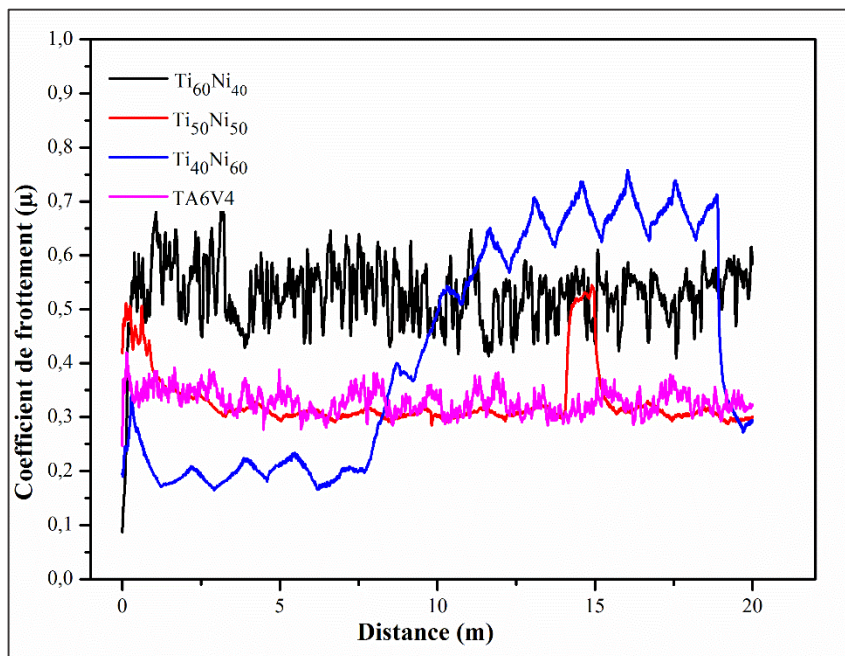


Figure 3.28 : Courbes de frottement sur (a) Ti₆₀Ni₄₀, (b) Ti₅₀Ni₅₀, (c) Ti₄₀Ni₆₀ et (d) TA6V4 contre la bille Al₂O₃ dans la salive artificielle

Tableau 3.25 : Valeur de COF de l'essai de tribocorrosion

Alliage	Valeur de COF			
	Début	Min	Max	Moy
Ti ₆₀ Ni ₄₀	0,106	0,106	0,708	0,528
Ti ₅₀ Ni ₅₀	0,436	0,285	0,545	0,329
Ti ₄₀ Ni ₆₀	0,19	0,165	0,758	0,425
TA6V4	0,319	0,277	0,42	0,329

3.5.3. Morphologie des pistes d'usure

La [Figure 3.29](#) montre les micrographies MEB des traces d'usure des différents alliages après des essais de glissement dans la salive artificielle. La piste d'usure de l'alliage $Ti_{60}Ni_{40}$ ([Figure 3.29a](#)), montre des signes d'usure abrasive et adhésive, qui se traduit par des rainures parallèles à la direction de glissement provoqué par le glissement de la bille plus dure d' Al_2O_3 . L'existence de flocons retirés de la surface de contact par délamination suggère fortement l'usure adhésive. Les débris d'usure (3^{ème} corps), provenant de la rupture des jonctions de liaisons des surfaces de contact par l'usure des aspérités de surface, peuvent être déposées sur la surface d'alumine ou réparties sur la surface de l'alliage par le mécanisme adhésif, formant des tribocouches [107]. La [Figure 3.29b](#) et [c](#), respectivement des alliages $Ti_{50}Ni_{50}$ et $Ti_{40}Ni_{60}$, ont montré des signes d'usure abrasive. Sur la piste d'usure de l'alliage TA6V4 ([Figure 3.29 d](#)), on peut constater que la surface usée de l'alliage a montré des signes d'usure abrasive et adhésive. Elle montre également une déformation plastique sur les bords de la cicatrice d'usure, indiquant que l'alliage a subi une usure par adhésion, une usure abrasive et une déformation plastique lors du glissement contre la bille Al_2O_3 . Cependant, l'analyse EDS des pistes d'usure montré par le [Tableau 3.26](#), a révélée pour l'ensemble des alliages la présence d'oxygène dans les zones usées, ce qui suggère que l'oxydation a eu lieu en raison de l'aptitude des alliages à s'oxyder. Les débris d'usure ont été fragmentés pour produire de fines particules de forme irrégulière pouvant provoquer une usure abrasive. En contact avec le milieu corrosif, les particules d'usure peuvent être oxydées par le mécanisme de tribocorrosion pour former un oxyde solide, qui peut se dissoudre chimiquement sous forme d'ion dans l'électrolyte. Il y a aussi la possibilité de formation d'une particule d'oxyde fragile, qui contribue à un mécanisme abrasif et peut accélérer l'usure mécanique de l'alliage. De ce fait, le mécanisme d'usure dominant pour l'alliage $Ti_{60}Ni_{40}$ et TA6V4 est l'usure adhésive associée à l'usure par oxydation et par abrasion. Alors que, pour les deux alliages $Ti_{50}Ni_{50}$ et $Ti_{40}Ni_{60}$, le mécanisme d'usure prédominant est le mécanisme abrasif et oxydatif. On peut voir que les sillons d'usure des alliages $Ti_{60}Ni_{40}$ et TA6V4 sont plus large que celle des pistes d'alliages $Ti_{50}Ni_{50}$ et $Ti_{40}Ni_{60}$.

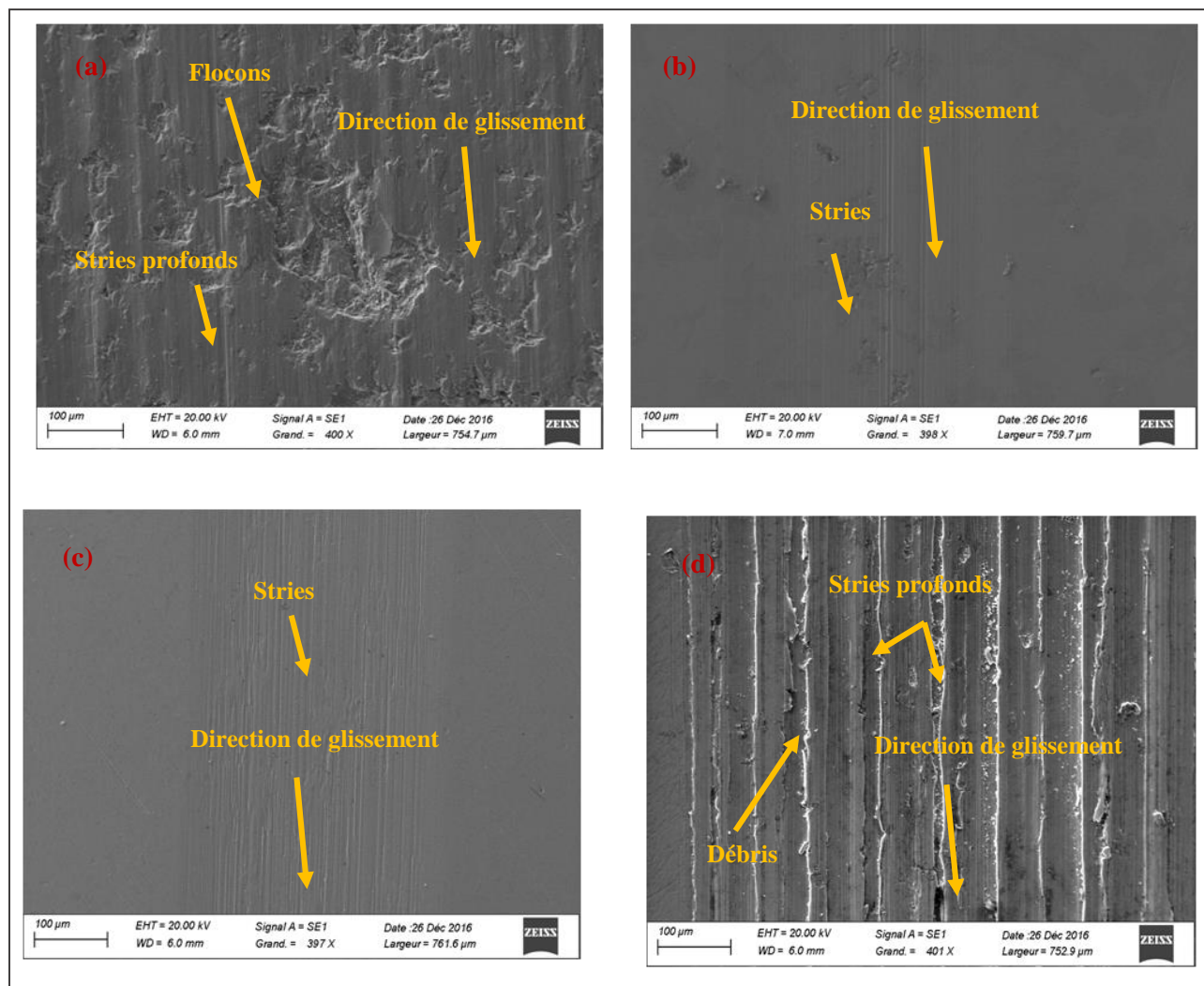


Figure 3.29 : Micrographies MEB de traces d'usure (a) $Ti_{60}Ni_{40}$, (b) $Ti_{50}Ni_{50}$, (c) $Ti_{40}Ni_{60}$ et (d) TA6V4 après essais d'usure par glissement dans la salive artificielle

Tableau 3.26 : EDS analyse à l'intérieur de la piste d'usure après des tests de tribocorrosion dans la salive artificielle des différents alliages

Alliage	Éléments (% atomique)				
	Ti	Ni	Al	V	O
$Ti_{60}Ni_{40}$	56,94	34,04	0,92	-	8,11
$Ti_{50}Ni_{50}$	44,54	40,63	2,16	-	12,67
$Ti_{40}Ni_{60}$	44,98	49,15	0,21	-	5,65
TA6V4	70,49	-	6,09	2,98	20,44

3.5.4. Taux d'usure

La perte de volume d'usure des alliages a été déterminée par mesure de profilométrie de la section transversale des pistes d'usure. Le taux d'usure a été déterminé en calculant le volume d'usure [144], de sorte que l'usure totale (V_{tot}) est exprimée comme la somme de la perte du métal due à l'usure mécanique (V_{mech}) et de la perte du métal due à l'oxydation chimique (V_{chem}) :

$$V_{tot} = V_{mech} + V_{chem}$$

Le volume chimique, (V_{chem}) enlevé par oxydation anodique dans la piste d'usure a été calculé à partir du courant mesuré en utilisant la loi de Faraday [77]:

$$V_{chem} = I_{glissement} \cdot t \cdot M / n \cdot F \cdot \rho$$

Où M est la masse atomique de l'alliage, n est le numéro de charge pour la réaction d'oxydation (la valence d'oxydation est supposée 4), F est la constante de Faraday (96.500C/ mol), ρ est la densité de l'alliage égale à 6.5g/cm³ pour les alliages TiNi et 4.5g/cm³ pour l'alliage TA6V4, et t est la durée du frottement, 2000s.

