

Ecole National Polytechnique d'Alger



المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات  
Ecole Nationale Polytechnique

Département de métallurgie

Mémoire de Magister

Présenté par:

RAI Boualem

*Ingénieur d'Etat en Métallurgie*

*Pour l'obtention du diplôme de magister en métallurgie*

THEME

**Etude morphologique et électrochimique de  
biomatériaux à base de Cobalt-Chrome élaborés  
par la métallurgie des poudres**

Members du jury:

Mr. M.BOUABDALLAH

Mr. B. DEMRI

Mr. A.KASSER

M<sup>me</sup>. N.KECHOUDE

M<sup>me</sup>. N.ZAOURAR

Mr. M.LARIBI

Président de jury

Examineur

Examineur

Invitée

Invitée

Directeur de thèse

Professeur à l'E.N.P.

Professeur à l'E.N.P.

Maître de conférences à l'E.N.P.

Maître assistante à l'E.N.P.

Professeur à l'U.S.T.H.B.

Professeur à l'E.N.P.

Décembre-2014

10, Avenue Hassen Badi El-Harrach, Alger

## الملخص:

تستعمل خلائط الكروم و الكوبالت على نطاق واسع في صناعة البيومواد و يهدف هذا البحث الى دراسة الجانب المورفولوجي والتصرف الكهروكيميائي لخلائط الكروم و الكوبالت المصنوعة بتقنية المساحيق المعدنية و تمت هذه الدراسة بالمقارنة مع خليط الكروم و الكوبالت و الحديد المحضر بطريقة السكب مع الأخذ في الاعتبار كل من تأثير النيكل و التنغستان.

بواسطة مختلف طرق التمييز المتبعة قد اثبت أن العينة المكونة من ( 20% كروم 70% كوبالت 0% النيكل و 10% تنغستان) قد أظهرت أحسن كثافة و أحسن تصرف كهر و كيميائي في كلتا المحلولين المحلول الملحي و المحلول الملحي السكري و في درجة الحرارة 37 درجة.

**كلمات مفتاحية:** خليط الكروم و الكوبالت, بيومواد الكهروكيميائية, تعدين المساحيق, الغليكوز, التآكل.

## Résumé :

Les alliages à base de Cobalt sont largement utilisés dans les applications biomédicales. Cette étude vise à prospecter l'aspect morphologique et le comportement électrochimique d'alliages à base de Cobalt-Chrome élaboré par métallurgie des poudres en comparaison avec un alliage Fe-Cr-Ni réalisé par coulée. L'influence de deux éléments le Nickel (Ni) et le Tungstène (W) est également pris en compte.

Les différentes caractérisations effectuées montrent que l'échantillon  $Co_{70}Cr_{20}Ni_0W_{10}$  révèle la meilleure densification et le meilleur comportement électrochimique dans deux solutions différentes et à 37°C, à savoir une solution salée et une solution salée et glucosée.

**Les mots clés:** Biomatériaux, Cr-Co, métallurgie de poudre, électrochimie, glucose, corrosion.

## Abstract:

Cobalt-based alloys are widely used in biomedical applications. Various compositions of Co-Cr alloys were produced by powder metallurgy route. This study investigates the morphological aspect and electrochemical behavior of these Co-Cr alloys in comparison with a Fe-Cr-Co casting alloy. Influence of Nickel and Tungsten has also been taken in consideration.

The obtained results showed that sample with  $Co_{70}Cr_{20}Ni_0W_{10}$  composition presents the best densification and the best electrochemical behavior either in saline solution or in saline and glucosed solution.

**Key words:** biomaterial, Co-Cr alloy, powder metallurgy, electrochemical, glucose, corrosion.

# *Dédicaces*

*Je tiens à dédier ce modeste travail à tous ceux avec qui je partage même un grain de joie et d'amitié,*

*Particulièrement :*

*A mes très chers parents. Que dieu les garde pour moi.*

*A mes frères et mes sœurs.*

*A mes amis Hakim, Mourad, Saci, Khalifa, Fillali, Badi...Et à tous mes amis que je ne peux pas citer.*

## Remerciements

*Je remercie tout d'abord Dieu le tout puissant de m'avoir donné la foi, la patience, la volonté et le courage afin d'arriver à faire ce modeste travail.*

*Il m'est particulièrement agréable d'exprimer mes sincères remerciements à Monsieur le Professeur M.LARIBI d'avoir dirigé et suivi tous mes travaux de recherche, pour son grande disponibilité, ses conseils, et pour m'avoir aidé à réussir.*

*L'expression de toute ma gratitude est adressée à Monsieur M.BOUABDALLAH, Professeur à l'ENP, qui a eu l'amabilité d'examiner, de juger, et aussi de m'avoir fait l'honneur de présider le jury.*

*J'adresse mes sincères remerciements à Monsieur A.KASSER, Docteur à l'ENP, pour son aide, pour les conseils précieux qu'il m'a accordé tout au long de mon parcours, et qui a pris le temps de consulter ce mémoire, et pour avoir consenti à en être membre du jury.*

*Je tiens également à remercier vivement monsieur B.DEMRI Professeur à l'ENP, pour m'avoir accueilli au sein de son Laboratoire à l'ENP, et pour avoir accepté de m'examiner et d'être membre du jury de soutenance.*

*L'expression de toute ma gratitude est adressée à Madame N.ZAOURAR, Professeur à l'USTHB, qui a eu l'amabilité d'examiner, de juger, et pour avoir accepté d'être membre du jury de soutenance.*

*L'expression de toute ma gratitude est adressée à Madame N.KECHOUD, Professeur à l'ENP, qui a eu l'amabilité d'examiner, de juger, et pour avoir accepté d'être membre du jury de soutenance.*

*Enfin je tiens à remercier A.ighit. Pour son disponibilité et son aide, ainsi que tous ceux qui m'ont aidé de près ou de loin.*

*RAI Boualem*

## Sommaire

<b>Introduction générale.....</b>	<b>1</b>
<b>I CHAPITRE I : La métallurgie des poudres.</b>	
I.1 Introduction .....	3
I.2 Définition et généralités sur le frittage.....	3
I.2.1 Le frittage en phase solide .....	4
I.2.1.a Aspect thermodynamique.....	5
I.2.1.b Aspect cinétique du frittage .....	5
I.2.2 Mécanismes de transport de masse .....	6
I.2.3 Relation microstructure-procédé .....	8
I.2.3.a Influence de la granulométrie .....	8
I.2.3.b Influence de la température .....	9
<b>II CHAPITRE II : Notions d'électrochimie</b>	
II.1 Approche électrochimique de la corrosion .....	11
II.2 L'interface métal solution.....	12
II.3 Mécanisme de la réaction électrochimique .....	13
II.4 Polarisation et surtension d'une électrode.....	14
II.4.1 Polarisation d'activation.....	14
II.4.2 Polarisation de concentration .....	16
II.4.3 Polarisation de résistance .....	18
II.5 Méthode d'impédance électrochimique.....	18
II.5.1 Impédance de différents phénomènes pouvant se produire à l'interface électrode/électrolyte .....	20
II.5.2 Phénomènes physiques entraînant l'apparition d'un CPE .....	22
II.5.2.a Hétérogénéité et rugosité de surface.....	22
II.5.2.b L'électrode poreuse.....	23
II.5.2.c Modification de la composition de revêtements.....	23
II.5.2.d Phénomènes d'adsorption lents.....	23
II.5.2.e Influence de la distribution de courant et du champ de potentiel.....	23

### III CHAPITRE III : Les alliages Chrome – Cobalt Biocompatibilité et Corrosion

III.1	Définition d'un Biomatériau .....	25
III.2	La notion de biocompatibilité .....	25
III.2.1	La biocompatibilité structurale.....	25
III.2.2	La biocompatibilité surfacique.....	26
III.3	Classification des biomatériaux en fonction de l'interface formée avec les tissus.....	27
III.3.1	Biomatériaux inertes.....	28
III.3.2	Biomatériaux poreux .....	28
III.3.3	Biomatériaux résorbables.....	28
III.3.4	Biomatériaux bioactifs.....	28
III.4	Les matériaux métalliques utilisés en implantologie .....	29
III.4.1	Types et Composition des alliages Cr-Co .....	29
III.4.2	Propriétés des alliages Cr-Co les plus utilisés .....	30
III.4.3	Dégagement de Ni de l'alliage Co-Cr-Ni-Mo .....	32
III.5	Le corps humain comme environnement corrosif .....	33
III.6	Types de corrosion des implants métalliques .....	34
III.6.1	Influence de la protéine sur la corrosion des implants métalliques .....	35
III.6.2	Influence de pH sur la corrosion des implants .....	37
III.6.2	Corrosion des alliages Cr-Co.....	37
III.6.2.a	Corrosion des alliages Co-Cr-W-Ni.....	37

### IV CHAPITRE IV : Matériaux et méthodes

IV.1	But de travail .....	40
IV.2	Matériaux étudiés .....	40
IV.3	Compactage des poudres .....	41
IV.4	Le frittage.....	41
IV.5	Préparation métallographique des échantillons .....	41
IV.5.1	Enrobage et Polissage d'échantillons .....	41
IV.5.2	Mesure de la porosité.....	42
IV.6	Microscopie électronique à balayage .....	43
IV.6.1	Principe .....	43
IV.7	Mesure de la dureté et de la microdureté .....	43

IV.8	Caractérisation électrochimique.....	44
IV.8.1	Méthodes de mesures dites « classiques » (stationnaires).....	44
IV.8.1.a	Evolution du potentiel en fonction du temps.....	44
IV.8.1.b	Courbes de polarisation potentiodynamique.....	45
IV.8.2	Méthode non stationnaire « dynamique » .....	45
IV.8.2.a	Méthode d'Impédance Electrochimique (SIE) .....	45
IV.9	Déroulement des tests électrochimiques .....	46
IV.9.1	Milieu d'essai.....	46
IV.9.2	Appareillage de mesure .....	46
<b>V</b>	<b>CHAIPTRE V : Caractérisation morphologique</b>	
V.1	Introduction .....	48
V.2	Caractérisation de poudres.....	48
V.2.1	Taille des poudres .....	48
V.2.2	Caractérisation de la forme des poudres .....	48
V.3	Compactage des poudres .....	49
V.4	Le frittage .....	51
V.5	Etude de la dureté.....	55
V.5.1	Influence de la pression de compactage sur la dureté.....	55
V.5.2	Influence de la composition chimique sur la dureté.....	56
V.6	Analyse métallographique.....	56
V.7	Caractérisation par MEB et EDAX.....	58
<b>VI</b>	<b>CHAPITRE VI : Caractérisation électrochimique</b>	
VI.1	Introduction .....	65
VI.2	Etude électrochimique dans la solution salée .....	65
VI.2.1	Evolution de potentiel d'abandon en fonction de temps .....	65
VI.2.1.a	Etude du potentiel en circuit ouvert pour l'alliage coulé.....	65
VI.2.1.b	Influence de l'élément Cr sur l'évolution du potentiel en circuit ouvert..	66
VI.2.1.c	Influence du taux de Ni et de W sur l'évolution du potentiel en circuit ouvert .....	67
VI.2.2	Etude électrochimique par la technique de polarisation potentiodynamique .....	69
VI.2.2.a	Influence du taux de Chrome Cr .....	69

---

VI.2.2.b Influence de taux de W et de Ni .....	71
VI.2.2.c Test de polarisation potentiodynamique pour l'alliage coulé (E1) .....	73
VI.2.3 Etude par la technique d'impédance électrochimique .....	74
VI.2.3.a Influence de teneur en Cr .....	74
VI.2.3.b Influence de teneur en W et en Ni.....	79
VI.2.3.c Le spectre d'impédance pour l'alliage coulé (échantillon E1).....	83
VI.3 Etude électrochimique dans la solution salée glucosé .....	85
VI.3.1 Etude de l'influence de glucose sur le potentiel à l'abandon.....	85
VI.3.2 Etude de l'influence de glucose sur la polarisation potentiodynamique.....	86
VI.3.3 Impédance électrochimique.....	89
<b>Conclusion.....</b>	<b>94</b>
<b>Références Bibliographique.....</b>	<b>96</b>
<b>Annexes .....</b>	<b>101</b>

## Liste de figures

Figure I-1: Evolution de la densité relative au cours des étapes de densification lors d'un frittage isotherme.....	4
Figure I-2: Aspect géométrique lors du frittage.....	6
Figure I-3: Mécanismes de transport de matière.....	7
Figure I-4: Evolution générale du logarithme de la vitesse de frittage en fonction de l'inverse de la température pour des mécanismes de diffusion superficielle et volumique.....	10
Figure II-1: interface métal électrolyte avec la présence des anions chimie-sorption.....	13
Figure II-2: Les étapes réactionnelles durant la corrosion des métaux.....	14
Figure II-3: Courbes de polarisation et droites de Tafel d'un système redox à l'équilibre.....	16
Figure II-4: Courant à une électrode selon la loi de Butler-Volmer « Traits pleins : $\alpha_0 = 0,5$ – Pointillés : $\alpha_0 = 0,75$ ».....	16
Figure II-5: Courbes de polarisation des réactions de transfert de charges, dont l'une est limitée par la diffusion d'une espèce.....	18
Figure II-6: Schéma d'un système électrochimique non linéaire soumis à une perturbation sinusoïdale.....	19
Figure II-7: Tracé de l'équation (II.19) pour 2 systèmes : (1) fer en milieu sulfurique à 10 Hz, (2) nickel passif en milieu sulfurique à 40 Hz.....	20
Figure II-8: Représentation schématique de la double couche par Kauffman (les points dans l'électrode représentent des charges négatives).....	21
Figure III-1: Module de Young de différents biomatériaux en fonction de la porosité ....	26
Figure III-2: La relation entre la résistance à la traction finale et le taux de déformation à froid.....	31
Figure III-3: Dégagement d'ion de nickel par l'heure pour l'alliage Co-Ni-Cr-Mo chaud-forgé et passivé et pour l'acier inoxydable 316L dans la solution de Ringer 37°C.....	32
Figure III-4: Une plaque d'acier inoxydable, utilisée pour la fixation de ruptures de hanche, enlevée après deux ans : on peut observer la corrosion d'un trou de vis.....	35
Figure III-5: Structure de la vitamine B12 montre un site de liaison avec le Cobalt.....	36
Figure III-6: courbe de polarisation anodique pour un échantillon de Co-Cr-W-Ni dans 1- solution de tyrode, 2- plasma artificiel, 3- urine artificiel.....	38
Figure IV-1 : forme des pastilles.....	40
Figure IV-2 : Matrice et compactage. (a) Vue en 3 dimensions de la matrice, (b) Vue schématique de la matrice et des poinçons.....	41

Figure IV-3 : Mise en forme de l'électrode de travail.....	42
Figure IV-6 : interaction électrons-matière.....	43
Figure IV-7: principe de la microdureté.....	44
Figure IV-8: Appareillage électrochimique.....	47
Figure V-1: Microphotographie au MEB des poudres utilisées .....	50
Figure V-2: Différents stades de compression.....	50
Figure V-3 : Influence de taux de Ni et de Cr sur la densité à vert.....	51
Figure V-4 : influence de la pression de compactage et la composition chimique sur la densité après frittage .....	53
Figure V-5 : Effet kirkendall entre le Co et le W rencontré dans l'échantillon E6 .....	54
Figure V-6 : influence de la pression de compactage et de la composition chimique sur la dureté des échantillons. ....	55
Figure V-7: observation métallographique de l'échantillon E2 et E3.....	56
Figure V-8: observation métallographique de l'échantillon E4 et E5.....	57
Figure V-9 : observation métallographique de l'échantillon E6 et E7.....	57
Figure V-10: observation métallographique de l'échantillon E8 .....	57
Figure V-11: observation MEB pour l'échantillon E1 .....	58
Figure V-12: observation MEB pour l'échantillon E2 .....	58
Figure V-13: observation MEB pour l'échantillon E3 .....	59
Figure V-14: observation MEB pour l'échantillon E4 .....	59
Figure V-15: observation MEB pour l'échantillon E5 .....	59
Figure V-16: observation MEB pour l'échantillon E6 .....	60
Figure V-17: observation MEB pour l'échantillon E7 .....	60
Figure V-18: observation MEB pour l'échantillon E8 .....	60
Figure V-19: La composition chimique et massique de la phase grise sombre (zone cochée).....	61
Figure V-20: La composition chimique et massique de la phase blanche (zone cochée)...	62
Figure V-21: La composition chimique et massique de la matrice grise (zone cochée) ...	62
Figure V-22: Composition chimique et massique des deux phases grises claires.....	63
Figure V-23: La composition chimique et massique de la phase grise foncée (zone cochée).....	63
Figure V-24: la composition chimique et massique de l'alliage coulé « E1 » .....	64
Figure VI-1: Evolution du potentiel d'équilibre pour l'échantillon coulé (E1) .....	65
Figure VI-2 : Evolution du potentiel d'équilibre pour les échantillons E4, E6, E7 .....	66

Figure VI-3 : Evolution du potentiel d'équilibre pour les échantillons E3, E5 et E6.....	67
Figure VI-4 : Evolution du potentiel d'équilibre pour les échantillons E2, E6 et E8.....	68
Figure VI-5 : Courbes potentiodynamiques pour les échantillons E4, E6 et E7 .....	70
Figure VI-6: les courbes potentiodynamique des échantillons (E2, E3, E5, E6, E8) .....	72
Figure VI-7 : les courbes potentiodynamiques pour les échantillons (E1, E6).....	73
Figure VI-8 : les courbes d'impédance pour les échantillons E4, E6, E7, a) diagramme de Nyquist, B) diagramme de Bode .....	74
Figure VI-9: Modèle physique d'un pore .....	76
Figure VI-10: Circuit électrique équivalent pour les échantillons E4, E6, E7.....	78
Figure VI-11 : superposition des spectres d'impédance pour les échantillons E2, E6, E8. « Représentation de nyquist » .....	79
Figure VI-12 : superposition des spectres d'impédance pour les échantillons E3, E5, E6. « Représentation de nyquist » .....	79
Figure VI-13: Modèle physique représente le phénomène de diffusion dans un pore.....	80
Figure VI-14 : superposition des spectres d'impédance sous la représentation de Bode pour les échantillons E2, E3, E5, E8.....	82
Figure VI-15 : circuit électrique équivalent au comportement d'échantillons E2, E3, E5, et E8.....	83
Figure VI-16: la courbe d'impédance pour l'échantillon E1, a) diagramme de Nyquist, B) diagramme de Bode .....	84
Figure VI-17: Circuit électrique équivalent modélisant le comportement de l'échantillon (E1) .....	84
Figure VI-18 : courbes de polarisation potentiodynamique pour tous les échantillons...	88
Figure VI-19 : les spectres d'impédance pour tous les échantillons préparés.....	91

## Liste des tableaux

Tableau I-1: valeurs des exposants m et n de la loi de croissance des grains .....	8
Tableau III-1: Compositions chimique des principaux alliages Cr-Co (ASTM, 2000) .....	30
Tableau III-2: Propriétés mécanique pour les principaux alliages à base de cobalt .....	32
Tableau III-3: la composition chimique du plasma du sang humain .....	33
Tableau IV-1 : composition chimique des échantillons élaborés.....	40
Tableau V-1 : Taille des poudres des éléments initiaux utilisés.....	48
Tableau V-2: Résultats de la densité à vert par rapport à la densité théorique « % ».....	50
Tableau V-3 : Porosité des échantillons à différentes pressions de compactage (en %)..	52
Tableau V-4 : Dureté (HB) des échantillons .....	55
Tableau VI-1 : Potentiels en circuit ouvert et temps de stabilisation.....	68
Tableau VI-2 : les paramètres électrochimique obtenus à partir des courbe potentiodynamique.....	73
Tableau VI-3: paramètres électrochimique obtenus via des courbe d'impédance pour les échantillons (E4, E6, E7) .....	78
Tableau VI-4 : résultats de test d'impédance pour les échantillons E1, E2, E3, E5, E8 .....	85
Tableau VI-5 : résultats de test de polarisation potentiodynamique.....	86
Tableau VI-6: Résultats des tests de polarisation potentiodynamique .....	89
Tableau VI-7 : les paramètres électrochimique obtenus à partir de test d'impédance pour les échantillons E1, E4, E6, E7.....	91
Tableau VI-8: les paramètres électrochimique obtenus à partir de test d'impédance pour les échantillons E2, E3, E5, E8.....	92

# **Introduction générale**

## **Introduction générale**

La métallurgie des poudres diffère de la plupart des techniques métallurgiques en ce qu'elle n'implique jamais la fusion totale du matériau mis en œuvre. Elle est employée soit parce qu'elle est un moyen commode pour produire certains métaux ou alliages dotés de propriétés physiques ou mécaniques particulières, soit parce qu'elle est une méthode de fabrication relativement économique quand un grand nombre de petites pièces mécaniques identiques est requis.

Aussi, cette technique est largement utilisée dans la fabrication de biomatériaux et d'implants neurochirurgicaux et vasculaires. Pour la fabrication des prothèses, l'enjeu principal de l'industrie moderne des biomatériaux est d'avoir des propriétés mécaniques intéressantes suite à la réduction du module d'élasticité de façon à avoir un module similaire de celui de l'os et qui permet une bonne répartition de la charge mécanique ainsi que l'amélioration de la résistance à l'usure et une bonne compatibilité biochimique.

Dans le cadre de ce travail, nous avons procédé à la préparation d'une série de biomatériaux de type : Chrome-Cobalt-Nickel-Tungstène (Cr-Co-Ni-W). Les éléments de base étant le Chrome et le Cobalt. Les éléments Nickel et Tungstène sont rajoutés en différentes proportions comme éléments d'addition. Pour ce faire, nous avons commencé par la pesée des différents éléments chimiques aux proportions massiques désirées rentrant dans la réalisation de la série d'échantillons. Les éléments rentrant dans la composition de chaque échantillon ont ensuite été mélangé jusqu'à homogénéisation. Leur mise en forme par compactage à froid en matrice rigide a été suivi d'un frittage contrôlé jusqu'à l'obtention de pastilles très denses.

La caractérisation des échantillons (de compositions chimiques et densités variées) obtenus comporte une série d'études comparatives en terme de morphologie, de densité et de dureté. Aussi une étude électrochimique incluant la détermination du potentiel en circuit ouvert, l'étude potentiodynamique ainsi que l'impédance électrochimique a été menée dans deux milieux physiologiques différents : un milieu salé et un milieu salé-glucosé.

Pour des raisons de comparaison, ces différentes caractérisations ont concerné également un biomatériau d'usage dentaire élaboré par coulée classique. Il s'agit d'un alliage Nickel Chrome Fer, appelé couramment le MESA. Cette comparaison permettra une bonne évaluation des caractéristiques électrochimiques et mécaniques des alliages élaborés par la métallurgie de poudre.

Le but essentiel est d'aboutir à la sélection de ou des échantillons donnant le biomatériau (élaboré par la métallurgie des poudres) réalisant le meilleur compromis entre propriétés physiques (structure, densité, dureté) et électrochimiques.

Pour cela, nous avons opté de scinder notre mémoire en trois parties :

- Une partie bibliographique relatant les principes fondamentaux de la métallurgie des poudres, de l'électrochimie ainsi que des biomatériaux et de leurs développements.
- Une partie expérimentale décrivant d'abord la procédure suivie dans l'élaboration des différents échantillons et leurs caractérisations. La deuxième concerne la présentation et la discussion des résultats obtenus avec une étude comparative entre tous les échantillons tant du point de vue morphologique qu'électrochimique.
- Le travail sera finalement clôturé par une conclusion générale mettant en valeur les résultats obtenus ainsi que des recommandations.

## **CHAPITRE I**

# **La métallurgie des poudres**

## I.1. Introduction

L'opération thermique au cours de laquelle s'effectue la liaison des particules de poudres en une masse suffisamment cohérente pour résister aux contraintes rencontrées en service s'appelle le *frittage*.

Il en existe deux types distincts : Le premier est décrit comme le frittage à l'état solide (sans ou avec charge), parce qu'il s'effectue à une température telle qu'il n'y a fusion d'aucun des constituants du système pendant l'opération. Le second type, connu sous le vocable de frittage en phase liquide, se produit lorsqu'on est en présence d'un mélange de poudres de métaux à bas et à haut point de fusion. La température de frittage est supérieure à la température de fusion du composant le plus facilement fusible, de telle sorte que ce dernier baigne la phase solide résiduelle pendant tout ou partie de la durée de l'opération.

### II.1. Définition et généralités sur le frittage

Le frittage est un processus de traitement thermique conduisant à la consolidation d'un agglomérat de poudre qui s'effectue grâce à la formation de liaisons entre les grains. S'il y a fusion au cours du frittage, celle-ci ne peut être que très localisée afin de conserver une cohérence à l'ensemble de la pièce. Le frittage est généralement décrit grâce à la porosité  $p$  ou encore la densité relative  $d_r$  (appelé aussi taux de densification) [1] :

$$p = \frac{V_p}{V} ; d_r = \frac{V_{th}}{V} = 1 - p$$

Où  $V_p$  correspond au volume des pores,  $V$  est le volume total et  $V_{th}$  est le volume théorique du matériau à densité maximale.

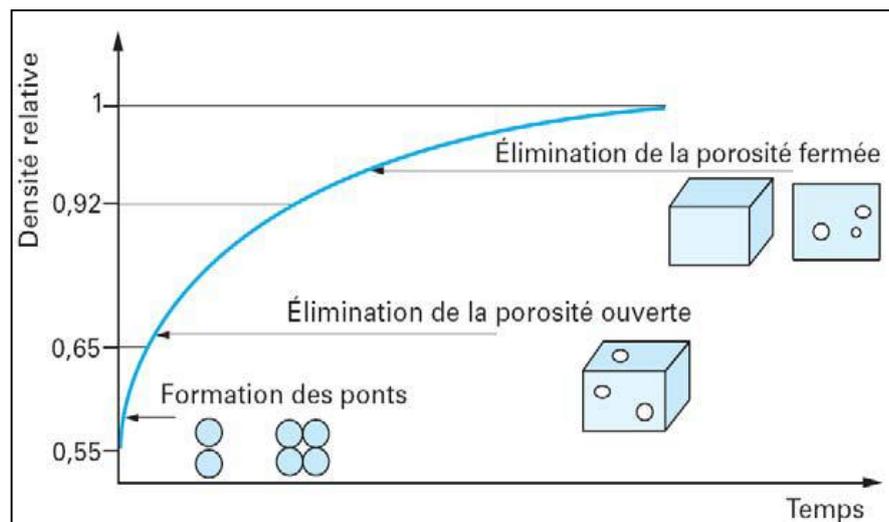
D'un point de vue physico-chimique, on distingue essentiellement deux types de frittage:

- ❖ Le frittage en phase solide: tous les constituants restent solides au cours du traitement thermique. La densification est réalisée grâce à la diffusion des espèces. On peut par ailleurs ajouter des additifs qui permettent d'accélérer la densification (sans création de phase liquide). Ce frittage peut être monophasé ou polyphasé. [1]
- ❖ Le frittage en phase liquide: Il y a création d'une phase liquide en quantité juste suffisante pour permettre le réarrangement des particules, former des ponts liquides entre les grains et les amener au contact les uns des autres. Ce frittage est également polyphasé. [1]

Le frittage commence généralement vers des températures de l'ordre de 0,5 à 0,8 fois la température de fusion du matériau.

Si un matériau, constitué de grains en contact, est porté à température suffisante pour le frittage, sa densité relative va évoluer selon une courbe similaire à celle présentée sur la figure I.1. On distingue alors trois stades d'évolution au cours du processus [2], [3]

- Le début de frittage est caractérisé par la formation de ponts entre les grains. On a création de joints de grains. Le matériau acquiert une certaine cohésion sans réelle croissance de la taille des grains. Ce stade est accompagné d'une faible diminution de l'aire de surface spécifique (faible augmentation de la densité).
- La seconde étape consiste en l'élimination de la porosité ouverte. Elle est accompagnée d'une forte hausse de la densité. On notera par ailleurs qu'au début de cette étape (densité relative de l'ordre de 0,65), les grains ont perdu leur identité et forment une structure tridimensionnelle traversée par une porosité ouverte sous forme de canaux cylindriques.
- En fin de frittage (densité relative de l'ordre de 0,90 à 0,95), les porosités sont réduites à des sphères emprisonnées à l'intérieur du solide. La dernière étape consiste en leur élimination. Celle-ci est souvent lente et difficile car les gaz piégés à l'intérieur du solide doivent être évacués par diffusion à travers le volume. Cette étape est par ailleurs généralement accompagnée d'une forte croissance granulaire.



**Figure I-1:** Evolution de la densité relative au cours des étapes de densification lors d'un frittage isotherme [2].

### I.1.1 Le frittage en phase solide

Deux aspects doivent être réunis pour permettre le frittage d'un matériau : (i) la faisabilité théorique se traduit d'un point de vue thermodynamique par une perte d'énergie du système au cours du procédé et (ii) la nécessité d'une cinétique de frittage suffisante. Ces deux aspects seront présentés dans la suite de ce paragraphe.

### I.1.1.a Aspect thermodynamique

La variation d'énergie libre du système au cours du frittage sans contrainte est donnée par la relation suivante [4]:

$$\Delta G = \gamma_{SV} \cdot \Delta A_{SG} + \gamma_{SS} \cdot \Delta A_{SS}$$

Avec  $\gamma_{SV}$ ,  $\gamma_{SS}$  les énergies superficielles des interfaces solide-gaz (pores) et solide solide (joints de grain).  $\Delta A_{SV}$  et  $\Delta A_{SS}$  sont les variations des aires des interfaces solide-gaz et solide-solide au cours du frittage.

En règle générale, les énergies d'interfaces solide-solide sont plus faibles que les énergies d'interfaces solide-gaz. Au cours du frittage, le système va donc évoluer dans le sens d'une réduction de son enthalpie libre grâce à la diminution de l'aire des interfaces solide-gaz. Pour cela, deux phénomènes vont entrer en compétition :

- La diminution est réalisée au profit de la création d'interfaces solide-solide moins énergétiques. On a alors  $\Delta A_{SV} < 0$ ,  $\Delta A_{SS} > 0$  et  $\Delta A_{SV} + \Delta A_{SS} = 0$ . Cette évolution est traduite par la soudure des grains (création de joints de grains), d'où une augmentation de la cohésion du matériau. Cette voie correspond au frittage. Dans certains cas, cette évolution est accompagnée d'une densification du matériau.
- La diminution de l'aire des interfaces solide-gaz est réalisée grâce au grossissement moyen des grains (et donc la diminution du nombre de grains). On a  $\Delta A_{SV} + \Delta A_{SS} < 0$ . La cohésion du matériau n'est alors pas améliorée. On parle de mûrissement d'Ostwald.

Il s'agira ainsi de favoriser le premier phénomène dans la mesure où l'on souhaite densifier le matériau. On notera cependant que les joints de grains alors formés représentent encore un excès d'énergie qui peut être éliminé via le grossissement des grains (déplacement des joints de grains). Ce phénomène est bien souvent observable lors de l'élimination de la porosité fermée en fin de frittage où la taille des grains va augmenter.

Cette approche thermodynamique rend compte de conditions nécessaires pour le frittage. Il doit exister par ailleurs une énergie motrice qui fera évoluer le système dans le sens d'une réduction de son énergie superficielle.

### I.1.1.b Aspect cinétique du frittage

Le transfert de matière lors du frittage voit son origine dans l'influence des courbures du matériau. En effet, si l'on considère une surface courbe, le potentiel chimique d'un constituant  $i$  en un point A de cette surface sera différent de celui du même constituant d'une surface plane (figure I.2). On aura alors [1] :

$$\mu_i^A = \mu_i^\infty + \gamma V_i \left( \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right)$$

Avec  $\mu_i^A$  et  $\mu_i^\infty$  les potentiels chimiques du constituant i sous une surface courbe et sous une surface plane,  $\gamma$  la tension interfaciale en A,  $V_i$  le volume partiel du constituant i et  $r_1$  et  $r_2$  les rayons de courbure principaux en A (ici  $r_1 = r_2 = r$ ). Ces rayons sont par convention positifs si la surface est convexe et négatifs si la surface est concave.

De même, selon l'équation de Laplace, une surface incurvée est soumise à des contraintes du type :

$$\sigma = \gamma \left( \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right)$$

Lors de la formation du joint de grain, si l'on considère deux grains de forme sphérique (figure I.2), en utilisant ces expressions, on met en évidence l'existence de gradients de potentiel chimique et de contrainte sur une faible distance, entre les sphères et le tore cylindrique liant les deux :

$$\begin{aligned} \mu_i^A &> \mu_i^B > \mu_i^\infty \\ \sigma_A &> \sigma_B > \sigma_C \end{aligned}$$

Ces gradients seront à l'origine d'un transfert de matière par diffusion vers la surface du joint de grain torique en tension.

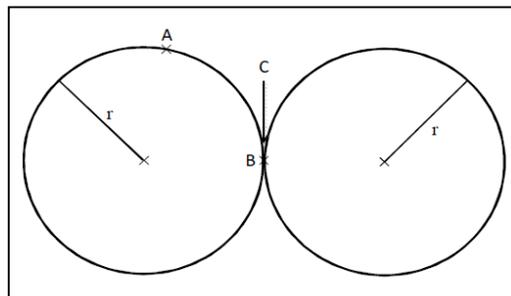


Figure I-2: Aspect géométrique lors du frittage.

### I.1.2 Mécanismes de transport de masse

Deux grandes classes de mécanismes sont différenciées selon que la source de matière pour le transport de masse provient de la surface des grains (diffusion superficielle) ou des joints de grains (diffusion volumique) [3].

Dans le premier cas, on retrouve différents chemins de diffusion (figure I.3) :

- ❖ Le flux de matière est réalisé à travers la phase gazeuse. On a alors sublimation de la matière au-dessus des grains, diffusion vers la surface du pont suivi de la

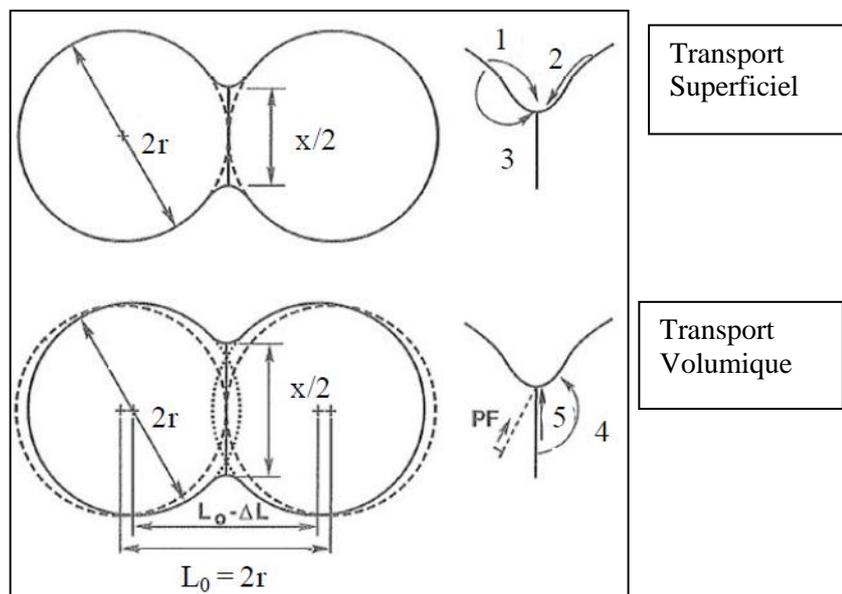
condensation sur le pont. La cinétique du dépôt est généralement limitante, on parle alors de régime d'évaporation condensation (chemin 1).

- ❖ La diffusion de la matière est réalisée en phase solide. Le chemin de diffusion peut être concentré à la surface des grains (chemin 2) ou la diffusion peut se propager par l'intérieur des grains (chemin 3).

Dans le cas de ces mécanismes de transport à partir de la surface des grains, le matériau va subir une consolidation par la formation de ponts entre les grains. Néanmoins, le joint de grains grandit sans variation de la distance entre les grains, on observe aucun retrait et donc aucune densification.

Au contraire, les mécanismes de transport faisant intervenir une source de matière au niveau des joints de grains ou des défauts dans le volume (dislocation par exemple) impliquent la nécessité d'un retrait du matériau pour assurer la cohésion de l'ensemble. On a alors à la fois consolidation de la pièce (par création des joints de grains) et densification. C'est le cas rencontré pour deux chemins de diffusion correspondant au transport à travers le volume des grains (chemin 4) ou directement par les joints de grains (chemin 5).

Bien souvent, le frittage d'un matériau va faire intervenir plusieurs mécanismes de diffusion en parallèle. Il conviendra alors de favoriser les chemins de diffusion appropriés suivant la microstructure et les propriétés du matériau désirées, grâce aux paramètres opératoires (taille des particules, température de frittage, ...). Certaines influences seront présentées dans la suite.



**Figure I-3: Mécanismes de transport de matière [3].**

### I.1.3 Relation microstructure-procédé

#### I.1.3.a Influence de la granulométrie

Les phénomènes de diffusion lors du frittage sont très sensibles à la taille des particules. Cette influence peut être traduite par la loi de croissance des ponts entre deux particules pour un phénomène de diffusion  $i$  [1, 5]:

$$\left(\frac{x}{r}\right)^n = k_i \frac{D_i}{r^m} t$$

Où  $D_i$  est le coefficient de diffusion de l'espèce atomique concernée selon un mécanisme  $i$  (diffusions de surface, volumique,...),  $k_i$  est une constante cinétique,  $x$  et  $r$  sont respectivement les rayons du pont et des sphères (figure I.3).  $m$  et  $n$  sont des constantes associées au mécanisme d'élaboration du pont (tableau I.1).

**Tableau I-1:** valeurs des exposants  $m$  et  $n$  de la loi de croissance des grains.

Mécanisme	Source de matière	$m$	$n$
Transport gazeux			
▪ Diffusion gazeuse	Surface des grains	3	5
▪ Evaporation-condensation		2	3
Diffusion superficielle	Surface des grains	4	7
Diffusion en volume	Surface des grains	3	5
Diffusion en volume	Joint de grains	3	4
Diffusion aux joints de grains	Joint de grains	4	6

**Tableau A. 1 :** Valeurs des exposants  $m$  et  $n$  de la loi de croissance des grains [Bernache-Assolant, 2009].

Pour un temps de frittage donné, la croissance des ponts sera ainsi d'autant plus grande que le rayon des grains sera faible. De cette loi de croissance, on peut à titre d'exemple, exprimer les temps nécessaires pour l'obtention d'un même degré d'avancement pour deux poudres de granulométries différentes  $R_1$  et  $R_2$  (à température égale). On obtient ainsi la loi d'échelle d'Herring :

$$t_2 = t_1 \left(\frac{R_2}{R_1}\right)^m$$

Si on considère un frittage dominé par la diffusion en volume dont la source de matière est les joints de grains ( $m = 3$ ), pour  $R_1 = 2 R_2$ , on aura  $t_1 = 8 t_2$ . Le système constitué

de petits grains frittera donc huit fois plus rapidement que le système à taille de grains plus importante.

Par ailleurs, une relation entre les deux températures  $T_1$  et  $T_2$  nécessaires pour atteindre un même état relatif pour deux poudres de granulométries  $R_1$  et  $R_2$  a été exprimée [3] :

$$T_2 = \frac{1}{\frac{1}{T_1} - \frac{km}{Q} \ln\left(\frac{R_2}{R_1}\right)}$$

Où  $Q$  est l'énergie d'activation liée à la densification et  $k$  est la constante de Boltzmann.

Ainsi, si  $R_2 < R_1$ , la température nécessaire au frittage est réduite. L'utilisation de poudres nanoparticule devrait permettre de diminuer fortement les températures de frittage comparativement à des poudres de taille micronique.

Enfin, il est reconnu que les faibles granulométries favorisent les mécanismes de diffusion superficielle et de diffusion aux joints de grains, les aires de surfaces et zones de contacts étant plus importantes.

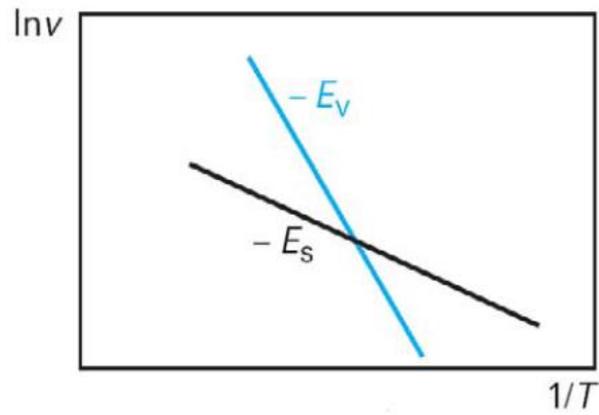
### I.1.3.b Influence de la température

L'influence de la température est facilement mise en évidence. La diffusion étant un phénomène thermiquement activé, cette influence est directement traduite par le coefficient de diffusion des espèces considérées :

$$D_i = D_{oi} e^{(-E_i/RT)}$$

Les coefficients  $D_{oi}$  et  $E_i$  sont respectivement le facteur pré-exponentiel et l'énergie d'activation du mécanisme  $i$  considéré. Une augmentation de température conduit ainsi naturellement à une augmentation des mobilités des espèces.

Par ailleurs, les énergies d'activation des diffusions superficielles ( $E_s$ ) sont en général plus faibles que celles des diffusions en volume ( $E_v$ ). Si l'on trace l'évolution de la vitesse des ponts en fonction de  $1/T$  (équation I.8), on obtient une évolution analogue à celle présentée sur la figure I-4. La diffusion superficielle est ainsi favorisée aux basses températures. Si l'on souhaite éviter ces diffusions conduisant à une simple consolidation, il est alors préférable de privilégier des vitesses de montée en température rapides afin de se retrouver dans le domaine de diffusion en volume où la densification va avoir lieu.



**Figure I-4:** Evolution générale du logarithme de la vitesse de frittage en fonction de l'inverse de la température pour des mécanismes de diffusion superficielle et volumique.

## **CHAPITRE II**

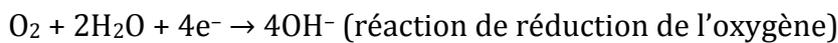
# **Notions d'électrochimie**

## II.1. Approche électrochimique de la corrosion

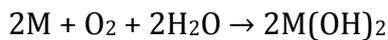
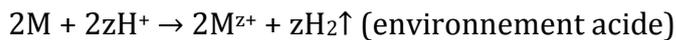
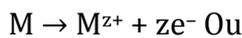
La tenue à la corrosion est un aspect essentiel pour évaluer la biocompatibilité de n'importe quel genre d'implante, elle joue un rôle crucial dans la libération des cations métallique dans le corps humain et dans la dégradation des implante, donc il est très intéressant de savoir les processus et les facteurs qui influencent les réactions électrochimique. [6]

Généralement, la corrosion est définie par deux réactions électrochimiques, cathodique et anodique, dont la réaction cathodique consiste sur la réduction d'un agent oxydant ainsi que la réaction anodique consiste sur l'oxydation du métal.

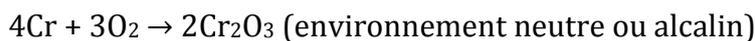
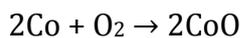
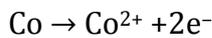
➤ **Réaction Cathodique:**



➤ **Réaction Anodique:**



Pour les alliages CrCo les réactions possibles sont :



Ces réactions peuvent produire dans n'importe quelle région sur la surface métallique mais généralement certaines zones sont dominées par des réactions cathodiques et autres par des réactions anodiques.

Et le potentiel pour lequel le taux de la réaction anodique égale au taux de réaction cathodique est appelé le potentiel libre de corrosion ou le potentiel en circuit ouvert (OCP) [7]

Ce potentiel est donné par la relation de Nernst :

$$E_{\text{rev}} = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\prod a_{\text{oxi}}^{v_{\text{oxi}}}}{\prod a_{\text{redi}}^{v_{\text{redi}}}}$$

## II.2. L'interface métal solution

Lorsqu'un métal est entré en contact avec un électrolyte, la charge électrique sera redistribuée au niveau de l'interface de l'électrolyte, et cette distribution dépend de quelques facteurs, sachant les propriétés électrique du métal, et l'adsorption des molécules provenant de l'électrolyte et la chimisorption des anions, comme il est montré sur la figure II-1

La région où il y a une séparation de charge au voisinage du métal est définie comme la double couche électrique, Et différents modèles théoriques ont été développés pour décrire les propriétés électriques de la double couche, parmi les modèles les plus simples on trouve :

✚ **Modèle de Helmholtz** : suppose que les charges positives et négatives sont situées dans deux plans séparés par une distance  $L_H$  d'environ 0.2 à 0.3nm qui correspond à la distance minimum séparant les ions hydratés de la surface de l'électrode

✚ **Modèle de Gouy-chapman** : suppose que la concentration des ions dans l'électrolyte influence la capacité de la double couche et les ions n'occupent pas une position fixe dans le plan de Helmholtz, mais ils sont repartis selon une distribution de Boltzmann dans une zone située à proximité de la surface appelée couche de Gouy-chapman.