V_{chem} peut être subdivisé en deux parties : la corrosion accélérée par l'usure à l'intérieur de la piste d'usure et la corrosion à l'extérieur de la piste d'usure. Étant donné que le premier est beaucoup plus grand que le dernier, en générale, seule la corrosion accélérée par l'usure est prise en compte dans le calcul de l'usure chimique, conséquence de la déformation plastique au contact de l'aspérité.

Selon les critères de Stack, le rapport V_{chem}/V_{mech} est un moyen établi pour déterminer le mécanisme prédominant de dégradation. Selon ce critère, il est possible de quantifier les deux phénomènes se déroulant en même temps dans la zone de contact et selon les valeurs de ce rapport, on peut avoir les possibilités suivantes :

$V_{chem}/V_{mech} < 0,1$	dégradation par usure ;
$0,1 < V_{chem}/V_{mech} < 1$	dégradation par usure-corrosion ;
$1 < V_{chem}/V_{mech} < 10$	dégradation par corrosion-usure ;
$10 < V_{chem}/V_{mech}$	dégradation par corrosion [145].

Le rapport V_{chem}/V_{mech} pour les deux alliages Ti₅₀Ni₅₀ et TA6V4 correspond au premier cas (< de 0,1), ce qui nous permet de considérer que l'usure mécanique est le processus le plus dominant pour ces deux alliages. Alors que le rapport V_{chem}/V_{mech} pour les alliages Ti₆₀Ni₄₀ et Ti₄₀Ni₆₀ correspond au deuxième cas ($0,1 < V_{chem}/V_{mech} < 1$), ce qui nous permet de considérer que ces deux alliages ont subi une dégradation par usure-corrosion.

La [Figure 3.30](#) compare le taux d'usure mécaniques des alliages TiNi et TA6V4 après les essais de glissement dans la salive artificielle. On note que le taux d'usure des alliages TiNi ($\text{Ti}_{40}\text{Ni}_{60}$: $2,41 \cdot 10^{-5} \text{mm}^3/\text{N/m}$, $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{50}$: $1,68 \cdot 10^{-5} \text{mm}^3/\text{N/m}$, $\text{Ti}_{60}\text{Ni}_{40}$: $3,5 \cdot 10^{-5} \text{mm}^3/\text{N/m}$) est beaucoup plus inférieur à celui de l'alliage TA6V4 ($15,38 \cdot 10^{-5} \text{mm}^3/\text{N/m}$). Tous les alliages TiNi, ont présenté un taux d'usure plus faible que celui de l'alliage TA6V4. Sur la base de ces résultats, on note que tous les alliages TiNi ont une résistance à l'usure supérieure que celle de l'alliage TA6V4. Cela peut être facilement expliqué comme suit. Tout d'abord, les performances de protection contre l'usure-corrosion de ces alliages sont dues à la formation d'une couche passive TiO_2 sur leurs surfaces. Car cet oxyde présente un faible frottement, une bonne résistance à l'usure, une bonne résistance à la corrosion et une bonne biocompatibilité [146]. Deuxièmement, la résistance élevée à l'usure des alliages TiNi pourrait être attribuée à leur superélasticité (rapport E/H, plus faible). De plus, les propriétés tribologiques supérieures des alliages TiNi sont en corrélations avec les valeurs élevées de dureté. La [Figure 3.31](#), montre le profil de surface sans contact 2D des pistes d'usure des alliages TiNi et TA6V4 après les essais de glissement dans la salive artificielle. Les alliages $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{50}$ et $\text{Ti}_{40}\text{Ni}_{60}$ présentent une largeur et une profondeur de piste d'usure plus petite que celle de l'alliage TA6V4, alors que l'alliage $\text{Ti}_{60}\text{Ni}_{40}$ présente une largeur plus grande que celle de l'alliage TA6V4. Ce dernier présente une piste d'usure plus profonde que tous les alliages TiNi d'environ $11 \mu\text{m}$. En outre, un pic d'une hauteur d'environ $12 \mu\text{m}$ est apparu sur le bord de la piste d'usure de l'alliage TA6V4, indiquant une déformation plastique sévère de l'alliage dans la salive artificielle. Ces observations sont confirmées par les photos 3D des pistes d'usure de tous les alliages ([Figure 3.32](#)).

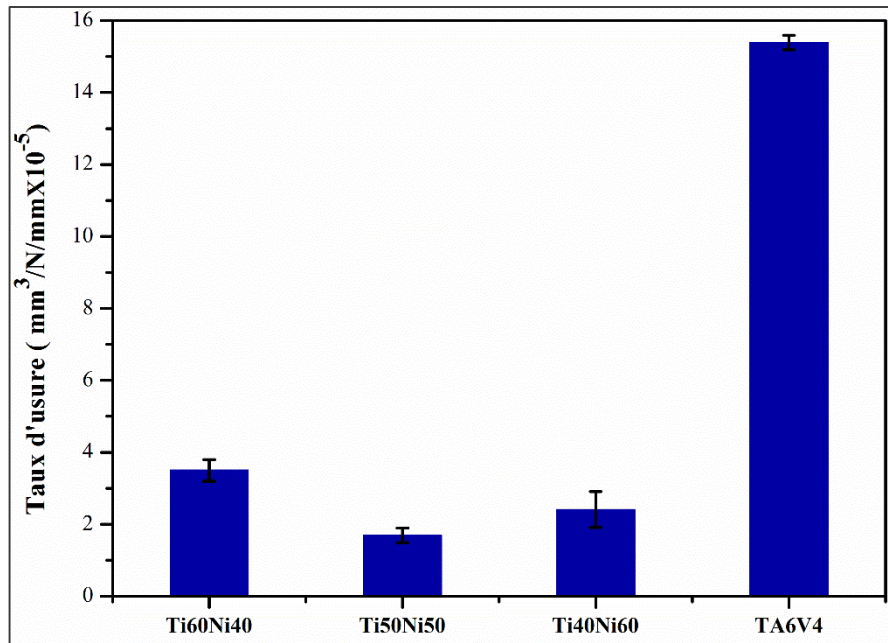


Figure 3.30 : Taux d'usure mécaniques des échantillons testés après glissement contre Al_2O_3 dans la salive artificielle

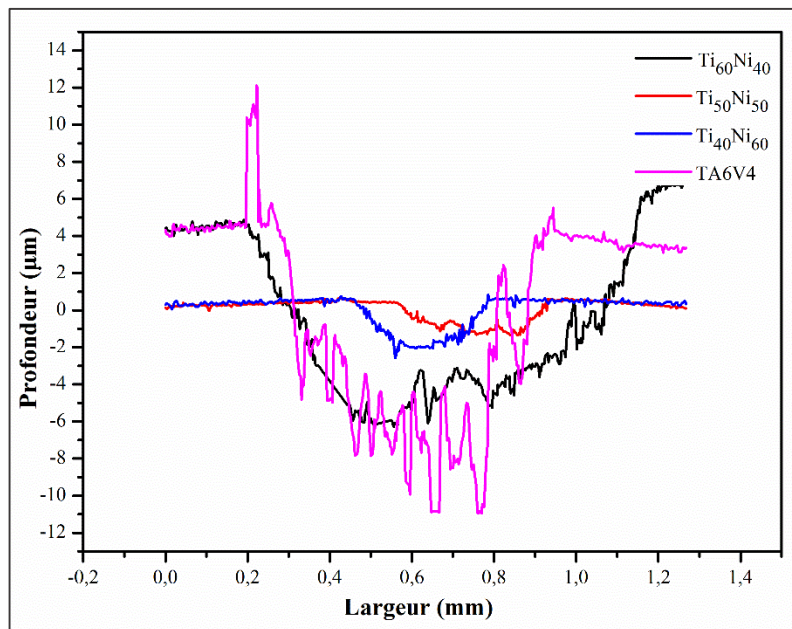


Figure 3.31 : Profil 2D des traces d'usure des échantillons testés après glissement contre Al_2O_3 dans la salive artificielle