✚ **Modèle de Stern** : Le modèle de Stern est une combinaison des modèles de Helmholtz et de Gouy- Chapman

Stern suppose que la différence de potentiel entre le métal et la solution comprend deux termes,  $\Delta\phi_H$ , due à une couche compacte (couche de Helmholtz), et un autre terme  $\Delta\phi_{GC}$ , effet d'une couche diffuse .

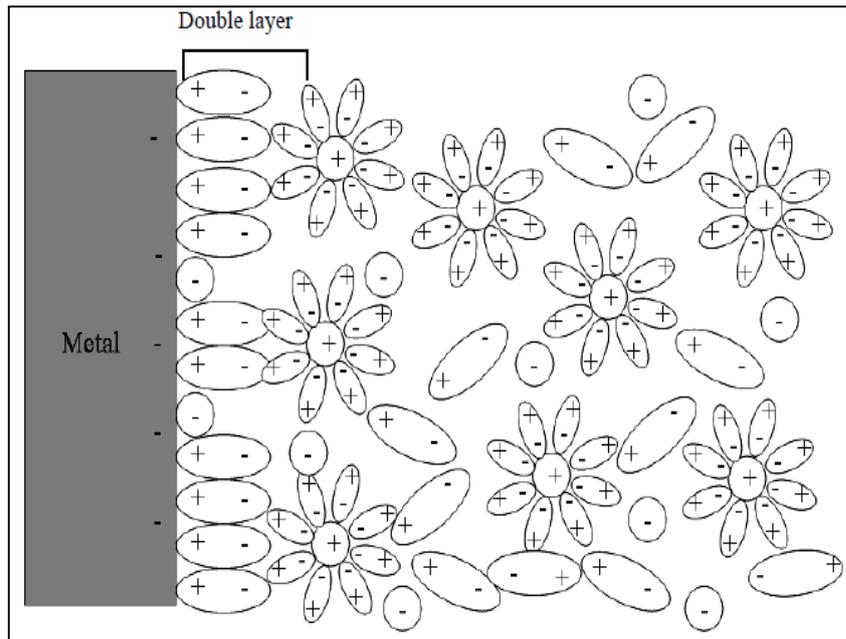
Par analogie avec un circuit contenant deux condensateurs en série, la formule suivante donne la capacité totale de la double couche : [8]

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_H} + \frac{1}{C_{GC}}$$

$C_H$  : la capacité de la couche compacte limitée par le plan externe de Helmholtz

$C_{GC}$  : la capacité de la couche diffuse.

Le comportement électrique d'une interface métal-électrolyte peut être assimilé à une capacité branchée en parallèle avec une résistance, appelée résistance de transfert de charges.



*Figure II-1: interface métal électrolyte avec la présence des anions chimie-sorption [6].*

### II.3. Mécanisme de la réaction électrochimique

○ **Le transport de masse:** par diffusion, par migration ou par convection, en phase homogène (solution électrolytique) ramène l'oxydant vers la surface de l'électrode et évacue les produits (ions hydratés ou complexés) de la surface de l'électrode vers la solution. Les phénomènes de transport de masse influencent donc la concentration des produits et des réactifs à l'interface. Par ailleurs, il faut souligner que ce phénomène est souvent associé à des réactions chimiques au sein de la solution électrolytique. [9]

○ **Le transfert de charge :** qui est un processus hétérogène se produit à l'interface électrode/électrolyte. Il se déroule en plusieurs étapes élémentaires qui sont, en fait, réactions de type chimique (sans transfert de charge électrique) et de type électrochimique (avec transfert de charge électrique).

○ **Les processus d'adsorption ou de désorption** des espèces intermédiaires sur l'électrode qui recouvrent et/ou mettent à nu une partie de surface métallique.

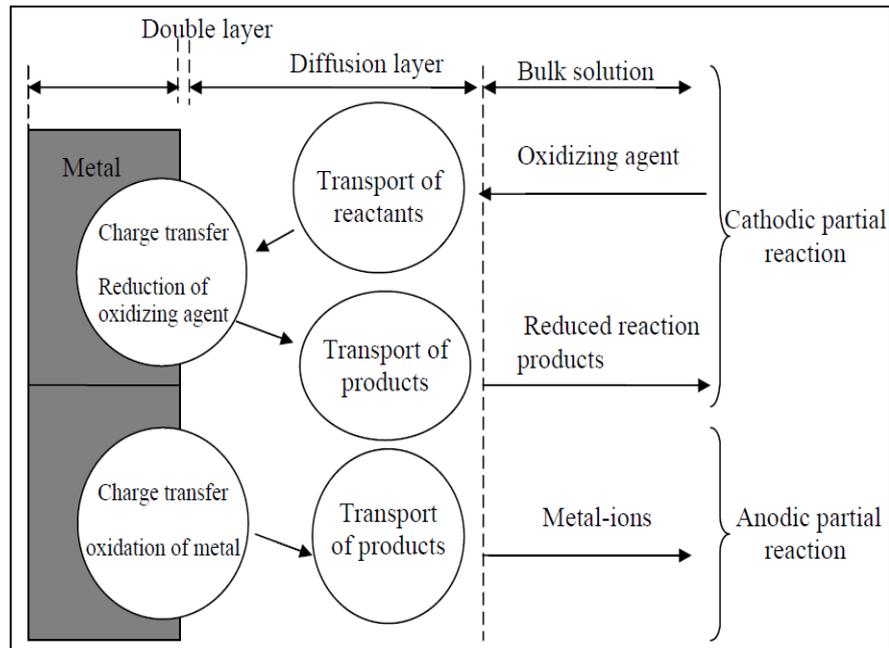


Figure II-2: Les étapes réactionnelles durant la corrosion des métaux [6].

## II.4. Polarisation et surtension d'une électrode

Plusieurs phénomènes de différentes natures peuvent opposer une inertie à l'évolution du système sous l'effet d'une polarisation de l'électrode, et limiter la vitesse de la réaction électrochimique globale. On distingue trois types de polarisations, et la polarisation totale est la somme de ces polarisations [10, 8] :

$$E_{app} - E_{eq} = \eta_{act} + \eta_{conc} + iR$$

$\eta_{act}$ : la polarisation d'activation, qui correspond aux variations de niveaux d'énergie.

$\eta_{conc}$  : la polarisation de concentration qui intervient lorsque la vitesse de diffusion d'un ion vers l'électrode existant à l'interface métal-solution, limite la vitesse de réaction à l'électrode.

$i$  : le courant global.

$R$  : la résistance de l'électrolyte.

### II.4.1. Polarisation d'activation

Lorsque la réaction à l'électrode est limitée. Et cette section décrit les réactions de l'électrode limitées par la vitesse du transfert de charges à l'interface électrode-électrolyte, dans cette situation l'équation de Butler-Volmer donne une relation entre le potentiel et la densité de courant [10, 8]

$$B_{ox} + ne = B_{red}$$

$$i = i_a + i_c = nFK_a c_{red,s} \exp\left(\frac{\alpha nF}{RT} E\right) - nFK_c c_{ox,s} \exp\left(-\frac{(1-\alpha)nF}{RT} E\right)$$

Dans les équations précédentes,

**R** : représente la constante molaire des gaz.

**T** : la température.

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

**F** : la constante de Faraday,  **$\alpha$**  le coefficient de transfert.

**$k_a$**  et  **$k_c$**  : les constantes de vitesse de la réaction.

**$C_{ox,s}$**  et  **$C_{red,s}$**  : les concentrations à l'état stationnaire des espèces oxydées et réduites.

**E** : le potentiel appliqué.

On peut introduire dans cette équation la surtension  **$\eta = E - E_{rev}$**  et définir les coefficients

de Tafel anodique :  **$\beta_a = \frac{RT}{\alpha n F}$**

Et cathodique :  **$\beta_c = \frac{RT}{(1-\alpha)nF}$**

Ce qui donne :

$$i = i_0 \frac{C_{red,s}}{C_{red,b}} \exp\left(\frac{\eta}{\beta_a}\right) - i_0 \frac{C_{ox,s}}{C_{ox,b}} \exp\left(\frac{-\eta}{\beta_c}\right)$$

**$E = E_{rev}$**  ce qui implique  **$i = i_a + i_c = 0$**

Par conséquent

$$i_a(E_{rev}) = -i_c(E_{rev}) = i_0$$

Cette grandeur caractérise la vitesse de transfert de charge à l'équilibre. Et sous condition d'équilibre, la concentration des espèces  **$C_{ox}$**  et  **$C_{red}$**  impliquées dans la réaction de transfert de charges est la même à la surface de l'électrode qu'à l'intérieure de la solution.

$$i_0 = n F K_a C_{red,s} \exp\left(\frac{\alpha n F}{RT} E_{rev}\right) = n F K_c C_{ox,s} \exp\left(-\frac{(1-\alpha)n F}{RT} E_{rev}\right)$$

Pour  **$\frac{\eta}{\beta_a} \gg 1$** . On obtient l'équation de Tafel d'une réaction anodique, aussi appelée

droite de Tafel anodique :

$$\eta = a_a + b_a \log i$$

**log** : logarithme en base décimal

$$a_a = -2.303 \beta_a \log i_0$$

$$b_a = 2.303 \beta_a$$

Pour  **$\frac{\eta}{\beta_c} \ll -1$** . On obtient l'équation de Tafel d'une réaction cathodique, aussi appelée

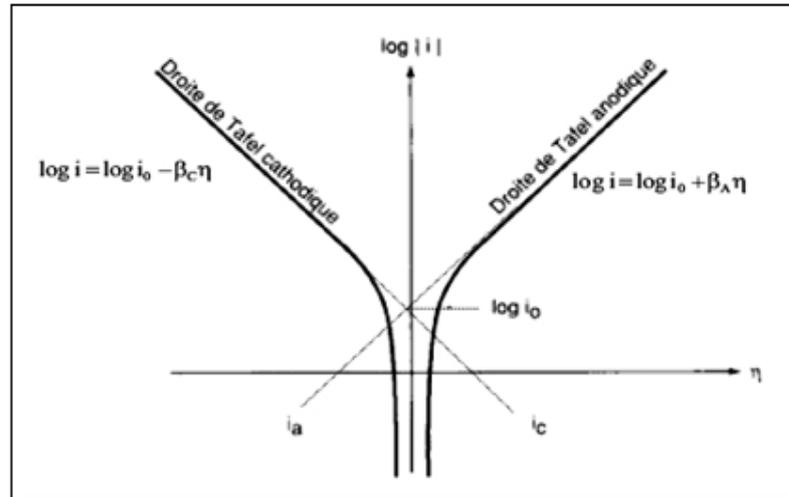
droite de Tafel cathodique

$$\eta = a_c - b_c \log |i|$$

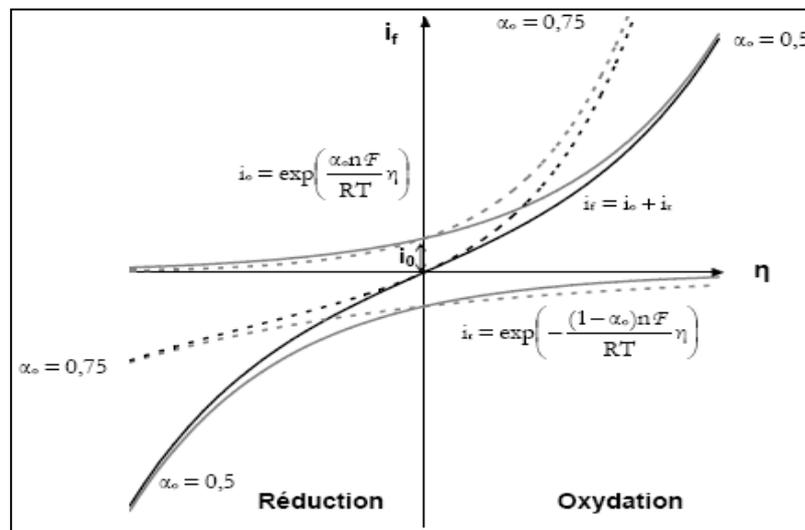
$$a_c = -2.303 \beta_c \log i_0$$

$$b_c = 2.303 \beta_c$$

Les équations de Tafel décrivent les limites anodiques et cathodiques de l'équation de **Bulter-Volmer**.



**Figure II-3:** Courbes de polarisation et droites de Tafel d'un système redox à l'équilibre.



**Figure II-4:** Courant à une électrode selon la loi de Butler-Volmer « Traits pleins :  $\alpha_o = 0,5$  - Pointillés :  $\alpha_o = 0,75$  »

## II.4.2. Polarisation de concentration

Lorsque la limitation est due au transfert de masse, il existe une différence de concentration des réactifs et de produits entre la surface de l'électrode et le sien de l'électrolyte. Cela provoque une surtension qui dépend, de la vitesse de transport des réactifs vers l'électrode et des produits vers l'électrolyte.

Quand le régime stationnaire est atteint, les vitesses de transfert et de diffusion sont égales, la densité de courant correspondante est alors donnée par la première loi de Fick.

$$|i| = \mp nFD_B \frac{c_{B,b} - c_{B,s}}{\delta}$$

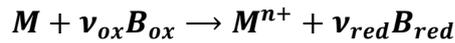
La densité de courant limite (**i**) correspond à la densité de courant maximale d'une réaction, la réaction atteint une vitesse limite lorsque la concentration d'un réactif B

devient nulle à l'interface ou quand la concentration d'un produit  $\mathbf{B}$  atteint la saturation,  $\mathbf{c}_{\mathbf{B},\text{sat}}$ , à l'interface

$$i_l = \mp nFD_B \frac{c_{B,b}}{\delta}$$

$$i_l = \mp nFD_B \frac{c_{B,\text{sat}} - c_{B,b}}{\delta}$$

On suppose la réaction suivent



Le potentiel au repos d'une électrode en métal  $\mathbf{M}$  est égal au potentiel réversible. En remplaçant l'activité des ions  $\mathbf{M}^{n+}$  par leur concentration, cela donne :

$$\mathbf{E}_{\text{rev}} = \mathbf{E}^0 + \frac{\mathbf{RT}}{\mathbf{nF}} \ln c_{\mathbf{M}^{n+},b}$$

A l'équilibre, la concentration des  $\mathbf{M}^{n+}$  ions est uniforme,  $\mathbf{c}_{\mathbf{M}^{n+},s} = \mathbf{c}_{\mathbf{M}^{n+},b}$

Dés qu'on applique une polarisation cathodique, un gradient de concentration s'établit car la réaction consomme des ions provoquant une diminution de  $\mathbf{c}_{\mathbf{M}^{n+},s}$ , et s'il y a une quantité importante de solution,  $\mathbf{c}_{\mathbf{M}^{n+},b}$  reste constant. En admettant une vitesse de transfert de charges très rapide, l'équation de Nernst reste applicable à l'interface.

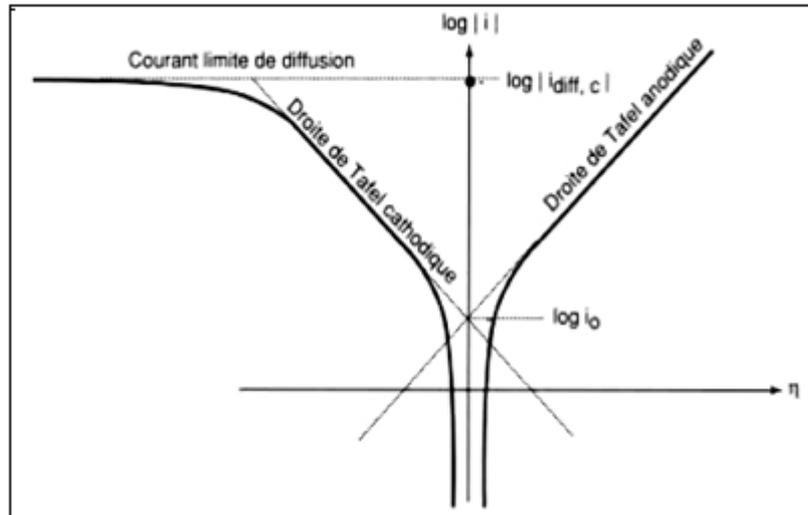
$$\mathbf{E} = \mathbf{E}^0 + \frac{\mathbf{RT}}{\mathbf{nF}} \ln c_{\mathbf{M}^{n+},s}$$

En introduisant la surtension  $\boldsymbol{\eta} = \mathbf{E} - \mathbf{E}_{\text{rev}}$  on obtient

$$\boldsymbol{\eta} = \frac{\mathbf{RT}}{\mathbf{nF}} \ln \frac{c_{\mathbf{M}^{n+},s}}{c_{\mathbf{M}^{n+},b}}$$

On établit une relation entre la surtension de concentration et la densité de courant.

$$\mathbf{i} = \mathbf{i}_l \left( 1 - \exp\left(\frac{\mathbf{nF}}{\mathbf{RT}} \boldsymbol{\eta}\right) \right)$$



**Figure II-5:** Courbes de polarisation des réactions de transfert de charges, dont l'une est limitée par la diffusion d'une espèce.

### II.4.3. Polarisation de résistance

Est souvent appelée « la chute Ohmique ». Suit la loi d'Ohm et elle décrit la polarisation qui se produit quand un courant traverse un électrolyte ou n'importe quelle autre surface adjacente telle que le film extérieur et des connecteurs (câbles, conducteurs), elle correspond à la formation d'un film à la surface de l'électrode.

$$\eta_R = iR$$

### II.5. Méthode d'impédance électrochimique

La Spectroscopie d'Impédance Electrochimique est une technique d'analyse puissante, elle est largement répandue dans différents secteurs de recherche, elle permet d'avoir des informations sur les étapes élémentaires qui constituent le processus électrochimique global. Son principe consiste à superposer au potentiel de l'électrode une modulation de potentiel sinusoïdale de faible amplitude et à suivre la réponse en courant pour différentes fréquences du signal perturbateur. La réponse en courant est également sinusoïdale, superposée à un courant stationnaire mais déphasée d'un angle  $\emptyset$  par rapport au potentiel.

Inversement, un courant peut être imposé et le potentiel enregistré [11]

La tension sinusoïdale superposée au potentiel de l'électrode doit être de faible amplitude (quelques mV), afin de satisfaire les conditions de linéarité. Avec  $\omega = 2\pi f$ ,  $f$  c'est la fréquence de perturbation en Hz, et  $|\Delta E|$  qui désigne l'amplitude de vibration [11, 12,13]

$$E(t) = E_s + \Delta E \sin(\omega t)$$

Pour la réponse en courant du système elle est du type :

$$I(t) = I_s + \Delta I \sin(\omega t + \emptyset)$$

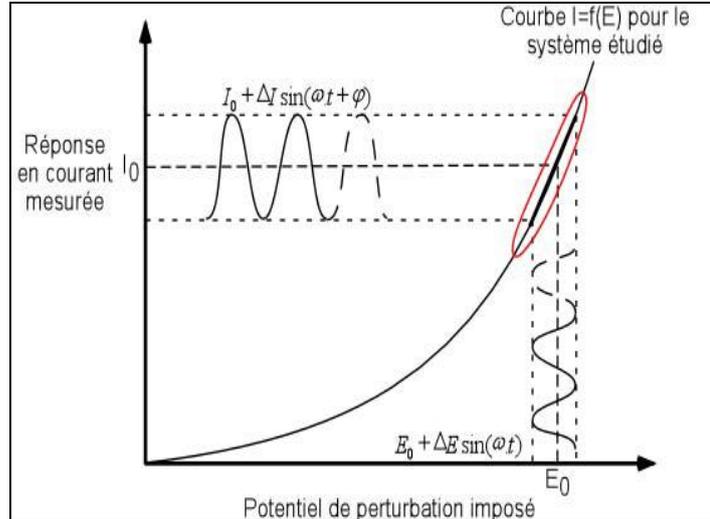
L'impédance électrochimique se définit comme étant le nombre complexe  $Z(\omega)$  résultant du rapport :

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

L'impédance  $Z(\omega)$  est un nombre complexe qui peut être écrit sous la forme suivante

$$Z(\omega) = |Z(\omega)|e^{j\theta(\omega)}$$

$|Z(\omega)|$  : représente le module de l'impédance et  $\theta$  l'angle de déphasage



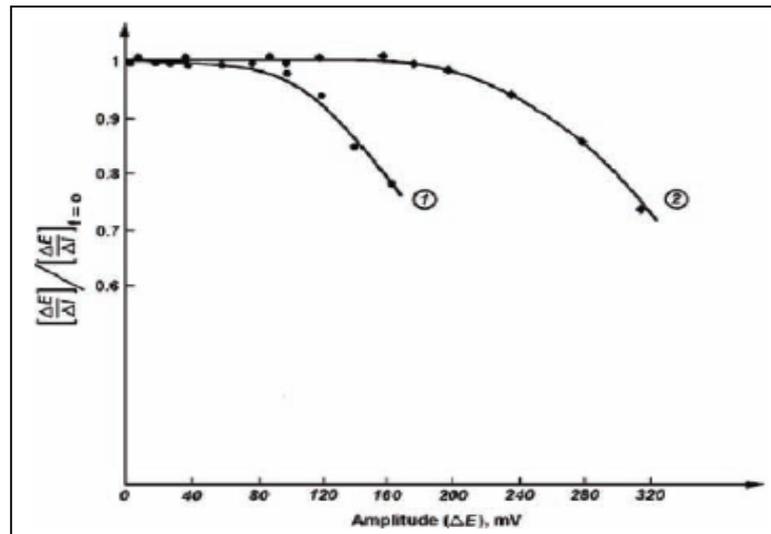
**Figure II-6** : Schéma d'un système électrochimique non linéaire soumis à une perturbation sinusoïdale. [13]

Les systèmes électrochimiques étudiés n'étant généralement ni linéaires, ni stables dans le temps, un certain nombre de précautions s'impose. Il faut s'assurer que le système reste quasi stable sur toute la durée de la mesure, et que l'amplitude de la sinusoïde soit suffisamment faible pour que la fonction  $I = f(E)$  soit linéaire dans le domaine de perturbation (figure II.6). [13]

Le tracé de la fonction :

$$\frac{\left| \frac{\Delta I}{\Delta E} \right|_f}{\left| \frac{\Delta I}{\Delta E} \right|_{f=0}} = f(\Delta E)$$

Permet de s'assurer que l'amplitude est adaptée pour que la perturbation reste dans le domaine linéaire il est clair qu'un domaine de linéarité peut être défini (partie horizontale), avec une amplitude maximale acceptable (indiquée par le point d'incurvation de la courbe) qui dépend de la fréquence, pour un matériau donné. [14]



**Figure II-7:** Tracé de l'équation (II.19) pour 2 systèmes : (1) fer en milieu sulfurique à 10 Hz, (2) nickel passif en milieu sulfurique à 40 Hz [14].

Deux représentations graphiques du spectre d'impédance sont possibles, si l'impédance est représentée dans le plan complexe, dont la partie réelle et imaginaire sont représentées par l'axe des x et des y respectivement le graphe s'appelle diagramme de Nyquist.

La représentation de Bode est l'autre représentation classique pour visualiser les diagrammes. Dans ce cas, le module de l'impédance  $|Z|$  (représenté en échelle logarithmique) et le déphasage  $\theta$  sont tracés en fonction de la fréquence, elle aussi représentée en échelle logarithmique. Ces deux visions différentes d'un même résultat ne sont pas en compétition, elles sont complémentaires, chacune d'entre-elles montre un aspect particulier du diagramme d'impédance. [11]

### II.5.1. Impédance de différents phénomènes pouvant se produire à l'interface électrode/électrolyte

a) La chute ohmique est alors classiquement décrite comme étant une résistance d'électrolyte  $R_e$ . L'impédance de la chute ohmique est [11, 13, 14]:

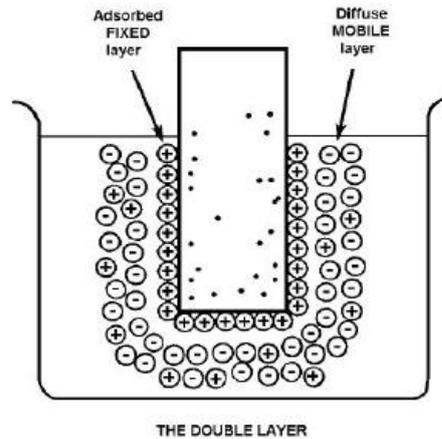
$$Z_{Re}(\omega) = R_e$$

b) Un autre phénomène observé à l'interface électrode/électrolyte est la formation d'une double couche d'ions. et un processus non faradique intervient lors de l'application d'une perturbation sinusoïdale qui entraîne la charge et la décharge de cette couche qui se comporte alors comme un condensateur électrique. [11, 13, 14]

L'impédance d'un condensateur de capacité  $C$  est donnée par l'équation :

$$Z_C(\omega) = -\frac{1}{j\omega C} \quad \text{Avec } C_0 = \frac{\epsilon \epsilon_0 A}{e}$$

Où  $C$  est la capacité,  $\epsilon$  la permittivité relative du diélectrique,  $\epsilon_0$  la permittivité diélectrique du vide,  $A$  l'aire de réaction et  $e$  l'épaisseur du diélectrique



**Figure II-8:** Représentation schématique de la double couche par Kauffman (les points dans l'électrode représentent des charges négatives).

a) Lorsque des phénomènes de transport interviennent, on sépare l'impédance faradique en deux termes, l'impédance cinétique et l'impédance de diffusion. Dans le cas où la cinétique de réaction est limitée uniquement par le transfert de charge, la contribution faradique  $I_f$  au courant mesuré est indépendante de la fréquence et ne joue que sur l'amplitude de la réponse du système. [11, 13, 14]

L'impédance mesurée est donc :  $Z_{Rtc}(\omega) = R_{tc}$  avec

$$R_{tc} = \frac{RT}{nF} \times \frac{1}{I_0}$$

$R$  représente la constante molaire des gaz,  $T$  la température,  $n$  le nombre d'électrons mis en jeu dans la réaction,  $F$  la constante de Faraday,  $I_0$  le courant d'échange à l'équilibre.

Si la cinétique est contrôlée par un processus mixte d'activation-diffusion, il faut prendre en compte le courant lié au phénomène de relaxation des éléments actifs dans la couche de diffusion en fonction de la fréquence de perturbation en plus du courant faradique, L'impédance de diffusion est connue sous le nom d'impédance de **Warburg**

Si la couche de diffusion est considérée comme semi-infinie, l'impédance de Warburg prend la forme suivante.

$$Z_w(\omega) = Z_R(\omega) + Z_0(\omega) = \frac{\sigma(1-j)}{\sqrt{\omega}}$$

Avec

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

Ici,  $C_{red}$  et  $C_{ox}$  sont les concentrations en solution des espèces appartenant au couple redox et  $D_{red}$  et  $D_{ox}$  sont leurs coefficients de diffusion respectifs. La couche de diffusion peut aussi avoir une épaisseur finie. Ceci se produit quand la variation de concentration

des espèces actives suit le modèle de Nernst. L'impédance de Nernst est alors donnée par l'équation suivante :

$$Z_w(\omega) = R_d \frac{\tanh\left(\sqrt{j\omega\delta_n^2/D}\right)}{\sqrt{j\omega\delta_n^2/D}}$$

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

Quand  $\omega \rightarrow 0$ , l'impédance prend alors une valeur particulière appelée résistance de polarisation ou  $R_p$ . Ce paramètre peut aussi être obtenu à partir de la courbe courant-tension  $I = f(E)$  du système. En effet, le calcul de la pente  $dE/dI$  autour de potentiel de corrosion  $E_0$  donne  $R_p$ .

Les diagrammes d'impédance électrochimique montrent souvent une dispersion en fréquence (non idéalité) qui ne peut être ajustée à l'aide d'éléments simples comme les résistances ( $R$ ), les capacités ( $C$ ), les inductances ( $L$ ) ou les impédances de diffusion (élément de Warburg ou  $W$ ).

Cette dispersion en fréquence est souvent décrite comme étant une variation de capacité et elle est exprimée en terme d'éléments à phase constante ( $CPE$ ) : un changement de capacité en fonction de la fréquence. [11, 13, 14]

L'élément à phase constante est défini par :

$$Z = \frac{1}{Q} (j\omega)^{-\alpha}$$

Il est représentatif d'une série d'éléments en fonction des valeurs de  $n$

- b) Pour  $\alpha = -1$ , l'élément CPE représente une inductance,
- c) Pour  $\alpha = 0$ , une résistance pure,
- d) Pour  $\alpha = 0.5$ , CPE est une impédance de Warburg,
- e) Pour  $\alpha = 1$ , une capacité.

## II.5.2. Phénomènes physiques entraînant l'apparition d'un CPE

La littérature propose un certain nombre de cas dans lesquels l'apparition du comportement CPE peut être reliée à un phénomène physique particulier. Ils sont brièvement décrits ci-dessous. [14,15]

### II.5.2.a. Hétérogénéité et rugosité de surface

Un des moyens qui permet de modéliser l'aspect de surface des électrodes rugueuses est d'utiliser la théorie des fractales à symétrie de dilatation. En effet, selon cette théorie,

l'aspect fractal donne à l'électrode un comportement CPE, l'exposant étant dépendant de la dimension du fractal en question. Un travail expérimental plus récent de Kerner et Pajkossy montre que la dispersion de capacité serait plutôt liée à des hétérogénéités de surface à l'échelle atomique qu'à la rugosité de l'électrode où l'échelle des hétérogénéités est bien plus grande. De plus, l'importance de la contribution de l'hétérogénéité de surface dans la dispersion de capacités comparée à celle de la rugosité semble confirmée par le travail de Kim *et al.* [14,15]

### II.5.2.b. L'électrode poreuse

Les électrodes poreuses sont très utilisées, notamment en électro-catalyse. Leur impédance, en absence de gradient de concentration, a été modélisée par de Levie.

Dans ce modèle, les pores sont assimilés à des cylindres infinis et la double couche qui s'établit à la surface de leurs parois est associée à une capacité. Plus récemment, Lasia a remplacé cette capacité par un CPE pour affiner le modèle. De plus, dans le cas de pores de longueur finie et/ou de transfert de masse, les diagrammes d'impédance peuvent être nettement modifiés. La géométrie des pores a aussi une influence importante sur l'aspect des diagrammes. Hitz et Lasia ont proposé différents circuits électriques équivalents incluant un ou deux CPE. Toutefois, il faut signaler, comme l'ont indiqué les auteurs, que l'utilisation de modèles n'incluant qu'un type de pore est trop simpliste. Song *et al* ont eux présenté un travail sur l'électrode poreuse qui inclue la distribution de pores. [14,15]

### II.5.2.c. Modification de la composition de revêtements

Dans le cas des revêtements barrière, Schiller et Strunz ont récemment montré que la relaxation des dipôles variait en fonction de la distance avec la surface du substrat métallique et en fonction de la présence ou non d'hétérogénéités dans le volume du revêtement. Ces différentes propriétés conduisent à un comportement CPE. [14,15]

### II.5.2.d. Phénomènes d'adsorption lents

En étudiant l'adsorption d'anions, principalement de  $\text{Br}^-$ , sur des électrodes d'or monocristallin, Pajkossy *et al* ont observé une dispersion de capacités. Cette dispersion, en présence d'adsorption spécifique, peut être reliée soit à un phénomène de diffusion lent ou à un processus d'adsorption lent, soit à des transformations au sein de la couche adsorbée ou de la surface du substrat. [14,15]

### II.5.2.e. Influence de la distribution de courant et du champ de potentiel

Il est bien connu que le courant n'est pas uniforme à la surface d'une électrode, ce qui entraîne une distribution de potentiel, le tout étant fonction de la géométrie de l'électrode. Dans le cas d'un disque, Newman a calculé cette répartition de courant et de

potentiel. Les résultats obtenus montrent qu'il existe une distribution de résistances ohmiques qui dépendant de la fréquence si la résistance cinétique est considérée comme uniforme.

C'est cette distribution, quand la résistance ohmique est grande comparée à la résistance cinétique, qui entraîne la dispersion en fréquence et conduit à l'apparition du comportement **CPE**.

Nous pouvons mentionner un autre cas où la dispersion en fréquence semble évidente, il s'agit des systèmes où le transfert de masse joue un rôle important. Par contre, ce n'est pas le comportement **CPE** symétrique habituel qui est observé. Toutefois, cet aspect n'a jamais été abordé sous l'angle d'une distribution locale de résistances et de capacité. **[14,15]**

## **CHAPITRE III**

# **Les alliages Chrome - Cobalt**

## **Biocompatibilité et Corrosion**

### III.1. Définition d'un Biomatériau

Les biomatériaux ont d'abord été définis par D.F.Williams, (1987) comme matériaux non-vivants utilisés pour des applications médicales et conçus pour interagir avec les systèmes biologiques. Par la suite, J. Black (1992) a défini le terme "biomatériau" comme un matériau d'origine naturelle ou synthétique utilisé pour assumer, suppléer ou remplacer les fonctions des tissus vivants. Cette définition pourrait être complétée par B.D. Ratner et al (1996).de la façon suivante «Un matériau conçu pour interagir avec les systèmes biologiques, qu'il participe à la constitution d'un dispositif à visée diagnostique ou à celle d'un substitut de tissu ou d'organe ou encore à celle d'un dispositif de suppléance (ou d'assistance) fonctionnelle » [16]

Le domaine des biomatériaux est donc très vaste et regroupe plusieurs milliers de produits, d'origine naturelle pour certains ou dérivés directement des autres matériaux synthétiques. Les biomatériaux peuvent être classés en quatre groupes [17]

- Métaux et alliages métalliques,
- Céramiques,
- Polymères et « matières molles »,
- Matériaux d'origine naturelle.

### III.2. La notion de biocompatibilité

La biocompatibilité peut être interprétée comme la résultante optimale d'un ensemble d'interactions qui siègent à l'interface matériau-tissu dès que ces deux systèmes sont confrontés. Il s'agit d'une propriété d'interface plurifactorielle qui intègre l'ensemble des phénomènes mis en jeu dans un environnement biologique, c'est-à-dire absence de toxicité du matériau pour l'organisme et absence de dégradation du matériau par l'organisme. [18]

Il peut être intéressant de distinguer la biocompatibilité structurale et celle des surfaces bien que ces deux notions soient souvent intimement liées. [19]

#### III.2.1. La biocompatibilité structurale

La biocompatibilité structurale résulte d'une adéquation entre toutes les propriétés de la structure du matériau et les systèmes biologiques. Si **la forme de l'implant** apparaît comme un critère évident, son obtention peut nécessiter un **processus** particulier (forgeage ou coulée des métaux, conditions de frittage des céramiques, paramètres d'injection des polymères, ...) susceptible d'influencer les caractéristiques mécaniques du matériau (raideur, résistance mécanique et résistance à la fatigue). [19]

**La raideur**, définie comme le produit du moment d'inertie  $I$  avec le module de Young  $E$  (la valeur de  $I$  étant imposée par la forme de l'implant pour un matériau donné), est un paramètre déterminant lors du choix d'un biomatériau. En effet, à l'interface biomatériau/os, le transfert des contraintes occasionne localement leurs modifications à la fois quantitativement et qualitativement. Or, il a été montré que les ostéoblastes se

trouvant en traction stimulent la production de calcium et favorisent ainsi l'ostéointégration, alors qu'à l'inverse, celles situées en compression meurent et par conséquent ramollissent la structure osseuse. Un tel phénomène, du à la différence entre les modules d'élasticité  $E$  des implants massifs et de l'os, peut avoir comme conséquence le " déchaussement " de l'implant. C'est pourquoi, afin d'éviter une telle fin, il convient d'abaisser le module  $E$  de l'implant à celui de l'os (concept d'isoélasticité), ou au moins de développer une continuité d'élasticité de l'implant vers l'os. A ce jour, une des méthodes les plus utilisées reste le développement de surfaces poreuses à l'interface implant massif/os, le module  $E$  des céramiques et des métaux (figure III.1) variant avec la porosité  $p$  selon [19] :

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

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

Aussi, dans le cas d'un implant osseux sous fortes contraintes (par exemple une prothèse de hanche), les contraintes s'exerçant sur l'implant ne sont pas, en règle générale, ni uniformes ni uniquement statiques, mais aussi dynamiques. Il est donc important de considérer **la résistance à la fatigue  $R_f$**  de l'implant, celle-ci doit être maximale afin d'augmenter la longévité de l'implant. [19]

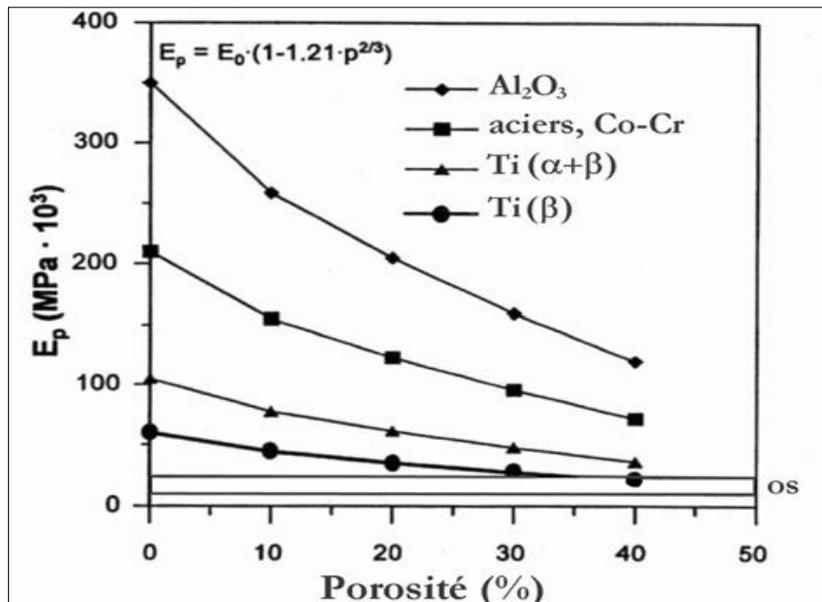


Figure III-1: Module de Young de différents biomatériaux en fonction de la porosité [19].

### III.2.2. La biocompatibilité surfacique

La biocompatibilité des surfaces sous-entend la compatibilité, du point de vue topographique et biochimique, entre le biomatériau et les cellules environnantes. En d'autres termes, elle définit la capacité de la surface de l'implant à favoriser ou empêcher l'adhésion et le développement cellulaire. Cette notion d'adhésion recouvre différents phénomènes qui demeurent le sujet de nombreuses recherches. De manière

synthétique, il apparaît qu'une phase rapide de liaisons non spécifiques entre les cellules et le matériau (liaisons ioniques ou de type van der Waals) précède une phase d'adhésion plus lente impliquant diverses protéines (protéines de la matrice extracellulaire d'une part, et protéines du cytosquelette d'autre part) qui par leur interaction, induisent l'expression de nouvelles protéines qui favorisent l'ancrage définitif des cellules. Du point de vue du biomatériau, l'expérience a révélé que le développement cellulaire était influencé, outre les caractéristiques biomécaniques déjà développées, par différents paramètres physico-chimiques comme la composition, la résistance à l'usure, la topographie et la résistance à la corrosion. [19]

**La composition de la surface** du biomatériau ne doit pas présenter d'ions susceptibles de provoquer une réaction immunitaire. (Cas des ions métalliques  $V^{4+}$  ou  $Ni^{2+}$ ).

Au contraire, la présence d'ions  $Ca^{2+}$  ou  $P^{5+}$  par l'intermédiaire de revêtement céramique (HAP ou TCP) s'est révélée très efficace quant à la reconstitution du tissu osseux. [19]

**La résistance à l'usure** doit être maximale afin d'éviter la libération de débris lors de la friction de deux entités de dureté différente. Afin de durcir la surface des biomatériaux métalliques, il est procédé à un grenailage de la surface ou encore à un revêtement par un composé plus dur (TiN, TiC,  $TiC_xNy$ , ...). [19]

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

D'un point de vue chimique, l'interaction d'un corps étranger avec les tissus peut se manifester par différents phénomènes (réaction de corrosion, hydrolyse du produit de corrosion, formation de complexes organométalliques) dont la succession catastrophique peut conduire au rejet. [19]

Dans l'eau ou les liquides physiologiques, **la corrosion** intervient comme un processus électrochimique où une oxydation, i.e. une perte d'électrons par le métal, est couplée à une réduction, i.e. un gain d'électron par l'électrolyte. Chimiquement, ces échanges, qui n'ont lieu qu'à la surface du matériau, se traduisent par des équations d'oxydoréduction et, la réaction de réduction impliquée (de l'oxygène ou du proton) dépendant des conditions de pH, de pression partielle d'oxygène et de potentiel électrique.

### III.3. Classification des biomatériaux en fonction de l'interface formée avec les tissus

En orthopédie l'intégration d'un biomatériau peut être corrélée aux différents phénomènes qui se produisent à l'interface tissu osseux/implant. En effet, aucun matériau implanté dans un organisme vivant n'est totalement inerte: une réponse de

tissus vivants est toujours observée. Ainsi, en fonction des différentes réponses observées, Larry Hench a proposé une classification des substituts osseux en quatre catégories. [20, 21, 22]

### **III.3.1. Biomatériaux inertes**

La réponse tissulaire à un implant inerte ou biologiquement inactif, est la formation d'une capsule fibreuse non-adhérente. Aucune réaction inflammatoire n'est observée, mais aucune liaison ne se développe entre les tissus osseux et l'implant. L'épaisseur de cette couche fibreuse protectrice dépend du type de biomatériau inerte, du lieu d'implantation ou encore des contraintes mécaniques. La fixation observée est morphologique car la matrice osseuse s'accroche aux irrégularités de surface du matériau. Cependant, à long terme, l'interface tissus osseux/implant finit par se détériorer dans la plupart des cas et une intervention chirurgicale est nécessaire pour retirer l'implant (problème rencontré pour les prothèses de hanches par exemple).

### **III.3.2. Biomatériaux poreux**

Les biomatériaux poreux interagissent avec les tissus osseux, par l'intermédiaire d'une fixation biologique. Des liaisons sont créées à l'interface tissu osseux/implant par colonisation des cellules osseuses et donc croissance de tissu osseux à l'intérieur des pores. Cependant, une fixation biologique correcte nécessite un diamètre de pores supérieur à 100  $\mu\text{m}$ . Les biomatériaux poreux présentent de ce fait des propriétés mécaniques plus faibles que les matériaux massifs, ce qui empêche leur utilisation dans les zones sous charge (soumises à de fortes contraintes mécaniques). [20, 21, 22]

### **III.3.3. Biomatériaux résorbables**

Les biomatériaux résorbables sont une solution alternative aux problèmes rencontrés lors des implantations à long terme en permettant la régénération des tissus osseux. En effet, ce type de biomatériau, une fois implanté, se dégrade suite aux activités enzymatiques, cellulaires ou encore bactériennes. Sa disparition s'effectue au profit d'un remplacement à terme par les tissus osseux. Les produits de dégradation du matériau, évacués par voie rénale ou métabolisés, ne doivent présenter aucune toxicité. Néanmoins, il est nécessaire que la cinétique de résorption de ces matériaux soit proche de la cinétique d'ossification. Cette dernière condition est particulièrement difficile à remplir et nécessite une étude approfondie, préalable à leur implantation. [20, 21, 22]

### **III.3.4. Biomatériaux bioactifs**

Les matériaux bioactifs permettent quant à eux l'obtention d'une interface tissu osseux/implant stable, appelée fixation bioactive. Quand un matériau bioactif est implanté dans le corps, une série de réactions biophysiques et biochimiques s'opère à l'interface tissus osseux/implant. Ces réactions aboutissent à la formation de liaisons

chimiques fortes entre l'implant et le tissu osseux. Les verres bioactifs, qui font l'objet de plusieurs travaux, appartiennent à cette dernière catégorie de biomatériaux.

### **III.4. Les matériaux métalliques utilisés en implantologie**

En raison du grand nombre des matériaux actuellement utilisés, ces alliages sont regroupés dans deux groupes : noble et semi-noble (alliages or / palladium / argente,) et les métaux non précieux et les alliages non-nobles, qui incluent le nickel, cuivre, fer, le titane et alliages à base cobalt, les alliages de nickel-titane, les alliages à base de titane.