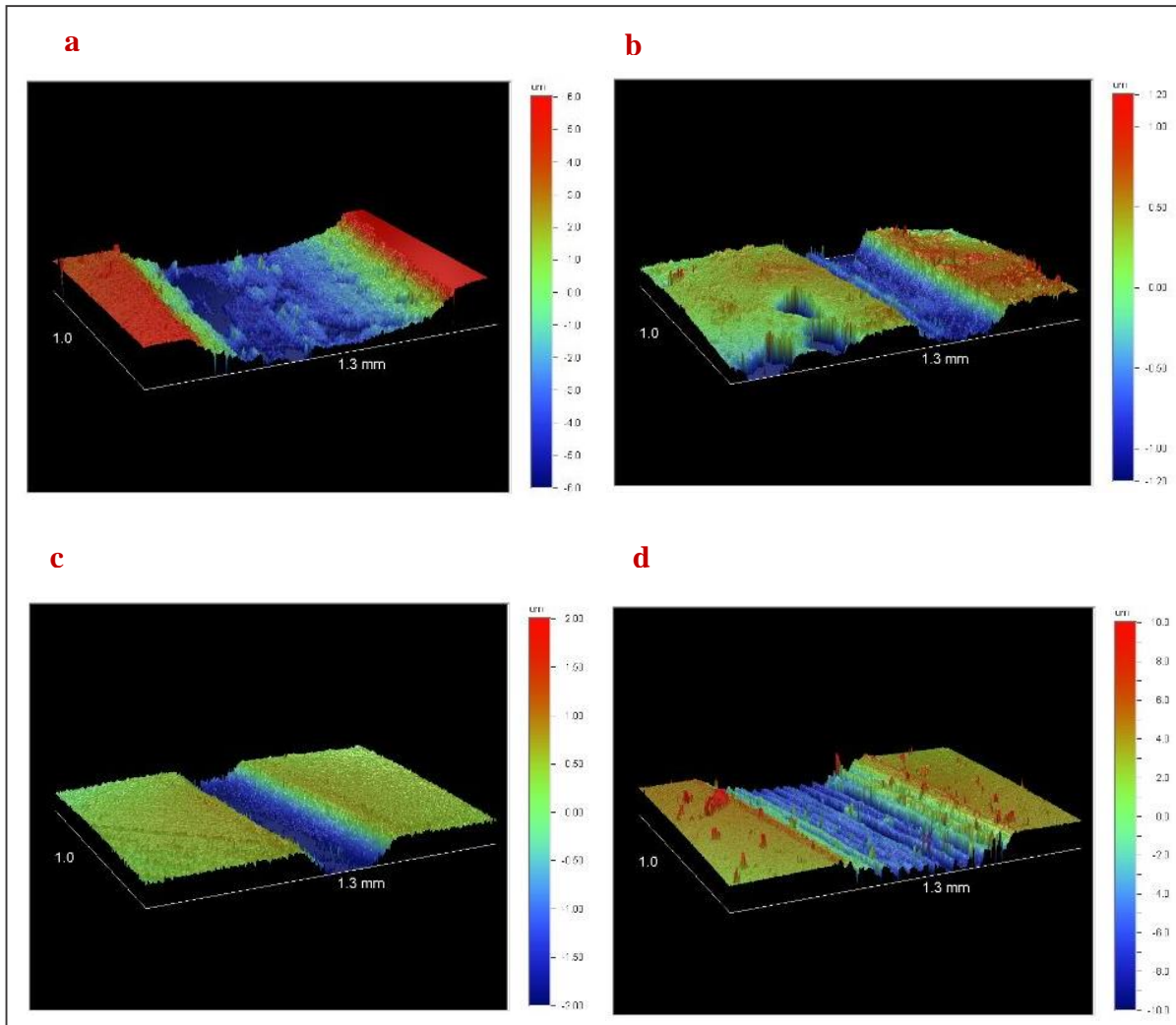


Figure 3.32 : Photo 3D des traces d'usure des alliages de titane après le test de tribocorrosion : a) $Ti_{60}Ni_{40}$, b) $Ti_{50}Ni_{50}$, c) $Ti_{40}Ni_{60}$, d) TA6V4

La morphologie des traces d'usure sur les billes d'alumine à la fin des tests, ont été examinée par microscopie optique et par la profilométrie en 3D. Les images optiques ont montré de nombreuses plaquettes de titane transféré et une perte de matière sur la surface de l'alumine, beaucoup plus importante dans le cas des alliages TiNi (Figure 3.33 et Figure 3.34). Ces observations sont confirmées par les photos 3D. Les résultats de l'analyse EDS des essais de tribocorrosion réalisés sur les alliages étudiés en salive simulée, à l'intérieur de la piste d'usure (Tableau 3.26), ont montré qu'une quantité d'oxygène importante et des traces d'aluminium ont été également trouvées pour les alliages TiNi. Ceci montre que l'usure du partenaire statique, la bille Al_2O_3 a également lieu pendant le glissement. L'alliage $Ti_{60}Ni_{40}$ a engendré un volume d'usure

sur la bille d' Al_2O_3 de $6,26 \cdot 10^{-2} \text{mm}^3$, beaucoup plus important que celui présenté par l'alliage TA6V4 ($0,82 \cdot 10^{-2} \text{mm}^3$).

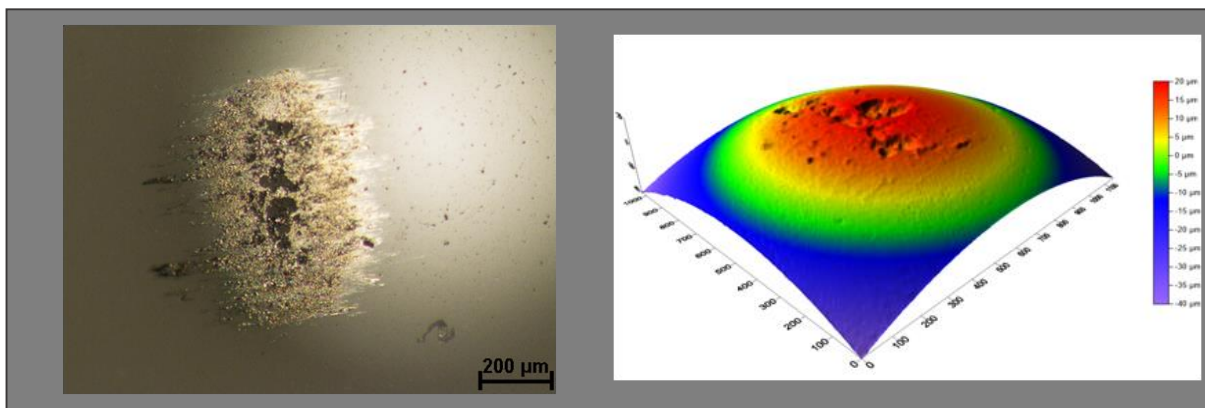


Figure 3.33 : Photo optique et 3D de la bille d'alumine après les tests de tribocorrosion dans la salive artificielle pour l'alliage TA6V4

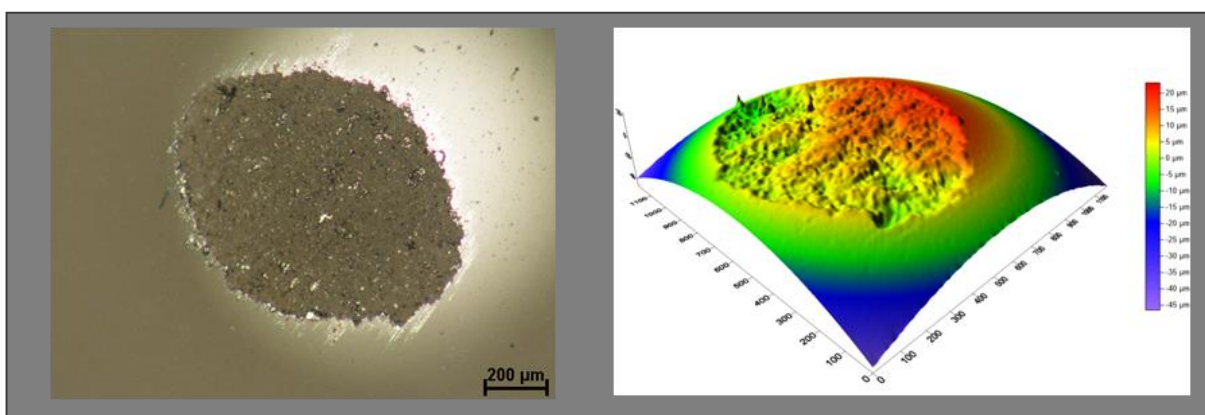


Figure 3.34 : Photo optique et 3D de la bille d'alumine après les tests de tribocorrosion dans la salive artificielle pour l'alliage $\text{Ti}_{60}\text{Ni}_{40}$

Afin de situer nos résultats et comprendre les différents mécanismes de dégradation causés par la tribocorrosion impliquant deux corps en contact, un corps ductile (alliages testés) glissant contre un partenaire statique inerte dure (bille d' Al_2O_3), comme le montre le schéma explicative (Figure 3.35) adapté par Landolt [108]. De ce fait les mécanismes mécaniques et électrochimiques sont responsables pour l'enlèvement de particules d'usure (troisième corps) provenant de l'alliage (moins dure) pendant le frottement. En conséquence, les flux de matériaux correspondants sont également indiqués.

l'hydroxyapatite. On peut observer que les spectres EDAX montrent clairement la présence des pics de Ca, P et O, les constituants requis de l'hydroxyapatite (HA) pour tous les alliages. Cependant, on a constaté que l'intensité de ces pics est plus élevée pour l'alliage $\text{Ti}_{40}\text{Ni}_{60}$ que pour les deux autres alliages $\text{Ti}_{60}\text{Ni}_{40}$ et $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{50}$, ce qui confirme que le film d'hydroxyapatite formé sur leurs surfaces est très mince. Le rapport Ca/P obtenu pour les trois alliages $\text{Ti}_{60}\text{Ni}_{40}$, $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{50}$ et $\text{Ti}_{40}\text{Ni}_{60}$ est respectivement de 0,89, 0,91 et 1,05, une bonne valeur étant donné que, dans la littérature, ce rapport est compris entre 0,5 et 2,0 [147].

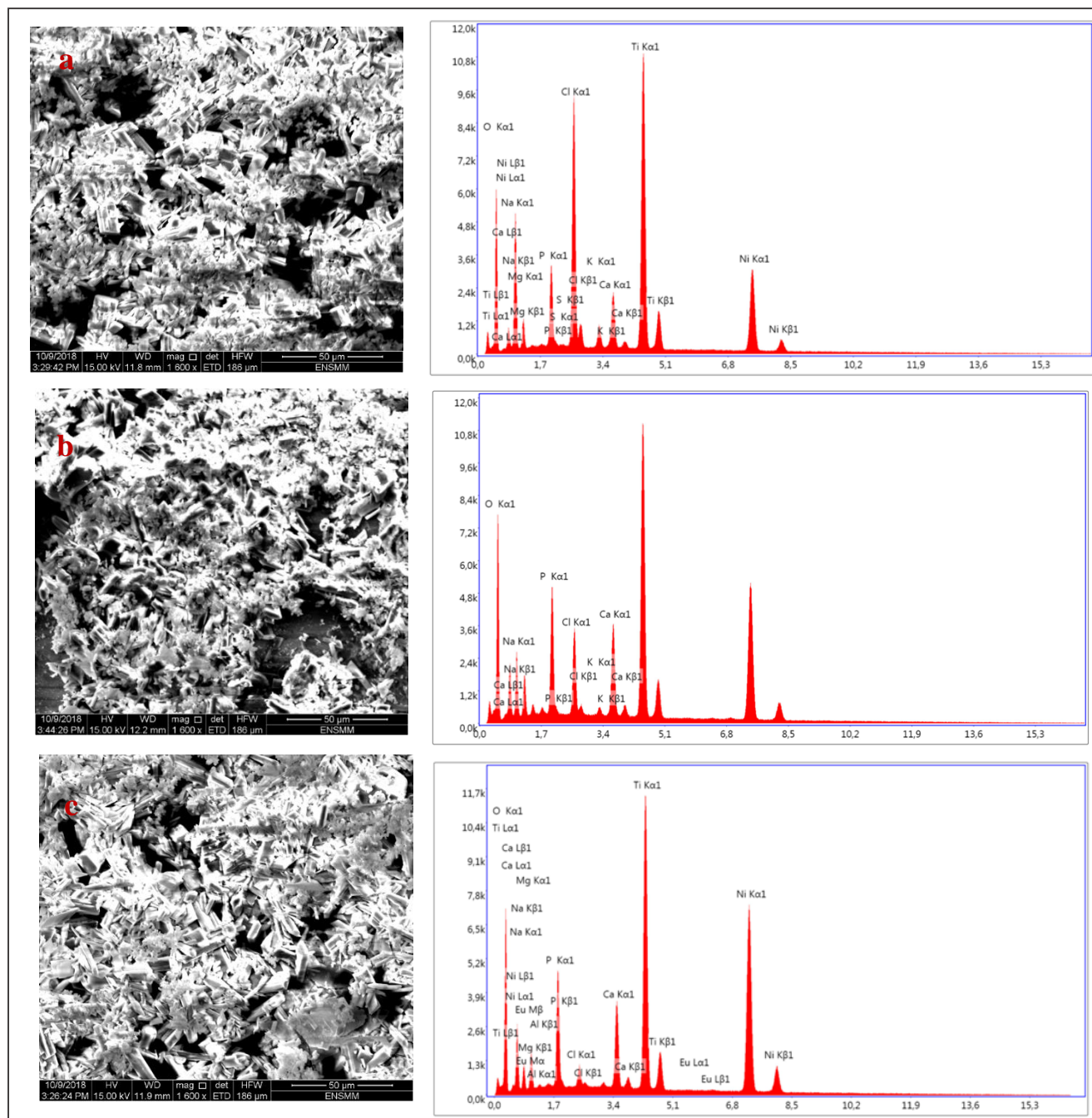


Figure 3.36: Micrographies MEB des alliages Ti-Ni immergés pendant 21 jours dans une solution de SBF (a) $Ti_{60}Ni_{40}$, (b) $Ti_{50}Ni_{50}$ et (c) $Ti_{40}Ni_{60}$