[23]

Les biomatériaux métalliques les plus utilisés sont les alliages d'aciers inoxydables, d'alliage de cobalt-chrome, et les alliages à base de titane. [21, 24]

#### **III.4.1. Types et Composition des alliages Cr-Co**

L'ajout du chrome au cobalt a révolutionné le devenir industriel du cobalt non allié en lui procurant une passivité sur une plus large gamme de potentiel, augmentant ainsi sa résistance à l'oxydation et à la corrosion même à haute température. D'autres éléments d'alliage ont été ajoutés au cobalt depuis cette époque, dont entre autres le carbone, qui accroît la dureté de l'alliage par la formation de carbures. De plus, le nickel, qui stabilise la structure cubique à face centrée de la matrice, et le molybdène, qui permet d'accroître la résistance à la corrosion par piqûre de l'alliage par précipitation des chlorures de molybdène insolubles dans l'eau, sont aujourd'hui couramment ajoutés aux alliages du cobalt. Quant au tungstène, il contribue aussi à accroître la dureté des alliages de cobalt en participant à la formation de carbures sous diverses formes stœchiométriques [25, 23]

American society for testing and materials (ASTM) recommande quatre types d'alliages principaux à base de cobalt pour la réalisation d'implants chirurgicaux : l'alliage coulé Co-Cr-Mo (F 76), l'alliage forgé Co-Cr-W-Ni (F 90), l'alliage Co-Ni-Cr-Mo forgé (F 562) et l'alliage forgé Co-Ni-Cr-Mo-W-Fe. Leurs compositions chimiques sont résumées dans le tableau III.1 suivant.

**Tableau III-1: Compositions chimique des principaux alliages Cr-Co (ASTM, 2000) [27]**

Element	Co28Cr6Mo (F75) Castable		Co20Cr15W10Ni (F90) Wrought		Co28Cr6Mo (F1537) Wrought		Co35Ni20Cr10Mo (F562)	
	Min.	Max.	Min.	Max.	Min.	Max.	Min.	Max.
Cr	27.0	30.00	19.00	21.00	26.0	30.0	19.0	21.0
Mo	5.0	7.00	–	–	5.0	7.0	9.0	10.5
Ni	–	2.5	9.00	11.00	–	1.0	33.0	37.0
Fe	–	0.75	–	3.00	–	0.75	9.0	10.5
C	–	0.35	0.05	0.15	–	0.35	–	0.025
Si	–	1.00	–	1.00	–	1.0	–	0.15
Mn	–	1.00	–	2.00	–	1.0	–	0.15
W	–	0.20	14.00	16.00	–	–	–	–
P	–	0.020	–	0.040	–	–	–	0.015
S	–	0.010	–	0.030	–	–	–	0.010
N	–	0.25	–	–	–	0.25	–	–
Al	–	0.30	–	–	–	–	–	–
Bo	–	0.01	–	–	–	–	–	0.015
Ti	–	–	–	–	–	–	–	1.0
Co	–	–	–	–	–	–	–	–
				Balance				

À l'heure actuelle seulement deux des quatre alliages sont utilisés intensivement dans des fabrications des implants : l'alliage Co-Cr-Mo coulé et Co-Ni-Cr-Mo forgé. Comme il est noté dans le tableau III.1, les compositions sont différentes de l'un à l'autre. [26, 27]

### III.4.2. Propriétés des alliages Cr-Co les plus utilisés

Les deux éléments de base des alliages à base de cobalt forment une solution solide contenant jusqu'à 65 % de cobalt et 35 % de chrome. Le molybdène est ajouté pour produire des grains plus fins, amenant une résistance mécanique plus élevée après la coulé ou le forgeage de l'alliage.

L'un des alliages forgés à base de cobalt les plus utilisés est l'alliage Co-Ni-Cr-Mo appelé MP 35 N, qui contient approximativement 35 % de nickel. La dénomination MP fait référence aux multiples phases dans sa microstructure. Cet alliage a un degré élevé de résistance à la corrosion dans l'eau de mer sous contrainte. L'écrouissage peut accroître considérablement la résistance de l'alliage. Cependant, cette opération est particulièrement difficile lors de la réalisation des biomatériaux de dimension importante, comme les queues de prothèse de hanche. [27]

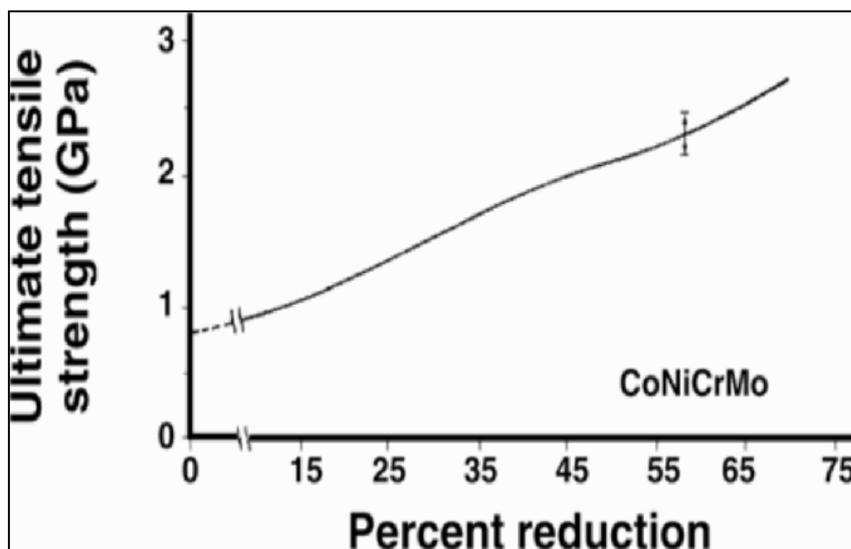
Pour améliorer davantage la résistance mécanique de ce type d'alliage on fait appel à la technique de la métallurgie de poudre, et grâce à cette technique qui fait intervenir la diffusion à l'état solide pour assurer les liaisons entre les particules métalliques, on obtient une microstructure très fins. [28]

La solution solide, homogène dans des conditions de recuit total, montre une structure austénitique qui est conservée après forgeage à chaud à des températures supérieures à 650 °C, mais les grains sont allongés. Cependant, l'écrouissage en dessous de 650 °C entraîne une distorsion de la structure du réseau austénitique et une nouvelle phase apparaît. [28]

La tenue à l'usure abrasive de l'alliage Co-Ni-Cr-Mo forgé est semblable à celle de l'alliage Co-Cr-Mo coulé (0,15 mm/an), cependant, le premier n'est pas recommandé

pour les surfaces portantes d'une prothèse de hanche en raison de sa faible tenue à la friction, que ce soit vis-à-vis de lui-même ou d'autres matériaux. La résistance à la fatigue et à la rupture en traction de l'alliage forgé Co-Ni-Cr-Mo le rend adapter à des applications requérant une longue durée de service sans fracture ou fatigue. C'est le cas des tiges de prothèses de hanche.

Cet avantage est plus apprécié quand l'implant doit être remplacé avec une autre puisqu'il est tout à fait difficile d'enlever le morceau échoué d'implant inclus profondément dans le canal médullaire fémoral. [27]



**Figure III-2:** La relation entre la résistance à la traction finale et le taux de déformation à froid [27]

Le tableau III.2 montre les propriétés mécaniques exigées des alliages Co-Cr. Comme la plupart des alliages, l'accroissement de résistance est accompagné par une diminution de ductilité.

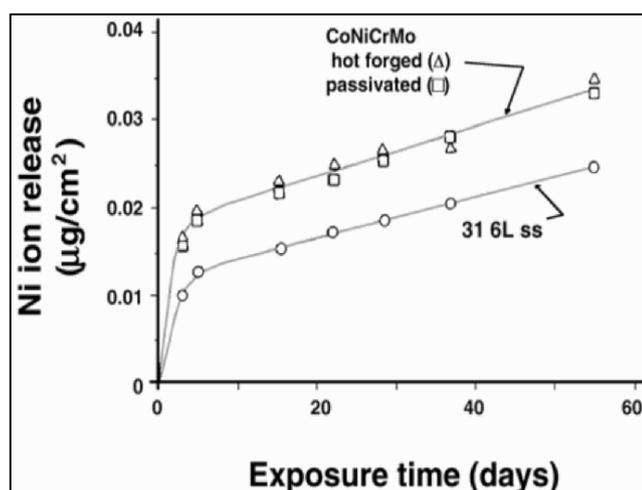
Le module d'élasticité pour les alliages à base de cobalt s'étend de 220 à 234 GPa. Ces valeurs sont plus hautes que les modules d'autres matériaux tels que les aciers inoxydables. Le forgeage à froid et les procédures de traitement thermique exercés ont un peu d'effet sur le module élastique mais ils ont des effets susceptibles sur la résistance à la traction et à la dureté. [28]

**Tableau III-2: Propriétés mécanique pour les principaux alliages à base de cobalt [27]**

Condition	Ultimate tensile strength min ksi (MPa)	Yield strength (0.2% offset) min, ksi (MPa)	Fatigue strength <sup>a</sup> ksi (MPa)	Elongation min (%)	Reduction of area min (%)
Co28Cr6Mo (F75) As cast	95 (655)	65 (450)	45 (310)	8	8
Co20Cr15W10Ni (F90) Annealed	125 (860)	45 (310)	–	30	–
Co28Cr6Mo (F1537) Annealed <sup>b</sup>	130 (897)	75 (517)	–	20	20
Hot worked	145 (1000)	101 (700)	–	12	12
Warm worked	170 (1172)	120 (827)	–	12	12
Co35Ni20Cr10Mo (F562) Annealed <sup>b</sup>	115 (793)	35(241)	49.3(340)	50.0	65.0
	145 (1000)	65(448)			
Cold worked,aged <sup>c</sup>	260 (1793) min	230 (1586) min	–	8.0	35.0

### III.4.3. Dégagement de Ni de l'alliage Co-Cr-Ni-Mo

La détermination expérimentale du taux de dégagement de nickel de l'alliage CoNiCrMo et de l'acier inoxydable 316L dans la solution de Ringer 37°C a montré un résultat intéressant bien que l'alliage de cobalt présente une libération initiale plus importante d'ions nickel dans la solution, le taux de libération est à peu près identique après 5 jours pour les deux alliages ( $3 \times 10^{-10}$  g/cm<sup>2</sup>/j) en dépit d'un contenu de l'alliage Co-Ni-Cr-Mo en nickel environ trois fois supérieur à celui de l'acier 316L.[27]



**Figure III-3: Dégagement d'ion de nickel par l'heure pour l'alliage CoNiCrMo chaud-forgé et passivé et pour l'acier inoxydable 316L dans la solution de Ringer 37°C [27]**

### III.5. Le corps humain comme environnement corrosif

Le corps humain est un environnement corrosif, et les fluides du corps peuvent être représentés par une solution de 0.9% NaCl contenant un peu d'autres sels inorganiques à une température de 37°C.

*Tableau III-3: la composition chimique du plasma du sang humain*

Les ions	Concentration
Na+	142,0
K+	5,0
Mg+2	1,5
Ca+2	2,5
Cl-	103,0
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	27,0
HPO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	1,0
SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	0,5

L'environnement chimique du plasma sanguin est fortement agressif pour beaucoup de métaux et alliages, en raison notamment de la présence d'une forte concentration des ions chlorure et leur capacité à induire la corrosion localisée. D'autres ions peuvent également contribuer au processus de corrosion, soit comme des accélérateurs ou inhibiteurs. Par exemple, des couches de Ca-phosphates précipitent sur Ti et d'alliages à base de titane dans les liquides similaires au liquide organiques, ainsi dans des études in vivo, mais l'effet de ces couches sur le processus de corrosion n'a guère été pris en considération.

La température corporelle de 37°C peut accélérer les réactions électrochimiques et même changer le mécanisme de corrosion qui se produit à température ambiante. Les études menées à la température ambiante peuvent nous conduire à une sous-estimation du risque de corrosion. Par exemple, la précipitation mentionnée ci-dessus de la Ca-phosphates est beaucoup plus susceptible de se produire à 37°C qu'à température ambiante.

En plus des espèces inorganiques, les fluides corporels contiennent différents types de biomolécules et des cellules, qui peuvent s'attacher à la surface du biomatériau et affectent les réactions à la surface.

Les protéines sont le principal constituant du liquide synovial dans les articulations avec d'autres composants organiques comme l'acide hyaluronique et Lubricin. Bien que les biofilms aussi lubrifient la surface, la dégradation de la matière a été accélérée en raison de l'intensification de la corrosion. En tout cas, il n'a pas encore été précisé clairement si les biomolécules accélèrent ou inhibent les réactions électrochimiques. Contu et al ont observé une meilleure résistance de polarisation dans une solution de sérum que dans une solution de sulfate de sodium. Cette observation a été attribuée à la

couche adsorbée de molécules organiques qui ont atténué la réaction de dégagement d'oxygène et le transfert de charge responsable de la dissolution du film passif.

Le pH de l'environnement est un facteur primordial pour déterminer le comportement à la corrosion des métaux. Généralement, les changements dans la valeur du pH dans les fluides corporels sont relativement faibles car les fluides sont tamponnés. Et sa valeur dans les tissus entourant l'implant peut être réduite à des valeurs autour de 5, puis augmenté à 7,4 après quelques semaines. Ces variations locales de pH ont été mesurées dans le tissu périprothétique autour d'un implant de hanche. Comme le pH augmente, la résistance à la corrosion des alliages à base métallique est améliorée, cela est attribué à l'adsorption de la protéine et des hydroxydes complexes à la surface du métal qui limite par conséquent, la dissolution du métal.

Les conditions hydrodynamiques (par exemple le flux sanguin) autour de la surface de l'implante influence le transfert de masse, et par conséquent les réactions de corrosion.

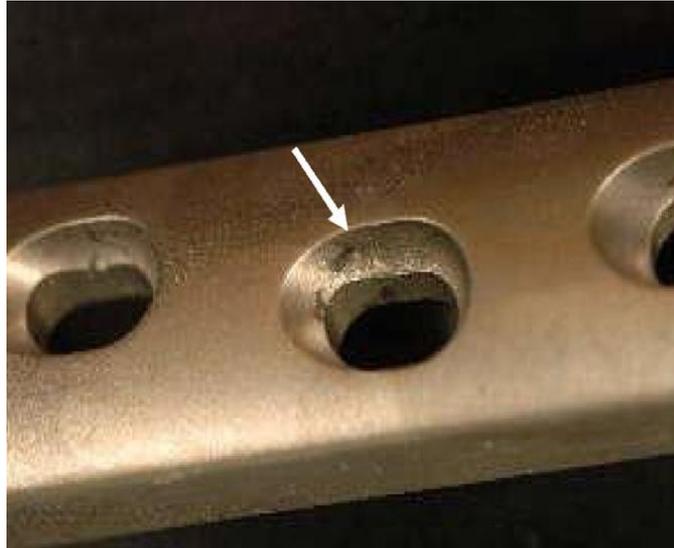
Dans le cas des alliages, la passivité est basée sur la présence du film passif riche en  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  sur la surface, les conditions très oxydant peuvent conduire à la dissolution du film passif par la formation de Cr (VI) solubles. Outre l'oxygène moléculaire dissous  $\text{O}_2$ , des espèces d'oxygène plus actifs comme  $\text{H}_2\text{O}_2$  peut être formé dans les réactions biologiques. La stabilité du film passif dépend de la disponibilité de l'oxygène. L'adsorption des protéines sur la surface des matériaux pourrait limiter la diffusion de l'oxygène à certaines régions de la surface, provoquant la corrosion préférentielle des régions pauvres en oxygène et conduisant ainsi à une rupture de la couche passive [29].

### III.6. Types de corrosion des implants métalliques

La corrosion peut être générale ou localisé. La corrosion générale implique la dissolution uniforme de la surface du métal. En revanche, la corrosion localisée peut avoir lieu sur une surface de métal passif en présence des ions agressifs. Ici, l'attaque localisée se produit dans les emplacements spécifiques où il y a des taux élevés de dissolution, qui mène aux taux élevés de la pénétration. La présence des ions de chlorure favorise la corrosion localisée qui se produit dans des sites locaux provoqués par des imperfections où il y a des inclusions. Il y a plusieurs formes de corrosion localisée, mais la corrosion par piqûres, la corrosion par crevasse, et le tribocorrosion sont les types les plus appropriés pour les implantations artificielles.

La corrosion par piqûres est confinée à un point ou à un petit trou dans le métal. La piqûre de corrosion peut être amorcée aux emplacements où il y a des petits défauts extérieurs tels qu'une éraflure, une inclusion, un petit changement de la composition chimique de l'alliage ou des endommagements du film d'oxyde. [30]

Les dégâts de corrosion sont fréquemment observés au niveau des trous de vis après le retrait des plaques temporaires. [29]



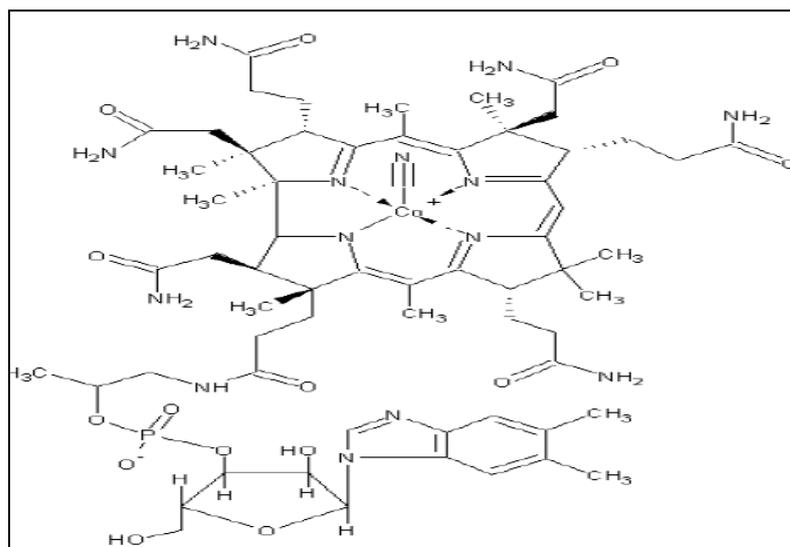
**Figure III-4:** Une plaque d'acier inoxydable, utilisée pour la fixation de ruptures de hanche, enlevée après deux ans : on peut observer la corrosion d'un trou de vis [29]

Dans la piqûre il y a un épuisement rapide de l'oxygène, et le trou devient une anode nette, subissant la dissolution rapide. Cette réaction anodique produit les électrons qui sont employés dans des réactions de réduction de l'oxygène à la surface externe. La génération des ions en métal dans la cavité du trou mène à une charge positive nette à l'intérieur, ayant pour résultat un afflux des ions de chlorure pour maintenir l'équilibre de la charge. L'hydrolyse des cations métallique provoque une diminution du pH. Ces facteurs favorisent davantage la croissance de la piqûre, pendant que les concentrations élevées des ions de chlorure et d'hydrogène favorisent la dissolution du métal. [30]

La corrosion par crevasse est associée à la formation d'une solution stagnante dans les crevasses ou les surfaces fermées comme celle-ci formées sous des rondelles, des joints de recouvrement et des brides. Le mécanisme de la corrosion par crevasse est semblable à celui de la corrosion par piqûre : l'épuisement de l'oxygène, des états plus acides d'espèces ioniques agressives telles que le chlorure augmentent la dissolution du métal et produisent une attaque accélérée dans la crevasse. Cependant, la différence est qu'une crevasse externe ancienne est nécessaire pour lancer l'amorçage de ce type de corrosion. [30]

### III.6.1. Influence de la protéine sur la corrosion des implants métalliques

Quand un joint hanche-reblanchissant est placé dans le corps il rentre en contact avec le fluide synovial, qui lubrifie le joint. Ceci peut être un environnement agressif dû aux protéines qui constituent 5% du fluide synovial. La surface de matières biologiques (et les produits libérés de dégradation) peuvent combiner avec les protéines pour former un film protéinacé, qui dans la littérature peut désigner sous le nom d'un biofilm. Et La figure suivante représente une complexe métalloprotéine



**Figure III-5:** Structure de la vitamine B12 montre un site de liaison avec le Cobalt [31]

Le film peut exister sur la surface des roulements de métal-on-métal et souvent ils sont considérés bénéfique suite à la lubrification fournie sur les surface d'appuies. La présence des protéines peut diminuer ou augmenter le taux de corrosion de l'alliage. Dont plusieurs auteurs ont suggérés que les protéines existant en sérum empêchent la réaction d'évolution d'hydrogène et forment une barrière de diffusion qui impose la dissolution anodique de l'alliage sous contrôle diffusionnelle. Cette barrière empêche le dégagement d'ion métallique et l'accès des espèces agressives telles que les ions de chlorure, qui accélèrent le taux de corrosion de l'alliage. En revanche, autres auteurs ont observés que les protéines peuvent augmenter le dégagement des ions et la destruction de la couche passive dans des conditions statiques de la corrosion pour les alliages de CoCrMo. Ceci s'est produit suite à une réduction de la région de passivation après l'adsorption des protéines sur la surface.

Cependant, généralement les protéines dans les fluides synoviaux améliorent la résistance à l'usure, du fait qu'elles fournissent la lubrification des joints et réduisent le frottement. Ceci est également soutenu par Sun et des autres auteurs ayant constaté que les courants anodiques soient inférieurs pour des solutions de protéine que les solutions inorganiques, réduisant ainsi le potentiel de la corrosion. La même chose est considérée pour des acides aminés, dont elles sont susceptibles de former des composés organométalliques et des oxydes en participant à la lubrification de la surface métallique.

Les alliages de Co-Cr-Mo sont un métal relativement passif avec un faible taux de dissolution. Cependant, dans des conditions in vivo et avec le temps l'effet du tribocorrosion dans un système biologique peut mener au dégagement des ions métalliques qui causent des effets physiologiques défavorables tels que la toxicité, la cancérrogénicité, la génotoxicité, et l'allergie. La pluparts des protéines sont négativement chargées, tandis que le cobalt et le chrome ont une charge positive. Une fois un cation métallique est lié à une protéine il peut être systématiquement transporté

et stocké ou excrété. Plusieurs travaux montrent que les ions de cobalt peuvent être transportés à partir des tissus vers le sang et éliminés dans l'urine dans un délai de 48 heures, n'en causant pas un risque sanitaire au patient. Cependant, le chrome s'accumule dans les tissus et les globules rouges et cette accumulation des ions métalliques conduit à des effets physiologiques défavorables tels que l'ostéolyse. Des débris métalliques peuvent également être conduits à la formation de tumeur et l'hypersensibilité. Un taux élevé des débris peut également susciter la fibrose, la granulomatose, la résorption d'os, la nécrose de l'os et se desserrer de l'implant. [6, 29, 31, 32]

### III.6.2. Influence de pH sur la corrosion des implants

À l'intérieur du corps, le pH est généralement conservé à une valeur de 7.4. Cependant, il est suggéré que le pH aux sites de l'inflammation, qui peuvent souvent se produire pour l'implantation des joints de hanche, peut mener à une marée acide passagère où le pH peut tomber aussi à une valeur de 4.5.

Le pH de l'environnement peut également affecter le taux de corrosion de l'alliage. Le pH peut être abaissé et subir un changement des réactions anodiques locales par l'augmentation de la concentration des ions  $H^+$ . Ceci rend la passivation beaucoup plus difficile et la dissolution plus facile ayant pour résultat la dissolution de film d'oxyde et la déstabilisation de la passivité. Cependant, au fur et à mesure que les réactions cathodiques dominent, la solution devient plus alcaline (les augmentations de pH dues à la génération des ions de  $OH^-$  par la consommation des ions  $H^+$ ). Plus la solution est plus acide, plus le courant de corrosion de l'alliage sera élevé en comparaison avec un pH neutre.

On prend en considération un autre aspect très important c'est les niveaux de saturation des tissus en oxygène. Actuellement on considère que les cellules des individus en bonne santé sont saturées en oxygène à 97-99%, ceci a une influence importante sur les réactions de réduction et d'oxydation qui ont lieu. Cependant pour les essais in-vitro qui représentent une simulation de joint hanche actuellement il n'y a aucune information dans la littérature concernant les niveaux de saturation de l'oxygène dans les solutions de NaCl et du sérum. [29, 32]

### III.6.2. Corrosion des alliages Cr-Co

Les études in vitro ont montré que la dissolution transpassive des alliages Co-Cr conduit à l'activation de la surface due à l'oxydation de la couche insoluble d'oxyde de Cr (III) à la forme soluble Cr (VI). Par conséquent, la libération d'ions métalliques augmente considérablement. Dans le cas d'un film passif sur l'acier inoxydable, la passivation secondaire par des oxydes de Fe empêche l'activation complète de la surface due à l'oxydation du Cr (III) en Cr (VI). [29, 33]

### III.6.2.a Corrosion des alliages Co-Cr-W-Ni

Plusieurs études ont été faites pour étudier la corrosion de ces alliages dans un milieu physiologique et la pluparts des essais effectués ont mis en évidence l'influence favorable de traitement de surface sur la résistance à la corrosion de l'alliage Co-Cr-W-Ni. Les essais ont indiqué que la couche passive créée pendant l'électropolissage et la passivation de surface améliore de manière remarquable la résistance à la corrosion de cet alliage. Et à l'aide de la méthode XPS on peut confirmer que tous les éléments présents dans la composition de la couche passive sont sous forme d'oxydes extrêmement biotolérants à l'égard de l'environnement des liquides physiologiques humains. [34]

Parmi les travaux effectués pour étudier le comportement de cet alliage dans les solutions physiologiques, un travail a été fait dans trois milieux physiologiques : urine, plasma artificiels et solution de Tyrode. Il a été montré que les faibles valeurs de la résistance à la corrosion par piqûre sont observées pour les échantillons testés dans la solution qui représente un plasma artificiel, et les plus fortes valeurs sont observées dans la solution qui représente l'urine artificielle mais pour la résistance à la polarisation il est prouvé que la meilleure valeur est observée pour la solution de plasma artificiel et les autres solutions ont des résistances similaires.

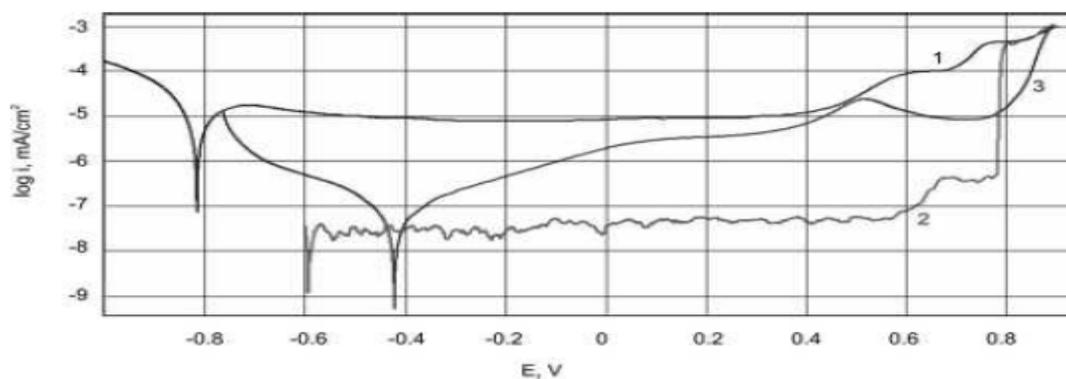


Fig. 1. Anodic polarization curves of Co-Cr-W-Ni samples of ground surface: 1 – Tyrode solution, 2 – artificial plasma, 3 – artificial urine

**Figure III-6:** courbe de polarisation anodique pour un échantillon de Co-Cr-W-Ni dans 1- solution de Tyrode, 2- plasma artificiel, 3- urine artificiel

Cette étude a indiqué l'influence insignifiante de la solution physiologique appliquée sur la résistance à la corrosion de l'alliage concerné. [35, 36]

Un travail comparatif entre cet alliage et un acier inoxydable a été fait pour élucider la différence de comportement entre les deux alliages dans une urine artificielle et les résultats montrent que le processus de passivation chimique effectué pour les échantillons d'acier n'influe pas sur les valeurs de la résistance de polarisation et de la densité de courant de corrosion. Les essais réalisés sur les surfaces des échantillons

d'acier inoxydable et de l'alliage de cobalt après l'immersion dans l'urine artificielle pendant 30 jours ont prouvé que la couche passive protège entièrement et seulement l'alliage Co-Cr-W-Ni.

Les courbes de polarisation anodique de l'alliage Co-Cr-W-Ni exposée à l'urine artificielle ne représente pas une boucle hystérésis, ce qui signifie la passivation parfaite au voisinage du potentiel de transpassivation. Ce comportement est considéré un facteur très favorable pour la biocompatibilité de l'alliage.

L'analyse de la composition chimique de la couche formée sur la surface d'acier et de l'alliage de cobalt (la surface polie et la surface polie et passivée) après 30 jours d'exposition en urine artificielle a été faite au moyen de la méthode de XPS. Les résultats obtenus ont montré que le processus de passivation augmente la concentration de l'oxygène principalement relié avec le cobalt « CoO » (pour l'alliage Co-Cr-W-Ni) et l'oxyde de fer  $FeO_3$  et de chrome  $CrO_3$  (pour l'acier Cr-Ni-Mo).

Et aussi cette analyse a prouvé que les concentrations des éléments d'alliage sur la surface (Co, Cr, W, Ni – pour l'alliage du cobalt et, Fe, le Cr, Ni, Mo – pour l'acier austénitique) sont sensiblement diminuées par rapport à la composition chimique du substrat ce qui est vraiment favorable à l'égard de la biocompatibilité.

Et cette analyse atteste que tous les éléments de la surface sont se forme des oxydes. Seulement des éléments tels que le cobalt, le nickel et le fer étaient partiellement dans l'état métallique. L'analyse a généralement prouvé que la couche passive créée sur la surface de l'alliage Co-Cr-W-Ni a des meilleures propriétés physiques et chimiques en comparaison avec la couche passive créée sur l'acier après l'exposition pendant 30 jours dans la solution de l'urine artificielle. [37]

Un autre travail qui a pour but de déterminer l'influence du traitement de surface (polissage, électropolissage et électropolissage avec passivation et stérilisation de la surface) suite à une longue exposition de l'alliage Co-Cr-W-Ni à une solution d'urine artificielle (6 mois) sur sa résistance à la corrosion, les résultats obtenus affirme que la couche passive formée sur la surface de ce matériau n'empêche pas l'incrustation des composés minéraux qui se trouvent dans l'urine. Et ceci peut provoquer à l'incrustation de la surface de l'implante « stents », et diminuant la tenue à la corrosion de biomatériau et ce phénomène cause également la sténose progressive qui peut mener à la rétention de l'urine. [38]

## CHAPITRE IV

# Matériaux et méthodes

## IV.1. But de travail

Ce travail a pour but d'élaborer une série des alliages à base de chrome et de cobalt Cr-Co par la métallurgie des poudres afin d'avoir une microstructure convenable avec le phénomène d'ostéointégration et améliorer l'adhésion cellulaire de l'implant avec l'os, en prenant en considération la tenue à la corrosion qui représente un critère indispensable pour la biocompatibilité de ce type d'alliages.

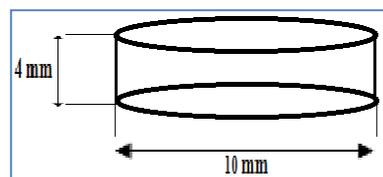
## IV.2. Matériaux étudiés.

Les matériaux choisis sont des alliages Cr-Co-W-Ni qui sont largement utilisés dans la fabrication des implants neurochirurgicaux et vasculaires (anévrisme neural, clamp microvasculaire et fils conducteur des stimulateurs cardiaques) et aussi la fixation des fractures et les implants dentaires. [38]

**Tableau IV-1** : Composition chimique des échantillons élaborés.

	%Cr	%W	%Co	%Ni	Fe
E 1 (coulé)	22			28	42
E 2	20	0	70	10	Trace
E 3	20	10	70	0	Trace
E 4	25	10	55	10	Trace
E 5	20	10	65	5	Trace
E 6	20	10	60	10	Trace
E 7	15	10	65	10	Trace
E 8	20	15	55	10	Trace

Nous effectuons les pesés pour les sept échantillons afin d'avoir la même forme pour tous les échantillons après le frittage, en calculant la masse des poudres requise pour chaque élément chimique de façon à avoir des échantillons de forme cylindrique d'épaisseur 4mm et de diamètre 10mm comme il est montré sur la figure suivante.



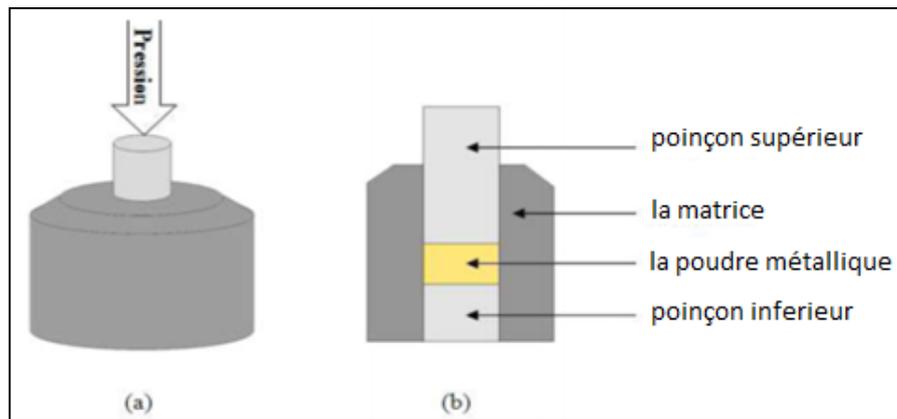
**Figure IV-1** : Forme des pastilles.

On prend une faible épaisseur de chaque échantillon pour assurer la propagation des contraintes de façon homogène entre les particules de poudres durant le compactage et donc une densification meilleure.

### IV.3. Compactage des poudres

Chaque échantillon de poudres doit être mélangé soigneusement durant 30 mn pour avoir une répartition homogène des éléments chimique au sien de la masse de l'échantillon après le frittage.

En utilisant une presse hydraulique uniaxiale à deux poinçons (inferieur et supérieur), une première série d'échantillons est compactée sous une pression de 30 kgN, une deuxième série sous une pression de 60 KgN et une troisième sous une pression de 90KgN afin d'étudier l'influence de la pression de compactage sur la densification des échantillons après et avant le frittage.



**Figure IV-2 :** Matrice et compactage. (a) Vue en 3 dimensions de la matrice  
(b) Vue schématique de la matrice et des poinçons.

### IV.4. Le frittage

Le frittage des poudres est réalisé au centre de CDTA « centre de développement de la technologie avancée » dans un four qui dispose d'une pompe d'aspiration permettant de réaliser le frittage sous un vide primaire de  $2.5 \cdot 10^{-2}$  bars. Ainsi, on évite toutes contaminations éventuelles du matériau par l'oxygène de l'air et on empêche la formation d'oxydes dans les matériaux élaborés.

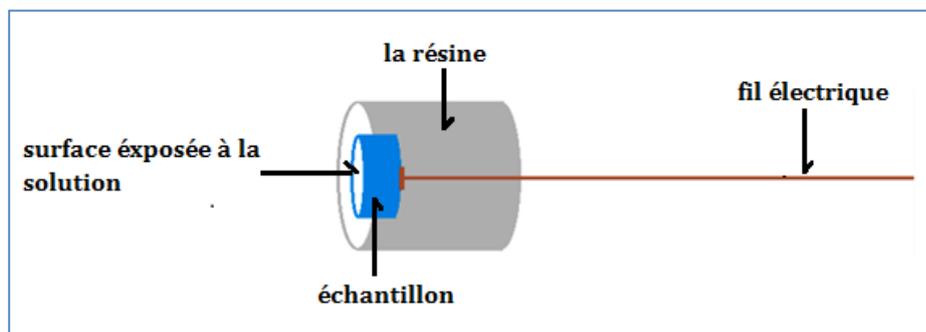
Les échantillons préparés sont chauffés à une vitesse de  $10\text{C}^\circ/\text{min}$  en allant jusqu'à la température de  $1000\text{C}^\circ$  et maintenus à cette température pendant 7 heures. Le refroidissement s'est déroulé avec une vitesse de  $20\text{C}^\circ/\text{min}$  jusqu'à la température ambiante.

### IV.5. Préparation métallographique des échantillons

#### IV.5.1. Enrobage et Polissage d'échantillons

Tous les échantillons compactés ont été enrobés à froid à l'aide d'une résine pour faciliter le polissage et l'observation microscopique après qu'un fil électrique de cuivre ait été soudé sur l'autre surface. Cet enrobage permet également de circonscrire la

surface destinée à l'étude électrochimique. La figure suivante représente les échantillons enrobés ainsi obtenus.



*Figure IV-3 : Mise en forme de l'électrode de travail.*

L'enrobage des échantillons est suivi d'un polissage mécanique grossier en utilisant les densités granulométriques des papiers émeris 400, 600, 800, 1000, 1200 et un polissage miroir en appliquant la pièce sur des feutres en rotation imbibés d'une suspension d'alumine de 1 et 0.3  $\mu\text{m}$ . Cette opération a pour but de rendre la surface plane, brillante et sans rayures.

A la fin du polissage, les échantillons sont rincés à l'eau jusqu'à élimination totale de l'alumine qui peut être emprisonnée dans les pores puis ils sont séchés à l'air. Les échantillons utilisés pour les tests électrochimiques sont étudiés dans l'électrolyte approprié le plus vite possible afin d'éviter des durées de stockage mal maîtrisées entre les essais. En effet, la durée de stockage, entre l'étape de polissage et l'utilisation des échantillons, peut modifier l'état d'oxydation des éléments métalliques au niveau de la surface, en modifiant ainsi les réactions électrochimiques éventuelles. [39]

Les opérations de polissage doivent être effectuées soigneusement afin d'assurer la reproductibilité des tests électrochimiques.

### **IV.5.2. Mesure de la porosité**

La porosité est un facteur très important pour une bonne ostéo-intégration. Elle doit être convenable sans dépasser certaines limites pour ne pas nuire aux propriétés mécaniques et électrochimiques.

Le taux de porosité est estimé à l'aide des mesures des dimensions de l'échantillon après compactage ou frittage l'aide d'un pied à coulisse et les comparer avec les dimensions théorique.

## IV.6. Microscopie électronique à balayage

### IV.6.1. Principe

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique de microscopie électronique basée sur le principe des interactions électrons-matière, un faisceau d'électrons primaires vient frapper la surface de l'échantillon et différents rayonnements sont ensuite émis par les atomes : électrons secondaires, électrons rétrodiffusés, électrons Auger ou rayons X. Les différents rayonnements émis apportent des informations complémentaires sur la matière dont est constitué l'échantillon. [20]

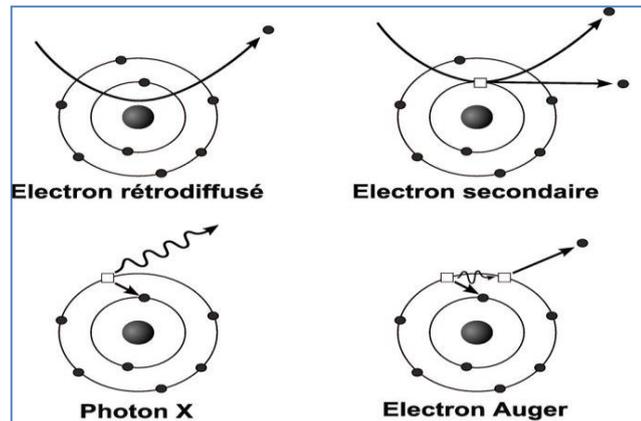


Figure IV-4 : interaction électrons-matière. [20]

## IV.7. Mesure de la dureté et de la microdureté

La caractérisation mécanique nous renseigne sur la résistance de l'alliage aux sollicitations mécaniques avant l'usage. Parmi les essais mécaniques souvent utilisés, nous citons la dureté Vickers (HV).

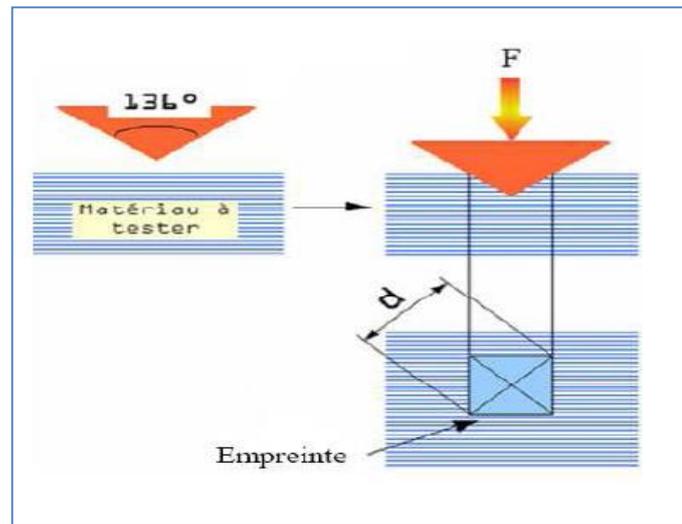
La dureté se calcule en mesurant les deux diagonales de l'empreinte (à l'aide d'un microscope) laissée sur la surface après suppression de la charge. La dureté est donnée en Vickers (HV).

Après avoir préparé les échantillons à analyser, on doit choisir la charge d'indentation qui convient pour que l'empreinte effectuée sur la particule choisie ne dépasse pas 50% de son volume. La charge appliquée dans notre cas d'étude est de 100g. Aussi, la vitesse d'application de la contrainte est de 0.1 N/s et le temps de maintien de la force est de 10 secondes.

Les mesures des distances diagonales  $d_1$  et  $d_2$  du losange de l'empreinte sont obtenues grâce à un système micrométrique installé sur l'oculaire du microscope optique. Une fois mesurées, ces distances  $d_1$  et  $d_2$  exprimées en microns, sont introduites dans l'appareil de mesure de micro-dureté et le résultat est calculé automatiquement. Le principe de mesure de la dureté Vickers de cet appareil est basé sur la formule suivante en accord avec la norme ASTM E384:

$$HV = 1,8544 \cdot \frac{F}{d^2}$$

$$d = (d_1 + d_2) / 2$$



*Figure IV-5: principe de la microdureté.*

## IV.8. Caractérisation électrochimique

### IV.8.1. Méthodes de mesures dites « classiques » (stationnaires)

Les techniques stationnaires permettent d'étudier un système se trouvant dans un état de quasi équilibre thermodynamique.

#### IV.8.1.a. Evolution du potentiel en fonction du temps.

Lorsqu'un matériau métallique est immergé dans une solution aqueuse, il prend un potentiel appelé potentiel libre, potentiel mixte ou potentiel d'abandon. Ce potentiel est mesuré par rapport à l'électrode de référence (ESM). Il est défini par l'égalité des vitesses des réactions élémentaires d'oxydation et de réduction qui se produisent à la surface du matériau. Néanmoins, ce potentiel n'est pas caractéristique du métal et dépend des conditions expérimentales, en particulier de la nature, de la concentration et de la température du réactif, mais aussi de l'état de surface du métal.

Le suivi temporel du potentiel de corrosion a un double objectif : d'une part, il permet d'avoir une première idée du comportement de la surface en milieu corrosif (corrosion, formation d'une couche passive ...), et d'autre part, il permet de déterminer le temps nécessaire à l'obtention d'un régime stationnaire, indispensable pour les tracés potentiodynamiques. De plus, les valeurs de potentiel libre prises par les matériaux sont riches d'informations pour appréhender les risques de corrosion galvanique par exemple.

### IV.8.1.b. Courbes de polarisation potentiodynamique

A partir du tracé de ces courbes, il est possible de mesurer les densités de courant mises en jeu pour des potentiels donnés. Plus exactement, ces courbes permettent d'identifier les domaines d'existence des réactions électrochimiques. Outre ce type de courbe renseigne sur l'aptitude à la passivation du matériau, sur le domaine d'existence du film passif et sur la vitesse de réaction électrochimique nécessaire à l'entretien du film passif.

Théoriquement, dans le domaine d'existence du film passif, la réaction présente une densité de courant passif ( $i_{\text{pass}}$ ) qui correspond à la densité de courant nécessaire à l'entretien de ce film passif. Pour que la passivation d'un matériau soit efficace, il faut que la plage d'existence du film passif soit la plus étendue possible ; de même qu'il faut que la densité de courant soit la plus faible possible car elle traduit l'effet barrière du film passif.

Le tracé du courbe  $\log i = f(E)$  en imposant une polarisation permet de déterminer le courant de corrosion, le courant de passivation et le potentiel de rupture de passivation

Pour un courant  $i$ , il se produit une surtension cathodique  $\eta_c$  et une surtension anodique  $\eta_a$ . La variation des surtensions anodique ou cathodique,  $\eta$  est soumise à la loi de Tafel, pour des valeurs supérieures à  $i_0$ .