Les figures ci-dessus ont permis de confirmer qu'une couche d'Hydroxyapatite se forme à la surface des différents alliages Ti-Ni après immersion dans une solution de SBF. Il a été rapporté qu'une fois les noyaux d'apatite formés, ils se développent spontanément en consommant les ions calcium et phosphore de la solution de SBF, car elle est sursaturée par rapport à l'apatite [148].

La présence d'une fine couche d'Hydroxyapatite augmente la résistance à la corrosion et améliore le processus d'ostéointégration (l'accrochage de l'implant à l'os vivant) [149].

Conclusion générale et perspectives

Notre travail a consisté en une étude portant sur l'influence de la teneur de Ni sur la formation de la structure et la morphologie des phases des alliages TiNi en premier lieu, et sur l'évolution de leurs comportements mécaniques, tribologiques et électrochimiques dans deux milieux physiologiques la solution de Hank et la salive artificielle en second lieu, ainsi que le comportement de tribocorrosion dans la salive artificielle, et l'étude de bioactivité de ces alliages à des teneurs en Ni de 40, 50 et 60% en atome, élaborés par induction sous vide pour des applications dentaires, comparé à l'alliage commercial de référence TA6V4 utilisé comme implant dentaire. Les conclusions suivantes peuvent synthétiser l'ensemble des investigations :

L'étude métallographique combinée au DRX, MEB et EDS, nous a permis de mettre en évidence la structure cristalline et la morphologie des précipités qui dépendent de la composition du mélange de départ. Bien que la teneur en nickel soit différente, la nature des phases identifiées par analyse quantitative EDS semble identique pour les trois alliages (les mêmes phases sont presque retenues à température ambiante pour tous les alliages).

La microstructure des deux alliages $Ti_{50}Ni_{50}$ et $Ti_{40}Ni_{60}$, a révélé la présence de la phase TiNi ou bien NiTi qui présente une matrice avec des phases précipités de type Ti_2Ni et Ni_2Ti . Cependant, la microstructure de l'alliage $Ti_{60}Ni_{40}$ a révélé une matrice à base de Ti_2Ni comportant l'intermétallique NiTi. L'alliage $Ti_{60}Ni_{40}$ a présenté le plus faible module d'Young, tandis que, l'alliage $Ti_{40}Ni_{60}$ possède une superélasticité supérieure, caractérisée par un rapport E/H plus faible par rapport aux autres alliages de titane ($Ti_{50}Ni_{50}$, $Ti_{60}Ni_{40}$ et TA6V4).

Deux mécanismes d'usure ont été identifiés pour les alliages TiNi et TA6V4, à savoir une usure abrasive et adhésive, avec prédominance du mécanisme adhésif pour les alliages TiNi. Tous les alliages TiNi présentent un faible taux d'usure pour les deux charges, c.-à-d. un meilleur comportement tribologique comparé à l'alliage TA6V4, qui se traduit par une grande résistance à l'usure.

Le potentiel à circuit ouvert (OCP), les courbes de polarisation potentiodynamique, et la technique de la spectroscopie d'impédance électrochimique, réalisées dans cette étude, nous ont permis d'obtenir des informations sur le comportement de corrosion des alliages TiNi avec différentes teneurs en Ni et l'alliage TA6V4 en présence des deux milieux simulant le liquide physiologique, à savoir, la solution de Hank et la salive artificielle à différents temps d'immersion. Nous avons constaté que tous les alliages TiNi, ont présenté un potentiel d'équilibre positif dans les deux milieux (la solution de Hank et la salive artificielle) que celui de l'alliage

TA6V4 avec la même tendance d'évolution. Les courbes de polarisation sur les branches anodiques ont montré que tous les alliages ont présenté un comportement passif avec des faibles densités de courants et vitesses de corrosion. Ce comportement confirme le caractère protecteur du film passif formé sur la surface de tous les alliages avec un film plus stable formé sur la surface de l'alliage TA6V4 qui présente une résistance à la corrosion plus élevée que celle présentée par les différents alliages TiNi.

Les diagrammes d'impédance tracés dans le plan Nyquist et Bode pour tous les alliages TiNi et TA6V4 montrent des boucles capacitives avec deux constantes de temps, indiquant que le film passif est formé de deux couches à savoir, une couche barrière interne compacte et une couche externe poreuse. Lorsque le diamètre des boucles augmente avec le temps d'immersion, ceci traduit la croissance d'un film d'oxyde stable et compact, conférant une grande résistance aux alliages à l'interface métal/solution. Cependant lorsque leur diamètre diminue avec le temps d'immersion, ceci est lié à la rupture et l'amincissement du film passif formé à la surface des alliages qui devient moins stable. Ces observations restent valables dans les deux milieux d'études, la solution de Hank et la salive artificielle. Les investigations comprenant les deux solutions d'étude, sont comparables car la réponse électrochimique est la même.

Sur la base du comportement de tribocorrosion pour les alliages testés dans la salive artificielle, nous concluons que les alliages TiNi avec différentes teneurs en Ni montrent une meilleure résistance à l'usure par corrosion que l'alliage TA6V4. Les mécanismes d'usure abrasive, adhésive et oxydative ont été observés pour les deux alliages $Ti_{60}Ni_{40}$ et TA6V4, tandis que les mécanismes abrasifs et oxydatifs sont prédominants pour les alliages $Ti_{50}Ni_{50}$ et $Ti_{40}Ni_{60}$. Dans l'usure totale des alliages TiNi et TA6V4 par tribocorrosion, la contribution mécanique a prédominé dans le cas des alliages $Ti_{50}Ni_{50}$ et TA6V4, où la dégradation par usure-corrosion a prévalu dans des alliages $Ti_{60}Ni_{40}$ et $Ti_{40}Ni_{60}$. L'augmentation de la corrosion due à l'usure pourrait être liée à la composition chimique différente du film d'oxyde. En effet, la résistance à l'usure des alliages est connue pour dépendre des propriétés mécaniques du film passif et de la pression de contact. Cependant, les propriétés mécaniques du film passif dépendent principalement de la composition de l'alliage.

Sur la base des essais réalisés de bioactivité, on conclue que les alliages TiNi ont montré la formation d'apatite dans des conditions de bioactivité *in vitro* de SBF, avec un bon rapport Ca/P comme rapporté dans la littérature pour tous les échantillons. La formation de couches de Ca-P

sur la surface des alliages montre la possibilité de réaliser une ostéointégration entre l'implant et le tissu osseux dans l'environnement in vivo.

PERSPECTIVES

Afin de pouvoir substituer d'une manière exhaustive l'implant dentaire TA6V4, il faut trouver un compromis entre le mode d'élaboration (microstructure) et les propriétés recherchées entre autres mécaniques, tribologiques et de corrosion sans pour autant oublier l'effet de toxicité pour une utilisation à long terme.

Pour réussir l'obtention d'un alliage avec toutes ces exigences et qui doit être un concurrent de l'implant TA6V4, on a envisagé les perspectives suivante :

- Le mode d'élaboration adéquat. Refaire la fusion sous vide suivie de traitements thermomécanique.
- Adapter un autre mode d'élaboration par exemple, la fusion par arc melting.
- Une troisième perspective concerne la modification de surface par le dépôt d'un revêtement (à base d'oxyde de titane) pour une meilleure fonctionnalisation et interactions biologiques afin d'améliorer les propriétés de compatibilité et d'usure.
- Substitution partielle ou complète du Ni par le Molybdène ou le Zirconium ou le Tantale.

Bibliographies

- [1] V. S. de Viteri and E. Fuentes, "Titanium and titanium alloys as biomaterials," *In Tribology-Fundamentals and advancements. InTech*, 2013.
- [2] S. A. Jacota Popescu, " Films minces de dioxyde de titane déposés sur titane par mocvd: microstructure et biocomptabilité," Doctoral dissertation, Université de Toulouse, 2008.
- [3] F. Guillemot, " Etude métallurgique d'alliages de titane pour applications biomédicales," Doctoral dissertation, Rennes, INSA, 2000.
- [4] E. Delvat, "Contribution au développement de nouveaux alliages biocompatibles de base de titane," Doctoral dissertation, Rennes, INSA, 2006.
- [5] D. L. S. D. L. H. Z. Sarandha, Textbook of complete denture prosthodontics. JAYPEE BROTHERS PUBLISHERS, 2008.
- [6] M. Niinomi, D. Kuroda, K. Fukunaga, F. H., Y. Kato and Yashiro., "In: Gorynin IV, Ushkov SS, editors," *Science and technology, proceedings of the IX world conference on titanium, St. Petersburg Russia, CRISM, Promety*, vol. I–III, p. 223, 1999.
- [7] I. H. Oh, N. Nomura, N. Masahashi and S. Hanada, "Mechanical properties of porous titanium compacts prepared by powder sintering," *Scripta Materialia*, vol. 49, no. 12, pp. 1197-1202, 2003.
- [8] J. L. Katz, " Anisotropy of Young's modulus of bone," *Nature*, vol. 283, no. 5742, p. 106, 1980.
- [9] J. Black and G. Hastings, Handbook of Biomaterials Properties, London, UK: Chapman and Hall, 1998.
- [10] P. Branemark, "Osseointegration and its experimental background," *J. Pros. Dent.*, vol. 50, p. 399–410, 1983.
- [11] M. Geetha, A. Singh, R. Asokamani and A. Gogia, "Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopaedic implants—A review," *Progr. Mater. Sci.*, vol. 54, p. 397–425, 2009.
- [12] M. Viceconti, R. Muccini, M. Bernakiewicz, M. Baleani and L. Cristofolini, "Large-sliding contact elements accurately predict levels of bone–implant micromotion relevant to osseointegration," *J. Biomech*, vol. 33, p. 1611–1618, 2000.
- [13] A. Wenner berg, T. Albrektsson and R. Jimbo, Implant Surfaces and Their Biological and Clinical Impact, Berlin/Heidelberg, Germany: 1st ed; Springer-Verlag, 2015, p. 168.
- [14] A. Barfeie, J. Wilson and J. Rees, "Implant surface characteristics and their effect on osseointegration," *Br. Dental J*, vol. 218, pp. 1-9, 2015.
- [15] B. J, Othopaedic Biomaterials in Research and Practice, New York: Churchill Livingstone, 1988.
- [16] J. Jacobs, J. L. Gilbert and R. M. Urban, "Corrosion of metal orthopaedic implants," *Jbjs*, vol. 80, no. 2, pp. 268-282, 1998.