Nous avons opté pour une vitesse de balayage du potentiel de 1mV/s, celle-ci assurera une bonne reproductibilité des phénomènes à étudier. Et elle est utilisé dans plusieurs travaux effectués sur les biomatériaux [6, 41, 42].

Les tracés des courbes de polarisation potentiodynamique sont réalisés dans un domaine de potentiel de -700V à 1000 mV/ECS, Les tracés de pentes de Tafel sont enregistrés dans un domaine de potentiel de + 250mV/ECS.

Ces techniques stationnaires restent toutefois insuffisantes pour caractériser des mécanismes complexes, mettant en jeu plusieurs étapes réactionnelles intervenant en parallèle et ayant des cinétiques caractéristiques différentes. L'utilisation des techniques transitoires devient alors indispensable.

### IV.8.2. Méthode non stationnaire « dynamique »

#### IV.8.2.a. Méthode d'Impédance Electrochimique (SIE)

Les essais d'impédance électrochimique montrent les différentes interfaces en contact de l'électrolyte, et révèle la présence ou non de défauts au niveau de la surface. Elle permet ainsi de nous indiquer précisément les mécanismes réactionnels qui se déroulent à l'interface métal solution, en décrivant le comportement électrochimique par un circuit électrique équivalent dans tous les milieux de notre étude.

Les tests d'impédance ont été réalisés par un analyseur de fonction de transfert à haute impédance (TFA) au potentiel de corrosion  $E_{\text{corr}}$  dans une gamme de fréquences qui

varient de 100 KHz à 3 mHz, et une amplitude de 10mV. Les résultats obtenus sont pilotés via le logiciel Volta master 4.

Pour mesurer correctement l'impédance d'un système il faut :

1. Que le comportement du système soit celui d'un système linéaire et invariant dans le temps.
2. Que son état stationnaire de fonctionnement soit atteint. Donc on fait la mesure de l'impédance après un temps de stabilisation du potentiel d'abandon.

On peut considérer que la valeur du courant est revenue à zéro au bout d'environ 2 mn. Pour mesurer l'impédance de ce circuit en régime stationnaire, il est donc nécessaire d'attendre 2 mn avant de commencer la mesure.

## **IV.9. Déroulement des tests électrochimiques**

### **IV.9.1. Milieu d'essai**

Le milieu est défini par sa nature chimique, sa température et ses paramètres hydrodynamiques. L'électrolyte utilisé dans le cadre de cette étude est un sérum physiologique qui contient 9 g/l de NaCl. Celui-ci correspond à la concentration en ions de chlorures dans les fluides synoviaux et qui sont conventionnellement utilisés pour les tests de corrosion in vitro des biomatériaux.

Aussi et afin d'étudier l'influence du glucose sur les alliages qui peuvent être destinés à l'implantation dans les vaisseaux sanguins, une deuxième solution a été utilisée : c'est un sérum physiologique de 9 g/l de NaCl plus 1g/l de glucose. Cette solution possède un pH neutre égal à 6,8.

Les mesures électrochimiques sont effectuées dans les solutions aérée, à température de ( $37\pm 2^\circ\text{C}$ ) qui correspond à celle du corps humain.

Après les tests électrochimiques, la surface de l'échantillon testé est examinée à l'aide d'un microscope optique.

### **IV.9.2. Appareillage de mesure**

La réactivité des alliages étudiés est déterminée par le tracé des courbes du potentiel d'abandon, de polarisation courant/potentiel en mode semi-logarithmique ainsi que les courbes d'impédance. Celles-ci donnent accès aux paramètres cinétiques des réactions d'oxydoréduction du processus de corrosion, à savoir le courant de corrosion, le potentiel de corrosion, les paramètres de Tafel anodiques et cathodiques et la résistance de transfert de charge et de polarisation.

Ces mesures électrochimiques sont effectuées à l'aide d'un potentiostat de type VoltaLab40 piloté par un ordinateur grâce au logiciel VoltaMaster4 et d'une cellule électrochimique en verre de 300 ml à trois électrodes.



**Figure IV-6:** Appareillage électrochimique

➤ **Electrode de référence**

Nous avons utilisé une électrode au calomel saturée ( $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ ) dont le potentiel par rapport à l'électrode normale d'hydrogène est de 248mV.

➤ **Electrode auxiliaire ou contre-électrode**

L'électrode auxiliaire est une barre en platine de forme cylindrique de surface ( $1 \text{ cm}^2$ ).

➤ **Electrode de travail**

Les échantillons préparés préalablement (électrodes de travail) sont liés à la chaîne électrochimique par le biais d'un fil électrique. L'électrode elle même est immergée dans la cellule de manière à ce que la surface de sa section droite soit exposée à la solution corrosive.

## **CHAIPRE V**

# **Caractérisation morphologique**

## V.1. Introduction

Dans ce chapitre on a étudié l'influence de la composition chimique, et la pression de compactage sur le taux de porosité pour tous les échantillons réalisés par la métallurgie de poudre. Ainsi on a traité l'influence de tous ces paramètres sur la dureté, qui représente un critère indispensable pour la biocompatibilité de l'implant métallique.

## V.2. Caractérisation de poudres

### V.2.1. Taille des poudres

La taille de poudres joue un rôle primordial dans le compactage et le frittage des celles-ci. En effet, elle est en grande partie responsable de la microstructure ainsi que des propriétés des matériaux obtenus.

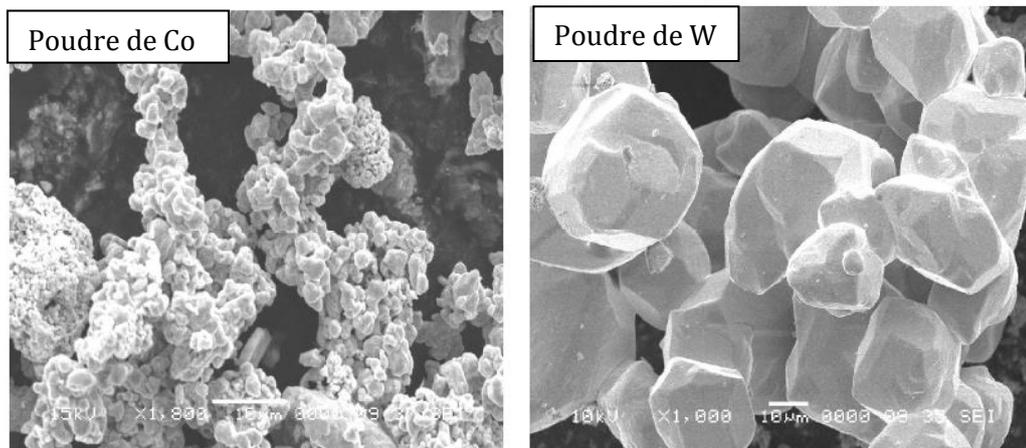
La détermination de la taille des poudres initiales utilisées pour l'élaboration des différents échantillons a été déterminée à l'aide de l'analyse d'image. Les tailles obtenues sont regroupées dans le tableau suivant.

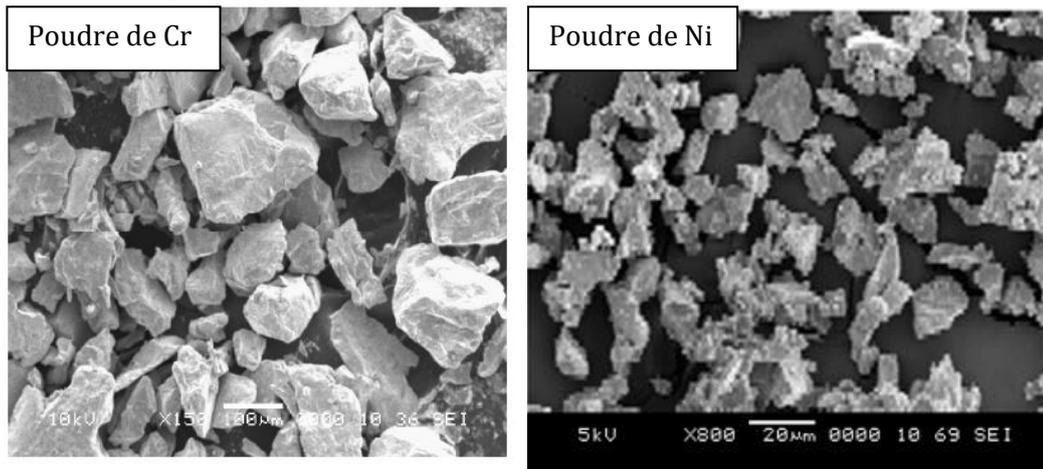
*Tableau V-1 : Taille des poudres des éléments initiaux utilisés*

	Cr	Co	W	Ni
Taille des particules (µm)	85,2	13,3	132,3	23

### V.2.2. Caractérisation de la forme des poudres

Les figures V.1 suivantes représentent une observation des éléments d'alliage par le MEB. Ces images indiquent que la poudre utilisée a une forme irrégulière et agglomérée pour tous les éléments. Cette caractéristique répond aux conditions nécessaires à une bonne mise en forme et à un bon frittage des poudres mélangées.





*Figure V-1: Microphotographie au MEB des poudres utilisées.*

### V.3. Compactage des poudres

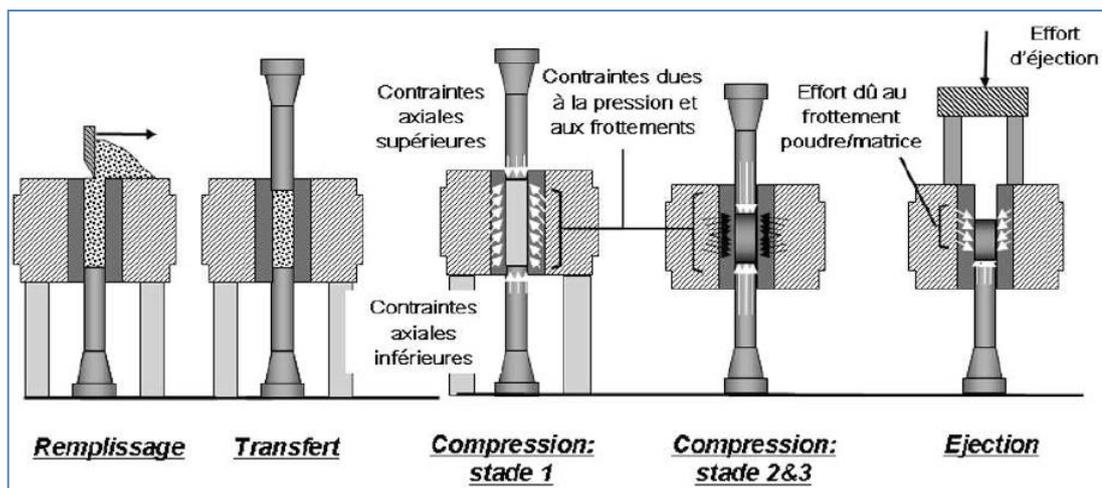
Les pesées de chaque échantillon sont effectuées afin d'arriver à des comprimés de diamètre 10mm et d'épaisseur de 4mm adaptables à la presse utilisée. Aussi, cette faible épaisseur permettra une bonne répartition de la contrainte au sien des échantillons sans avoir recours à l'utilisation de lubrifiants pouvant affecter le comportement électrochimique de celle-ci. Les pesés sont faites en utilisant la relation suivante.

$$D_{\text{moy}} = \%Co D_{Co} + \%Cr D_{Cr} + \%W D_W + \%Ni D_{Ni}$$

Tel que: (%Co, %Cr, %W, %Ni) sont les pourcentages massiques des éléments Co, Cr, W et du Ni respectivement et ( $D_{Co}$ ,  $D_{Cr}$ ,  $D_W$ ,  $D_{Ni}$ ) sont les densités théoriques des éléments Co, Cr, W, et du Ni.  $D_{\text{moy}}$  étant la densité moyenne de l'échantillon.

Pendant la phase de la compression, la poudre se densifie sous l'action de trois phénomènes. Ces trois phénomènes physiques complexes permettent de scinder la phase de compression en trois stades ordonnés [42] :

- Le réarrangement des grains se traduit par des déplacements solides accompagnés d'éventuelles fracturations ou fragmentations (stade 1).
- La déformation locale des grains se traduit par un écrasement en surface des grains suite à l'augmentation de la compacité. Cette déformation locale des grains est visible sur les zones de contact et entraîne l'apparition de surfaces planes sur les grains (stade 2).
- La déformation plastique de grande amplitude de chaque grain qui intervient pour les hautes compacités atteintes par les poudres métalliques ductiles (stade 3).



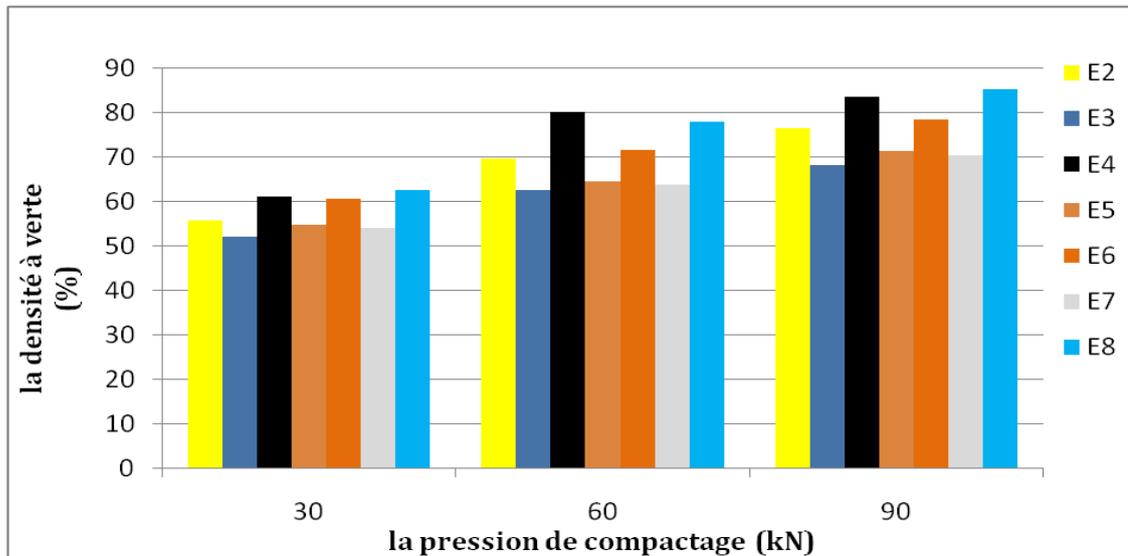
**Figure V-2:** Différents stades de compression.

Afin de mettre en évidence l'influence de la pression de compactage sur le processus de densification, on a choisi trois pressions différentes : 30 bars, 60 bars et 90 bars respectivement. Après compactage, la densité à vert est mesurée, en mesurant à l'aide d'un pied à coulisse les dimensions de chaque échantillon, puis en calculant le volume, puis le rapport de la masse sur volume. Et les résultats sont donnés dans le tableau suivant :

**Tableau V-2:** Résultats de la densité à vert par rapport à la densité théorique « % »

Nuance \ Pression (kN)	30	60	90	Densité théorique (g/cm <sup>3</sup> )
Co20Cr10Ni (E2)	55,744	69,7728	76,68	8,487
Co20Cr10W (E3)	52,139	62,7264	68,34	10,052
Co25Cr10W10Ni(E4)	61,232	80,1984	83,54	9,456
Co20Cr10W5Ni (E5)	54,7655	64,7328	71,43	9,532
Co20Cr10W10Ni (E6)	60,843	71,5968	78,58	9,537
Co15Cr10W10Ni (E7)	54,026	63,8976	70,56	9,617
Co20Cr15W10Ni (E8)	62,656	78,0672	85,32	10,061

Les résultats obtenus sont également représentés sur la figure suivante. Les valeurs obtenues montrent clairement que la densité à vert des différents échantillons augmente en fonction de la pression de compactage pour tous les échantillons. Elle est également très liée à la composition chimique de l'alliage.



**Figure V-3 :** Influence de taux de Ni et de Cr sur la densité à vert.

Toujours, d'après la figure V-3, on constate :

- une augmentation de la densité à vert avec le taux de Cr et de Ni suite à la déformation plastique des particules provoquée par la contrainte de cisaillement. Une observation métallographique montre une forme irrégulière des deux types de particules Ni et Cr. Ainsi, une augmentation du taux de ces particules pour les deux pressions de compactage permettra d'améliorer davantage la densité à vert.
- Aussi, la couche d'oxyde de chrome est caractérisée par un coefficient de frottement très faible et une dureté élevée ce qui favorise l'écoulement plastique de la matière. La haute ductilité de poudre du Ni peut également être parmi les causes principales pour une meilleure densité en fonction de l'ajout du Ni.
- Ces résultats montrent aussi que la densité à vert augmente avec la teneur en W. Cela est dû à la haute densité de W, et donc l'ajout de W signifie l'ajout d'une masse plus concentrée et plus dense au mélange préalable.

#### V.4 Le frittage

Comme tout phénomène diffusionnel, le frittage des poudres est un processus thermiquement activé. En effet, la température et le temps de frittage influent considérablement la mobilité des atomes et active ainsi le mouvement des lacunes, des dislocations et des joints de grains. En plus, ils agissent largement sur la microstructure du matériau fritté, en vue de la sensibilité importante des propriétés de ces matériaux à ces deux paramètres qui ne doivent pas dépasser une certaine valeur afin d'éviter le phénomène de grossissement des grains.

Plusieurs travaux sont effectués en visant le frittage des alliages Cr-Co-W et les alliages Cr-Co-Ni à une température de 1000°C. Pour cela, on a choisi cette température pour parvenir à notre objectif [43, 44, 45, 46].

Le taux de porosité global est calculé par la relation suivante :

$$\varepsilon = \left[ 1 - \frac{\rho}{\rho_0} \right] \times 100$$

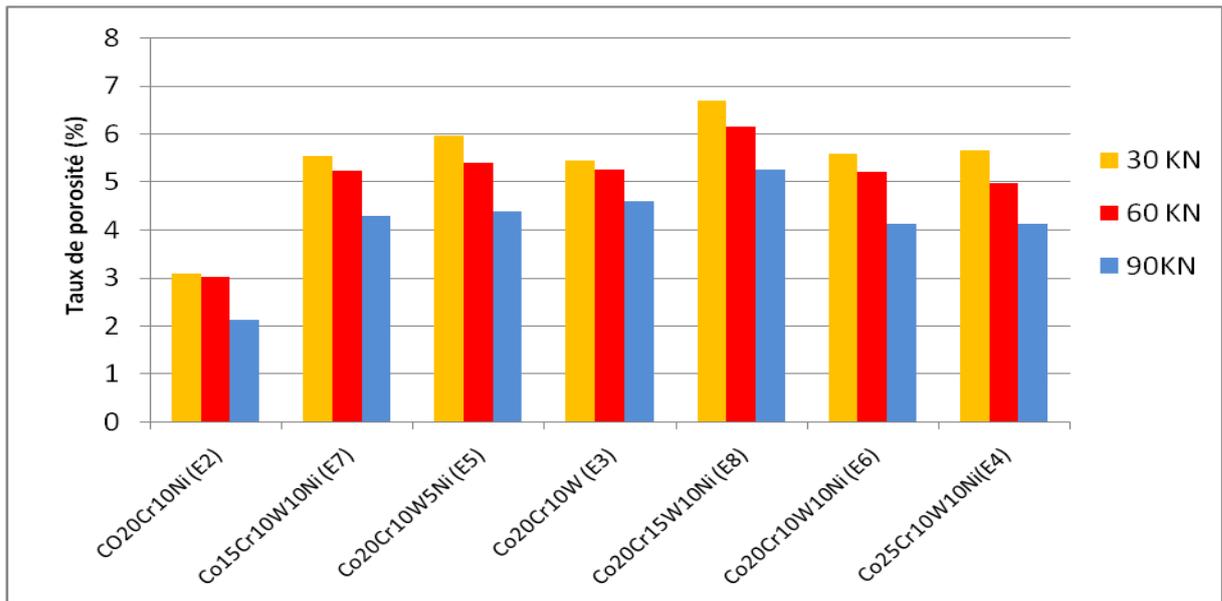
Tels que  $\rho$  et  $\rho_0$  sont la densité après le frittage et la densité théorique de l'échantillon respectivement.

Le tableau suivant montre le taux de porosité après le frittage pour tous les échantillons.

**Tableau V-3** : Porosité des échantillons à différentes pressions de compactage (en %).

Echantillons \ La charge (kN)	30	60	90	Densité théorique (g/cm <sup>3</sup> )
CO20Cr10Ni (E2)	3,08	3,018	2,12	10,05
Co20Cr10W (E3)	5,43	5,237	4,58	8,487
Co25Cr10W10Ni (E4)	5,64	4,969	4,11	9,4565
Co20Cr10W5Ni (E5)	5,95	5,383	4,37	9,537
Co20Cr10W10Ni (E6)	5,57	5,203	4,12	9,5325
Co15Cr10W10Ni (E7)	5,53	5,212	4,28	10,06
Co20Cr15W10Ni (E8)	6,69	6,13	5,25	9,6175

Les résultats obtenus sont également représentés sur la figure (V.4) suivante. Ces résultats montrent clairement que l'augmentation de la pression de compactage conduit à une diminution de la porosité, puisque une haute pression de compactage provoque une création des défauts supplémentaire suite à l'écrasement des particules, ces défauts représentent une énergie emmagasinée dans le matériau qui va induire la recristallisation et l'écoulement plastique et facilite la densification durant le frittage. La densification par déformation plastique intervient au début du frittage dans le stade initial quand les contacts inter-particules sont ponctuels. En effet à ce stade, la faible surface de contact inter-particules conduit à des contraintes élevées aux interfaces ce qui provoque une concentration élevée de dislocations qui contribuent certainement à une vitesse de frittage élevé.



**Figure V-4** : influence de la pression de compactage et la composition chimique sur la densité après frittage

L'histogramme (figure (V-4)) illustre que l'augmentation du taux de Chrome engendre une diminution de la porosité. A titre d'exemple, pour une pression de compactage de 90 kN et pour un taux de Cr de 15%, la porosité est de 4,28% alors que pour la même pression et avec 25% de Cr la porosité diminue à 4,11%.

Aussi, on remarque que la porosité initiale de 4,58% pour une pression de 90 kN et pour 0% de Ni diminue jusqu'à 4,12% pour la même pression et pour 10% de Ni.

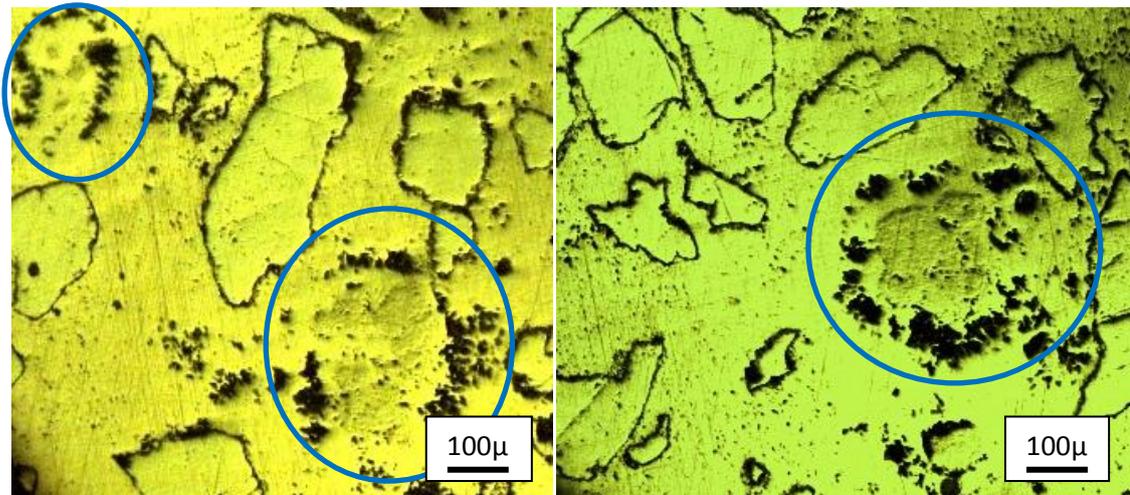
Aussi on remarque une augmentation de porosité en allant de 2,12% pour un taux de 0% de W jusqu'à 5,25% pour un taux de 15% de W pour la même pression de compactage de 90 kN.

D'après ces résultats, l'augmentation de taux de W suscite une augmentation remarquable de la porosité qui est plus importante que celles des cas du Cr et du Ni. La différence entre la porosité pour l'échantillon qui présente 0% de W et celui de 15% W pour les trois pressions de compactage est considérable. Cela peut être interprété par le phénomène de Kirkendall entre les atomes de W et du Co [47, 48]. Le coefficient de diffusion du cobalt Co dans le réseau de tungstène W est plus grand que celui de W dans le Co. Cet effet permet à un des deux éléments de diffuser plus rapidement que l'autre. Ainsi, un excès des lacunes est accumulé dans le matériau à coefficient de diffusion plus important. Ce phénomène de coalescence des lacunes conduit à la formation des pores nommé « *porosité de Kirkendall* ».

L'effet Kirkendall a été détecté aussi dans les systèmes binaires Cr-W, Ni-W et Co-Ni et dans d'autres systèmes binaires où les deux éléments ont un grand écart de température de fusion et de taille atomique [49, 50, 51, 52]. Dans notre cas, l'effet de ce phénomène

pour ces deux systèmes reste très réduite puisque le Cobalt représente l'élément majoritaire dans tous les échantillons ce qui favorise le contacte W-Co.

Les figures suivantes montrent la porosité de type Kirkendall rencontrée dans l'échantillon E6. Mais malheureusement ce type d'observation reste très rare, probablement à cause de la migration des pores dans le volume de l'échantillon sous l'action de la chaleur. On voit clairement la disposition des pores autour la zone grise, qui représente une phase riche en W, puisque l'échantillon de 0% de W ne présente pas de telles zones grises.



**Figure V-5 :** Effet kirkendall entre le Co et le W rencontré dans l'échantillon E6.

Généralement et d'après plusieurs études [53, 38, 54], la porosité et la rugosité au niveau de la surface de l'implant réduit considérablement la résistance à la corrosion. Par ailleurs, d'autres travaux sont effectués pour révéler l'importance des porosités présentes soit sur la surface ou dans le volume du matériau sur sa biocompatibilité. Ils ont déduit généralement que la porosité ne pose pas un problème pour la biocompatibilité de l'implant métallique, en revanche elle devient un critère crucial pour qu'un matériau soit bioactif. En effet, elle améliore beaucoup l'ostéointégration, et permet la prolifération des cellules ostéoblastes responsables sur la production de la matière osseuse, en réduisant ainsi le module de Young pour qu'il soit similaire à celui de l'os, afin de permettre une bonne répartition de la charge autour de l'implant et conduit à une bonne biocompatibilité de l'alliage. La formule suivante interprète la relation étroite entre la porosité et module de Young [19, 55, 46].

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

Dont

**$E_p$**  : Module de Young pour le matériau poreux.

**$E_0$**  : Module de Young pour le matériau massif.

**P** : Taux de porosité.

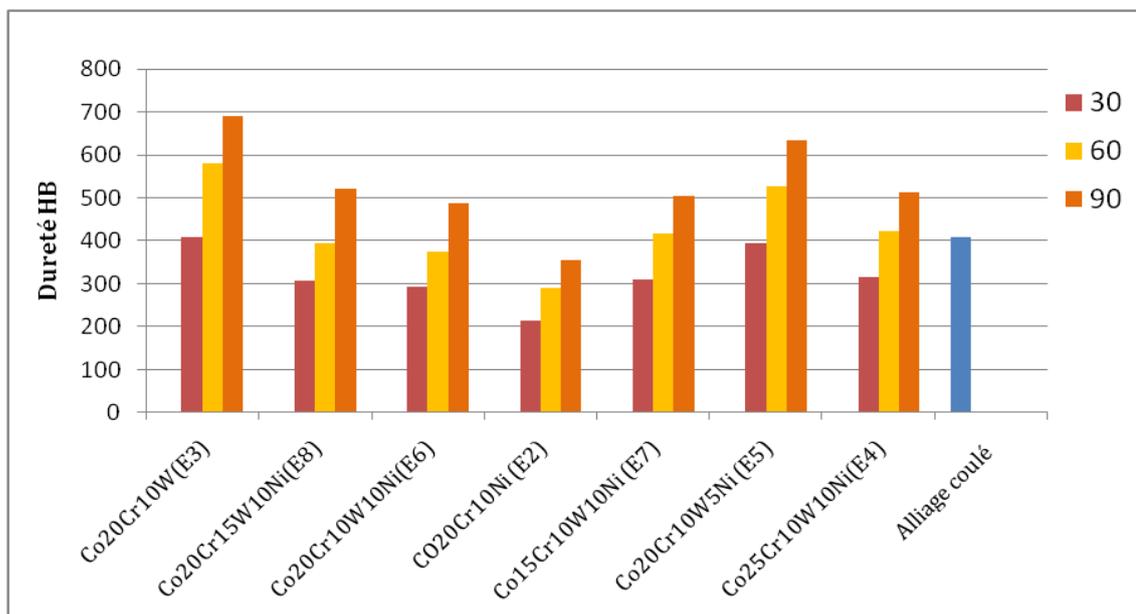
## V.5. Etude de la dureté

En vue de l'importance des propriétés mécaniques sur la biocompatibilité de n'importe quel biomatériau, une série de mesure de dureté a été faite et les résultats sont donnés dans le tableau suivant.

**Tableau V-4 : Dureté (HV) des échantillons**

Charge (kN) \ Nuance	30	60	90
CO20Cr10Ni (E2)	213,5	290,5	354,6
Co20Cr10W(E3)	409,5	580	691,4
Co25Cr10W10Ni(E4)	316,1	423,9	512
Co20Cr10W5Ni (E5)	394,8	526,2	632,7
Co20Cr10W10Ni(E6)	292,8	375	488,6
Co15Cr10W10Ni (E7)	310,2	416,2	502,9
Co20Cr15W10Ni(E8)	307	394,6	522
Alliage coulé (E1)	408		

Ces mêmes résultats sont représentés sur le diagramme suivant :



**Figure V-6 : influence de la pression de compactage et de la composition chimique sur la dureté des échantillons.**

### V.5.1. Influence de la pression de compactage sur la dureté

D'après l'histogramme (figure (IV.5)) ci-dessus, la dureté des échantillons augmente au fur et à mesure que l'on augmente la pression de compactage. En effet, les résultats précédents (paragraphe V.3) ont montré que la pression de compactage provoque une

augmentation de la densité des échantillons, ce qui améliore considérablement la dureté des échantillons.

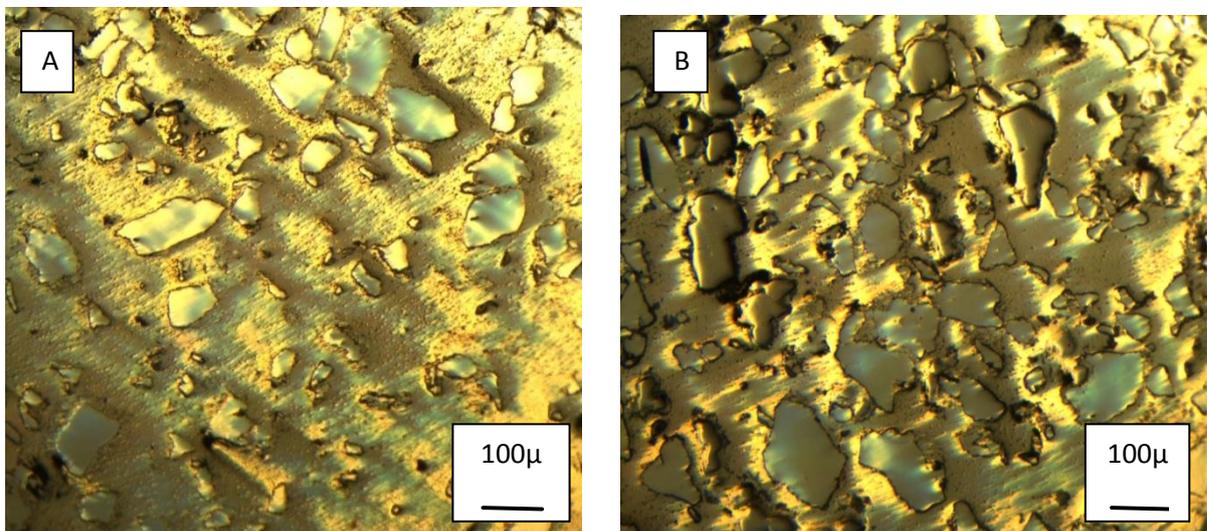
### V.5.2. Influence de la composition chimique sur la dureté

Ces résultats montrent que la dureté des échantillons est fortement dépendante de la teneur en tungstène W et en Chrome Cr. Plus la teneur en W et du Cr est importante, plus la quantité des phases dures formées par ces éléments en particulier devient plus grande ce qui se répercute positivement sur la dureté de l'échantillon. L'influence du W étant vraisemblablement plus importante que celle du Cr à cause de sa dureté plus élevée. Ainsi, pour une pression de compactage de 90kN et pour 7 heures de frittage, la dureté passe de 354,60 HV pour l'échantillon de 0%W à 522 HV pour l'échantillon de 15%W. Aussi elle passe de 502,9 HV pour l'échantillon de 15%Cr à 512 HV pour 25% de Cr.

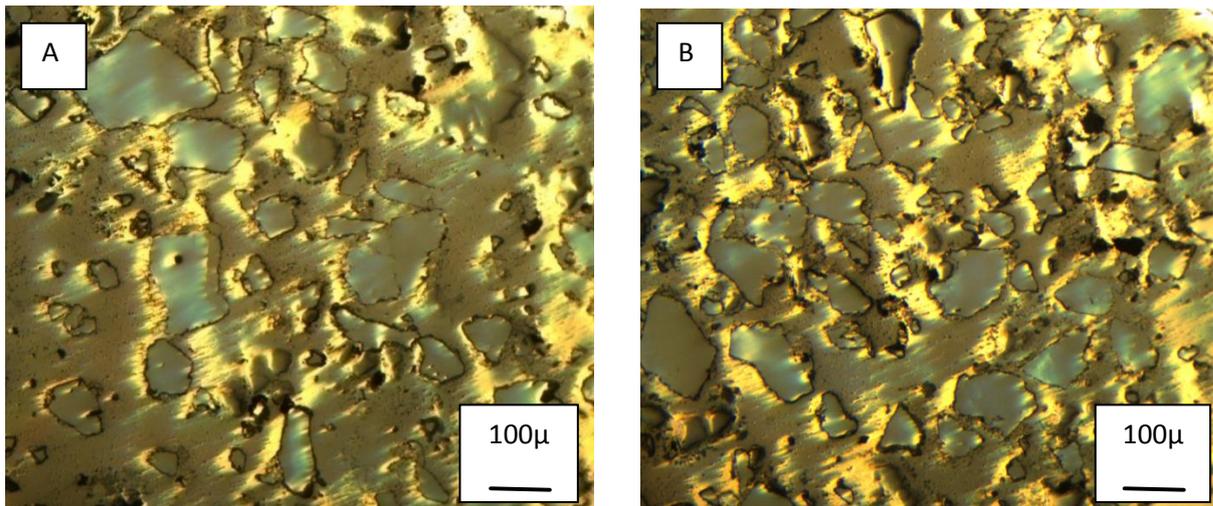
Le Nickel Ni par contre, a un effet antagoniste en raison de la modeste dureté des phases formées par cet élément. Pour une pression de compactage de 90 kN et pour 7 heures de frittage, la dureté passe de 691,4 HV pour un taux de 0% de Ni à 488,6 HV pour 10% de Ni.

### V.6. Analyse métallographique

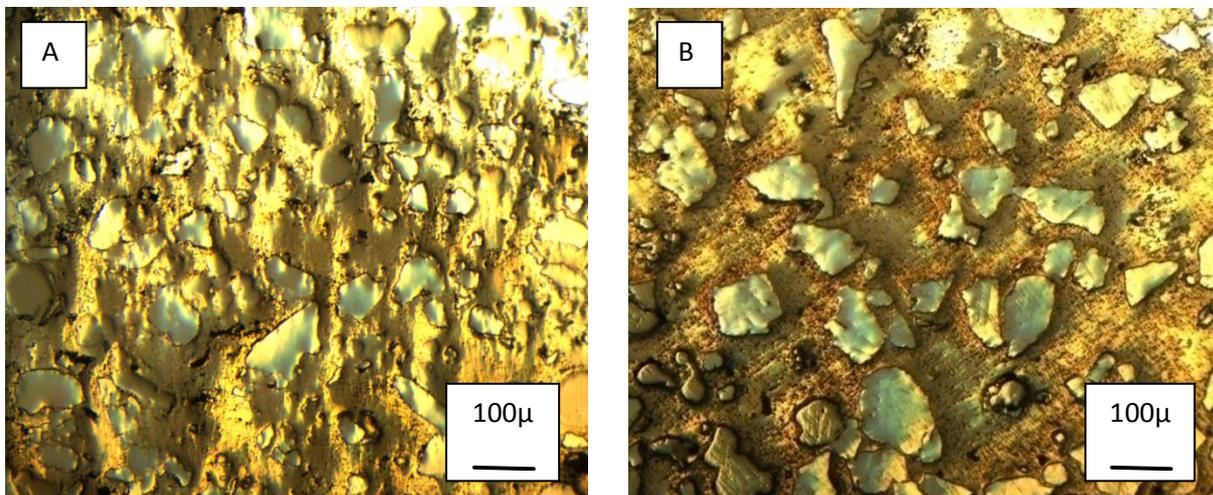
Les échantillons élaborés ont été examinés au microscope optique. Les micrographies obtenues sont représentées sur les figures suivantes.



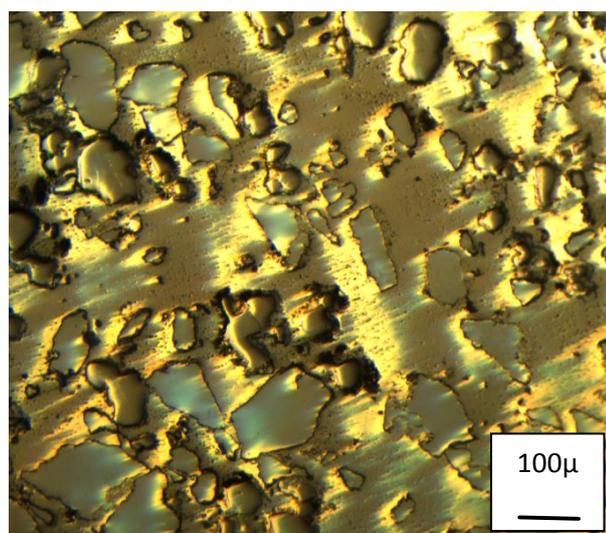
**Figure V-7:** observation métallographique de l'échantillon A) : E2 et B) : E3.



**Figure V-8 :** observation métallographique de l'échantillon A) : E4 et B) : E5.



**Figure V-9 :** observation métallographique de l'échantillon A) : E6 et B) : E7.



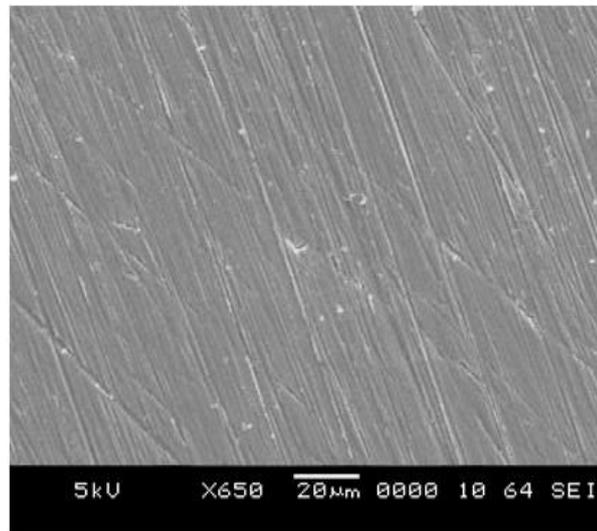
**Figure V-10 :** observation métallographique de l'échantillon E8

D'une manière générale, ces micrographies sont caractérisées par la présence de plusieurs phases distinctes. On note également la présence des porosités distribuées sur toute la surface, et aussi la présence des porosités de type Kirkendall autour d'une phase blanche.

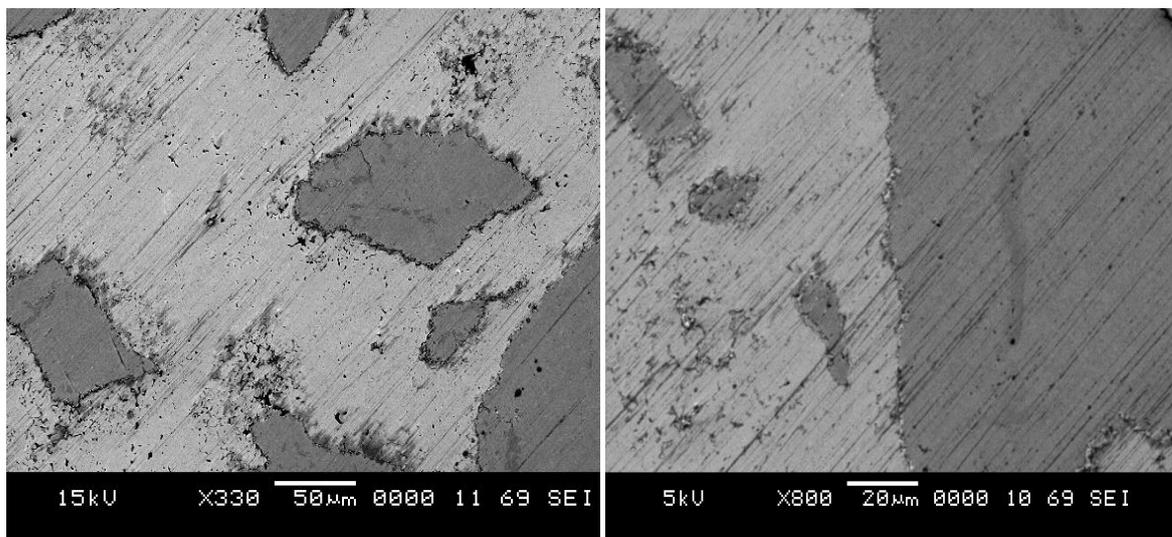
### V.7. Caractérisation par MEB et EDAX

Pour tous les alliages élaborés, toute composition confondue, on distingue quatre phases différentes sur une matrice grise. Une phase grise sombre, une phase blanche et deux phases grises claires parues entre la matrice grise et la phase blanche. Les images suivantes indiquent la disposition de ces phases au sien de la matrice pour chaque matériau relativement à sa composition chimique.

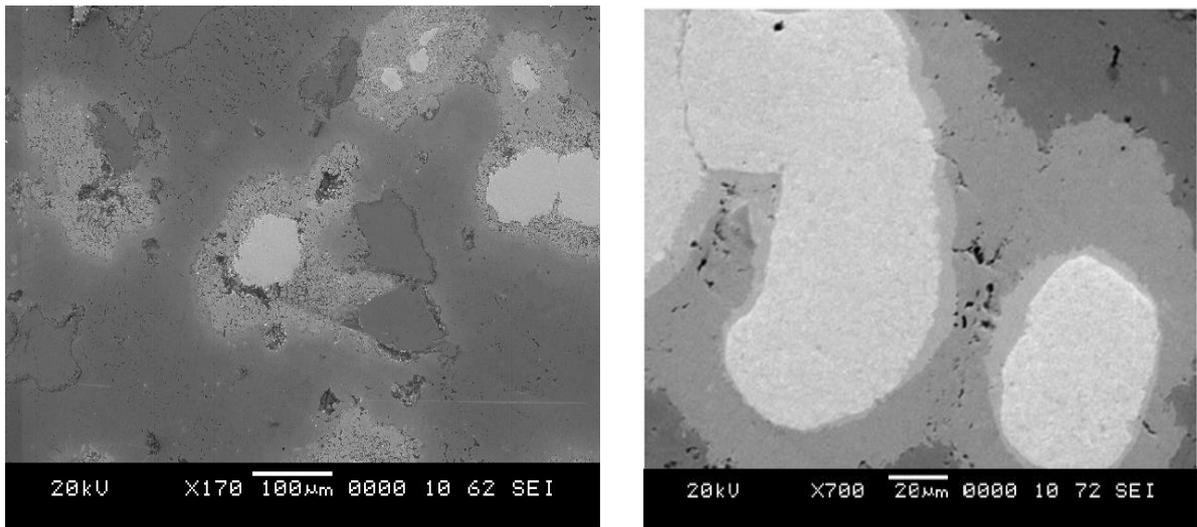
Les figures (V-14 et V-15) montrent clairement l'effet Kirkendall entre le W et le Co dont on remarque des petites porosités autour de la phase blanche.