- [17] M. Hussein, A. Mohammed and N. Al-Aqeeli, "Wear characteristics of metallic biomaterials: a review," *Materials*, vol. 8, no. 5, pp. 2749-2768, 2015.
- [18] J. Alvarado, R. Maldonado, J. Marxuach and R. Otero, "Biomechanics of hip and knee prostheses. Applications of Engineering Mechanics in Medicine," *GED–University of Puerto Rico Mayaguez*, pp. 1-20, 2003.
- [19] J. J. Ramsden, D. Allen, D. J. Stephenson, J. R. Alcock, G. N. Peggs, G. Fuller and G. Goch, "The design and manufacture of biomedical surfaces," *CIRP annals*, vol. 56, no. 2, pp. 687-711, 2007.
- [20] G. Texier, "Elaborations et caractérisations micro et nanostructurales d'alliages a base de titane a destination biomédicale," Doctoral dissertation, Rennes, INSA, 2005.
- [21] M. Niinomi, "Metallic biomaterials," *Journal of Artificial Organs*, vol. 11, no. 3, p. 105, 2008.
- [22] J. Park and R. Lakes, *Biomaterials an Introduction*, Berlin/Heidelberg, Germany: 3rd ed; Springer, 2007.
- [23] E. Bertrand, "Elaboration et caractérisation d'alliages biocompatibles Ti-Ta-Nb présentant des propriétés superélastiques et à mémoire de forme," Doctoral dissertation, INSA de Rennes, 2011.
- [24] H. J. Breme, *Metals and implants. Metals as biomaterials.*, 1998.
- [25] J. R. Davis, *Handbook of materials for medical devices*, 2003.
- [26] R. Schmidt, "Comportement des matériaux dans les milieux biologiques: applications en médecine et biotechnologie," *PPUR presses polytechniques*, vol. 7, 1999.
- [27] E. Chabault, "Nanofriction of UHMWPE on Gold and Cobalt-Chromium Alloys," Rapport de PFE INSA Clemson University, 2000.
- [28] H. F. Hildebrand and J. C. Hornez, "Biological response and biocompatibility," *Metals as biomaterials*, pp. 265-290, 1998.
- [29] J. Lohyer, "Les alliages Nickel - Chrome en prothèse conjointe," Doctoral dissertation, Université de Nantes, 1981.
- [30] A. Michiardi, C. Aparicio, J. A. Planell and F. J. Gil, "Electrochemical behaviour of oxidized NiTi shape memory alloys for biomedical applications," *Surface and Coatings Technology*, vol. 201, no. 14, pp. 6484-6488, 2007.
- [31] C. Kuphasuk, Y. Oshida, C. J. Andres, S. T. Hovijitra, M. T. Barco and D. T. Brown, "Electrochemical corrosion of titanium and titanium-based alloys," *The Journal of prosthetic dentistry*, vol. 85, no. 2, pp. 195-202, 2001.
- [32] G. Nicolas, D. Geiger, C. Oddou and C. Hamonet, "Des fils d'alliages à mémoire de formes utilisés comme actionneurs d'orthèses dynamiques programmables," *Matériaux et Structures des Sciences de l'Ingénieur et du vivant*, 2000.
- [33] M. O. Alam and A. S. M. A. Haseeb, "Response of Ti–6Al–4V and Ti–24Al–11Nb alloys to dry sliding wear against hardened steel," *Tribology International*, vol. 35, no. 6, pp. 357-362, 2002.
- [34] L. G. Griffith, "Polymeric biomaterials," *Acta materialia*, vol. 48, no. 1, pp. 263-277, 2000.

- [35] C. Piconi and G. Maccauro, "Zirconia as a ceramic biomaterial," *Biomaterials*, vol. 20, no. 1, pp. 1-25, 1999.
- [36] D. Rokusek, C. Davitt, A. Bandyopadhyay, S. Bose and H. L. Hosick, "Interaction of human osteoblasts with bioinert and bioactive ceramic substrates," *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, vol. 75, no. 3, pp. 588-594, 2005.
- [37] P. Ducheyne and Q. Qiu, "Bioactive ceramics: the effect of surface reactivity on bone formation and bone cell function," *Biomaterials*, vol. 20, no. 23-24, pp. 2287-2303, 1999.
- [38] S. Levy, M. Van Dalen, S. Agonafer and W. O. Soboyejo, "Cell/surface interactions and adhesion on bioactive glass 45S5," *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, vol. 18, no. 1, pp. 89-102, 2007.
- [39] C. Y. Ning, Y. J. Wang, X. F. Chen, N. R. Zhao, J. D. Ye and G. Wu, "Mechanical performances and microstructural characteristics of plasma-sprayed bio-functionally gradient HA-ZrO₂-Ti coatings," *Surface and coatings technology*, vol. 200, no. 7, pp. 2403-2, 2005.
- [40] W. C. Callister, *Fundamentals of Mater. Sci and Eng.* 2nd edition, New York: Wiley Sons, 2005.
- [41] M. Textor, C. Sittig, V. Frauchiger, S. Tosatti and D. M. Brunette, "Properties and biological significance of natural oxide films on titanium and its alloys," *In Titanium in medicine Springer*, pp. 171-230, 2001.
- [42] T. Eliades, "Passive film growth on titanium alloys, physicochemical and biologic considerations," *International Journal of Oral & Maxillofacial Implants*, vol. 12, no. 5, 1997.
- [43] J. Keller, C. Stanford, J. P. Wightman, R. A. Draughn and R. Zaharias, "Characterizations of titanium implant surfaces," *Journal of biomedical materials research*, vol. 28, no. 8, pp. 939-946, 1994.
- [44] T. Hanawa and M. Ota, "Characterization of surface film formed on titanium in electrolyte using XPS," *Applied Surface Science*, vol. 55, no. 4, pp. 269-276, 1992.
- [45] D. C. Smith, S. Lugowski, A. McHugh, D. Deporter, P. A. Watson and M. Chipman, "Systemic metal ion levels in dental implant patients," *International Journal of Oral & Maxillofacial Implants*, vol. 12, no. 6, 1997.
- [46] J. A. Planell and F. J. Gil, "Contribution of metals and alloys to the design and development of biomaterials," *In Anales de química, REAL SOCIEDAD ESPANOLA DE QUIMICA*, vol. 97, pp. S17-S21, 1997.
- [47] L. G. e. J. D. K. Wang, "Low modulus, high strength, biocompatible alloy for medical implants," *Titanium Science and Technology*, vol. 92, pp. 2697-2704, 1993.
- [48] R. R. Boyer, "An overview on the use of titanium in the aerospace industry," *Materials Science and Engineering: A*, vol. 213, no. 1-2, pp. 103-114, 1996.
- [49] S. Ankem and C. A. Greene, "Recent developments in microstructure/property relationships of beta titanium alloys," *Materials Science and Engineering: A*, vol. 263, no. 2, pp. 127-131, 1999.
- [50] L. Seraphin, "Réponse des alliages de titane aux traitements thermiques," *Mémoires Scientifiques de la revue de métallurgie*, vol. 62, no. 4, p. 291, 1965.

- [51] C. L. a. M. Wang, Titanium alloys-anticorrosion and etching, Chapter 1 – Introduction.
- [52] W. G. Bùrgers, Metallwirtschaft, vol. 13, 1934, p. 785.
- [53] J. C. Williams, B. S. Hickman and D. H. Leslie, "The effect of ternary additions on the decomposition of metastable beta-phase titanium alloys," *Metallurgical Transactions*, vol. 2, no. 2, pp. 477-484, 1971.
- [54] B. Champin, "Interaction transformation-structure-propriétés dans les alliages de titane," *Traitement thermique*, vol. 163, pp. 19-32, 1982.
- [55] Y. COMBRES, Métallurgie et recyclage du titane et de ses alliages, Techniques de l'ingénieur. Matériaux métalliques, 3(M2355), M2355-1, 1997.
- [56] I. J. Polmear, Light alloys- Metallurgy of the light metals//Book, London and New York: Edward Arnold, 1989.
- [57] Y. Murakami, "Phase transformation and heat treatment," *Titanium '80 Science and Technology*, pp. 153-167, 1981.
- [58] H. Lefaix, "Elaboration et caractérisation structurale d'alliages Ti45Zr38Ni17 hypertrempés: étude physico-chimique pour applications biomédicales," Paris, 2008.
- [59] M. Tabesh, "Finite element analysis of shape memory alloy biomedical devices," Université de Tolède, 2010.
- [60] F. Khelifaoui, "Effet des traitements thermomécaniques sur les transformations displacives de l'alliage Ti-Ni: Effect of thermomechanical treatments on the displacive transformations of Ti-Ni alloy," Doctoral dissertation, université de l'INSA, Lyon, 2000.
- [61] M. H. Elahinia, M. Hashemi, M. Tabesh and S. B. Bhaduri, "Manufacturing and processing of NiTi implants: A review," *Progress in materials science*, vol. 57, no. 5, pp. 911-946, 2012.
- [62] K. K. J. T. R. Neeraj Sharma, "Fabrication of NiTi alloy: A Review," *Proc IMechE Part L: J Materials: Design and Applications*, pp. 1-20, 2015.
- [63] J. Frenzel, Z. Zhang, K. Neuking and G. Eggeler, "High quality vacuum induction melting of small quantities of NiTi shape memory alloys in graphite crucibles," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 385, no. 1-2, pp. 214-223, 2004.
- [64] R. Neupane, "Indentation and Wear Behavior of Superelastic TiNi Shape Memory Alloy (Doctoral dissertation)," Doctoral dissertation, Université Dalhousie, 2014.
- [65] K. Otsuka and X. Ren, "Physical metallurgy of Ti–Ni-based shape memory alloys," *Progress in materials science*, vol. 50, no. 5, pp. 511-678, 2005.
- [66] E. Eisenbarth, D. Velten, M. Müller, R. Thull and J. Breme, "Biocompatibility of β -stabilizing elements of titanium alloys," *Biomaterials*, vol. 25, no. 26, pp. 5705-5713, 2004.
- [67] Y. Okazaki and E. Gotoh, "Comparison of metal release from various metallic biomaterials in vitro," *Biomaterials*, vol. 26, no. 1, pp. 11-21, 2005.

- [68] H. H. Huang, Y. H. Chiu, T. H. Lee, S. C. Wu, H. W. Yang, K. H. Su and C. C. Hsu, "Ion release from NiTi orthodontic wires in artificial saliva with various acidities," *Biomaterials*, vol. 24, no. 20, pp. 3585-3592, 2003.
- [69] I. Gurappa, "Characterization of different materials for corrosion resistance under simulated body fluid conditions," *Materials Characterization*, vol. 49, no. 1, pp. 73-79, 2002.
- [70] D. Mareci, R. Chelariu, D. M. Gordin, G. Ungureanu and T. Gloriant, "Comparative corrosion study of Ti-Ta alloys for dental applications," *Acta Biomaterialia*, vol. 5, no. 9, pp. 3625-3639, 2009.
- [71] L. Chenghao, J. Li'nan, Y. Chuanjun and H. Naibao, "Crevice corrosion behavior of CP Ti, Ti-6Al-4V alloy and Ti-Ni shape memory alloy in artificial body fluids," *Rare Metal Materials and Engineering*, vol. 44, no. 4, pp. 781-785, 2015.
- [72] H. Reza and A. Bidhendi, "Corrosion study of metallic biomaterials in simulated body fluid," *Metalurgija-MJoM*, vol. 17, no. 1, pp. 13-22, 20011.
- [73] R. W. W. Hsu, C. C. Yang, C. A. Huang and Y. S. Chen, "Electrochemical corrosion properties of Ti-6Al-4V implant alloy in the biological environment," *Materials Science and Engineering: A*, vol. 380, no. 1-2, pp. 100-109, 2004.
- [74] F. Contu, B. Elsener and H. Böhni, "Serum effect on the electrochemical behaviour of titanium, Ti6Al4V and Ti6Al7Nb alloys in sulphuric acid and sodium hydroxide," *Corrosion science*, vol. 46, no. 9, pp. 2241-2254, 2004.
- [75] M. K. Dimah, F. D. Albeza, V. A. Borrás and A. I. Muñoz, "Study of the biotribocorrosion behaviour of titanium biomedical alloys in simulated body fluids by electrochemical techniques," *Wear*, vol. 294, pp. 409-418, 2012.
- [76] M. P. Licausi, A. I. Muñoz and V. A. Borrás, "Tribocorrosion mechanisms of Ti6Al4V biomedical alloys in artificial saliva with different pHs," *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 46, no. 40, p. 404003, 2013.
- [77] T. Kosec, P. Močnik and A. Legat, "The tribocorrosion behaviour of NiTi alloy," *Applied Surface Science*, vol. 288, pp. 727-735, 2014.
- [78] P. Močnik, T. Kosec, J. Kovač and M. Bizjak, "The effect of pH, fluoride and tribocorrosion on the surface properties of dental archwires," *Materials Science and Engineering: C*, vol. 78, pp. 682-689, 2017.
- [79] R. E. McMahon, J. Ma, S. V. Verkhoturov, D. Munoz-Pinto, I. Karaman, F. Rubitschek and M. Hahn, "A comparative study of the cytotoxicity and corrosion resistance of nickel-titanium and titanium-niobium shape memory alloys," *Acta biomaterialia*, vol. 8, no. 7, pp. 2863-2870, 2012.
- [80] G. Rondelli and B. Vicentini, "Localized corrosion behaviour in simulated human body fluids of commercial Ni-Ti orthodontic wires," *Biomaterials*, vol. 20, no. 8, pp. 785-792, 1999.
- [81] M. Karthega, V. Raman and N. Rajendran, "Influence of potential on the electrochemical behaviour of β titanium alloys in Hank's solution," *Acta biomaterialia*, vol. 3, no. 6, pp. 1019-1023, 2007.

- [82] N. Figueira, T. M. Silva, M. J. Carmezim and J. C. S. Fernandes, "Corrosion behaviour of NiTi alloy," *Electrochimica Acta*, vol. 54, no. 3, pp. 921-926, 2009.
- [83] M. Aziz-Kerrzo, K. G. Conroy, A. M. Fenelon, S. T. Farrell and C. B. Breslin, "Electrochemical studies on the stability and corrosion resistance of titanium-based implant materials," *Biomaterials*, vol. 22, no. 12, pp. 1531-1539, 2001.
- [84] Z. B. Wang, H. X. Hu, Y. G. Zheng, W. Ke and Y. X. Qiao, "Comparison of the corrosion behavior of pure titanium and its alloys in fluoride-containing sulfuric acid," *Corrosion Science*, vol. 103, pp. 50-65, 2016.
- [85] M. Chembath, J. N. Balaraju and M. Sujata, "Surface characteristics, corrosion and bioactivity of chemically treated biomedical grade NiTi alloy," *Materials Science and Engineering: C*, vol. 56, pp. 417-425, 2015.
- [86] A. W. Hodgson, Y. Mueller, D. Forster and S. Virtanen, "Electrochemical characterisation of passive films on Ti alloys under simulated biological conditions," *Electrochimica Acta*, vol. 47, no. 12, pp. 1913-1923, 2002.
- [87] I. Gurrappa and D. V. Reddy, "Characterisation of titanium alloy, IMI-834 for corrosion resistance under different environmental conditions," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 390, no. 1-2, pp. 270-274, 2005.
- [88] A. K. Shukla, R. Balasubramaniam and S. Bhargava, "Properties of passive film formed on CP titanium, Ti-6Al-4V and Ti-13.4 Al-29Nb alloys in simulated human body conditions," *Intermetallics*, vol. 13, no. 6, pp. 631-637, 2005.
- [89] C. E. Marino and L. H. Mascaro, "EIS characterization of a Ti-dental implant in artificial saliva media: dissolution process of the oxide barrier," *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 568, pp. 115-120, 2004.
- [90] V. Raman, S. Nagarajan and N. Rajendran, "Electrochemical impedance spectroscopic characterisation of passive film formed over β Ti-29Nb-13Ta-4.6 Zr alloy," *Electrochemistry communications*, vol. 8, no. 8, pp. 1309-1314, 2006.
- [91] S. J. Li, R. Yang, S. Li, Y. L. Hao, Y. Y. Cui, M. Niinomi and Z. X. Guo, "Wear characteristics of Ti-Nb-Ta-Zr and Ti-6Al-4V alloys for biomedical applications," *Wear*, vol. 257, no. 9-10, pp. 869-876, 2004.
- [92] A. Choubey, B. Basu and R. Balasubramaniam, "Tribological behaviour of Ti-based alloys in simulated body fluid solution at fretting contacts," *Materials Science and Engineering: A*, vol. 379, no. 1-2, pp. 234-239, 2004.
- [93] I. Cvijović-Alagić, Z. Cvijović, S. Mitrović, M. Rakin, Đ. Veljović and M. Babić, "Tribological behaviour of orthopaedic Ti-13Nb-13Zr and Ti-6Al-4V alloys," *Tribology letters*, vol. 40, no. 1, pp. 59-70, 2010.
- [94] L. J. Xu, S. L. Xiao, T. I. A. N. Jing and Y. Y. Chen, "Microstructure, mechanical properties and dry wear resistance of β -type Ti-15Mo-xNb alloys for biomedical applications," *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, vol. 23, no. 3, pp. 692-698, 2013.