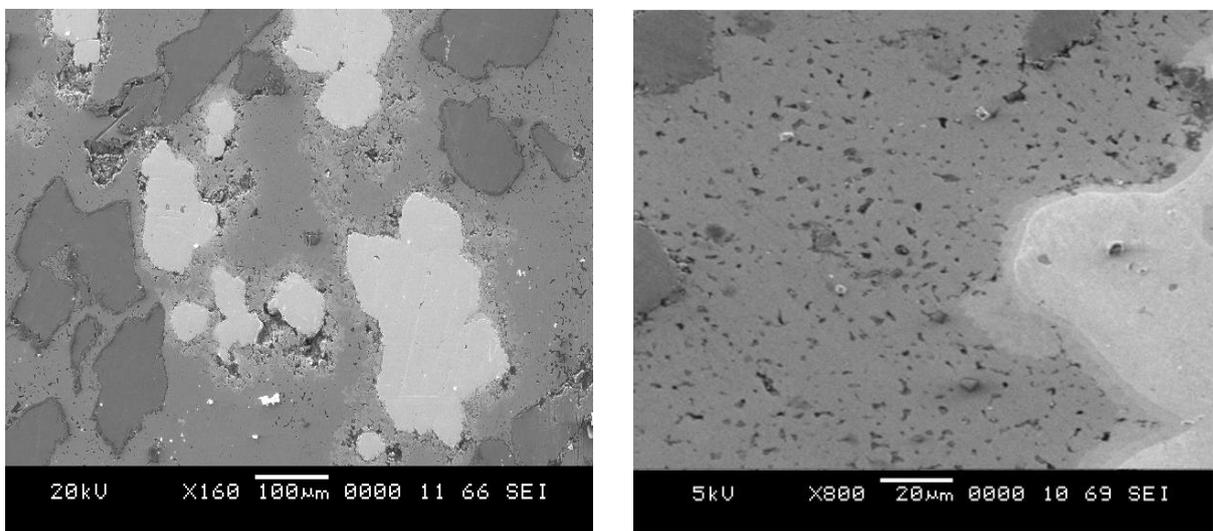
*Figure V-11: Observation MEB pour l'échantillon E1.*



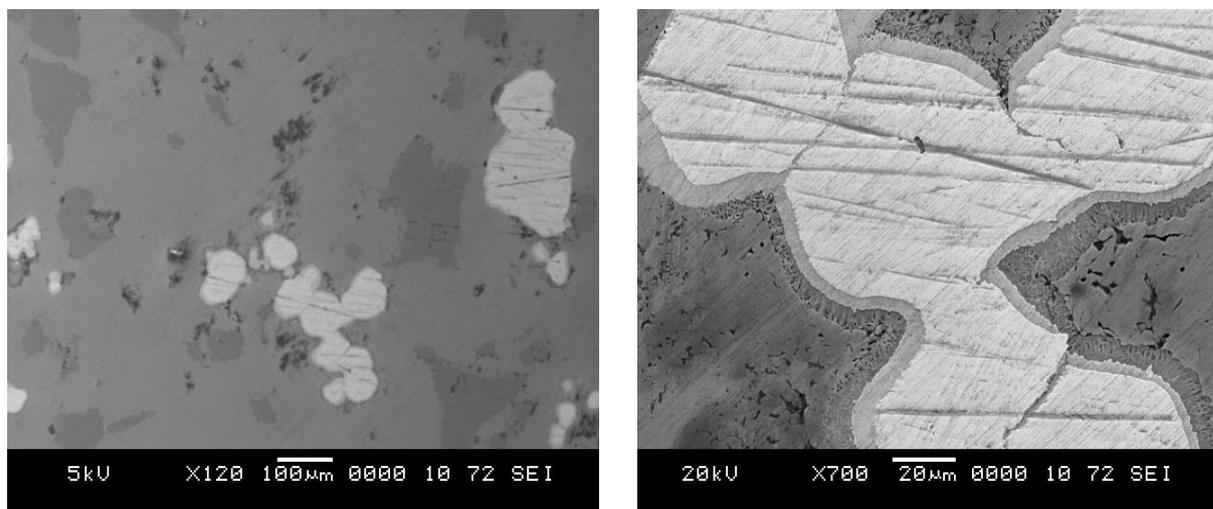
*Figure V-12 : Observation MEB pour l'échantillon E2*



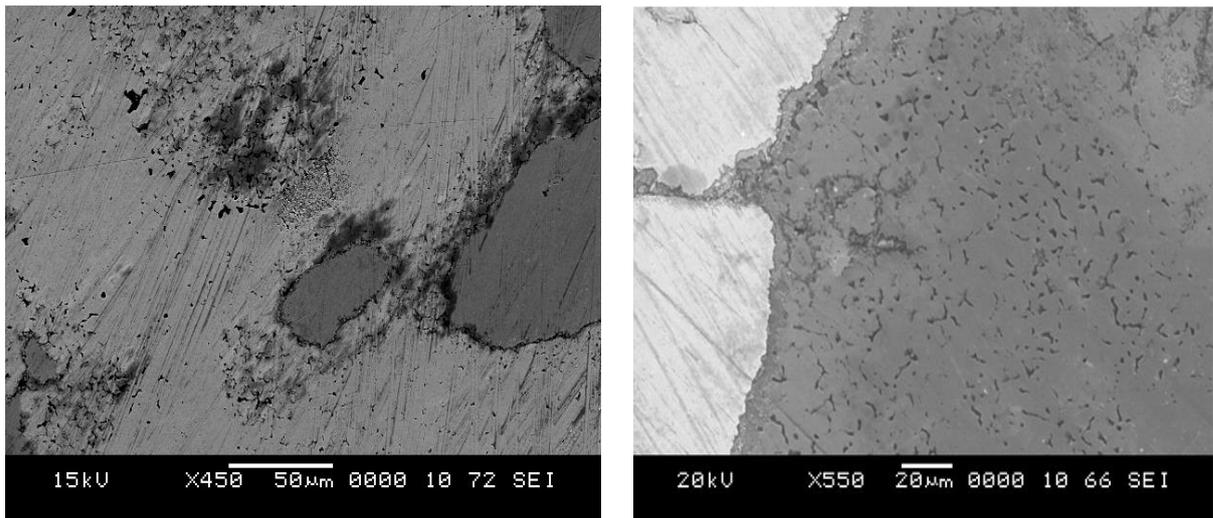
**Figure V-13 :** Observation MEB pour l'échantillon E3.



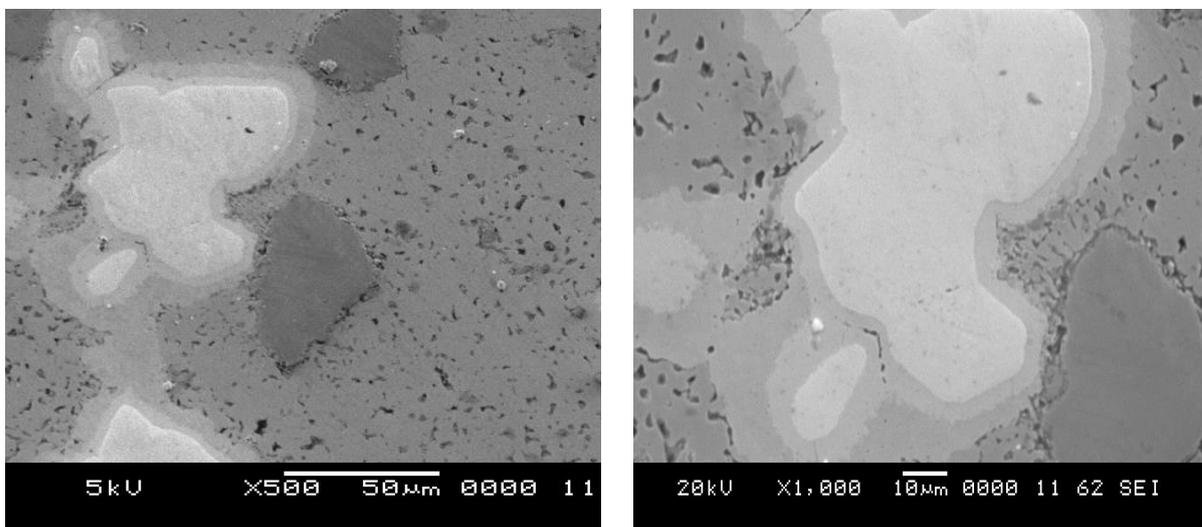
**Figure V-14:** Observation MEB pour l'échantillon E4



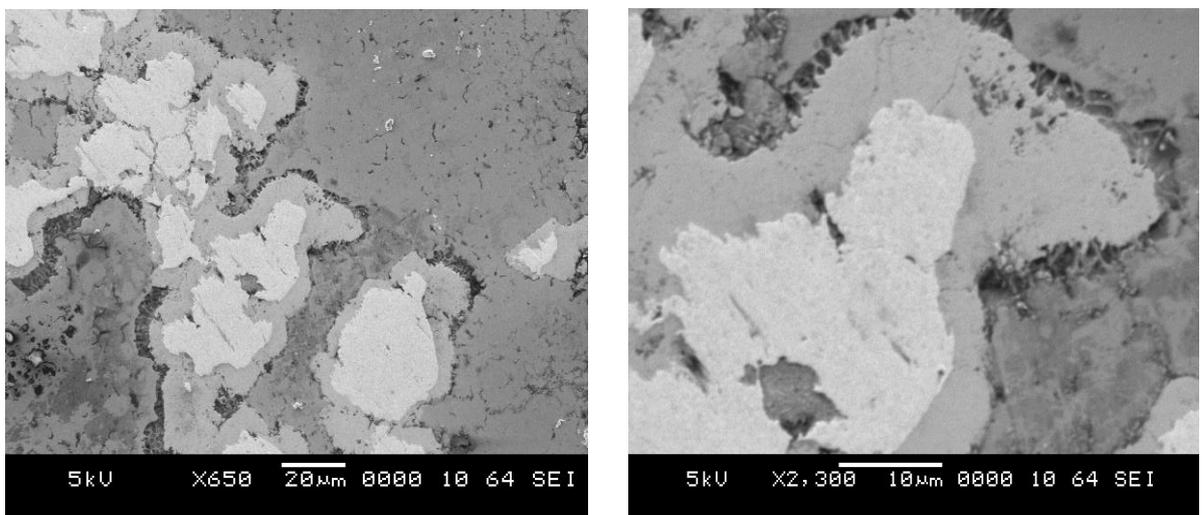
**Figure V-15:** Observation MEB pour l'échantillon E5.



*Figure V-16: Observation MEB pour l'échantillon E6.*



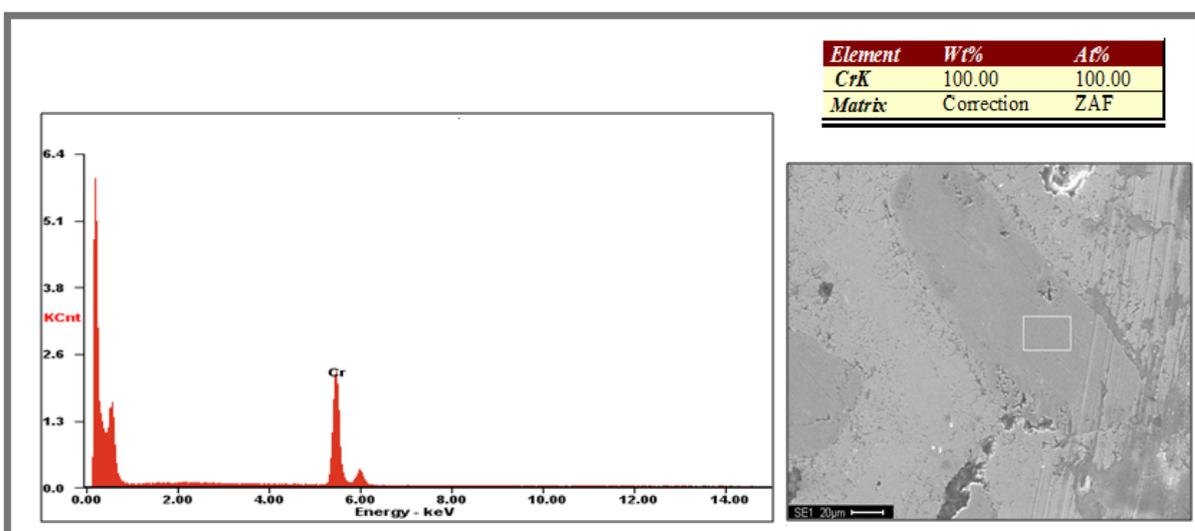
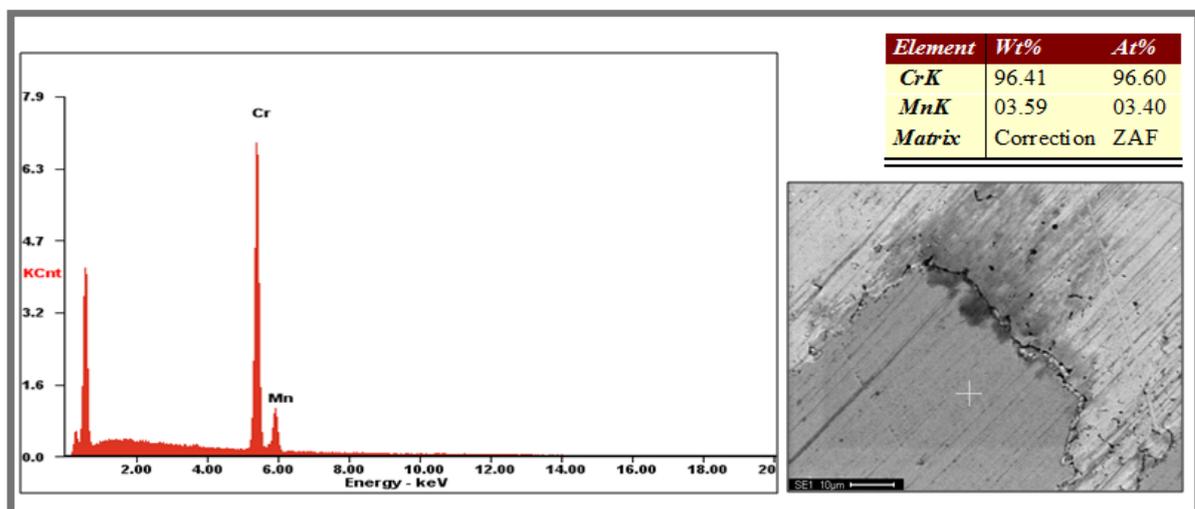
*Figure V-17: Observation MEB pour l'échantillon E7.*



*Figure V-18 : Observation MEB pour l'échantillon E8.*

Dans le but d'identifier la nature chimique de chaque phase, une analyse EDAX a été faite et les résultats sont donnés sur les figures suivantes (V-19 – V-23).

- la matrice ayant une couleur grise a révélé des pics de Cobalt (figure V-21).
- la phase blanche correspond aux pics de Tungstène (figure V-20).
- La figure V-19 indique que la phase grise sombre représente une phase riche en Chrome.
- En revanche l'analyse des deux phases grises claires « figure V-22 », montre la présence simultanée de tungstène et de cobalt, représentés par les pics respectifs de ces deux éléments. Le pourcentage massique du W diminue au fur et mesure qu'on s'éloigne de la phase blanche.
- D'après cette analyse, on trouve que le Ni a subi une diffusion totale dans la matrice de Cobalt comme il est montré sur la figure V-23.



**Figure V-19** : La composition chimique et massique de la phase grise sombre (zone cochée).

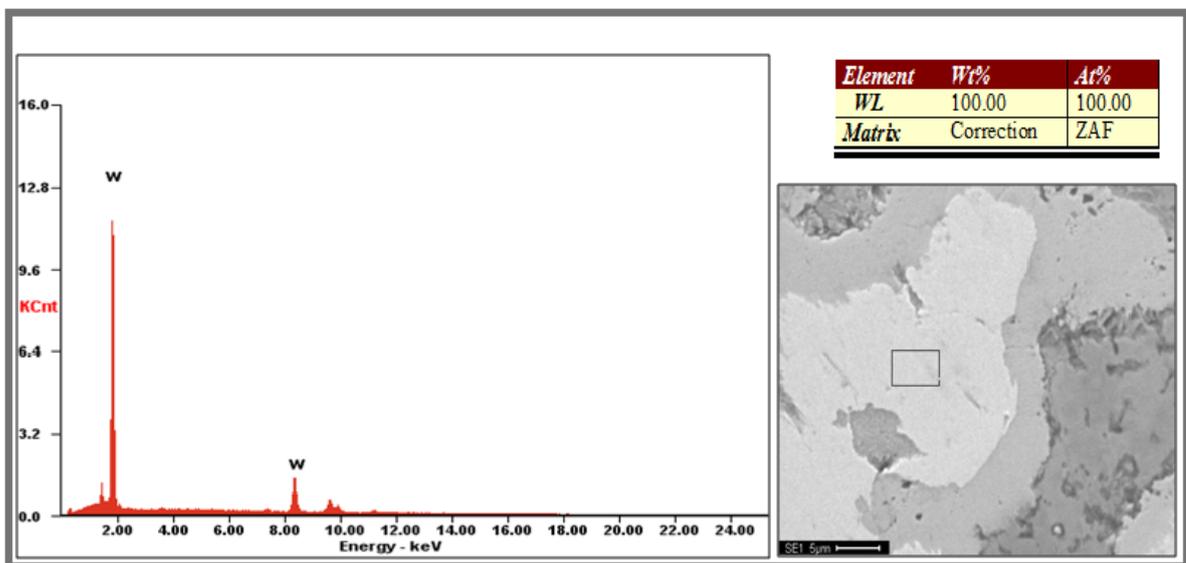
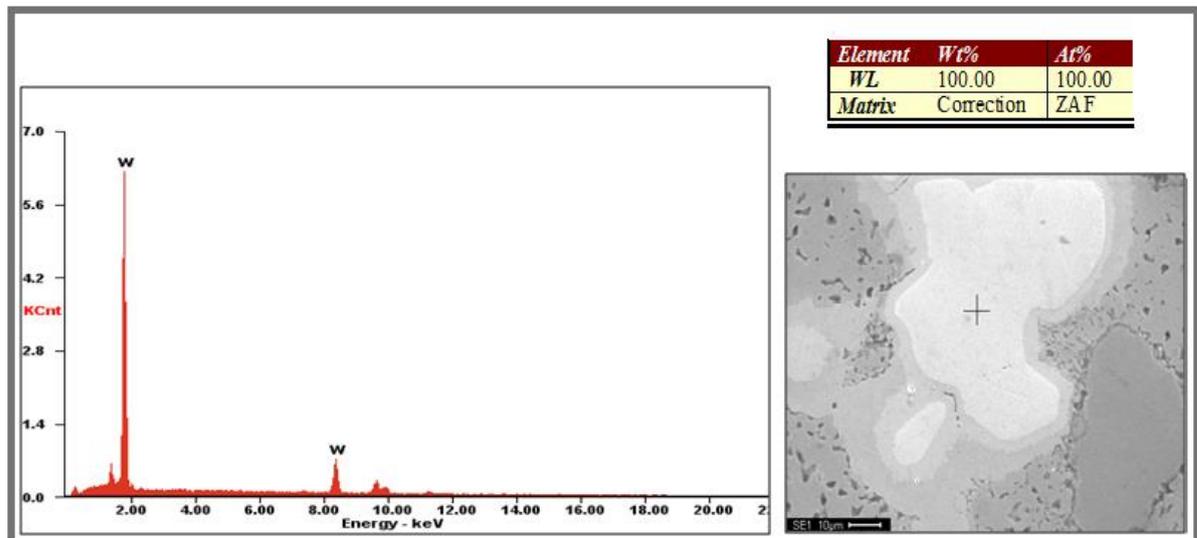


Figure V- 20 : La composition chimique et massique de la phase blanche (zone cochée).

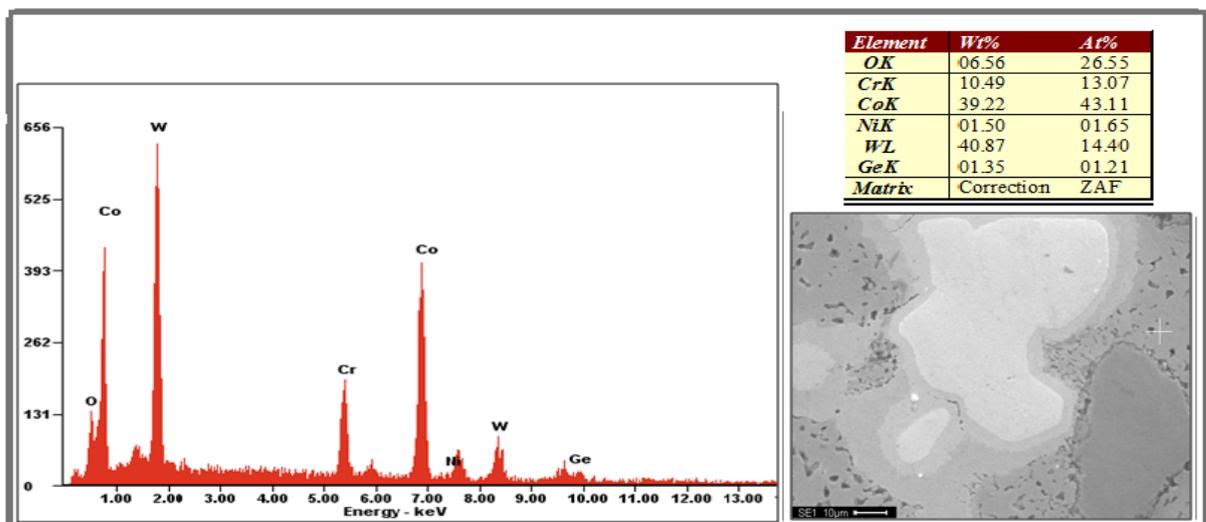


Figure V-21 : La composition chimique et massique de la matrice grise (zone cochée).

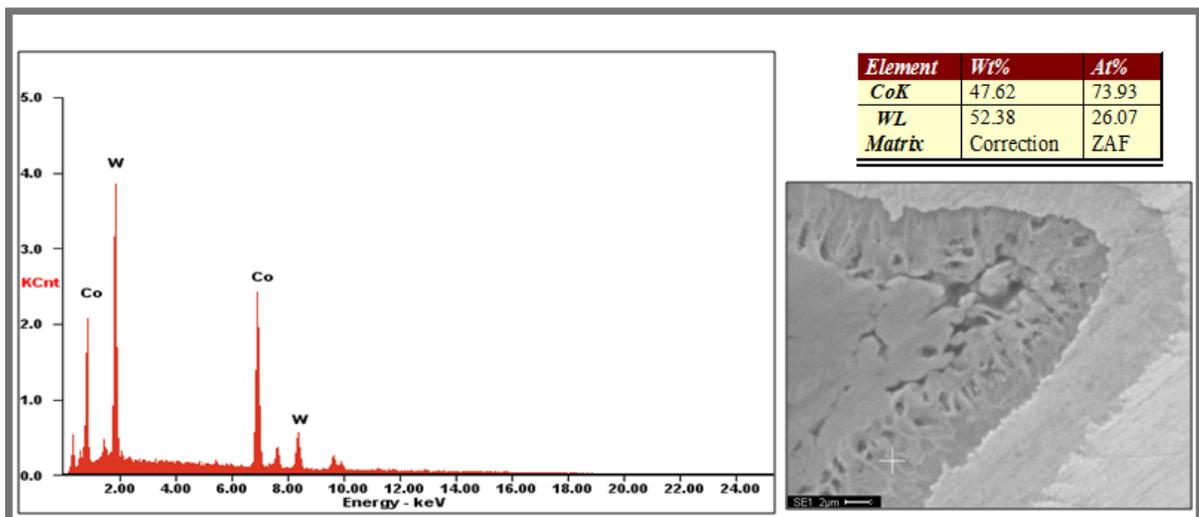
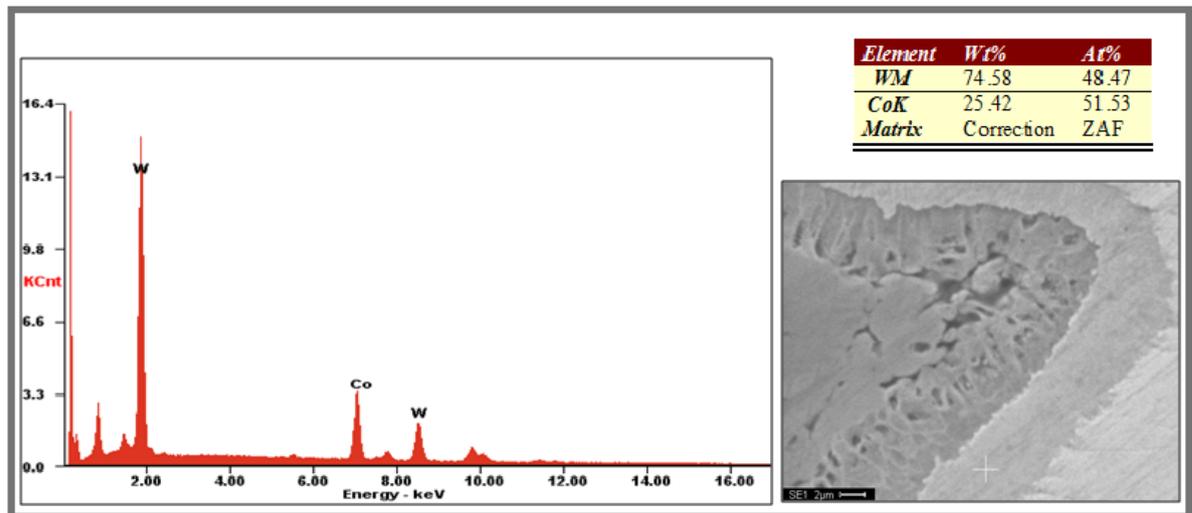


Figure V-22 : La composition chimique et massique des deux phases grises claires.

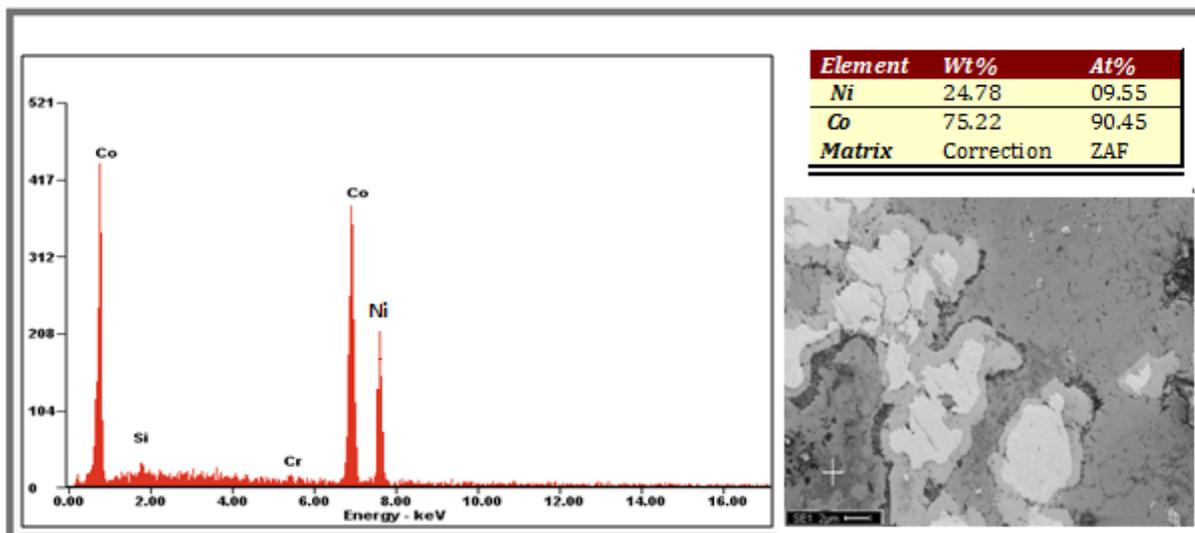
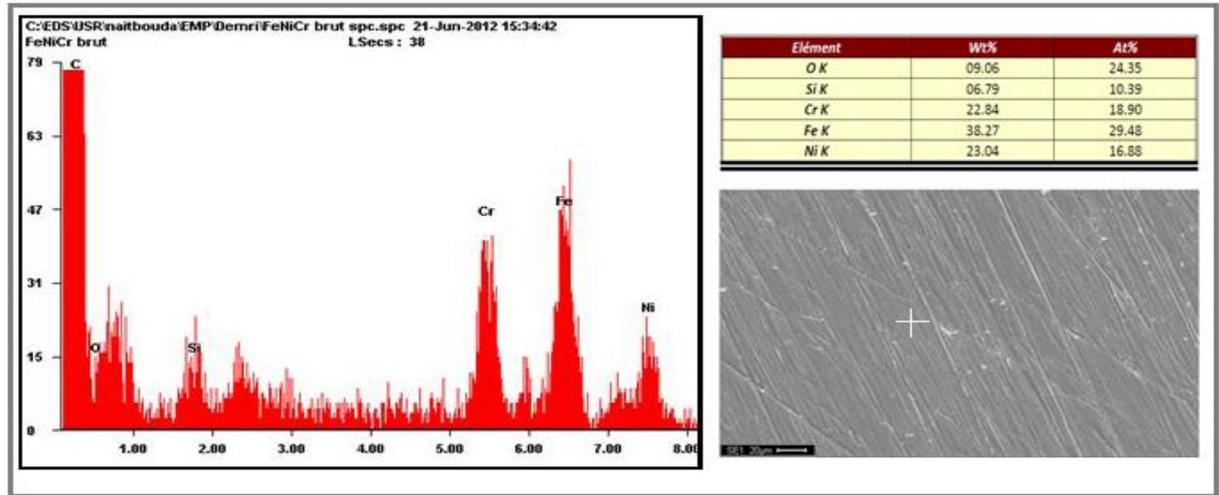


Figure V-23 : La composition chimique et massique de la phase grise foncée (zone cochée).



**Figure V-24** : la composition chimique et massique de l'alliage coulé « E1 ».

La figure V-21 indique la présence de phases tertiaires formées principalement entre les trois éléments tungstène W, chrome Cr, et Cobalt Co.

Tous ces résultats d'observation au MEB et des analyses par EDAX attestent qu'il n'y a pas une diffusion totale des éléments d'alliage. Ceci s'explique par les différentes microstructures hétérogènes observées pour tous les alliages élaborés par cette technique de compactage et de frittage, la métallurgie des poudres.

## **CHAPITRE VI**

# **Caractérisation électrochimique**

## VI.1. Introduction

Dans ce chapitre, on a étudié le comportement électrochimique des échantillons préparés dans deux solutions différentes : la première solution contient 9% NaCl et la deuxième solution contient 9g/l NaCl et 1g/l de glucose.

L'interprétation des résultats a été faite à l'aide des modèles théoriques qui expliquent bien la relation étroite entre les pores ouverts sur la surface et le comportement électrochimique.

## VI.2. Etude électrochimique dans la solution salée (à 0,9% NaCl)

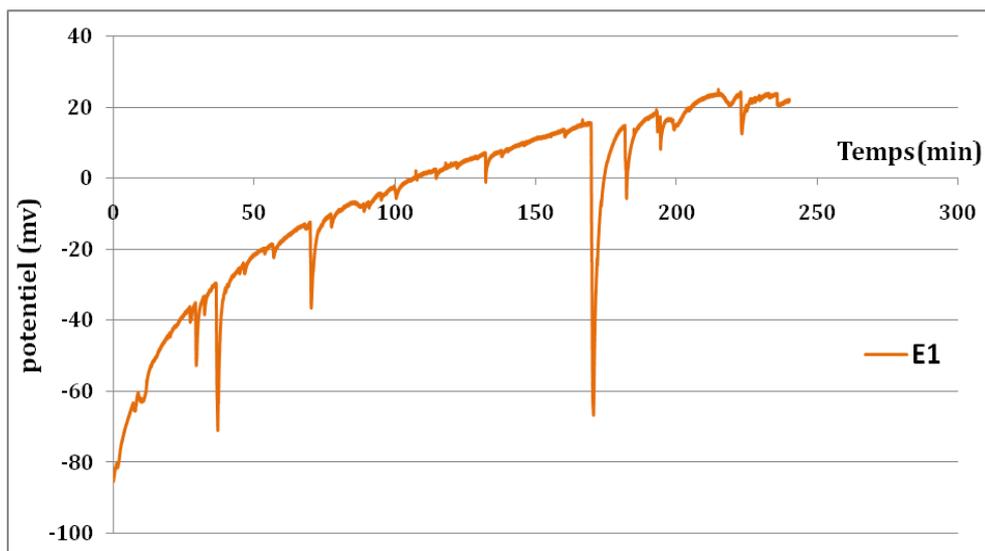
### VI.2.1. Evolution de potentiel d'abandon en fonction de temps

Le suivi du potentiel à l'abandon de système nous renseigne sur la stabilité de la passivation de l'alliage en milieu NaCl. Bien entendu, la valeur mesurée de ce potentiel résulte des réactions qui se déroulent à l'interface métal/solution ; sachant que, l'examen des surfaces des échantillons montre qu'elles sont constituées de multitudes micropiles.

La sélection des échantillons concernés par cette caractérisation est basée sur les résultats de l'étude morphologique précédente. Il a été démontré que les alliages réalisés par métallurgie des poudres sous une pression de compactage de 90 kN présentent des surfaces les moins poreuses, et donc, capables de donner une meilleure biofonctionnalité des implants.

Ainsi, l'étude électrochimique a été menée d'abord sur l'alliage coulé et aussi sur les alliages réalisés par MDP sous une pression de compactage de 90 kN.

#### VI.2.1.a. Etude du potentiel en circuit ouvert pour l'alliage coulé



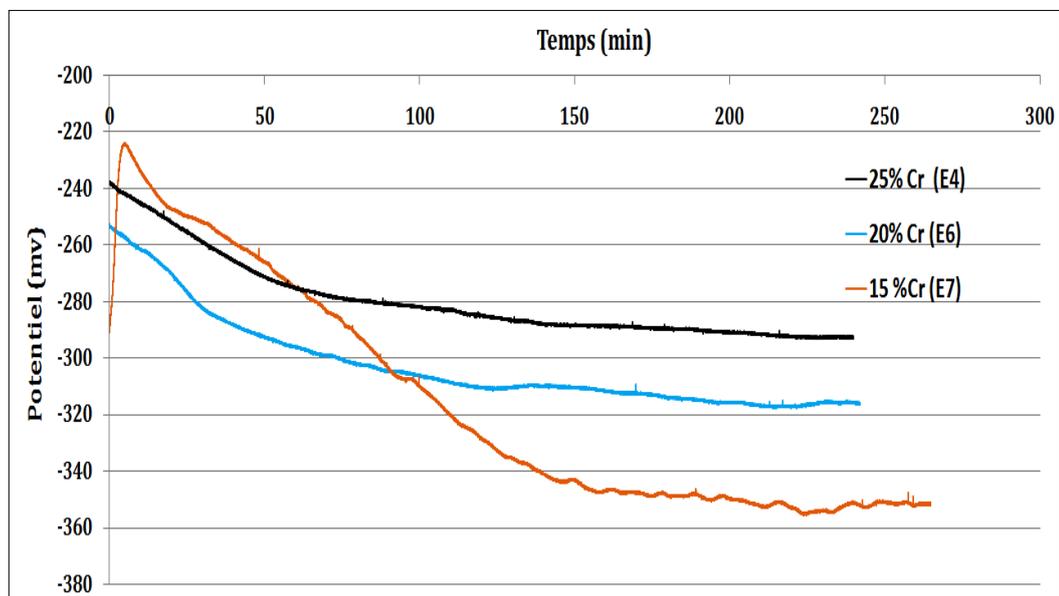
**Figure VI-1:** Evolution du potentiel d'équilibre pour l'échantillon coulé (E1).

Cette figure illustre la mesure du potentiel à l'abandon au cours du temps, et montre une passivation progressive de l'alliage coulé. Au bout de **238 min (environ 4 heures)**, le régime stationnaire est établi, et le potentiel se stabilise à une valeur de **22 mV**.

Les fluctuations du potentiel en circuit ouvert de l'échantillon brut de coulée (E1) indiquent les étapes d'amorçage des piqûres et de repassivation alternatives. Qualitativement ; la forme des transitoires dépend de la nature de la réaction cathodique se déroulant sur la surface passive, et puisque le milieu est peu réducteur (solution neutre aérée), le potentiel chute rapidement durant l'amorçage et remonte lentement après que la piqûre se soit repassivée. Si, par contre, on est dans le cas d'un milieu fortement réducteur, le potentiel chute lentement pendant l'amorçage et la propagation de la piqûre croît rapidement à l'issue de sa repassivation.

### VI.2.1.b. Influence de l'élément Cr sur l'évolution du potentiel en circuit ouvert

L'évolution du potentiel d'équilibre en fonction de temps indique le temps nécessaire pour atteindre l'état stationnaire ou les vitesses des réactions inverse et directe sont égales. En effet, pour l'échantillon **(E7) à 15% Cr**, on constate une augmentation du potentiel pendant les six (06) premières minutes en raison, vraisemblablement, à l'adsorption des molécules d'eau et la formation de la couche passive. Mais l'intervention des chlorures dans la composition stœchiométrique de cette couche fragilise la passivation, et empêche la durabilité de ce phénomène sur l'étendue de la surface.



**Figure VI-2 :** Evolution du potentiel d'équilibre pour les échantillons E4, E6, E7.

La diminution du potentiel durant **150** minutes indique, probablement, la destruction progressive de la couche passive initialement formée par la pénétration de la solution, qui est accompagnée par les ions de chlorures dans les pores.

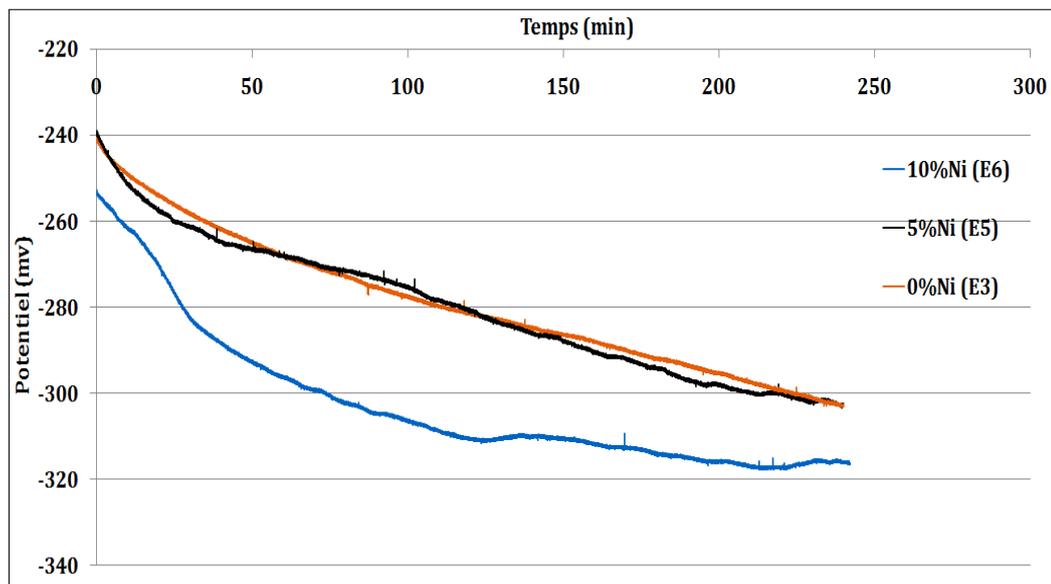
On constate finalement que l'état stationnaire est établi au bout de **160 minutes**, et le potentiel de la corrosion égale **-351,6 mV**.

Pour les échantillons **(E6) à 20% Cr** et **(E4) à 25%Cr**, on remarque une diminution du potentiel suivi d'une stabilisation à **-315,75 mV** pour **E6** et **-292,37 mV** pour **E4** et les temps nécessaires pour avoir l'état stationnaire sont estimés à **193 minutes** et **212,6 minutes** respectivement.

Ces résultats montrent que la valeur du potentiel de corrosion s'améliore considérablement d'autant qu'on augmente le taux de Chrome. Cette large différence dans les valeurs du potentiel pour les trois échantillons indique l'influence des compositions des phases dans lesquelles le Cr se trouve. Cela reflète aussi l'importance de cet élément dans le phénomène de la passivation de ces types d'alliages.

### VI.2.1.c. Influence du taux de Ni et de W sur l'évolution du potentiel en circuit ouvert

Les deux figures suivantes montrent une diminution du potentiel de corrosion, suivi par une stabilisation pour les trois échantillons. Les temps nécessaires pour avoir l'état stationnaire et les potentiels d'équilibre enregistrés donnent les informations suivantes :

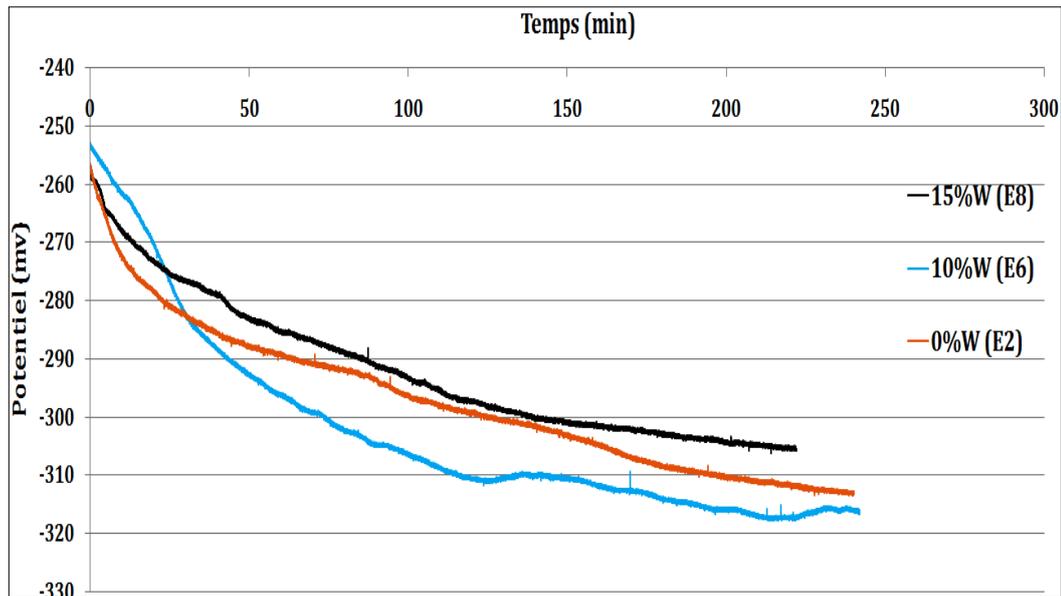


**Figure VI-3** : Evolution du potentiel d'équilibre pour les échantillons E3, E5 et E6.

Pour l'étude de l'influence de l'élément Ni, on constate :

- ❖ Echantillon E3 à 0% Ni: Temps de stabilisation: 207min et un potentiel de -296,4 mV.
- ❖ Echantillon E5 à 5% Ni: Temps de stabilisation: 213 min et un potentiel de 300,5 mV.

- ❖ Echantillon E6 à 10% Ni: Temps de stabilisation: 193 min et un potentiel de 315,75 mV.



**Figure VI-4 :** Evolution du potentiel d'équilibre pour les échantillons E2, E6 et E8.

Pour l'étude de l'influence de l'élément Ni, on constate :

- ❖ Echantillon E2 à 0% W: Temps de stabilisation: 220min et un potentiel de -312,3 mV.
- ❖ Echantillon E6 à 10% W: Temps de stabilisation: 193 min et un potentiel de -315,75 mV.
- ❖ Echantillon E8 à 15% W: Temps de stabilisation: 220 min et un potentiel de -305,8 mV.