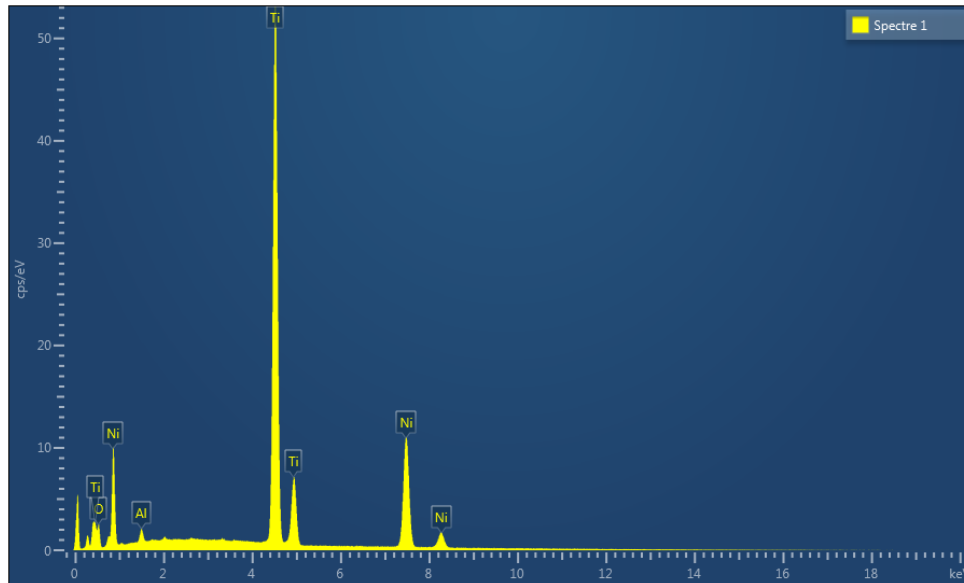
- [95] A. Iwabuchi, J. W. Lee and M. Uchidate, "Synergistic effect of fretting wear and sliding wear of Co-alloy and Ti-alloy in Hanks' solution," *Wear*, vol. 263, no. 1-6, pp. 492-500, 2007.
- [96] C. K. Lee, "Wear and corrosion behavior of electrodeposited nickel-carbon nanotube composite coatings on Ti-6Al-4V alloy in Hanks' solution," *Tribology International*, vol. 55, pp. 7-14, 2012.
- [97] S. R. Chauhan and K. Dass, "Dry sliding wear behaviour of titanium (Grade 5) alloy by using response surface methodology," *Advances in Tribology*, 2013.
- [98] A. Molinari, G. Straffelini, B. Tesi and T. Bacci, "Dry sliding wear mechanisms of the Ti6Al4V alloy," *1997*, vol. 208, no. 1-2, pp. 105-112, *Wear*.
- [99] G. Straffelini and A. Molinari, "Dry sliding wear of Ti-6Al-4V alloy as influenced by the counterface and sliding conditions," *Wear*, vol. 236, no. 1-2, pp. 328-338, 1999.
- [100] M. Abedini, H. M. Ghasemi and M. N. Ahmadabadi, "Effect of normal load and sliding distance on the wear behavior of NiTi alloy," *Tribology Transactions*, vol. 55, no. 5, pp. 677-684, 2012.
- [101] J. Qu, P. J. Blau, T. R. Watkins, O. B. Cavin and N. S. Kulkarni, "Friction and wear of titanium alloys sliding against metal, polymer, and ceramic counterfaces," *Wear*, vol. 258, no. 9, pp. 1348-1356, 2005.
- [102] C. Zhang and Z. N. Farhat, "Sliding wear of superelastic TiNi alloy," *Wear*, vol. 267, no. 1-4, pp. 394-400, 2009.
- [103] R. Neupane and Z. Farhat, "Wear and dent resistance of superelastic TiNi alloy," *Wear*, vol. 301, no. 1-2, pp. 682-687, 2013.
- [104] Z. N. Farhat and C. Zhang, "The role of reversible martensitic transformation in the wear process of TiNi shape memory alloy. Tribology Transactions, 53(6), 917-926," *Tribology Transactions*, vol. 53, no. 6, pp. 917-926, 2010.
- [105] M. Abedini, H. M. Ghasemi and M. N. Ahmadabadi, "Tribological behavior of NiTi alloy in martensitic and austenitic states," *Materials Design*, vol. 30, no. 10, pp. 4493-4497, 2009.
- [106] H. Dong and T. Bell, "Tribological behaviour of alumina sliding against Ti6Al4V in unlubricated contact," *Wear*, vol. 225, pp. 874-884, 1999.
- [107] R. Neupane and Z. Farhat, "Wear mechanisms of nitinol under reciprocating sliding contact," *Wear*, vol. 315, no. 1-2, pp. 25-30, 2014.
- [108] D. Landolt, S. Mischler, M. Stemp and S. Barril, "Third body effects and material fluxes in tribocorrosion systems involving a sliding contact," *Wear*, vol. 256, no. 5, pp. 517-524, 2004.
- [109] J. C. Souza, M. Henriques, W. Teughels, P. Ponthiaux, J. P. Celis and L. A. Rocha, "Wear and corrosion interactions on titanium in oral environment: literature review," *Journal of Bio-and Tribo-Corrosion*, vol. 1, no. 2, p. 13, 2015.
- [110] L. Yan and Y. Liu, "Wear behavior of austenitic NiTi shape memory alloy," *Shape Memory and Superelasticity*, vol. 1, no. 1, pp. 58-68, 2015.
- [111] R. Neupane and Z. Farhat, "Wear resistance and indentation behavior of equiatomic superelastic TiNi and 60NiTi," *Materials Sciences and Applications*, vol. 6, no. 07, p. 694, 2015.

- [112] B. Cullity, *Element of X ray diffraction*, ED N° 2, Addison-Wesley , 1978.
- [113] G. Maeder, *Application de la diffraction des rayons X à la métallurgie- métallographie et techniques d'analyses*, 1998.
- [114] G. Guillonau, "Nouvelles techniques de nano-indentation pour des conditions expérimentales difficiles: très faibles enfoncements, surfaces rugueuses, température," *Doctoral dissertation*, Ecully, Ecole centrale de Lyon, Lyon, 2012.
- [115] H. Lefaix, "Elaboration et caractérisation structurale d'alliages Ti45Zr38Ni17 hypereutectiques: étude physico-chimique pour applications biomédicales," *Doctoral dissertation*, Paris 6, Paris, 2008.
- [116] "Explanation of Surface Characteristics Standards, Format pdf," Tokyo Seimitsu.
- [117] M. L. Zani, "La mesure de rugosité?. Quelques normes... et plusieurs dizaines de paramètres. Mesures, 758," 2003.
- [118] A. Boucheham, "Etude des alliages à base Co-Cr," *Mémoire de magister*, Constantine, 2010.
- [119] J. F. Archard, "Single contacts and multiple encounters," *Journal of Applied Physics*, vol. 32, no. 8, pp. 1420-1425, 1961..
- [120] O. Vingsbo and J. Schön, "Gross slip criteria in fretting," *Wear*, vol. 162, pp. 347-356, 1993.
- [121] T. B. Massalski, *Binary alloy phase diagrams*. 3, 2874, ASM international, 1992.
- [122] David.R.Lide., *CRC. Hand book of chemistry and physics*, Editor in chief 82nd, Edition 2001-2002.
- [123] S. K. Sadrezaad and S. A. Hosseini, "Fabrication of porous NiTi-shape memory alloy objects by partially hydrided titanium powder for biomedical applications," *Materials Design*, vol. 30, no. 10, pp. 4483-4487, 2009.
- [124] W. C. Oliver and G. M. Pharr, "An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments," *Journal of materials research*, vol. 7, no. 6, pp. 1564-1583, 1992.
- [125] S. Moyne, C. Poilane, K. Kitamura, S. Miyazaki, P. Delobelle and C. L'excellent, "Analysis of the thermomechanical behavior of Ti-Ni shape memory alloy thin films by bulging and nanoindentation procedures," *Materials Science and Engineering: A*, vol. 273, pp. 727-732, 1999.
- [126] X. Liu, S. Wu, K. W. Yeung, Y. L. Chan, T. Hu, Z. Xu and P. K. Chu, "Relationship between osseointegration and superelastic biomechanics in porous NiTi scaffolds," *Biomaterials*, vol. 32, no. 2, pp. 330-338, 2011.
- [127] T. M. Manhobosco, S. M. Tamborim, C. B. Dos Santos and I. L. Müller, "Tribological, electrochemical and tribo-electrochemical characterization of bare and nitrided Ti6Al4V in simulated body fluid solution," *Corrosion Science*, vol. 53, no. 5, pp. 1786-1793, 2011.
- [128] Z. Doni, A. C. Alves, F. Toptan, J. R. Gomes, A. Ramalho, M. Buciumeanu and F. S. Silva, "Dry sliding and tribocorrosion behaviour of hot pressed CoCrMo biomedical alloy as compared with the cast CoCrMo and Ti6Al4V alloys," *Materials Design (1980-2015)*, vol. 52, pp. 47-57, 2013.

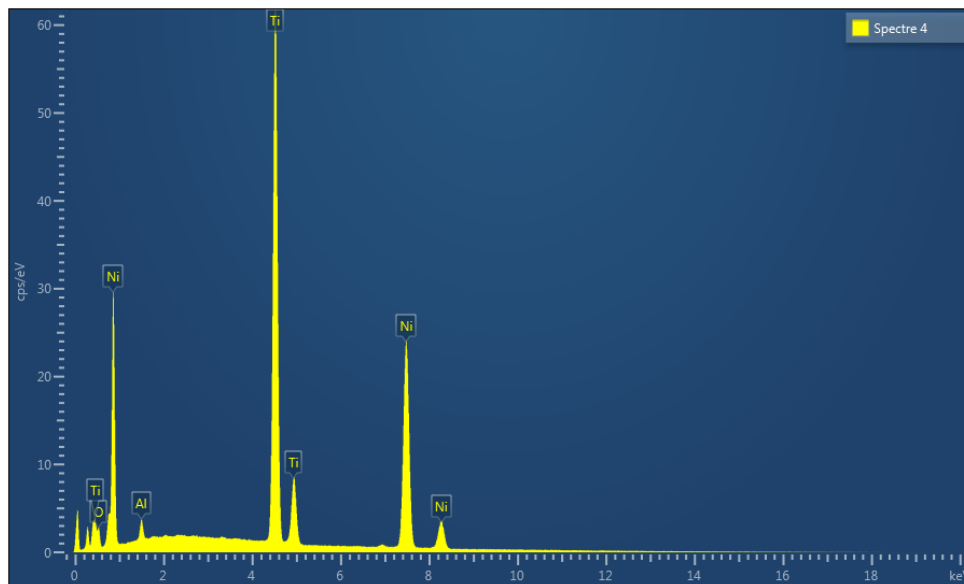
- [129] J. Archard, "Contact and rubbing of flat surfaces," *Journal of applied physics*, vol. 24, no. 8, pp. 981-988, 1953.
- [130] Y. S. Zhukova, Y. Pustov, A. S. Konopatsky and M. R. Filonov, "Characterization of electrochemical behavior and surface oxide films on superelastic biomedical Ti–Nb–Ta alloy in simulated physiological solutions," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 586, pp. S535-S538, 2014.
- [131] T. Zhao, Y. Li, Y. Xiang, X. Zhao and T. Zhang, "Surface characteristics, nano-indentation and corrosion behavior of Nb implanted NiTi alloy," *Surface and Coatings Technology*, vol. 205, no. 19, pp. 4404-4410, 2011.
- [132] Y. F. Zheng, B. B. Zhang, B. L. Wang, Y. B. Wang, L. Li, Q. B. Yang and L. S. Cui, "Introduction of antibacterial function into biomedical TiNi shape memory alloy by the addition of element Ag," *Acta biomaterialia*, vol. 7, no. 6, pp. 2758-2767, 2011.
- [133] G. Rondelli, P. Torricelli, M. Fini and R. Giardino, "In vitro corrosion study by EIS of a nickel-free stainless steel for orthopaedic applications," *Biomaterials*, vol. 26, no. 7, pp. 739-744, 2005.
- [134] A. W. Hodgson, Y. Mueller, D. Forster and S. Virtanen, "Electrochemical characterisation of passive films on Ti alloys under simulated biological conditions," *Electrochimica Acta*, vol. 47, no. 12, pp. 1913-1923, 2002.
- [135] X. T. Sun, Z. X. Kang, X. L. Zhang, H. J. Jiang, R. F. Guan and X. P. Zhang, "A comparative study on the corrosion behavior of porous and dense NiTi shape memory alloys in NaCl solution," *Electrochimica Acta*, vol. 56, no. 18, pp. 6389-6396, 2011.
- [136] S. Tamilselvi, V. Raman and N. Rajendran, "Corrosion behaviour of Ti–6Al–7Nb and Ti–6Al–4V ELI alloys in the simulated body fluid solution by electrochemical impedance spectroscopy," *Electrochimica Acta*, vol. 52, no. 3, pp. 839-846, 2006.
- [137] J. Pan, D. Thierry and C. Leygraf, "Electrochemical impedance spectroscopy study of the passive oxide film on titanium for implant application," *Electrochimica Acta*, vol. 41, no. 7-8, pp. 1143-1153, 1996.
- [138] J. E. G. Gonzalez and J. C. Mirza-Rosca, "Study of the corrosion behavior of titanium and some of its alloys for biomedical and dental implant applications," *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 471, no. 2, pp. 109-115, 1999.
- [139] Y. Bai, S. J. Li, F. Prima, Y. L. Hao and R. Yang, "Electrochemical corrosion behavior of Ti–24Nb–4Zr–8Sn alloy in a simulated physiological environment," *Applied Surface Science*, vol. 258, no. 8, pp. 4035-4040, 2012.
- [140] K. Shalini, S. Chandrasekaran and S. A. Shivashankar, "Growth of nanocrystalline TiO₂ films by MOCVD using a novel precursor," *Journal of crystal growth*, vol. 284, no. 3-4, pp. 388-395, 2005.
- [141] A. Fernandes, F. Vaz, E. Ariza, L. Rocha, A. Ribeiro, A. C. Vieira and L. Pichon, "Tribocorrosion behaviour of plasma nitrided and plasma nitrided+ oxidised Ti6Al4V alloy," *Surface and Coatings Technology*, vol. 200, no. 22-23, pp. 6218-6224, 2006.