Les résultats obtenus précédemment pour l'ensemble des échantillons sont récapitulés dans le tableau VI-1 suivant :

**Tableau VI-1 :** Potentiels en circuit ouvert et temps de stabilisation

Echantillons	Composition	Potentiel de corrosion $E_{cor}$ (mV)	Le temps de stabilisation de potentiel (min)
E1	Coulé	22	238
E2	Co20Cr10Ni	-312,3	220
E3	Co20Cr10W	-296,4	207
E4	Co25Cr10Ni10W	-292,3	212
E5	Co20Cr5Ni10W	-300,5	213
E6	Co20Cr10Ni10W	-315,7	193
E7	Co15Cr10Ni10W	-351,6	160
E8	Co20Cr10Ni15W	-305,8	220

Une synthèse des résultats des deux figures VI-3 et VI-4 est rassemblée dans le tableau IV-1, permet de constater une légère différence dans les potentiels d'équilibre pour les échantillons contenant du tungstène W et du nickel Ni par rapport aux échantillons au chrome Cr. Ce comportement indique que les phases métalliques produites par ces deux éléments (W, Ni) avec les différents éléments existants n'ont pas d'influence notable sur la durabilité et la composition de la couche passive. Ce contraste est due, principalement, à la différence du taux et de la forme des pores, et aussi à la rugosité de la surface qui a été créée durant le polissage des échantillons suite à la présence des phases dures formées par le W avec les autres éléments, ou bien aux phases plus tendres formées par le Ni et les autres éléments existants.

La porosité ouverte et la rugosité peuvent être considérées comme une courbure de la surface, qui engendre par la suite une variation de l'activité de l'oxygène sous l'action de la tension de surface en constituant des micro-piles, et en provoquant la dissolution sélective du métal.

Généralement, on constate une large différence entre l'alliage coulé et ceux réalisés par la métallurgie de poudres. Ce constat est en entente avec plusieurs travaux qui mettent en évidence l'influence de l'état de surface à travers une comparaison du comportement à la corrosion des biomatériaux métalliques qui ont subi un électropolissage avec les mêmes alliages ayant subi un polissage mécanique. [38, 53, 54].

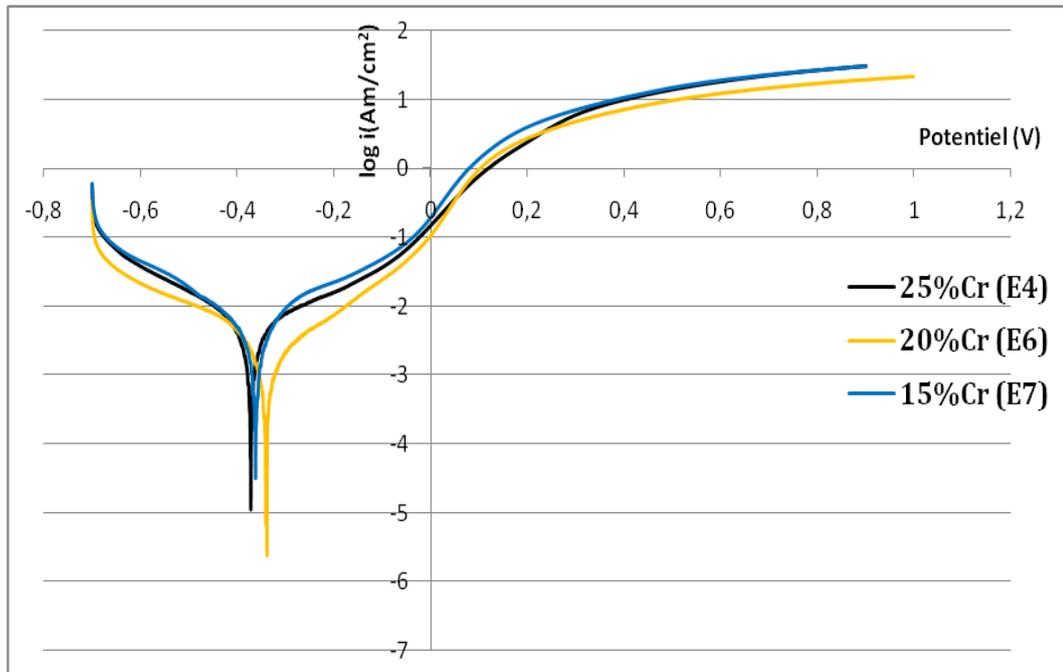
### **VI.2.2 Etude électrochimique par la technique de polarisation potentiodynamique**

Cette technique permet de mesurer la vitesse de corrosion à partir de la résistance de polarisation, ainsi que, les potentiels et les courants de corrosion. Les paramètres électrochimiques obtenus sont regroupés dans le tableau (VI-2).

#### **VI.2.2.a. Influence du taux de Chrome Cr**

La figure VI-5 illustre l'influence du Cr sur l'évolution des courbes potentiodynamique qu'ils sont effectués après avoir vérifié l'état stationnaire.

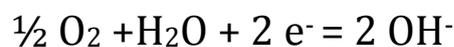
D'après ces résultats, l'échantillon de 20% de Cr (E6) présente un meilleur comportement en termes de résistance à la corrosion dont le courant de corrosion pour l'échantillon de 20% de Cr est nettement inférieure que ceux des échantillons de 15% (E7) et de 25% de Cr (E4), pour lesquels les courants de corrosion et les potentiels de corrosion sont très proches.



**Figure VI-5 :** Courbes potentiodynamiques pour les échantillons E4, E6 et E7.

Ces résultats montrent qu'il y a un décalage entre les valeurs de potentiel d'abandon à 4h, et celles de potentiel de corrosion révélées par les courbes potentiodynamique avec balayage depuis la partie cathodique jusqu'à la partie anodique. Ce décalage est dû principalement à la transformation du film passif pendant la polarisation cathodique. Il est souvent intéressant de polariser un échantillon anodiquement depuis le potentiel d'abandon sans le polariser cathodiquement avant. En effet, cela permet d'éviter de réduire le film passif, ou de le transformer dans le domaine cathodique. Mais le besoin de la branche de Tafel cathodique empêche l'utilisation de cette technique.

Pour chaque courbe parmi les trois, on distingue trois régions, dont par exemple la première région (la branche cathodique) pour l'échantillon de 20% de Cr (E6) inclut les potentiels inférieurs à  $-338,25\text{mV}$ , et dans le débit de ce branchement on constate une diminution rapide du courant qui peut être interprétée par une consommation rapide de l'oxygène au niveau de la surface et à l'intérieur des pores, suivant la réaction:



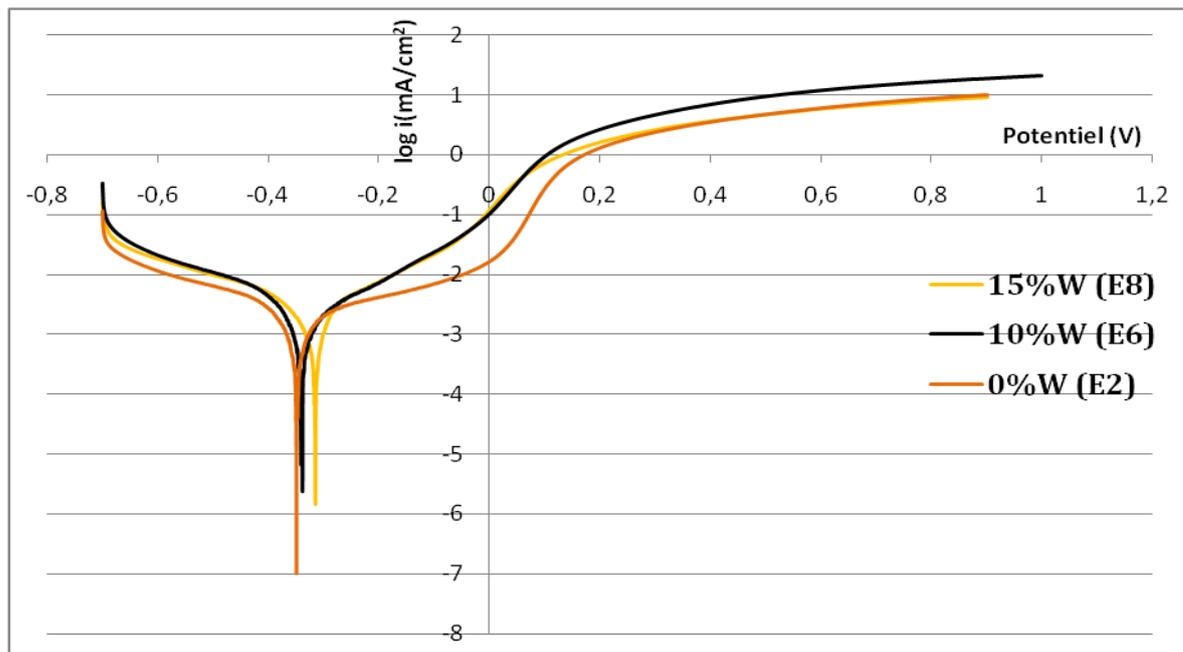
Et ensuite, le courant est limité par la diffusion de l'oxygène vers la surface, et la réaction évolue sous contrôle diffusionnel, cela est vérifié pour tous les échantillons. La deuxième partie comporte les valeurs de potentiel entre  $-338,25$  et  $-106\text{mV}$ , elle est caractérisée par une faible augmentation du courant, ce qui est défini comme un comportement pseudo-passif, interprété par la difficulté de la formation de la couche passive qui est due principalement à l'hétérogénéité structurale au niveau de la surface. Les trois échantillons présentent presque le même potentiel de transpassivation (qui est défini comme le potentiel pour lequel le courant dépasse  $0,1\text{mA}/\text{cm}^2$ ) et qui est égale dans notre cas  $-106\text{mV}$ .

Pour la troisième région, les échantillons de 25% de Cr (E4) et celui de 15% de Cr (E7) montrent le même comportement transpassif, ce qui nous renseigne qu'ils ont le même mécanisme de transpassivation, d'autre côté, l'échantillon de 20% de Cr (E6) affiche un comportement différent, mais les trois échantillons ont généralement la même allure de la courbe de courant en fonction du potentiel, qui atteste que la même réaction d'oxydation de Cr(III) à Cr(VI) a été produite sur la surface de tous les échantillons, cette réaction est largement reconnue dans tous les alliages Cr-Co.[56] la petite différence entre les comportements transpassifs des trois échantillons peut être causée par la différence de mécanisme de désorption des ions de Cr(III) sur les surfaces des échantillons, provoquée par l'épaisseur de la couche passive formée sur la surface de cet alliage. La réaction d'oxydation qui interprète la transformation Cr(III) à Cr(VI) est donnée comme suite [6]

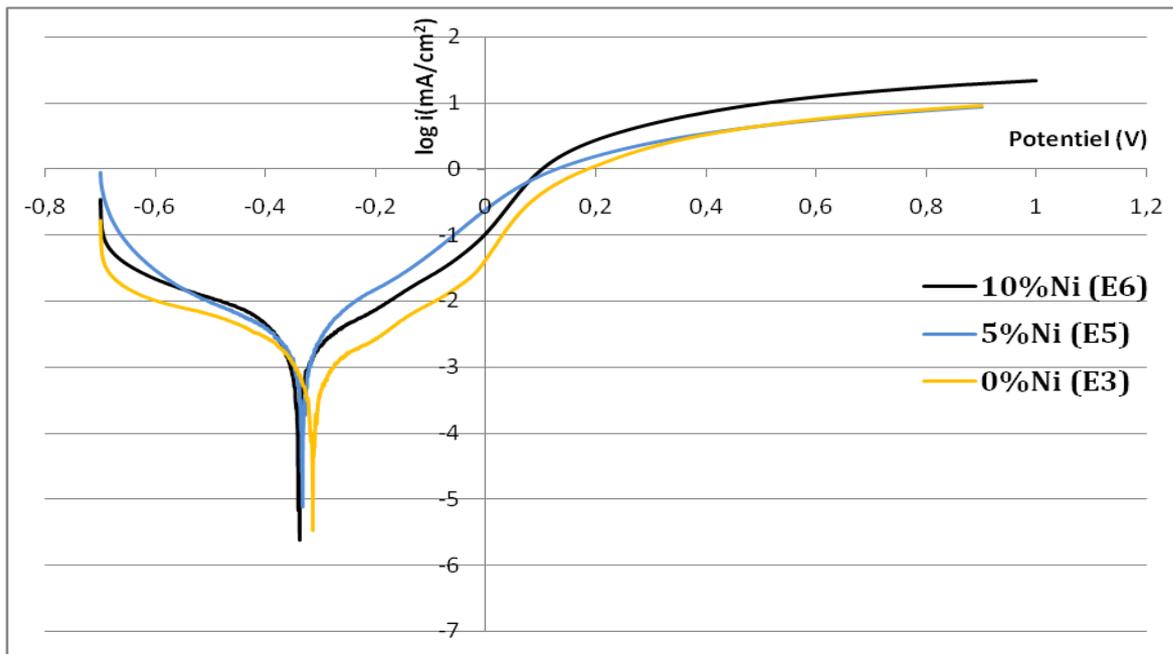


À haut potentiel, la figure précédente révèle une faible augmentation du courant pour les trois échantillons ce qui indique également que à haut potentiel, la réaction évolue sous contrôle diffusionnel.

### VI.2.2.b. Influence de taux de W et de Ni :



**Figure VI-6.1:** Courbes potentiodynamiques des échantillons (E2, E6, E8).



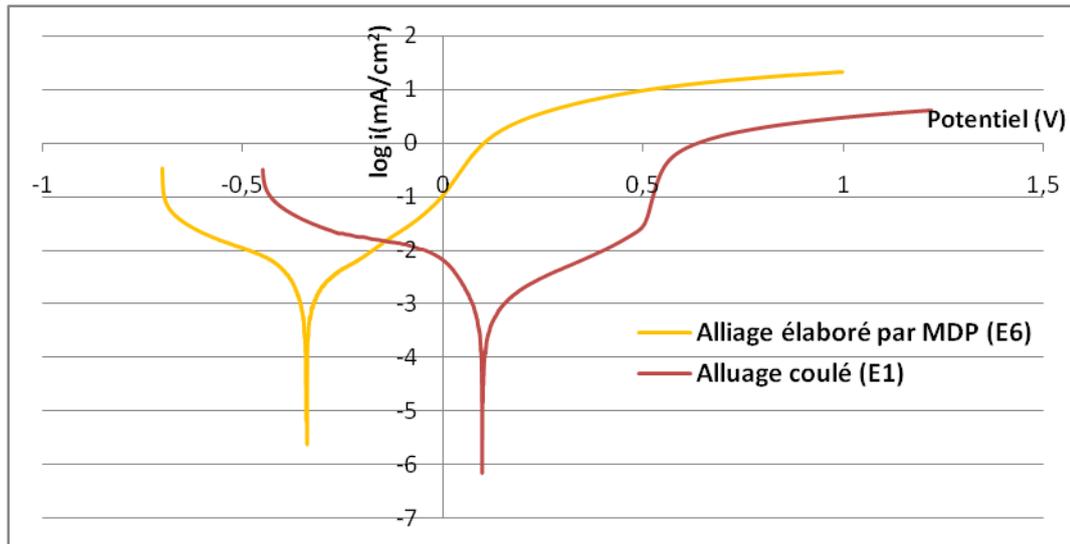
**Figure VI-6.2:** Courbes potentiodynamiques des échantillons (E3, E5, E6).

D'après la figure VI-6(1.2), On voit clairement que le taux de Ni et de W n'a pas assez d'influence sur le comportement de l'alliage, les valeurs de potentiel de corrosion, de densité de courant et résistance de polarisations sont très proches. Une légère différence peut être interprétée par la différence du taux de porosité ouvertes sur la surface, dont plusieurs travaux montrent qu'une attaque localisée se produite préférentiellement à l'intérieur des pores, suite à une faible activité de l'oxygène dans ces lieux, ensuite, la propagation de cette attaque devient autocatalytique à cause de la rapidité de migration des ions  $\text{Cl}^-$  par rapporte au ions de  $\text{OH}^-$  vers l'intérieurs des pores, pour neutralisé la charge positive des ions métallique produites durant l'étape de l'amorçage de cette attaque, qui conduisent à une diminution de pH dans ces derniers, et le milieu dans les pores devient plus acide et agressive que la surface extérieure. [56]

Les courbes potentiodynamiques de l'échantillon ayant 0% de W et celui de 0% de Ni illustrent un plateau de passivation bien claire et d'une faible courant par rapport aux autres échantillons, ce qui indique que la couche passive formée sur les surfaces de ces deux échantillons est plus stable par rapport à tous les autres échantillons ; cela est dû principalement à une faible hétérogénéité structurale de la surface de ces échantillons [57]

À haut potentiel, ces résultats indiquent une faible augmentation du courant pour les deux échantillons, qui indique à son tour que les réactions se déroulent sous contrôle diffusionnel à haute potentiel pour tous les échantillons.

### VI.2.2.c. Test de polarisation potentiodynamique pour l'alliage coulé (E1)



**Figure VI-7 :** Courbes potentiodynamiques pour les échantillons (E1, E6).

La méthode de polarisation potentiodynamique, aussi à son tour, montre une nette différence entre l'alliage coulé et l'alliage élaboré par la métallurgie de poudre, ce qui atteste les résultats du test de potentiel en circuit ouvert. Tous les résultats de tests de polarisation potentiodynamique précédents sont regroupés dans le tableau suivant.

**Tableau VI-2 :** Paramètres électrochimique obtenus à partir des courbe potentiodynamique.

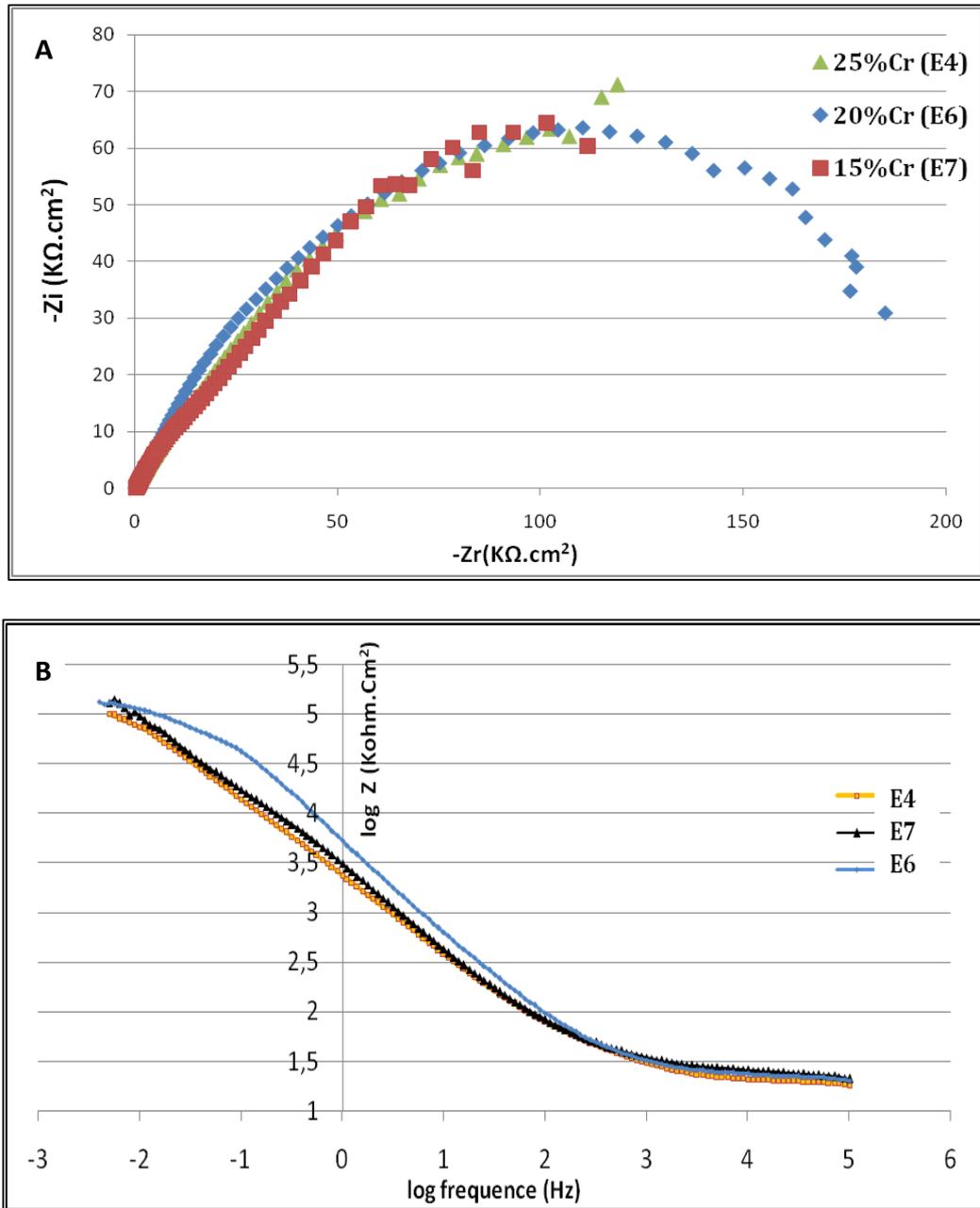
Echantillon	Potentiel de la corrosion $E_{cor}(mv)$	Densité Courant de corrosion $i_{cor}(\mu A/Cm^2)$	Résistance de polarisation $R(K\Omega.Cm^2)$
Coulé (E1)	108,75	0,158489319	440,64
Co20Cr10Ni (E2)	-349,31	0,758577575	168,22
Co20Cr10W (E3)	-314,53	0,488652359	361,43
Co25Cr10Ni10W (E4)	-371,87	3,747894153	180,12
Co20Cr5Ni10W (E5)	-333,66	2,202926463	189,75
Co20Cr10Ni10W (E6)	-315,12	2,152781735	210,83
Co15Cr10Ni10W (E7)	-362,25	4,875284901	206,77
Co20Cr10Ni15W (E8)	-338,25	1,202264435	251,84

Ces méthodes stationnaires restent toujours insuffisantes pour caractériser des mécanismes complexes, mettant en jeu plusieurs étapes réactionnelles intervenant en parallèle et ayant des cinétiques caractéristiques différentes, l'utilisation des techniques transitoires devient alors indispensable.

### VI.2.3 Etude par la technique d'impédance électrochimique

Des mesures de l'impédance en mode potentiostatique ont été effectuées pour la caractérisation électrochimique de tous les échantillons, et aussi cette technique représente un outil très puissant pour la caractérisation morphologique de la surface des matériaux notamment les matériaux de surface poreuse [58, 59]

#### VI.2.3.a. Influence de teneur en Cr



**Figure VI-8 :** Courbes d'impédance pour les échantillons E4, E6, E7  
 A) diagramme de Nyquist, B) diagramme de Bode.

Les diagrammes obtenus dans ce cas présentent un comportement de type Warburg à haute fréquence (droite presque 45° par rapport au axes). Ces diagrammes rebouclent

cependant à basse fréquence de manière spécifique de chaque matériau pour atteindre une valeur limite réelle qui correspond à la réalisation de l'état stationnaire, et d'après les informations disponibles sur l'état physique de ces alliages « i.e. élaboration par la métallurgie de poudre », le comportement du spectre d'impédance pour ces alliages est convenable avec l'impédance d'une électrode poreuse en absence de la diffusion axiale des espèces électroactives à travers ces pores, plusieurs travaux sont effectués pour modéliser théoriquement le comportement électrochimique des matériaux métalliques poreux dans les différentes conditions aux limites « **transmissive boundary and reactive boundary** » [60, 61, 62, 63, 64] et pour ce cas le premier modèle théorique qui a été construit par **Levie** représente le modèle le plus adéquate, en prenant en considération les hypothèses suivantes [64].

- L'impédance locale est indépendante de  $x$
- Le gradient de concentration axial et la chute ohmique sont négligeables dans les pores
- La conductivité du solide est infinie « comportement d'une électrode métallique »

D'après ce modèle le courant axial qui rentre dans les pores se porte vers sa surface intérieure, et son intensité diminue en fonction de  $x$  qui représente la distance en allant de l'orifice du pore vers le fond. Les pores sont de forme cylindrique de rayon  $r$ .

$$\frac{dI}{dx} = -\frac{(2\pi r dx)j}{dx} = -2\pi r j$$

Tel que  $2\pi r dx$  représente la surface de la section du pore  $dx$  et  $j$  la densité de courant. Puisque la chute ohmique à travers la longueur du pore est négligeable on peut dire :

$$\frac{dE}{dx} = -I \left( \frac{\rho dx}{\pi r^2} \right) \frac{1}{dx} = -I \left( \frac{\rho}{\pi r^2} \right)$$

Dont  $\rho$  est la résistivité spécifique de la solution, et  $(\rho dx / \pi r^2)$  c'est la résistance d'une section  $dx$  de la solution dans le pore. La résistance de la solution par unité de longueur du pore est donnée par :  $R_0 = \rho / \pi r^2$  est exprimée en  $\Omega \cdot \text{cm}^{-1}$ . Et aussi le courant qui passe à travers un élément de surface  $dx$ , et qui est égale  $(2\pi r dx)j$ , peut être représenté par  $E/Z_0$ , dont  $Z_0$  est l'impédance du paroi du pore par unité de longueur du pore, en  $\Omega \cdot \text{cm}$ . on peut la représenter en prenant:  $Z_0 = Z_{eq} / 2\pi r$ , dont  $Z_{eq}$  est l'impédance spécifique de la paroi du pore  $\Omega \cdot \text{cm}^2$ .  $Z_{eq}$  consiste l'impédance faradique,  $Z_f$ , et l'impédance du double couche:

$$Z_{eq} = (1/Z_f + j\omega C_{dl})^{-1}.$$

L'impédance pour chaque pore est donnée par :

$$Z_{DeLevie} = (R_0 Z_0) \coth \left( l \sqrt{\frac{R_0}{Z_0}} \right)$$

L'impédance expérimentale est donnée par

$$Z_{exp} = \frac{Z_{DeLevie}}{n}$$

Le nombre  $n$  représente le nombre des pores, par combinaison entre ces expressions on trouve l'expression de  $Z_{exp}$  en fonction des trois paramètres géométriques.

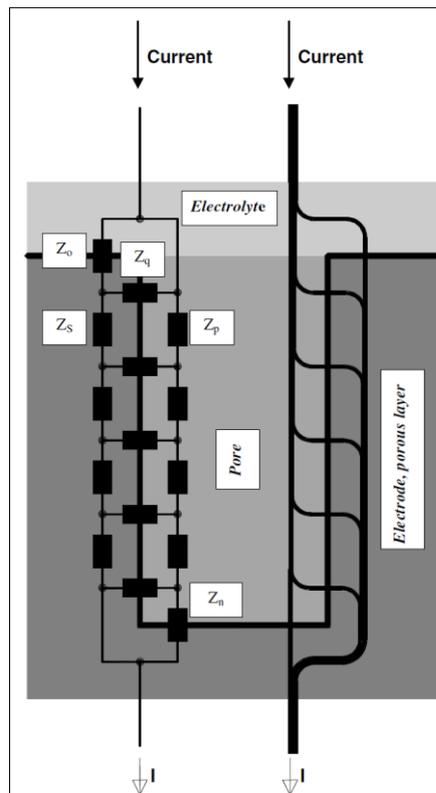
$$Z_{exp} = \frac{(\rho Z_{eq})^{1/2}}{\sqrt{2\pi n r^{3/2}}} \coth \left( l \sqrt{\frac{2\rho}{r Z_{eq}}} \right)$$

Le modèle de **De Lavie** connue une amélioration grâce au travail de **Lasia [65]**, dont il a considéré l'impédance faradique comme un paramètre dépend de la pulsation de l'oscillation de la surtension appliquée.

D'après ce travail, l'impédance pour les faibles fréquences tend vers une valeur réelle donnée par la formule suivante :

$$Z(\omega = 0) = R_p = \sqrt{\frac{\rho R_{ct}}{2\pi^2 r^3}} \coth \left( l \sqrt{\frac{2\rho}{r R_{ct}}} \right)$$

Le comportement de la porosité dépend de la profondeur de pénétration de signal dans les pores, donné par le paramètre  $\lambda$  tel que,  $\lambda = (r \widehat{z}_{eq} / 2\rho)^{1/2}$  et pour cela on distingue deux cas limite Pour  $\lambda \ll l$  et pour  $\lambda \gg l$ , notre cas est convenable avec la première proposition, dont la résistivité électrique dans les pores, qui dépend du diamètre et la résistance spécifique de l'électrolyte, empêche la transmission de la perturbation vers les fond des pores. Et le modèle physique de cette étude est illustré sur la figure suivante.



**Figure VI-9:** Modèle physique d'un pore

Le pore est de forme cylindrique d'un diamètre uniforme, dont ( $Z_n$ ), représente la surface de fond du pore, ( $Z_p$ ) est l'impédance de l'électrolyte à l'intérieur de pore, ( $z_q$ )

est l'impédance de la partie cylindrique à l'intérieure de pore, ( $Z_s$ ) est l'impédance du métal, et ( $Z_o$ ) l'impédance du surface extérieure comme il est indiqué sur la figure VI-9 [66, 65]

D'autre coté, ce modèle n'est pas suffisant pour décrire parfaitement le comportement de nos alliages, puisque le demi-cercle à un centre au-dessous de l'axe des réels, ce qui signifie que l'impédance spécifique des pores reflète le comportement d'un CPE, qui est due, peut être, à l'irrégularité géométrique de la surface à l'extérieurs et à l'intérieur des pores. Donc, on a une combinaison entre le comportement d'un fractal et celui d'une électrode poreuse avec l'absence de diffusion axial à travers ses pores [65]

$$Z_{eq} = [1/Z_f + (j\omega)^\alpha Q]^{-1}$$

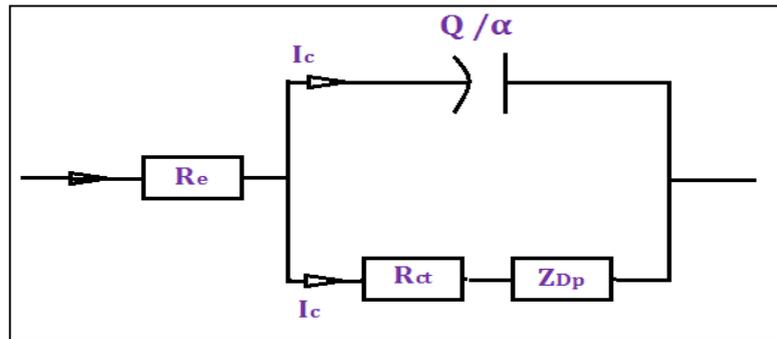
Le paramètre  $\alpha$  traduit l'intensité de la déviation par rapport à un système idéal. En traçant le logarithme de la partie imaginaire en fonction du logarithme de la fréquence, la valeur du paramètre  $\alpha$  peut être extraite en mesurant la pente du diagramme dans le domaine de fréquence associée au comportement CPE. Si  $\alpha$  est égal à 1, l'utilisation du CPE n'est pas nécessaire, et il peut être remplacé par une capacité. [14]

A partir des paramètres de cet élément, il est possible de remonter à une valeur de capacité à l'aide de l'équation de Brugg rappelée ici. [14]

$$C_f = Q^\frac{1}{\alpha} (R_e^{-1} + R_f^{-1})^\frac{\alpha-1}{\alpha} \quad \text{Dans le cas où} \quad Z_{CPE} = \frac{1}{Q(j\omega)^\alpha}$$

La résistance de polarisation est donnée par l'intersection du prolongement du demi-cercle capacitif avec l'axe des abscisses, et la résistance de l'électrolyte est déduite à partir de l'intersection de la droite qui représente l'impédance de Warburg à haute fréquence avec le même axe.

La ressemblance des spectres d'impédance des trois échantillons, E4, E6, E7 implique que tous les échantillons ont le même modèle physique proposé auparavant, ce qui peut être signifie que le taux de Cr n'affecte pas considérablement la morphologie des pores. Avec analogie entre le comportement de ce système électrochimique et un système électrique, on aura le circuit équivalent suivant. Il a fallu ajouter une autre impédance supplémentaire  $Z_D$ , pour prendre en compte l'intervention des processus qui sont dus à la présence des pores et la diffusion des espèces électroactifs vers la surface métallique. Et aussi la diffusion radiale dans les pores. [67]



**Figure V-10:** Circuit électrique équivalent pour les échantillons E4, E6, E7.

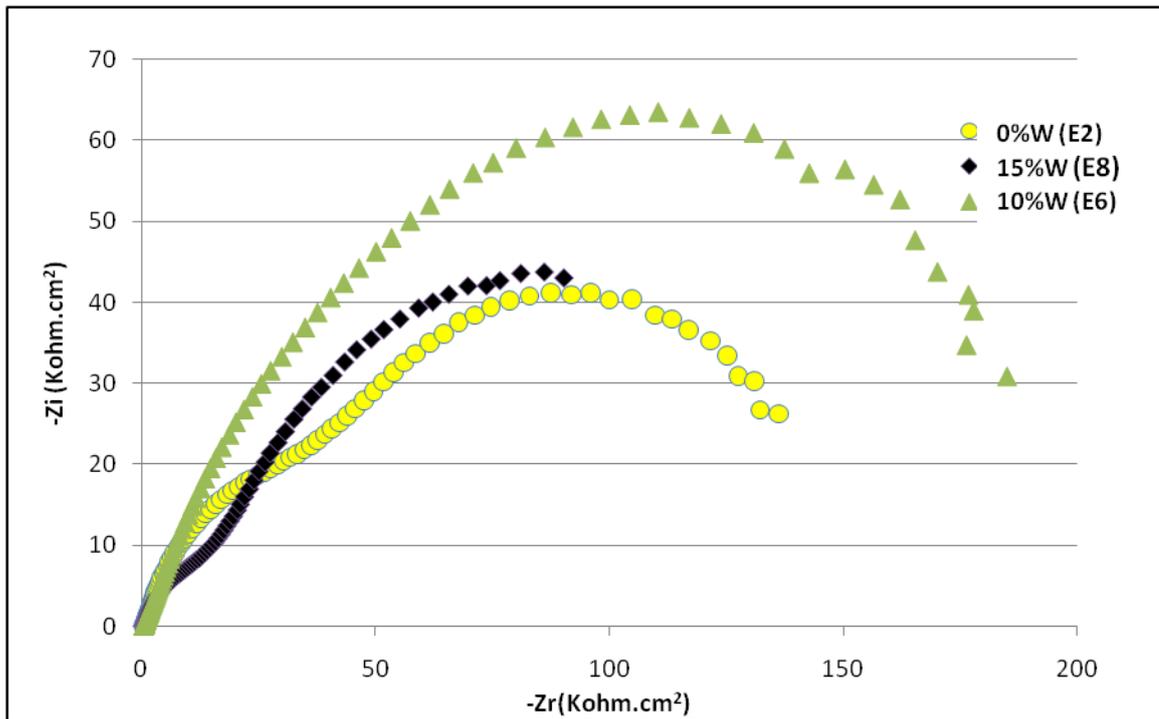
L'allure du diagramme d'impédance peut également donner des informations sur la géométrie des pores. Cependant, la modélisation de la géométrie des pores est complexe.

**Tableau VI-3 :** Paramètres électrochimique obtenus via des courbe d'impédance pour les échantillons (E4, E6, E7).

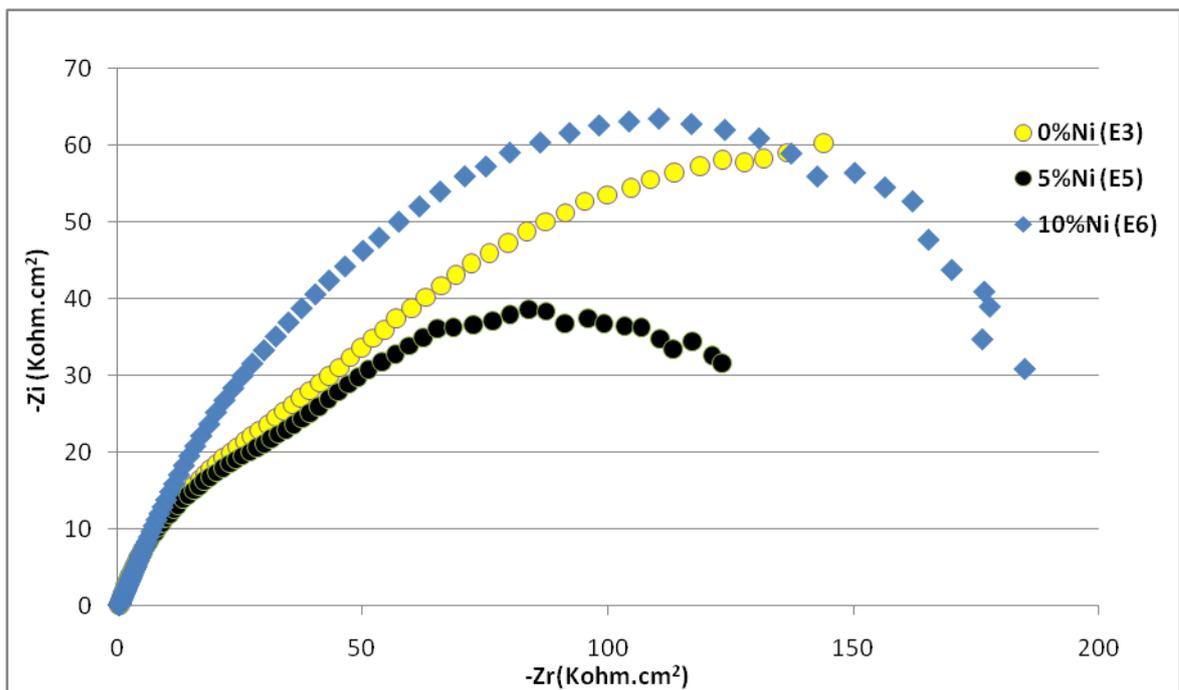
échantillon	$R_s$ (K $\Omega$ )	A	$R_t$ (K $\Omega$ .cm <sup>2</sup> )	$R_p$ (K $\Omega$ .cm <sup>2</sup> )	$C_{dl}$ ( $\mu$ Fcm <sup>-2</sup> )
E4	0,0154	0,67	189,437	189,453	16,8334
E6	0,0227	0,68	219,416	219,439	72,5281
E7	0,0235	0,67	193,534	193,557	92,094

Ces résultats révèlent visiblement que la résistance de polarisation pour les trois échantillons sont classées par ordre descendantes comme suite ; l'échantillon E6 puis E4 et finalement E7. Et pour la résistance de transfère de charge, on trouve que l'échantillon E6 donne un résultat meilleur que les deux autres échantillons E4, E7 ayant des résultats plus proches, à travers ces résultats on peut dire que l'échantillon E6 a le meilleure tenu à la corrosion dans ce milieu.

## VI.2.3.c. Influence de teneur en W et en Ni :



**Figure VI-11** : Superposition des spectres d'impédance pour les échantillons E2, E6, E8.  
« Représentation de nyquist »



**Figure VI-12** : Superposition des spectres d'impédance pour les échantillons E3, E5, E6.  
« Représentation de nyquist ».

Pour les échantillons E2, E3, E5 et E6 les spectres d'impédance montrent clairement une droite (45° par rapport aux axes), suivie par une combinaison de deux demi-cercle avec un chevauchement partiel et de centre au-dessous de l'axe des abscisses, implique un

comportement de type CPE. L'apparition de la combinaison de deux demi-cercles nous conduit à proposer plusieurs interprétations comme exemple.

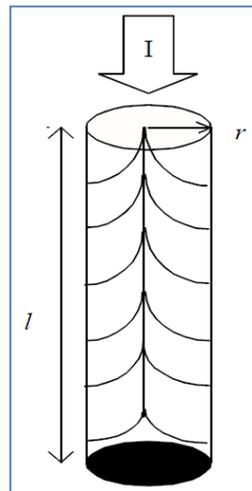
- 1) Un demi-cercle à haute fréquence due au transfert de charge au niveau de la double couche électrique suivi par un demi-cercle basse fréquence qui est du à la formation de la couche protectrice
- 2) Aussi ce diagramme indique probablement la présence de phénomène d'adsorption d'une seule espèce réactive avec un gradient de concentration négligeable au niveau de la surface comme il est indiqué par **Lasia [65]**

Mais, plusieurs études sont faites sur ce type d'alliage, élaboré par coulé et dans les mêmes conditions opératoires de notre étude, attestent la présence d'un seul demi-cercle capacitif, ce qui écarte ces deux propositions, et indique que l'état de surface joue un rôle prépondérant dans l'apparition de ces résultats. **[68]**

Aussi, ce comportement a été rencontrés par plusieurs auteurs ayant travaillé sur des électrodes poreuses. **[64, 66, 69, 70, 71]**

Et la plupart des chercheurs rendent ce phénomène au faible coefficient de diffusion des espèces électroactifs, et au développement de la couche diffuse à l'intérieur des pores **[71]**.

Aucune solution analytique n'a été proposée, si on prend en considération conjointement la chute ohmique à travers les pores et le gradient de concentration à l'intérieur des pores, pour avoir une solution analytique, il faut négligée la chute ohmique **[71]**.



**Figure VI-13:** Modèle physique représente le phénomène de diffusion dans un pore **[65]**.

Et lorsqu'on considère la surface intérieure des pores est électrochimiquement active avec une diffusion rapide des espèces électroactifs à l'extérieur des pores, en supposant que le gradient de concentration se produit seulement sur des plans parallèles à l'axe du pore, et il dépend seulement de la distance à partir de son orifice. Le spectre de l'impédance est représenté par deux demi-cercles, et la différence de l'admittance entre

les deux intersections de demi-cercle à haute fréquence ( $\varphi \rightarrow +\infty$ ), qui indique la résistance de transfère de charge, et à faible fréquence ( $\varphi \rightarrow 0$ ) qui indique, à son tour, la résistance de polarisation, avec l'axe des abscisses est donnée par la relation suivante [71]:

$$Y_{f,tot}(\varphi \rightarrow +\infty) - Y_{f,tot}(\varphi \rightarrow 0) = u \frac{p}{p+1} \left(1 - \frac{\tanh\sqrt{B}}{\sqrt{B}}\right) + \frac{u}{2} \left(\frac{1-p}{1+p}\right) \frac{\tanh\sqrt{B}}{\sqrt{B}} \left(1 - \frac{\sqrt{B}}{\sinh(2\sqrt{B})}\right)$$

Telle que:

$$B = \left(\frac{2k_s l^2}{rD}\right) P^{-\alpha} (1+P) = 2\Phi_0^2 (P^{-\alpha} + P^{1-\alpha})$$

$$\Phi_0^2 = \frac{k_s l^2}{rD}$$

$$P = e^{nf(E-E^0)}$$

**D** le coefficient de diffusion des espèces électrochimique, **Ks** est la constante standard de vitesse,  $\mathbf{f}=\mathbf{F}/\mathbf{RT}$ , et **n** est le nombre des électrons échangés dans le processus électrochimique,  $\Phi_0$  Le module de Theile.

Si  $B \rightarrow 0$  i.e.  $l^2/r \rightarrow 0$  Cette différence devient nulle, et la représentation du spectre donne un seule demi-cercle, par contre, si  $B \rightarrow +\infty$  cette présentation donne deux demi-cercle capacitifs de diamètres identiques, et le rapporte entre les deux admittances est donné par :

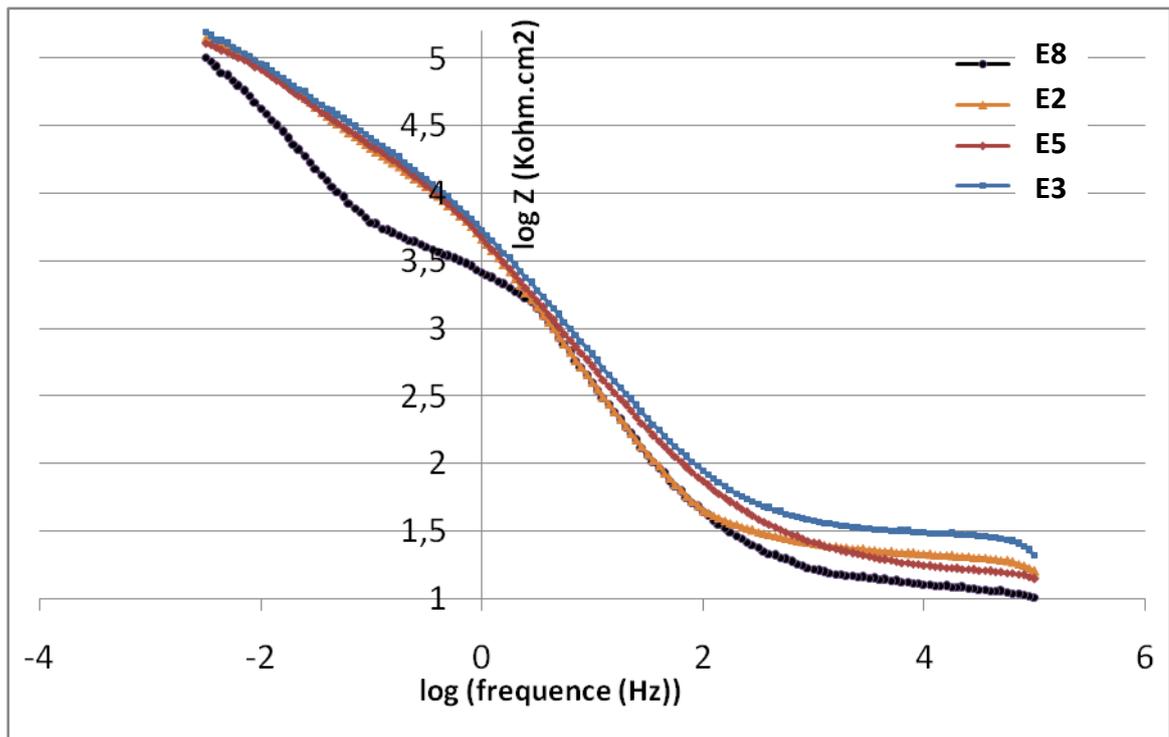
$$Y(f, tot)(\varphi \rightarrow +\infty) = \frac{u}{2} \frac{1}{\sqrt{B}}$$

$$Y(f, tot)(\varphi \rightarrow 0) = \frac{u}{4} \frac{1}{\sqrt{B}}$$

$$\frac{Y(f, tot)(\varphi \rightarrow +\infty)}{Y(f, tot)(\varphi \rightarrow 0)} = \frac{R_p}{R_t} = 2$$

le problème de modélisation de ce comportement est réellement très compliqué, à cause de la présence des variétés des pores de distribution, taille et la morphologie de surface absolument incertains, comme il est indiqué par plusieurs chercheurs [72].