- [142] F. Contu, B. Elsener and H. Böhni, "A study of the potentials achieved during mechanical abrasion and the repassivation rate of titanium and Ti6Al4V in inorganic buffer solutions and bovine serum," *Electrochimica Acta*, vol. 50, no. 1, pp. 33-41, 2004.
- [143] S. Trigwell, R. D. Hayden, K. F. Nelson and G. Selvaduray, "Effects of surface treatment on the surface chemistry of NiTi alloy for biomedical applications," *Surface and Interface Analysis*, vol. 26, no. 7, pp. 483-489, 1998.
- [144] S. Mischler, "Triboelectrochemical techniques and interpretation methods in tribocorrosion: a comparative evaluation," *Tribology International*, vol. 41, no. 7, pp. 573-583, 2008.
- [145] S. Cao, S. G. Maldonado and S. Mischler, "Tribocorrosion of passive metals in the mixed lubrication regime: theoretical model and application to metal-on-metal artificial hip joints," *Wear*, vol. 324, pp. 55-63, 2015.
- [146] X. Jin, L. Gao, H. Wang and E. Liu, "Characterization and tribocorrosion behavior of sputtered NiTi coatings," *International Journal of Materials Research*, vol. 107, no. 2, pp. 114-122, 2016.
- [147] L. Benea, E. Mardare-Danaila, M. Mardare and J. P. Celis, "Préparation of titanium oxide and hydroxyapatite on Ti-6Al-4V alloy surface and electrochemical behaviour in bio-simulated fluid solution," *Corrosion Science*, vol. 80, pp. 331-338, 2014.
- [148] Y. Sasikumar, M. Karthega and N. Rajendran, "In vitro bioactivity of surface-modified β -Ti alloy for biomedical applications," *Journal of materials engineering and performance*, vol. 20, no. 7, pp. 1271-1277., 2011.
- [149] B. Gugelmin, L. Santos, H. Ponte and C. E. B. Marino, "Electrochemical stability and bioactivity evaluation of Ti6Al4V surface coated with thin oxide by EIS for biomedical applications," *Materials Research*, vol. 18, no. 3, pp. 602-607, 2015.

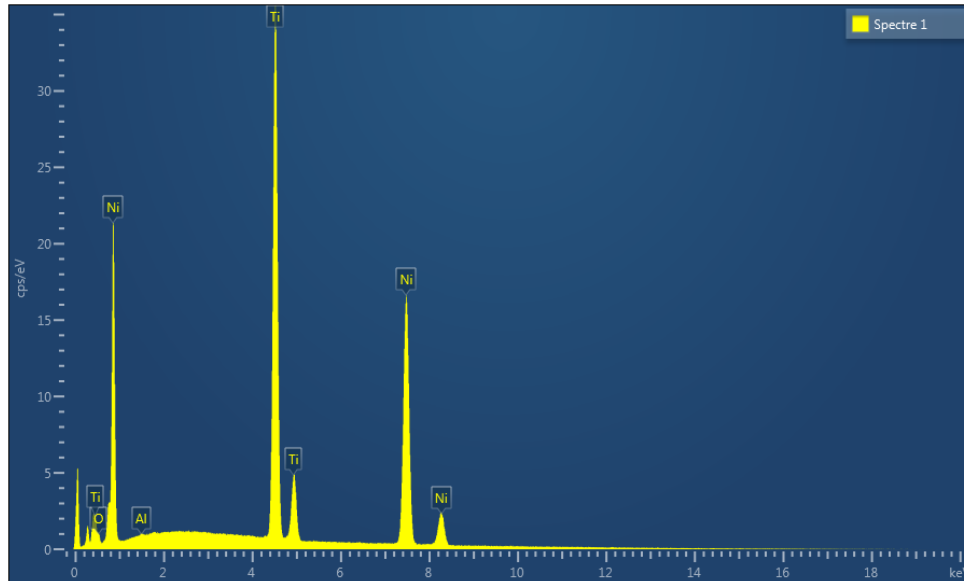
Annexe



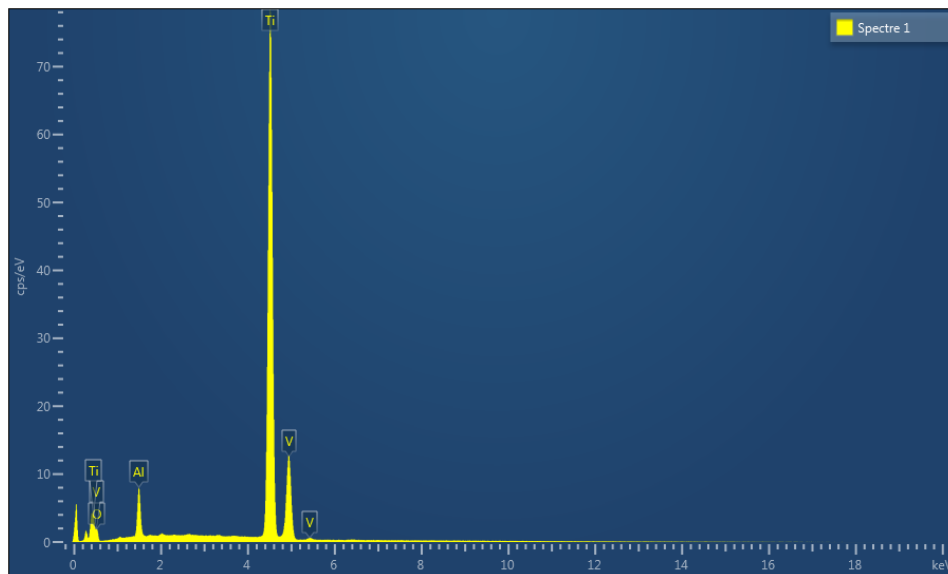
Spectre d'analyse EDS de l'alliage $Ti_{60}Ni_{40}$ après l'essai de tribocorrosion



Spectre d'analyse EDS de l'alliage $Ti_{50}Ni_{50}$ après l'essai de tribocorrosion



Spectre d'analyse EDS de l'alliage Ti₄₀Ni₆₀ après l'essai de tribocorrosion



Spectre d'analyse EDS de l'alliage TA6V4 après l'essai de tribocorrosion

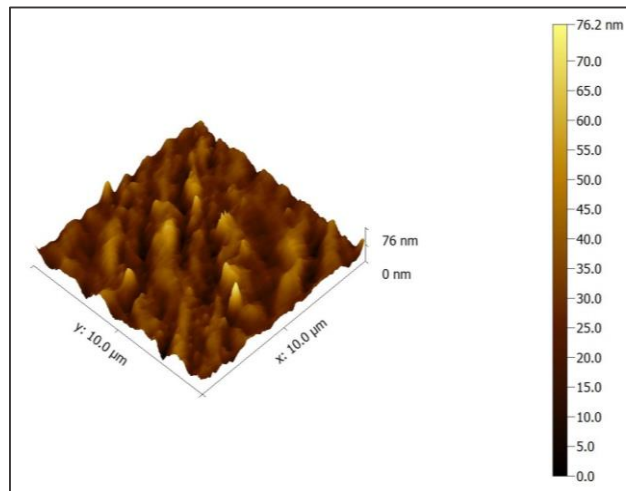


Photo AFM de l'alliage $Ti_{40}Ni_{60}$

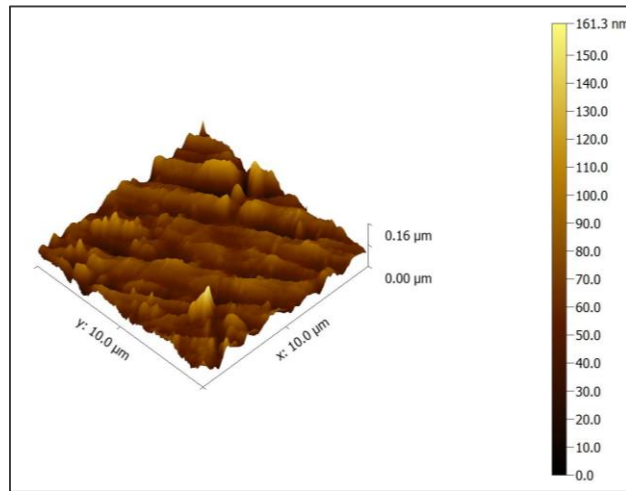


Photo AFM de l'alliage $Ti_{50}Ni_{50}$

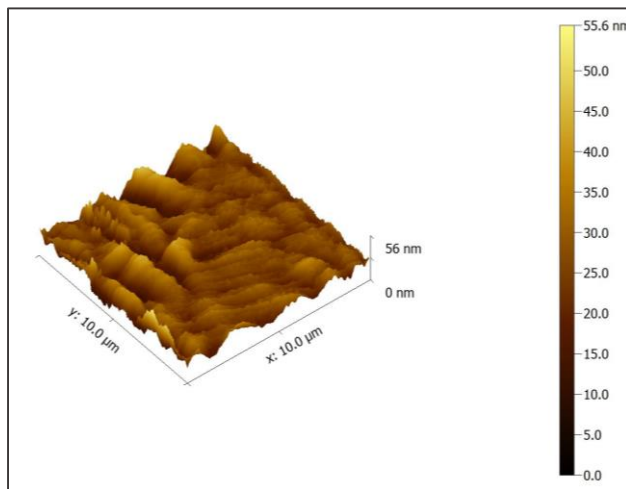


Photo AFM de l'alliage $Ti_{60}Ni_{40}$