La figure VI-14 suivante montre les spectres d'impédance selon la représentation de Bode pour tous les échantillons (E2, E3, E5, E6.). Un changement de la ponte est observé pour tous ces alliages à une fréquence entre 3,14HZ et 0,44 Hz qui atteste la présence de deux constantes de temps.



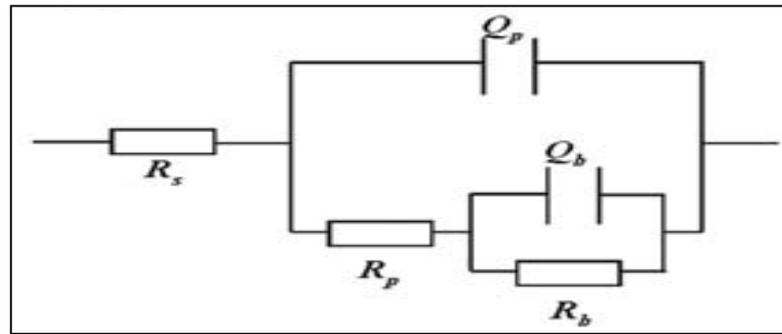
**Figure VI-14** : Superposition des spectres d'impédance sous la représentation de Bode pour les échantillons E2, E3, E5, E8.

L'analyse des tableaux (VI-3 et VI-4) indique que les résultats de résistance de polarisation restent en entente avec les résultats des deux tests précédents, dont l'échantillon E3 donne un meilleur comportement, suivie par l'échantillon E8, puis par l'échantillon E5, et dernièrement E2.

La résistance de polarisation donne une image globale sur le processus de corrosion, mais la résistance de transfère de charge reflète la noblesse de la structure métallique, et indique le degré d'empêchement des phases qui présentes au niveau de la surface à la libération des ions métallique. D'après les résultats montrés dans le tableau suivant, l'échantillon E3 révèle une bonne résistance de transfère de charge, ce qui signifie que les phases formées dans cet échantillon sont plus nobles que ceux des autres échantillons, et il est suivi par l'échantillon E8, puis E5, et dernièrement l'échantillon E2.

La résistance additionnel, due aux pores, interprète la difficulté de transmission de signale à l'intérieur des pores qui sont colmatés par les produites de corrosion, théoriquement cette résistance dépend de la géométrie des pores ouvertes sur la surface « i.e. paramètre B ». Et d'après le tableau (VI-4), on constate que l'échantillon E3 présente toujours le meilleur résultat suivie dans ce cas par l'échantillon E2, puis par l'échantillon E5, et dernièrement on trouve l'échantillon E8.

Cette analyse théorique nous conduit à faire une analogie entre ce comportement avec un comportement d'un circuit électrique qui donne la même réponse à une perturbation de potentiel entre ces bornes.

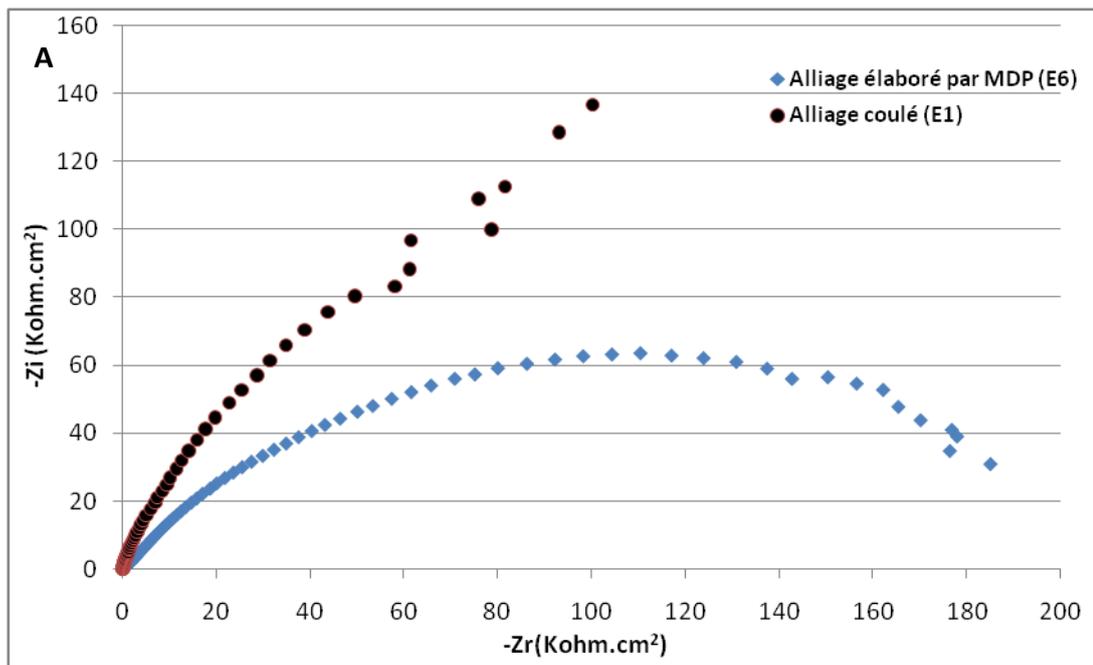


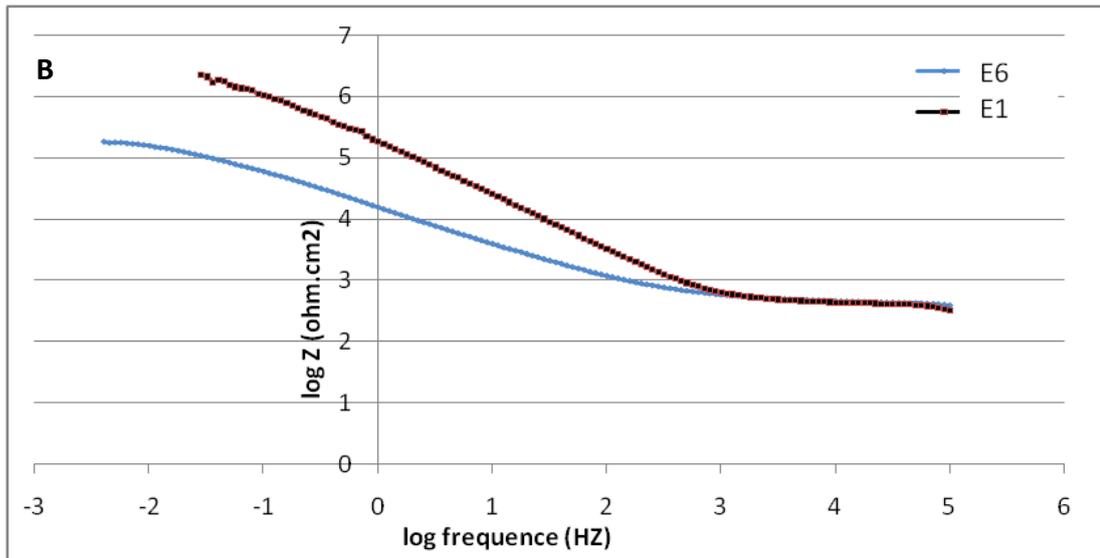
**Figure VI-15 :** Circuit électrique équivalent au comportement d'échantillons E2, E3, E5, et E8.

Pour ce modèle,  $R_s$  représente la résistance de la solution,  $R_p$  la résistance additionnel de la solution à l'intérieur des pores,  $R_b$  est la résistance de transfère de charge au niveau de la surface extérieure,  $C_p$  est la capacité de la surface intérieure des pores, et  $C_b$  est la capacité de la surface extérieure.  $Q$  est l'intensité de l'élément constant de phase CPE (CPE), [73]

### VI.2.3.c. Le spectre d'impédance pour l'alliage coulé (échantillon E1)

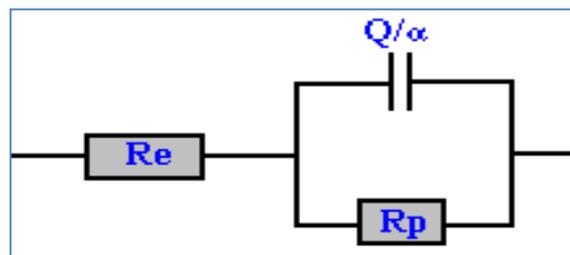
la figure VI-16 illustre la différence de spectre d'impédance entre l'alliage coulé (échantillon E1), et celui élaboré par la métallurgie de poudre (échantillon E6), ces résultats attestent les résultats rencontrés par le test potentiodynamique, dont la résistance de polarisation de l'alliage coulé (E1) est nettement plus grande que l'alliage élaboré par MDP (E6), ce qui reflète l'importance de l'état de surface, et ce qui est en accord avec plusieurs travaux qui montrent l'influence de l'état de surface sur la résistance à la corrosion [68]





**Figure VI-16:** Courbe d'impédance pour l'échantillon E1  
A) diagramme de Nyquist, B) diagramme de Bode.

Le spectre d'impédance pour l'échantillon E1 comporte un seul demi-cercle capacitif de centre au-dessous de l'axe des abscisses, cette forme nous a conduit à choisir un schéma électrique très simple pour modéliser le comportement de cette électrode, ce schéma comporte une résistance de l'électrolyte ( $R_e$ ) mise en série avec la résistance de polarisation ( $R_p$ ) en parallèle avec une capacité. La capacité a été remplacée par un élément à phase constante ( $CPE$ ), afin de prendre en compte le comportement non-idéal de l'interface (Figure VI-17).



**Figure VI-17:** Circuit électrique équivalent modélisant le comportement de l'échantillon (E1).

À haute fréquence, les deux spectres convergent vers une seule valeur, qui représente la résistance de l'électrolyte, puisque seulement la résistance qui a une réponse instantanée à la perturbation du potentiel. D'après ces résultats, et à l'aide du logiciel Zview, la résistance moyenne de l'électrolyte est estimée de **15,35  $\Omega \cdot \text{cm}^2$**

Le tableau suivant montre tous les paramètres extraits via les courbes d'impédance électrochimique.

**Tableau VI-4 : Résultats de test d'impédance pour les échantillons E1, E2, E3, E5, E8.**

Echantillon s	$R_s$ ( $K\Omega.cm^2$ )	$R_p$ ( $k\Omega.cm^2$ )	$\alpha_p$	$C_p$ ( $\mu Fcm^{-2}$ )	$R_{ct}$ ( $k\Omega.cm^2$ )	$\alpha_b$	$C_{dl}$ ( $\mu Fcm^{-2}$ )	$R_p$ ( $k\Omega.cm^2$ )
E1	0,01535				423,7398	0,96	1,0109E-05	423,76
E2	0,01584	81,64	0,65	2,7825E-05	80,79416	0,61	0,00019699	162,45
E3	0,02201	107,22	0,71	8,602E-06	232,928	0,67	0,00024244	340,17
E5	0,01479	63,34	0,7	1,995E-05	100,4352	0,59	0,0001995	163,79
E8	0,0125	22,56	0,59	1,8562E-05	171,0775	0,61	0,00026039	193,65

### VI.3 Etude électrochimique dans la solution salée - glucosée

Plusieurs travaux sont effectués pour révéler l'influence du glucose sur le comportement électrochimique des alliages Cr-Co et des autres biomatériaux [74, 75, 76]. Afin de mettre en évidence son effet sur tous les échantillons de notre étude, on a refait les mêmes tests précédents dans une solution de 9 g/l NaCl avec la présence de 1 g/l de glucose qui correspond à la concentration du glucose dans le sang humain.

#### VI.3.1 Etude de l'influence de glucose sur le potentiel à l'abandon

les figures données dans l'annexes indiquent l'évolution du potentiel de corrosion pour tous les échantillons concernés, et on constate que dans le milieu glucosé tous les alliages élaborés par la métallurgie de poudre montrent une chute de potentiel de corrosion en fonction de temps, suivie par une stabilisation, dont les résultats du temps de stabilisation et le potentiel de corrosion pour chaque échantillon sont illustrés dans le tableau VI-5, et on constate un déplacement du potentiel de corrosion vers les valeurs positives et une certaine facilité d'obtenir l'état stationnaire dans la solution glucosée que dans la solution non glucosée pour tous les échantillons surtout pour les échantillons E2, E4, E5, E6, et E7, qui peut être interprété par un effet d'inhibition du glucose suite à son interaction avec la surface métallique, qui conduit par la suite à une diminution supplémentaire de l'énergie libre du système. Et pour l'alliage coulé (E1), on remarque une montée de cette courbe sans enregistrement de la perturbation de potentiel sur la courbe de potentiel, comme c'était le cas avec le milieu non glucosé, ce qui indique que la couche passive formée sur la surface en milieu glucosé est plus résistante aux ions de chlorures, et l'alliage E1 dans ce milieu ne devient pas susceptible à la corrosion par piqûre, Ces résultats sont en accord avec plusieurs travaux effectués pour prouver l'effet du glucose sur la corrosion des implantés chirurgicales [74, 75, 76].

**Tableau VI-5 : Résultats de test de polarisation potentiodynamique.**

Echantillons	Composition	Potentiel de la corrosion $E_{cor}(mv)$	Le temps de stabilisation de potentiel
E1	Coulé	50	250
E2	Co20Cr10Ni	-300,2	81
E3	Co20Cr10W	-280,9	200
E4	Co25Cr10Ni10W	-342,8	235
E5	Co20Cr5Ni10W	-298,5	100
E6	Co20Cr10Ni10W	-300,4	196
E7	Co15Cr10Ni10W	-287,6	52
E8	Co20Cr10Ni15W	-305,3	185

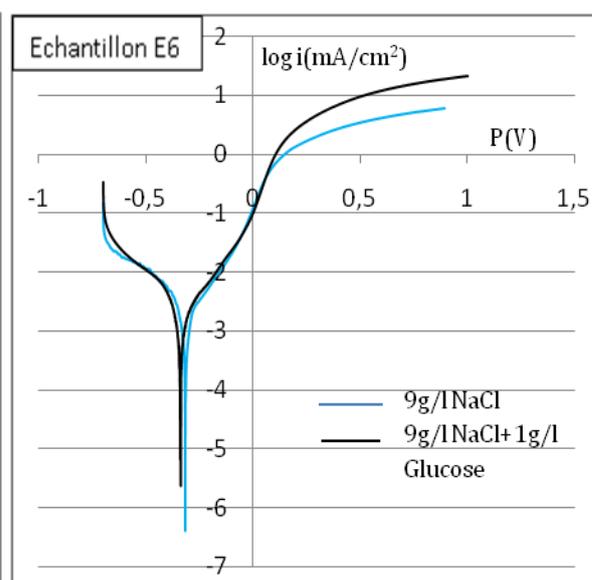
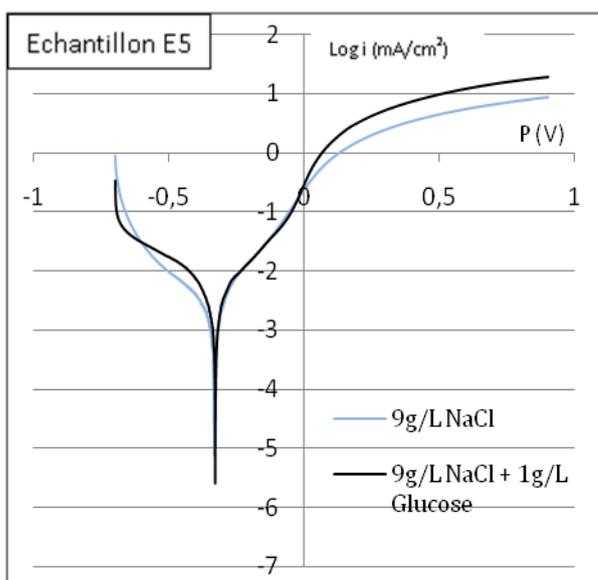
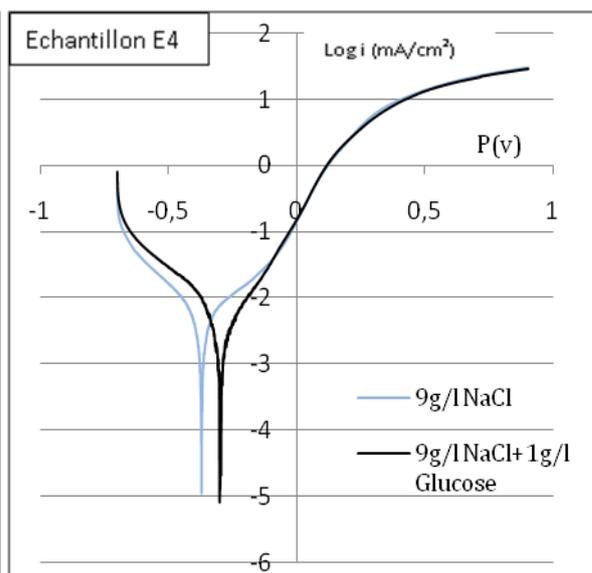
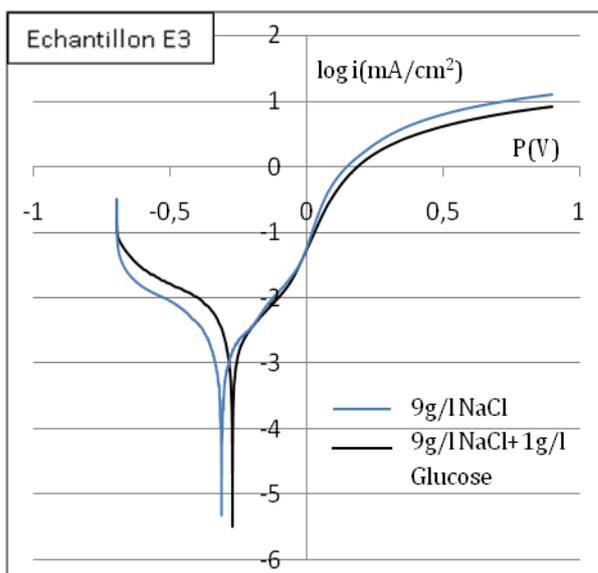
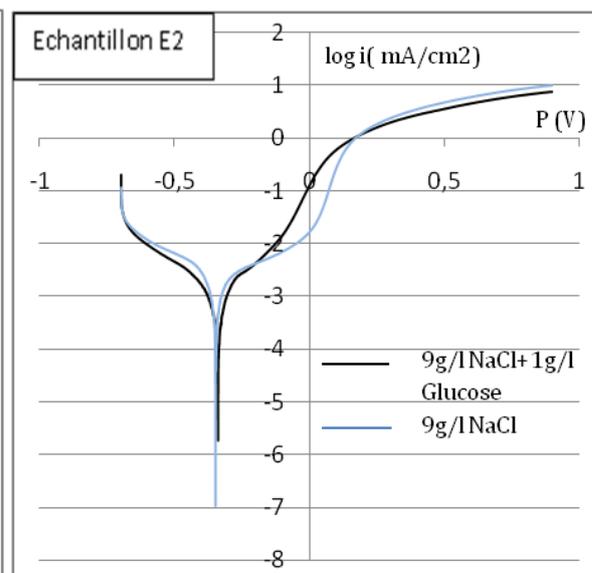
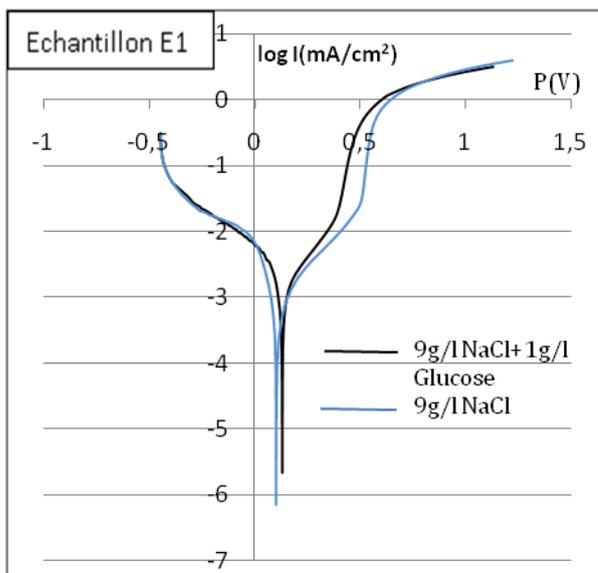
### VI.3.2 Etude de l'influence de glucose sur la polarisation potentiodynamique

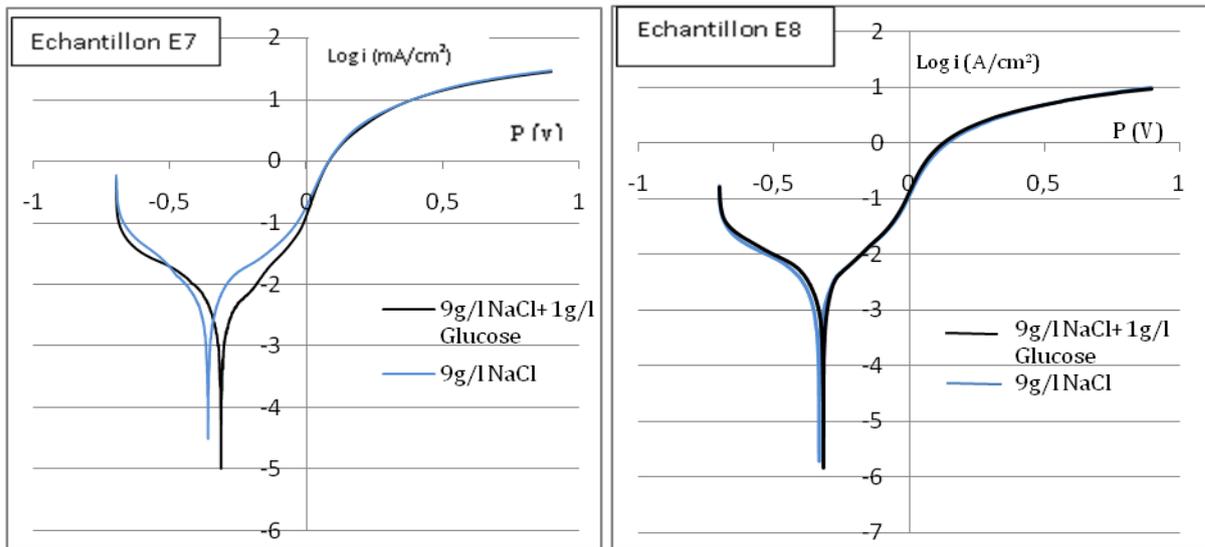
Afin de déterminer le pouvoir du glucose à inhibition, on a réalisé une série de mesures potentiodynamique pour tous les échantillons de notre étude, le tableau VI-6 regroupe les valeurs des paramètres électrochimiques déterminées à partir des courbes de polarisation obtenues, à savoir la densité du courant de corrosion ( $i_{corr}$ ), le potentiel de corrosion ( $E_{corr}$ ), ainsi que l'efficacité inhibitrice de la corrosion ( $P_{i_{corr}}$ ) qui est définie par :

$$P_{i_{corr}}(\%) = \left(1 - \frac{i'_{corr}}{i_{corr}}\right) \times 100$$

$i_{corr}$  et  $i'_{corr}$  correspondent respectivement aux densités de courant de corrosion enregistrées en l'absence et en présence de glucose. Ces densités ont été déterminées par extrapolation des droites cathodiques et anodiques de Tafel au potentiel de corrosion.

Les courbes montrent que la présence du glucose déplace le potentiel de corrosion vers le côté anodique pour tous les échantillons.





**Figure VI-18** : Courbes de polarisation potentiodynamique pour tous les échantillons.

Généralement, les inhibiteurs de corrosion forment une couche barrière sur la surface métallique, qui modifie les réactions électrochimiques en bloquant soit les sites anodiques (siège de l'oxydation du métal), soit les sites cathodiques (siège de la réduction du dioxygène en milieu neutre aéré ou siège de la réduction du proton  $H^+$  en milieu acide), et cela conduit à une augmentation de potentiel de corrosion [77].

Ces tests montrent clairement l'effet d'inhibition de glucose à la corrosion, décelé à partir des tests de potentiel en circuit ouvert, dont pour tous les échantillons, les deux courants partiels anodique et cathodique sont diminués, et les valeurs du potentiel de corrosion sont déplacées vers des valeurs plus nobles. Ces observations confirment l'effet mixte du glucose, et montrent clairement, que le glucose réduit la dissolution anodique de tous les alliages étudiés, et retarde l'évolution de la décharge cathodique. Mais cet effet reste spécifique de chaque alliage dont on constate pour les échantillons E3, E5, et E4, que l'effet de blocage de la décharge cathodique est prédominant que l'effet de blocage anodique, et en revanche, l'effet de la réduction de dissolution anodique s'impose pour les échantillons E2, et E7.

Ces échantillons montrent que le glucose a un effet énergétique, dont l'adsorption du glucose est accompagnée par une modification des cinétiques réactionnelles (réduction cathodique ou dissolution anodique).

La légère modification des pentes de Tafel cathodiques et anodique pour les échantillons E6, E8 et l'alliage coulé E1, suite à l'ajoute de glucose, peut être interprétée par un effet de blocage non réactif de la surface, montre que les deux réactions de réduction de l'oxygène et de l'oxydation du métal au niveau de la surface de ces alliages n'est pas modifiée par l'addition du glucose, et qu'elle se fait sans modifier l'énergie d'activation de ces réactions. Cela revient à diminuer la surface réactionnelle correspondante. L'effet de blocage peut être purement géométrique, sans préférence de l'adsorbant pour des sites particuliers de la surface (recouvrement neutre). L'identité des pentes de Tafel pour un système non inhibé, et pour le même système en présence de l'inhibiteur est

donc une indication du blocage non réactif de la surface. L'inhibiteur s'adsorbe d'abord sur la surface de métal avant d'agir par simple blocage de ses sites actifs. Un comportement de ce type a également été observé dans de nombreux travaux. [78]

Pour l'échantillon E2 et l'alliage coulé E1 on constate clairement une diminution de potentiel de transpassivation, ce qui indique probablement que la couche des molécules du complexe (Ni-Cr)-glucose [74], qui ont causé le blocage des sites actifs anodique, est relativement très mince, et n'est pas suffisante pour assurer la protection totale de la surface, cela conduit à une rapide dissolution durant la polarisation anodique, et induit une piqûration précoce de la surface métallique par rapporte au milieu de NaCl seulement, ces résultats sont en accord avec plusieurs travaux qui interprètent l'insuffisance de la quantité d'inhibiteur pour assurer une protection totale de la surface [79].

Ce tableau montre les résultats extraits à partir des tests potentiodynamique, dont on trouve que le pouvoir de glucose à l'inhibition sur l'échantillon E4 et E7 est plus important que les autres échantillons.

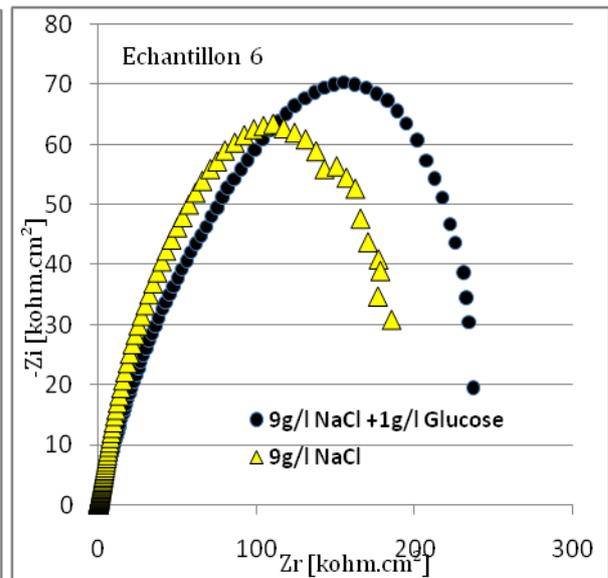
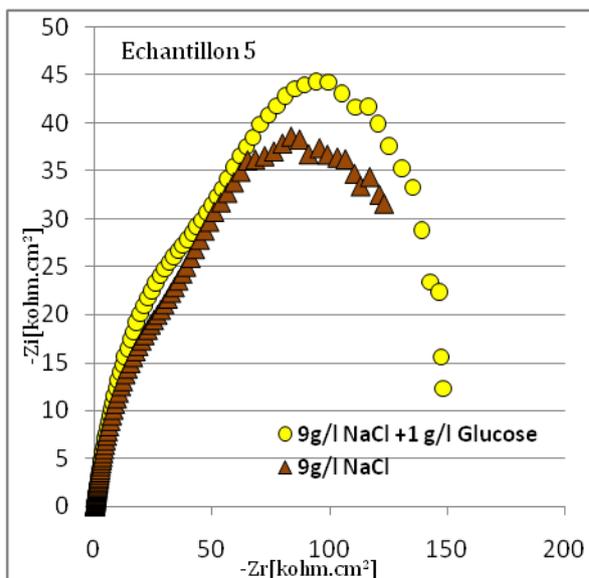
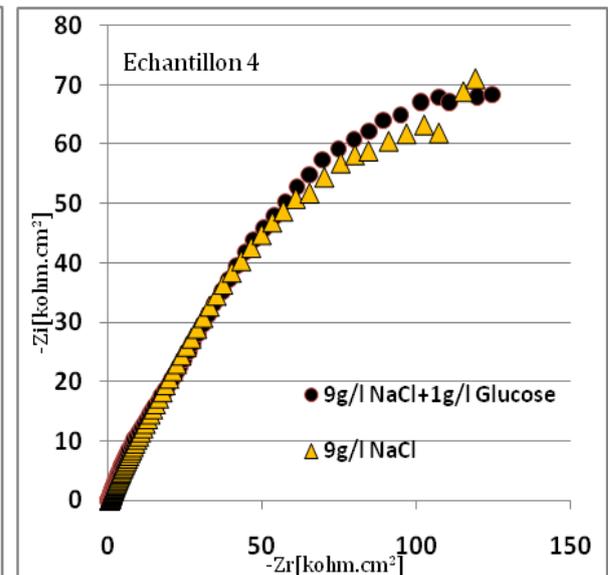
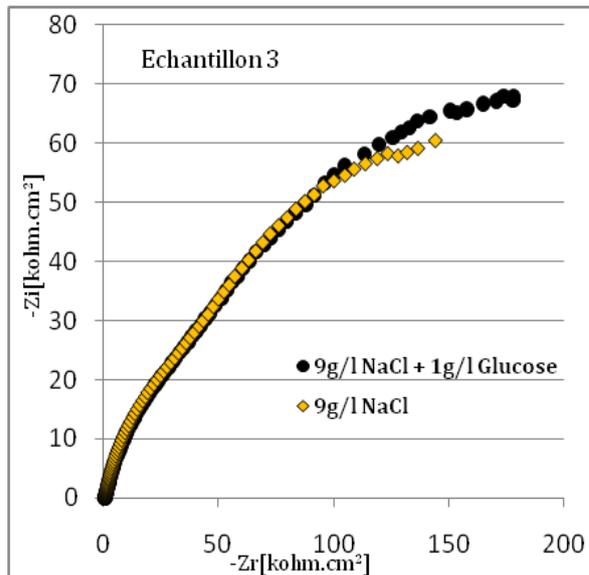
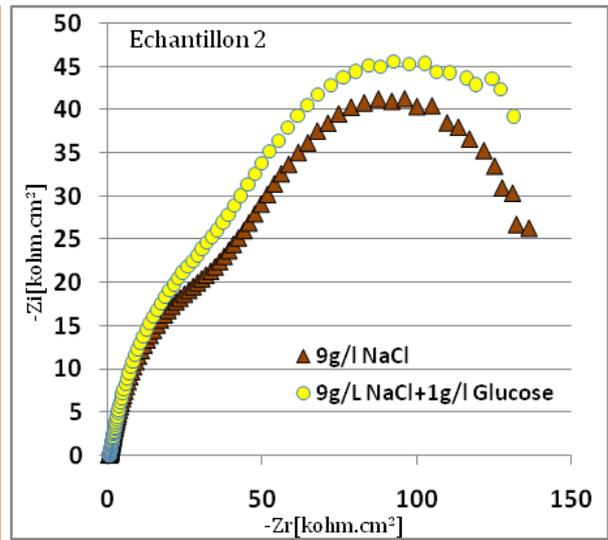
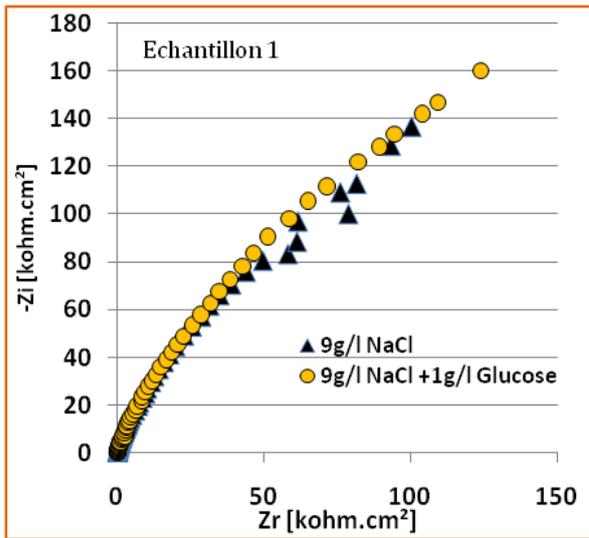
**Tableau VI-6:** Résultats des tests de polarisation potentiodynamique.

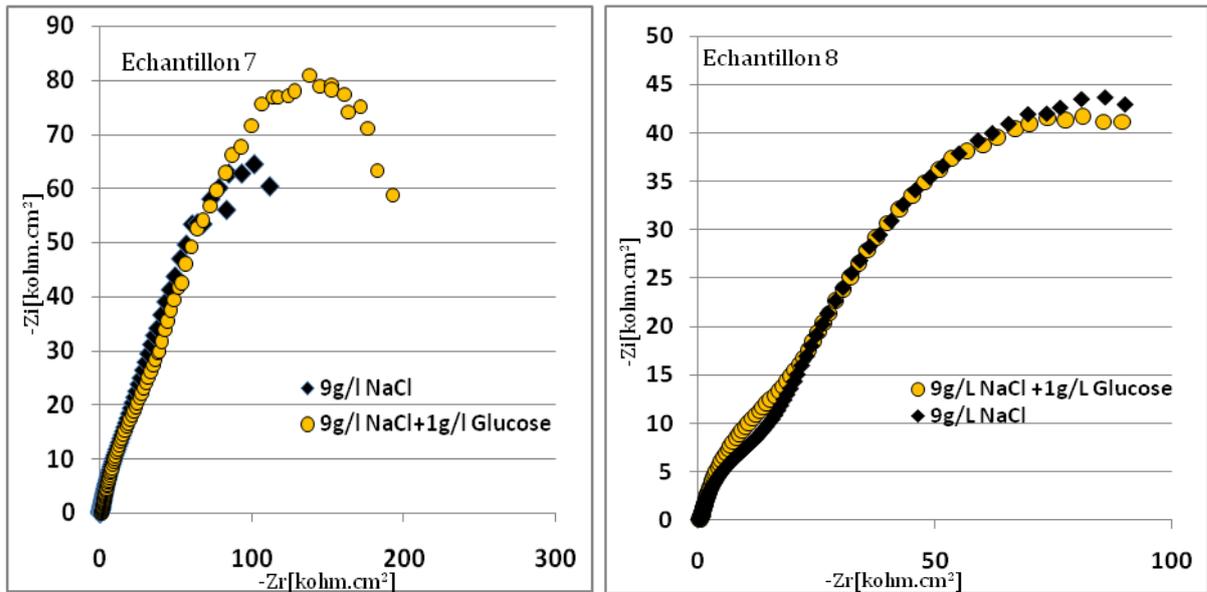
Echantillon	Potentiel de la corrosion $E_{cor}(mv)$	Densité de Courant de corrosion $i_{cor}(\mu A/Cm^2)$	Résistance de polarisation $K\Omega Cm^2$	Le pouvoir inhibitrice
Coulé (E1)	98,52	0,1071	495,24	32,39
Co20Cr10Ni (E2)	-339,82	0,6025	169,17	20,56
Co20Cr10W (E3)	-274,37	0,3981	356,11	18,52
Co25Cr10Ni10W (E4)	-301,25	1,5848	148,04	57,71
Co20Cr5Ni10W (E5)	-330,6	1,4125	160,88	35,87
Co20Cr10Ni10W (E6)	-316,75	1,3182	220,39	38,76
Co15Cr10Ni10W (E7)	-314,54	1,9952	223,12	59,07
Co20Cr10Ni15W (E8)	-315,12	0,9314	211,14	22,51

### VI.3.3 Impédance électrochimique

Plusieurs travaux attestent que durant la polarisation, la charge au niveau de la surface est différente de celle dans le cas où le potentiel est égal au potentiel en circuit ouvert « OCP », ce qui influence la formation de la couche d'adsorption des molécules organiques, et affecte considérablement le mécanisme du blocage des sites actifs, pour cela on a opté pour la technique d'impédance pour décrire scrupuleusement l'influence du glucose sur le comportement de nos échantillons sans aucune source d'erreur. [6]

La figure VI-19 illustre les spectres de Nyquist pour tous les échantillons de notre étude





**Figure VI-19** : Spectres d'impédance pour tous les échantillons préparés.

Pour tous les alliages, on trouve que les spectres gardent toujours la même forme quelque soit le milieu d'étude glucosé ou non, dont pour les alliages coulé E1 et les échantillons E6, E4, et E7, les graphes sont constitués d'une boucle capacitive principale sous forme de demi-cercle, et une seule constante de temps est observée, dont son centre est situé au dessous de l'axe des réels. Ce type de diagramme indique généralement que la réaction de corrosion est contrôlée par un processus de transfert de charges sur une électrode solide, de surface hétérogène, et irrégulière, et ces résultats attestent les résultats des études potentiodynamique et du potentiel en circuit ouvert, on peut dire, que l'ajoute de glucose augmente le diamètre du demi cercle capacitif, et par la suite la résistance de polarisation et la résistance de transfère de charge dont les résultats sont élucidés dans le tableau VI-7.

**Tableau VI-7** : Paramètres électrochimique obtenus à partir de test d'impédance pour les échantillons E1, E4, E6, E7

Echantillon	$R_s$ (K $\Omega$ .cm <sup>2</sup> )	$R_{ct}$ (k $\Omega$ .cm <sup>2</sup> )	$\alpha_b$	$C_{dl}$ ( $\mu$ Fcm <sup>-2</sup> )	$R_p$ (k $\Omega$ .cm <sup>2</sup> )
E1	0,024	524,32	0,97	9,81E-06	524,34
E4	0,0251	188,15	0,69	26,67	188,18
E6	0,0306	238,09	0,64	50,43	238,12
E7	0,0281	235,43	0,73	24,33	235,46

Le spectre d'impédance pour tous les autres échantillons, E2, E3, E5, et E8 comporte toujours une droite, de type Warburg, à haute fréquence, suivie par deux constants de temps, que se soit dans le milieu glucosé ou non, dont, un demi cercle à haute fréquence dû à la présence de porosité ouverte sur la surface, et à la présence de la diffusion axial à travers ces pores, et un demi cercle à basse fréquence est dû à un comportement capacitif de ces types d'alliage, les résultats sont montrés dans le tableau suivant.

**Tableau VI-8:** Paramètres électrochimique obtenus à partir de test d'impédance pour les échantillons E2, E3, E5, E8.

Echantillon	R <sub>s</sub> (KΩ.cm <sup>2</sup> )	R <sub>p</sub> (kΩ.cm <sup>2</sup> )	α <sub>p</sub>	C <sub>p</sub> (μFcm <sup>-2</sup> )	R <sub>ct</sub> (kΩ.cm <sup>2</sup> )	α <sub>b</sub>	C <sub>dl</sub> (μFcm <sup>-2</sup> )	R <sub>p</sub> (kΩ.cm <sup>2</sup> )
E2	0,026	103,12	0,69	1,08E-05	75,55	0,67	1,00E-04	178,67
E3	0,019	106,55	0,7	8,40E-06	243,18	0,68	8,64E-05	349,73
E5	0,023	98,67	0,74	8,80E-06	54,45	0,65	2,51E-04	153,12
E8	0,017	47,43	0,64	5,61E-06	148,2261	0,61	7,92E-05	185,67

L'ajout de glucose entraîne une diminution de la capacité de la double couche électrique pour les échantillons E2, E3, E4, E5, et E7, une augmentation de cette dernière pour les échantillons E1, E6, et E8. Et puisque le modèle théorique de la capacité de double couche électrique suivante Helmholtz est donné comme suite:

$$C_{dc} = \frac{\epsilon \epsilon_0}{e} S$$

Dont  $\epsilon$  et  $\epsilon_0$  étant respectivement la constante diélectrique et la permittivité du milieu,  $e$  l'épaisseur de la double couche électrique et  $S$  la surface de l'électrode. L'adsorption du glucose à la surface de cet échantillon a donc pour effet de réduire la constante diélectrique du milieu  $\epsilon$ , et/ou d'augmenter l'épaisseur de la double couche électrique pour les échantillons E2, E3, E4, E5, et E7. Mais pour l'alliage coulé E1, E6, et E8 on remarque une augmentation de la capacité de double couche, et de la résistance de transfert de charge conjointement suite à l'addition du glucose, ce qui indique que le mécanisme de blocage de la surface de ces alliages est différent des autres échantillons.

Une augmentation de la résistance de transfert de charge est enregistrée pour tous les échantillons, dont les molécules du glucose s'adsorbent à la surface du métal. Le film ainsi formé sert de barrière bloquante, qui empêcherait les ions corrodants de l'électrolyte d'atteindre la surface de l'électrode, ce qui la protège efficacement contre la corrosion, Par conséquent, plus la surface est bloquée, plus la résistance de transfert de charge est élevée.

Pour tous les échantillons on constate une légère augmentation de la résistance de l'électrolyte, et la résistance additionnelle dans les pores pour les échantillons E2, E3, E5, et E8 suite à l'addition de glucose, cela est dû probablement à une diminution de l'activité chimique des ions Na<sup>+</sup> et Cl<sup>-</sup> par la formation des complexes entre les molécules de glucoses et les espèces porteurs de la charge électrique.

Le glucose influence positivement sur la résistance de transfert de charge à l'intérieur et à l'extérieure des pores, et la modélisation théorique et le circuit électrique équivalent mentionnée auparavant pour décrire le comportement de ces alliages dans un milieu de

9% NaCl reste valable pour décrire le comportement dans la même solution avec 1g/l de glucose.

## Conclusion

A l'issue des caractérisations menées sur les sept échantillons élaborés par métallurgie des poudres (E2 à E8) ainsi que l'échantillon réalisé par coulé classique (E1), nous pouvons tirer les conclusions suivantes :

L'augmentation de la pression de compactage engendre une porosité plus faible mais la dureté des alliages augmente. Aussi, la dureté est influencée par la teneur en Chrome (Cr) et en Tungstène (W) car plus la concentration de ces deux éléments est grande plus la quantité de phases dures formées dans l'alliage devient plus grande. Le Nickel (Ni), par contre a un effet inverse que celui du Cr et du W suite à la modeste dureté des phases formées par cet élément lorsqu'il est présent dans l'alliage.

Les résultats des tests de potentiel en circuit ouvert et de polarisation potentiodynamique dans une solution salée à «0,9 g/l » indiquent que l'alliage E6 à 20% Cr ( $\text{Co}_{60}\text{Cr}_{20}\text{Ni}_{10}\text{W}_{10}$ ) présente de meilleurs résultats que les alliages à 15%Cr ( $\text{Co}_{65}\text{Cr}_{15}\text{Ni}_{10}\text{W}_{10}$ ) et à 25% de Cr ( $\text{Co}_{55}\text{Cr}_{25}\text{Ni}_{10}\text{W}_{10}$ ). Ces résultats restent cependant insuffisants en comparaison avec les performances de l'alliage coulé E1 (MESA « Ni-Cr-Fe »).

Les tests menés dans la solution salée à 0,9 g/l et glucosée à 1% montre que le glucose a un effet positif sur la résistance de polarisation car il induit un blocage non réactif sur la surface de l'alliage particulièrement pour les alliages E6 ( $\text{Co}_{60}\text{Cr}_{20}\text{Ni}_{10}\text{W}_{10}$ ) et E8 ( $\text{Co}_{55}\text{Cr}_{20}\text{Ni}_{10}\text{W}_{15}$ ) ainsi que l'alliage coulé E1 (Ni-Fe-Cr). Par contre, il a un effet énergétique sur les autres alliages, mais cet effet reste spécifique de chaque alliage. Pour les alliages E3 ( $\text{Co}_{70}\text{Cr}_{20}\text{Ni}_{10}\text{W}_{10}$ ), E5 ( $\text{Co}_{65}\text{Cr}_{20}\text{Ni}_{5}\text{W}_{10}$ ) et E4 ( $\text{Co}_{55}\text{Cr}_{25}\text{Ni}_{10}\text{W}_{10}$ ), l'effet de blocage de la décharge cathodique est prédominant que l'effet de blocage anodique. Pour les échantillons E2 ( $\text{Co}_{70}\text{Cr}_{20}\text{Ni}_{10}\text{W}_0$ ) et E7 ( $\text{Co}_{65}\text{Cr}_{15}\text{Ni}_{10}\text{W}_{10}$ ) en revanche, c'est l'effet de la réduction de dissolution anodique qui s'impose.

La technique d'impédance électrochimique confirme les résultats obtenus par les tests de polarisation potentiodynamique et elle dévoile la contribution de chaque mécanisme réactionnel dans la réaction électrochimique globale pour chaque alliage. Elle montre un comportement assez spécifique des alliages E4, E6 et E7 par rapport aux autres alliages en raison de l'absence de diffusion axiale à travers les pores dans cet ensemble d'alliages et sa présence dans les autres alliages.

Les tests électrochimiques menés dans la solution salée et glucosée, qui représente au mieux les concentrations de sel et de glucose du corps humain ont montré une diminution de la capacité de la double couche électrique pour les alliages E2, E3, E4, E5, E7 et une augmentation pour les alliages E1, E6, E8.

De façon plus globalement, les différentes caractérisations morphologique et électrochimique menée « in-vitro » indique que l'échantillon E3 ( $\text{Co}_{70}\text{Cr}_{20}\text{Ni}_{10}\text{W}_{10}$ ), est le

meilleur candidat pour un biomatériau élaboré par la métallurgie de poudres, en attendant bien sûr, la confirmation des tests d'implantation chez l'animal « test in-vivo ».

Nous souhaitons que ce travail soit complété par d'autres techniques d'investigation sur ces nuances d'alliages pour pouvoir généraliser les résultats. Aussi, il serait souhaitable de faire une modélisation de la géométrie des pores pour voir son influence sur le comportement électrochimique de cet ensemble de biomatériaux. Cette étude pourrait donner une interprétation plus complète de la différence observée entre le comportement des trois alliages E4, E6, E7 et les autres alliages.

**Bibliographie**

- [1] : MALINGE Antoine thèse de doctorat «Etude de frittage de poudres de carbure de silicium de taille nanométrique. Application à l'élaboration des fibres». 2011.
- [2] D.Bouvard, « Métallurgie des poudres », Edition Hermes Science, Paris, 2002.
- [3] R. W. Germain, «Powder Metal Science», 1984.
- [4]: D. Hoge, J.A. Pask, « Thermodynamic and Geometric Considerations of Solid State Sintering », Ceram. Int., 1977, vol. 3.
- [5]: OURAHMOUNE Réda El Hak. Mémoire de magistère « caractérisation et consolidation d'une poudre de bronze élaborée par broyage mécanique des copeaux d'usinage» *ENP Année 2006*.
- [6]: Dan Sun, Thesis submitted for the degree of Doctor « abrasion corrosion of cast Cr-Co-Mo in simulated hip joint environments » 2009.
- [7]: GEORGE Bellefontaine, theses submitted for the degree of *Master*« The corrosion of Co-Cr-Mo alloys for biomedical applications ». *University of Birmingham* January 2010
- [8]: D.LANDOLT, « corrosion et chimie de surfaces des métaux ». 1997
- [9]: A.J. Bard & L.R. Faulkner, "Electrochimie : Principes, méthodes et applications", MASSON, Paris, 1983.
- [10]: E.E. Stansbury and R.A. Buchanan « Fundamentals of Electrochemical Corrosion » First printing, 2000.
- [11]: Carlos Valero Vidal and Anna Igual Muñoz « Electrochemical Aspects in Biomedical Alloy Characterization: Electrochemical Impedance Spectroscopy » *Universidad Politécnica de Valencia* Spain 2011.
- [12] : CLOTILDE Ribaut thèse de doctorat « Elaboration d'un biocapteur cellulaire impédancemétrique pour la mesure des changements physiologiques affectant la cellule parasitée » l'université de Toulouse. 2008.
- [13] : EL-HASSANE Aglzim, thèse de doctorat «Caractérisation par spectroscopie d'impédance de l'impédance complexe d'une pile à combustible en charge, évaluation de l'impédance de l'humidité » 2009.
- [14] : JORCIN Jean-Baptiste, thèse de doctorat « Spectroscopie d'impédance électrochimique locale : caractérisation de la de lamination des peintures et de la corrosion des alliages Al-Cu » l'institut national polytechnique de Toulouse. 2007.
- [15] : Denis S. GREBENKOV thèse de doctorat « Transport Laplacien aux interfaces irrégulières : étude théorique, numérique et expérimentale » 2004.
- [16]: Fatiha Chellat. Cours « Biomatériaux comme substituts osseux » 2007.
- [17]: Jean-Louis PARIENTE, Laurence BORDENAVE, Pierre CONORT, article «chapitre3 : Biomatériaux, Biomatériels et Biocompatibilité ». *Revue Progrès en Urologie*. 2005.
- [18]: Jean-Louis PARIENTE, Laurence BORDENAVE, Reine BAREILLE, Charles BAQUEY, Michel LE GUILLOU, article « Biocompatibilité des sondes et endoprothèses utilisées en urologie » *Revue progrès en urologie*. 1998.
- [19]: Gwénaél TEXIER Thèse de Doctorat «Elaborations et caractérisations micro et nanostructurales d'alliages à base de titane à destination biomédicale. » 2005.

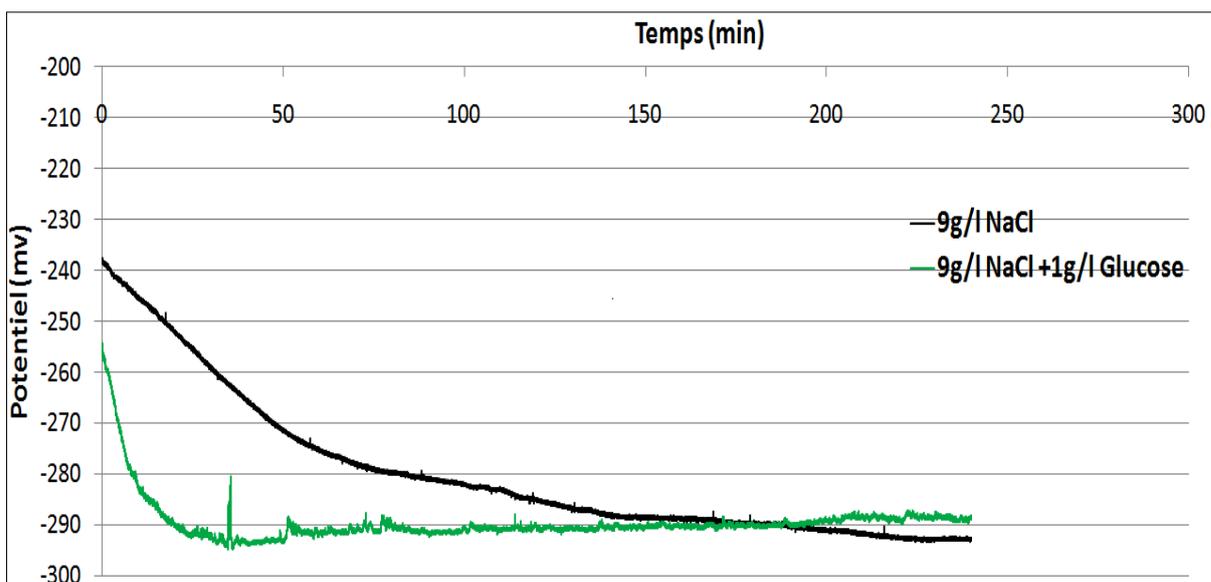
- [20] : Elodie DIETRICH thèse de doctorat « Synthèse et études physico-chimiques de verres bioactifs denses et poreux. Applications en tant que biomatériaux en sites osseux ». 2008.
- [21]: Marjan Bahrami Nasab, Mohd Roshdi Hassan, article « Metallic Biomaterials of Knee and Hip - A Review. » University Putra Malaysia 2010.
- [22]: Samar J. Kalita. Article « Nanostructured Biomaterials » University of Central Florida, Orlando. 2010.
- [23]: Linda Lucas and Jack Lemons « Biodegradation of Restorative Metallic Systems » The University of Alabama at Birmingham. 1992.
- [24]: K.V. Sudhakar and Jyhwen Wang , article « Fatigue Behavior of Vitallium-2000 Plus Alloy for Orthopedic Applications » Journal of Materials Engineering and Performance 2010.
- [25] : Danick Gallant, thèse de doctorat « Etude Spectroelectrochimique de la corrosion du Cobalt en milieux faiblement Alcalins : base de la compréhension des mécanismes de corrosion des alliages de Cobalt », 2007.
- [26] Jorge Alvarado, et al. Article « Biomechanics of hip and knee protheses » journal of Applications of Engineering Mechanics in Medicine, University of Puerto Rico Mayaguez 2003.
- [27]: Hill, Wiley. Article « Metallic implant materials ». 1998.
- [28]: D. Muster, JL. Et al. Article «Biomatériaux, biomatériels, et bio-ingénierie en chirurgie orale et maxillofacial», encyclopédie médico-chirurgicale, Elsevier, Paris.1999.
- [29] : S. Virtanen et al. Article « Special modes of corrosion under physiological and simulated physiological conditions » journal of Kontinen Acta Biomaterialia 4 . 2008.
- [30]: P. Chaturvedi, Article « corrosion behavior of orthodontic alloys- a review » Incharge, Division of Orthodontics, Faculty of Dental Sciences, Institute of Medical Sciences, Banaras Hindu University, Varanasi. 2005.
- [31]: GERINGER Jean and Navarro Laurent. Article « Role of Proteins on the Electrochemical Behavior of Implanted Metallic Alloys, Reproducibility and Time-Frequency Approach from EIS » France. 2011.
- [32]: Bruce G. Pound « Electrochemical behavior of cobalt–chromium alloys in simulated physiological solution », Journal of Biomedical Materials Research Part A, California. 2009.
- [33]: W. Walke, et al. Article « Corrosion resistance and chemical composition investigations of passive layer on the implants surface of Co-Cr-W-Ni alloy » journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering, 2006.
- [34]: W. Walke, et al. Article « Corrosion behaviour of Co-Cr-W-Ni alloy in diverse body fluids » journal of Archives of Materials Science and Engineering. 2007.
- [35]: C. Valero Vidal, et al. Article « Electrochemical characterization of biomedical alloys for surgical implants in simulated body fluids », Universidad Politécnica de Valencia, Spain. 2008.
- [36]: W. Walke, J. Przondzono « Physicochemical properties of Cr-Ni-Mo steel and Co-Cr-W-Ni alloy applied in urology » journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering. 2010.

- [37]: W. Kajzer, et al. Article « Influence of medium and surface modification on corrosion behaviour of the cobalt alloy » journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering. 2008.
- [38]: Robert M. Pilliar R. Narayan Article « Chapter 2 Metallic Biomaterials », journal of Biomedical Materials, 2009.
- [39] Jean Geringer, et al. Article « Electrochemical impedance spectroscopy of Co-Cr-Mo alloy in two media simulating physiological liquid » journal of Matériaux & Techniques. 2008.
- [40]: Youcef KHELFAOUI thèse de doctorat « Etude des propriétés de surface, en relation avec la microstructure, d'un film mince de titane obtenu par PVD (pulvérisation cathodique) sur l'acier inoxydable 316L » ENP. 2007.
- [41]: Fouad ATMANI mémoire de Magister « Comportement électrochimique d'un dépôt PVD du titane sur l'acier inoxydable austénitique AISI 316L laminé à froid, en milieu physiologique simulé. » ENP. 2005.
- [42]: Jean-François thèse « Modélisation de la compression haute densité des poudres métalliques ductiles par la méthode des éléments discrets » université de JOSEPH FOURIER. 2009.
- [43]: .B. Shamsul, et al. Article « Characterization of Cobalt-chromium-HAP Biomaterial for Biomedical Application » University of Malaysia Perlis 2007.
- [44]: INGRACHEN Sofiane, mémoire de magistère « Elaboration d'un biomatériau (Co, Cr, W) par métallurgie des poudres et traitement de surface par plasma ionique » ENP. 2007.
- [45]: Raudhah Othman, et al. Article « The corrosion study of Co-Cr-Ni alloy fabricated by powder metallurgy » Malaysia. 2010.
- [46]: M. Dourandish et al. Article « Sintering of biocompatible P/M Co-Cr-Mo alloy (F-75) for fabrication of porosity-graded composite structures ». 2007.
- [47]: F. J. A. DEN BROEDER. Article « interface reaction and a special form of grain boundary diffusion in the Cr-W system ». Technological University of Delft, Netherlands. 1972.
- [48]: NAGRAJ SHESHGIRI Kulkarni. Article « intrinsic diffusion simulation for single-phase multicomponent systems and its application for the analysis of the darkenmann and jump frequency formalisms » University of Florida. 2004.
- [49]: J. KUCERA. Et al. Article « interdiffusion in the Co-Ni system-ii the kirkendall effect ». 1977.
- [50]: J. KUCERA. Et al. « interdiffusion in the Co-Ni system-i concentration penetration curves and interdiffusion coefficients ». 1977.
- [51]: F. Aldinger. Article « Controlled porosity by an extreme kirkendall effect » journal of Acta, metallica. 1974.
- [52]: Samir BARECHE mémoire de Magistère, « élaboration et oxydation des alliages Ni-11%Al en masse ». Université de Mouloud Mammeri de Tizi Ouzou. 2011.
- [53]: A. Baron. Et al. Article « Influence of electrolytic polishing on electrochemical behaviour of austenitic steel » journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering. 2006.

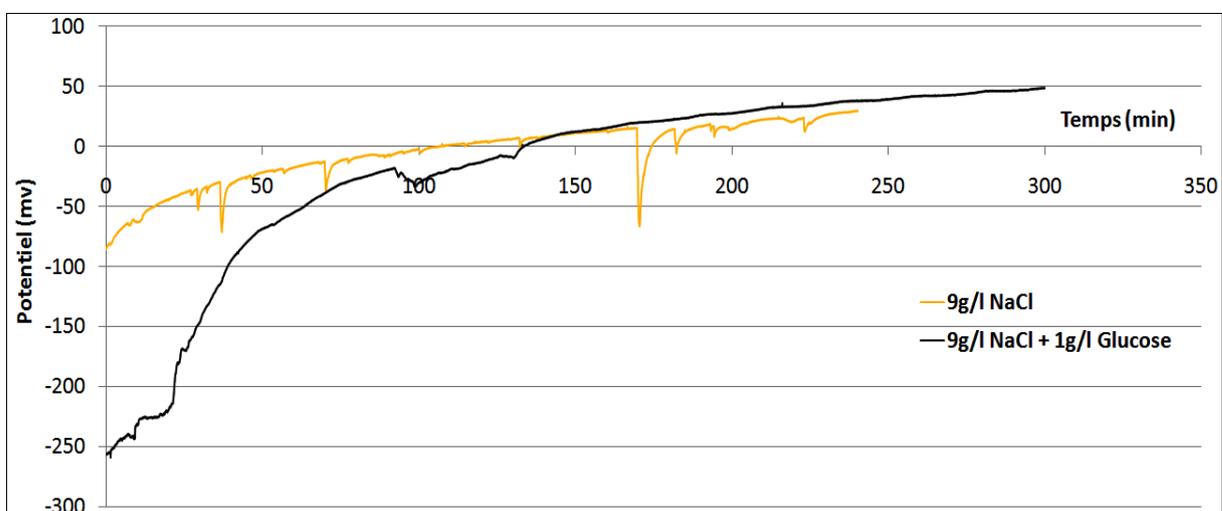
- [54]: W. Kajzer. Et al. Article « Surface modification and corrosion behavior of Ni-Ti alloy used for urological implants » Archives of Materials Science and Engineering. 2007.
- [55]: Céline CHOLLET. Thèse de doctorat « Intérêt de la maîtrise de la microtopochimie superficielle pour contrôler les interactions matériaux-tissus » université de Bordeaux1 .2007.
- [56]: Wilson Corrêa Rodrigues. Et al. Article « Powder metallurgical processing of Co-28%Cr-6%Mo for dental implants: Physical, mechanical and electrochemical properties » University of Rio Grande do Sul. 2010.
- [57]: José W. J. Silva et al. Article « Electrochemical and Microstructural Study of Ni-Cr-Mo Alloys Used in Dental Prostheses ». Universidade Estadual Paulista, Brazil. 2010.
- [58]: MIT Student (and MZB). Article « Equivalent Circuit Models « Lecture 6: Impedance of Electrodes » » journal of Electrochemical Energy Systems. 2011.
- [59]: F.C. Walsh. Et al. Article « Electrochemical characterization of the porosity and corrosion resistance of electrochemically deposited metal coatings ». 2008.
- [60]: P.M. Biesheuvel et al. Article « Diffuse charge and Faradaic reactions in porous electrodes ». 2011.
- [61]: C. Criado et al. Article « Diffusion with general boundary conditions in electrochemical systems ». University of Malaga. Spain. 2000.
- [62]: Utz Retter and Heinz Lohse. Article « Chapter II.5 Electrochemical Impedance Spectroscopy » Springer-Verlag Berlin Heidelberg. 2010.
- [63]: A. Hasbach. Et al. Article « On the impedance of porous electrodes – double-layer charging and charge transfer on an inhomogeneous inside electrode surface » Federal Institute for Materials Research and Testing, Germany. 2003.
- [64]: O. E. Barcia. Et al. Article « Application of the impedance model of de Levie for the characterization of porous electrodes » Universidade Federal de Rio de Janeiro. 2002.
- [65]: Andrzej Lasia. Et al. Article « Electrochemical Impedance Spectroscopy and its Applications ». University of Sherbrooke. 1999.
- [66]: Evgenij Barsoukov and J. Ross Macdonald « Impedance Spectroscopy Theory, Experiment, and Applications » Second Edition. 2005.
- [67]: Johanna MULLER. Thèse de doctorat « Etude électrochimique et caractérisation des produits de corrosion formés à la surface des bronzes Cu-Sn en milieu sulfate » Université Paris Est – Créteil. 2010.
- [68]: J. Lutza et al. Article « Corrosion behavior of medical Co-Cr alloy after nitrogen plasma immersion ion implantation » Germany. 2010.
- [69]: Juan Bisquert. Article « Influence of the boundaries in the impedance of porous film electrodes » Universitat Jaume I, Spain. 2000.
- [70]: D. R. Leite et al. Article « Use of impedance spectroscopy in the study of the effect of Cr concentration on the electrical properties of SnO<sub>2</sub>-based ceramics » 2006.
- [71]: Andrzej Lasia, Article « Nature of the two semi-circles observed on the complex plane plots on porous electrodes in the presence of a concentration gradient » university of Sherbrooke, Journal of Electroanalytical Chemistry. 2001.
- [72]: Claude Gabrielli, Technical report « Identification of electrochemical processes by frequency response analysis » university of P et M curie, 1998

- [73]: Sun et al « A Comparative Study on the Corrosion Behavior of Porous and Dense NiTi Shape Memory Alloys in NaCl Solution » *Revue Electrochimica Acta* vol. 56. 2012.
- [74]: Rajendran et al. Article « Corrosion behavior of metals in artificial saliva in presence of D-glucose » Department of Chemistry, Chettinad College of Engineering and Technology, Karur, India. 2010.
- [75]: John Mary et al « Corrosion Behavior of SS316L in Artificial Blood Plasma in Presence of D-Glucose » Dept. of Chemistry, Loyola College, Chennai, India 2012.
- [76]: JOHN Mary et al « Corrosion behaviour of metals in artificial blood plasma in presence of glucose ». 2012.
- [77]: E. Schaschl, « Methods for evaluation and testing of corrosion inhibitors » Houston , national association of corrosion engineers. 1973.
- [78]: SAID Mohamed-el-hadi. Mémoire de magistère « Etude du pouvoir inhibiteur des amines sur la corrosion d'un acier en milieu acide » Université de Mentouri, Constantine 2009.
- [79]: F. Moran, Article « Inhibiteurs de corrosion et traitement des eaux » *Techniques de l'ingénieur*, COR1000.

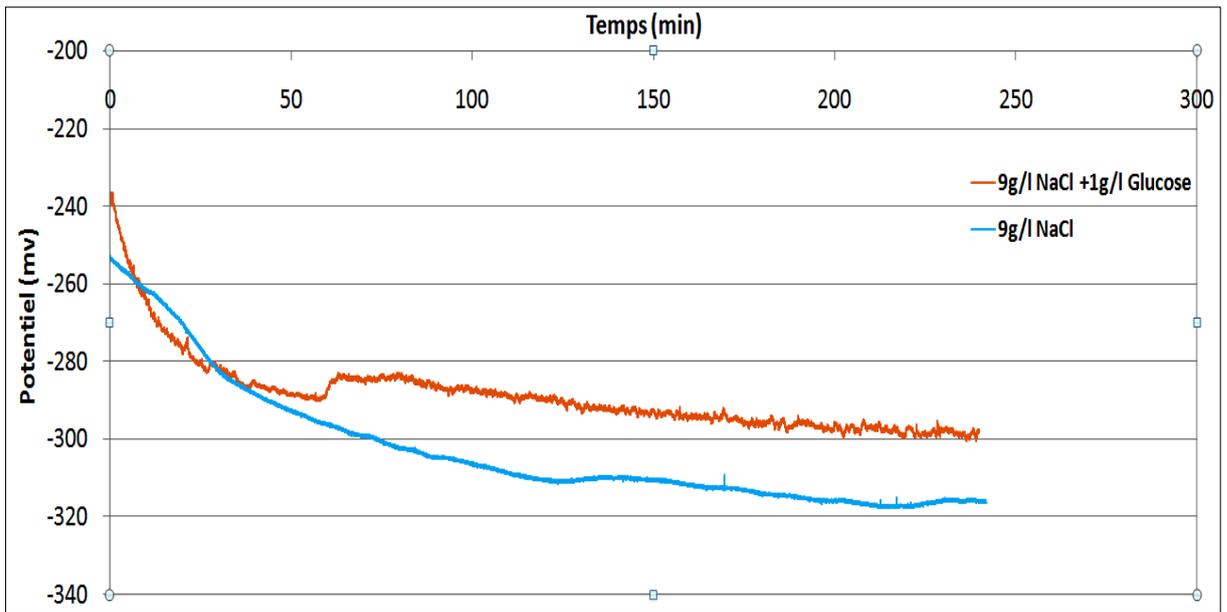
## Annexe A



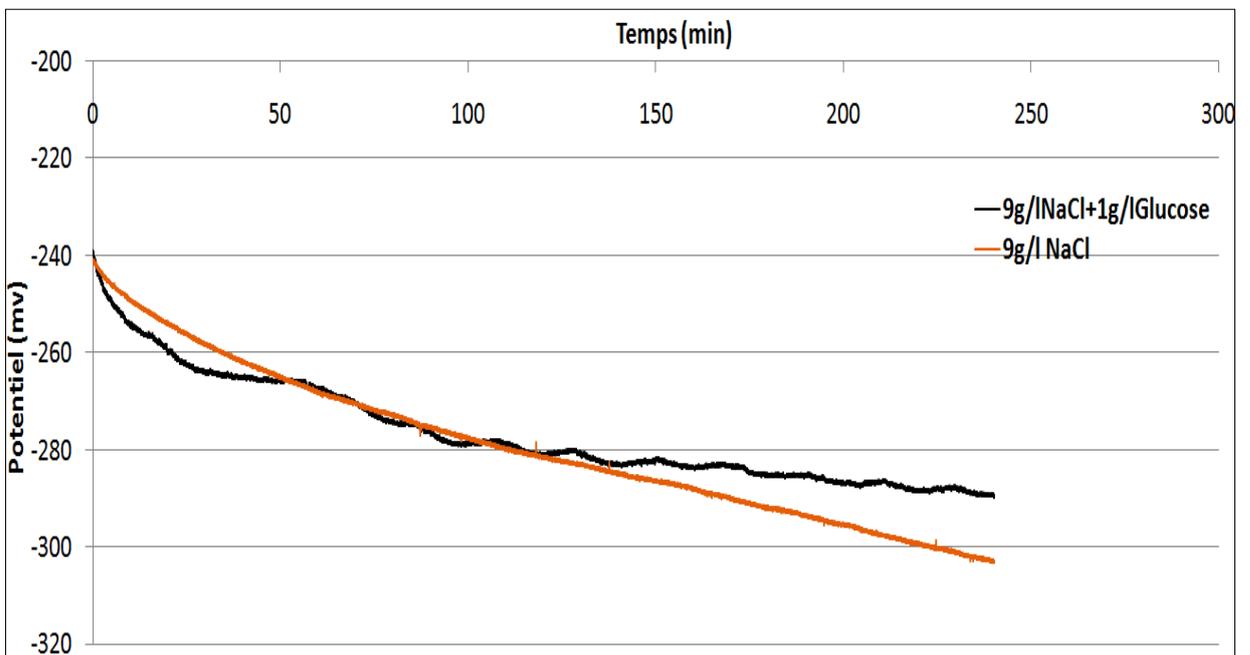
**Figure 1** : Courbes d'évolution de potentiel d'équilibre pour l'échantillon échantillon E4 dans les deux solutions salée et salée glucosé



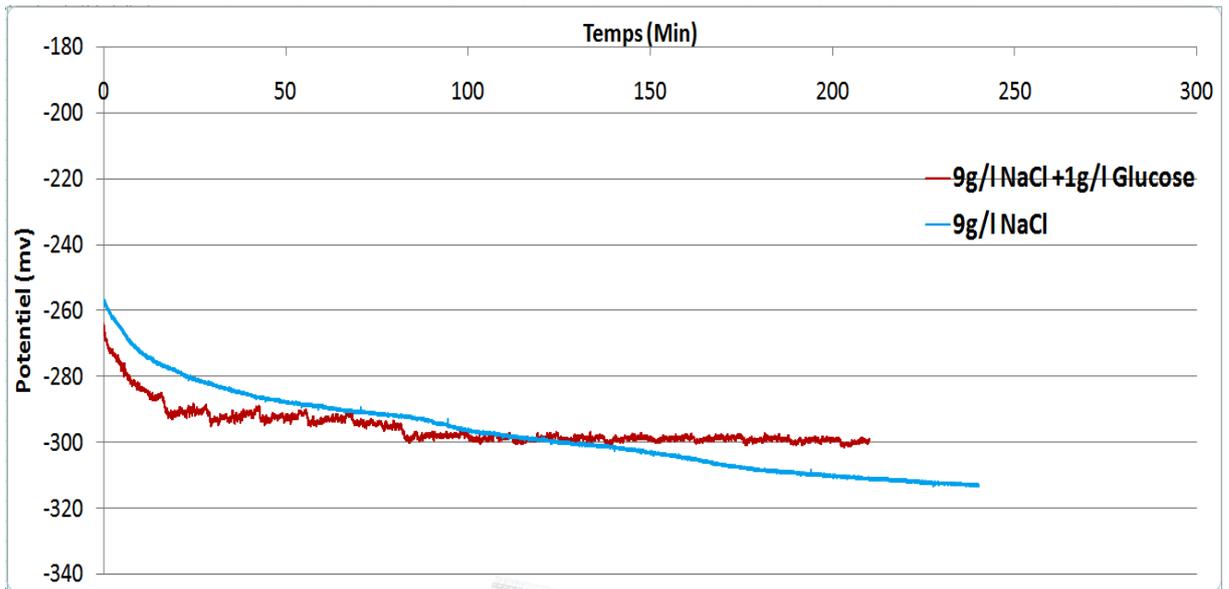
**Figure 2** : Courbes d'évolution de potentiel d'équilibre pour l'échantillon échantillon E1 dans les deux solutions salée et salée glucosé



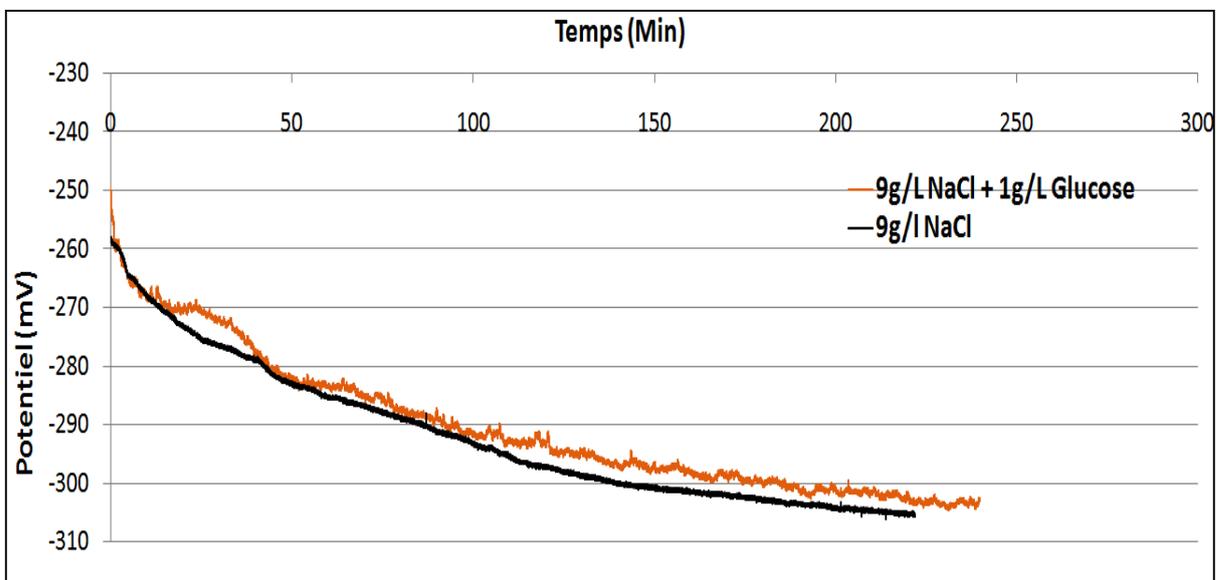
**Figure 3 :** Courbes d'évolution de potentiel d'équilibre pour l'échantillon échantillon E4 dans les deux solutions salée et salée glucosé.



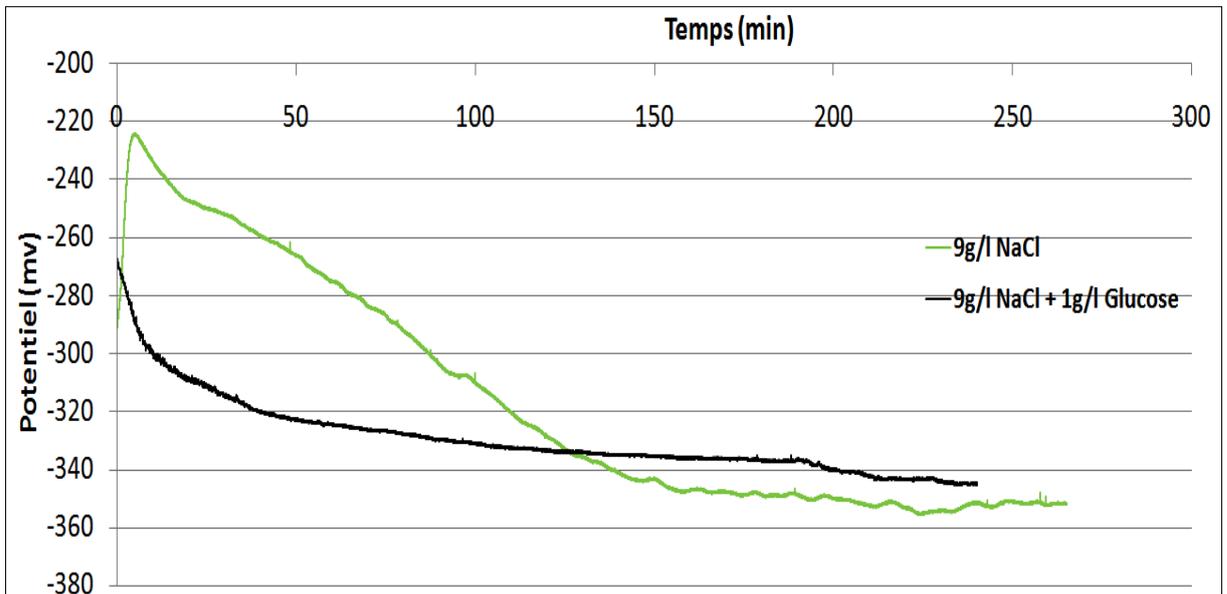
**Figure 4 :** Courbes d'évolution de potentiel d'équilibre pour l'échantillon échantillon E3 dans les deux solutions salée et salée glucosé



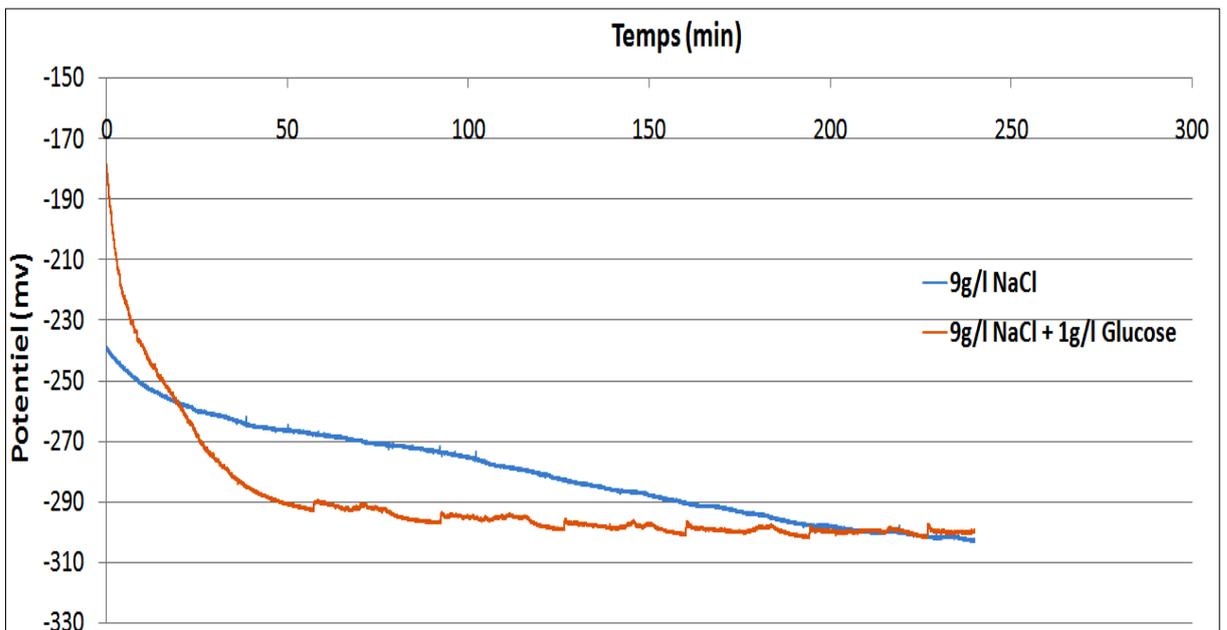
**Figure 5 :** Courbes d'évolution de potentiel d'équilibre pour l'échantillon échantillon E2 dans les deux solutions salée et salée glucosé



**Figure 6 :** Courbes d'évolution de potentiel d'équilibre pour l'échantillon échantillon E8 dans les deux solutions salée et salée glucosé



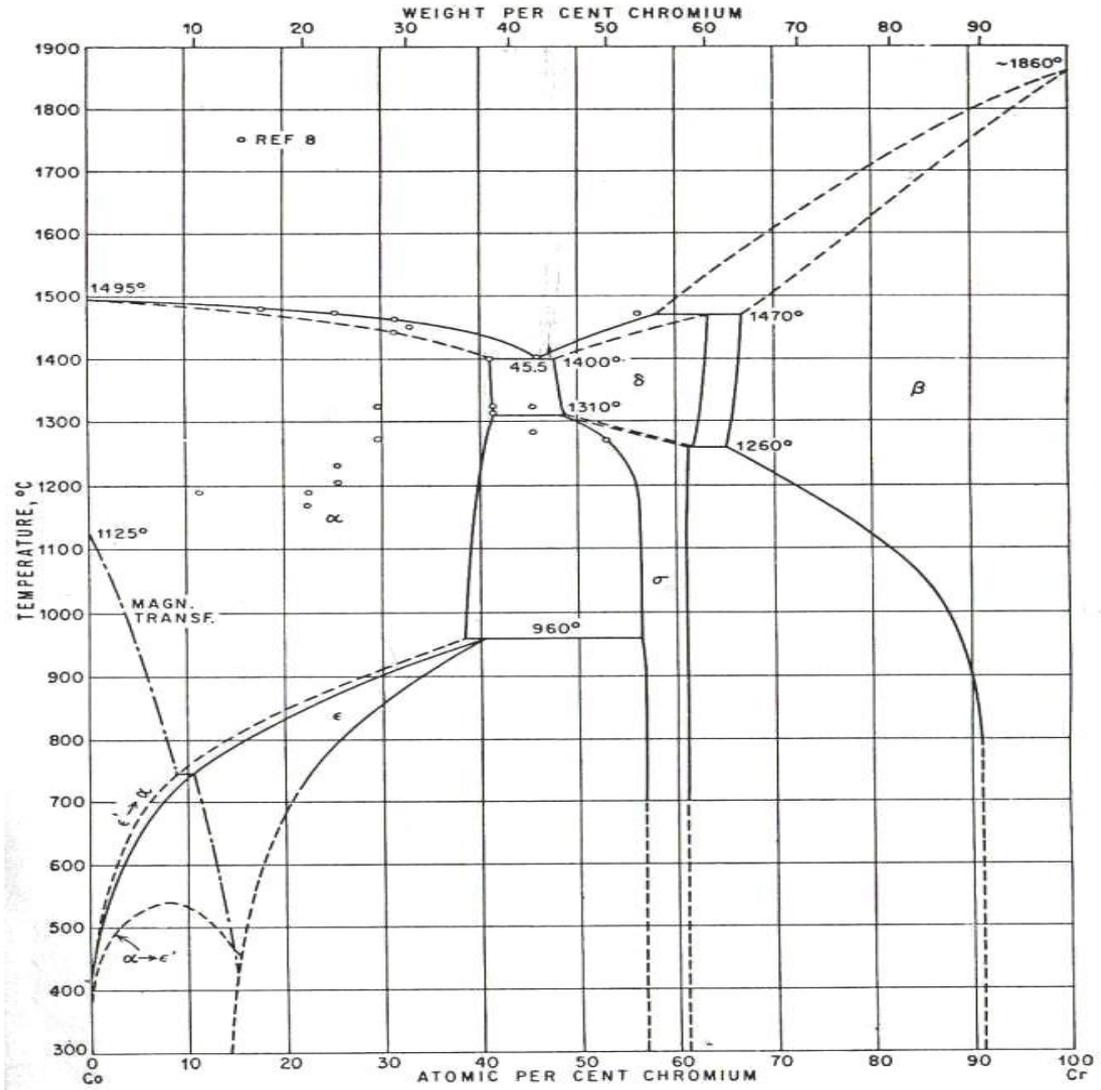
**Figure 7 :** Courbes d'évolution de potentiel d'équilibre pour l'échantillon E7 dans les deux solutions salée et salée glucosé



**Figure 8 :** Courbes d'évolution de potentiel d'équilibre pour l'échantillon E5 dans les deux solutions salée et salée glucosé

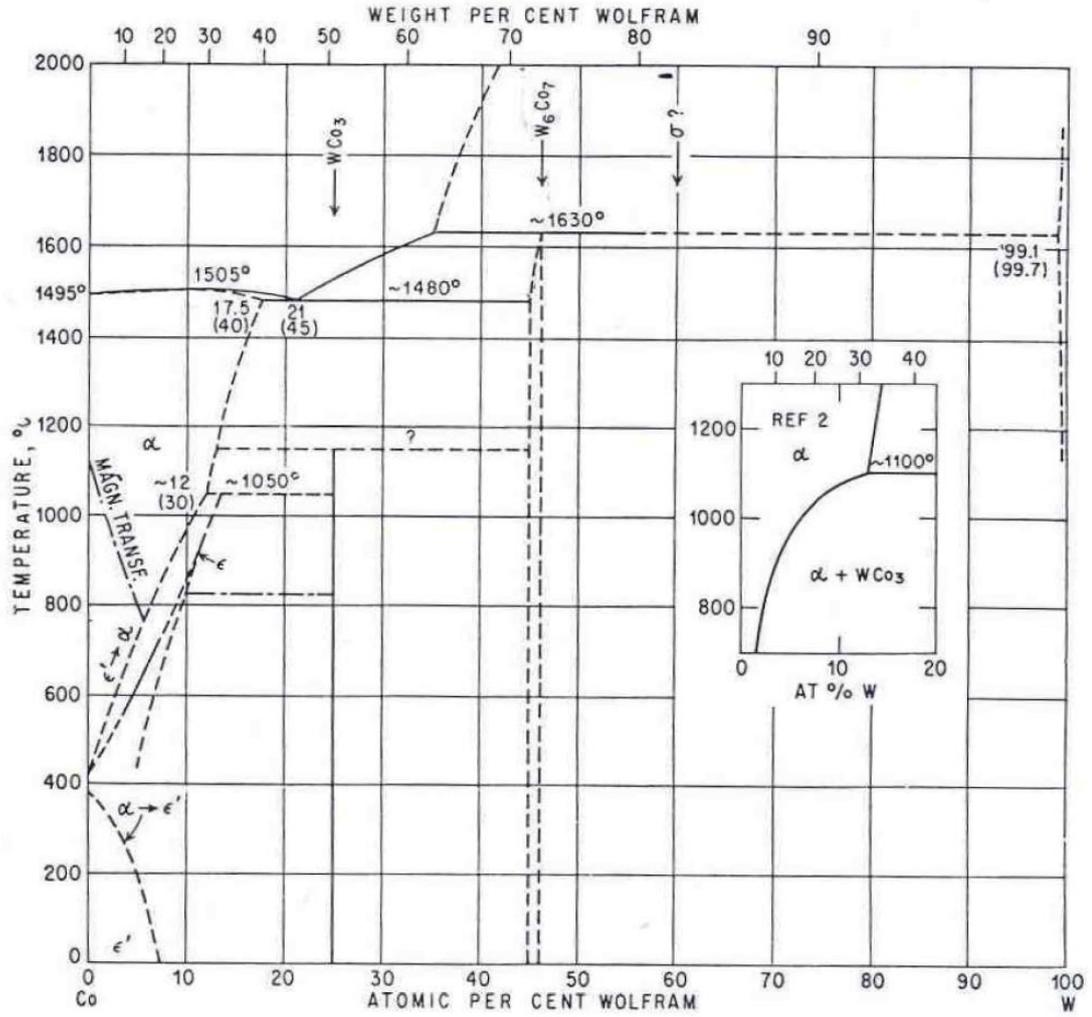
# Annexe B

Diagrammes d'équilibre des phases des systèmes Co-Cr



# Annexe C

Diagrammes d'équilibre des phases des systèmes Co-W



## Annexe D

Diagrammes d'équilibre des phases des systèmes Cr-W

