

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA  
RECHERCHE SCIENTIFIQUE  
**ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE**  
**DEPARTEMENT DE METALLURGIE**



MEMOIRE DE MAGISTER

présenté par

**Fouad ATMANI**

Ingénieur d'état en Métallurgie

pour l'obtention du diplôme de mémoire de Magister en Métallurgie

**Thème**

**Comportement électrochimique d'un dépôt PVD du titane  
sur l'acier inoxydable austénitique AISI 316L laminé à  
froid, en milieu physiologique simulé.**

**Proposé et dirigé par : Mr F. HELLAL**

Mémoire soutenu le **05/05/2005** devant le jury composé :

Président : M. BOUABDALLAH, Professeur, ENP.

Rapporteur : F. HELLAL, Maître de conférences, ENP.

Examineurs : M. KERKAR, Professeur, Université de Béjaïa.

A. KASSER, PhD, ENP.

A. DAIMELLAH, Chargé de cours, ENP.

## **RMERCIEMENTS**

Je tiens tout d'abord à remercier mon encadreur Mr F.HELLAL pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail, pour sa disponibilité, ses conseils et son aide précieuse.

Mes remerciements vont également à Mr F.DALARD pour m'avoir accueilli dans son laboratoire de recherche (LEPMI, INPGrenoble), pour ses conseils, sa disponibilité. Ainsi, mes remerciements à tous les membre du laboratoire LEPMI (Enseignants, doctorants, techniciens, responsable,...).

Je remercie aussi Y. KHELFAOUI, B.MALKI et L.PEGUET pour leurs aide et suggestions.

Je remercie également le président du jury et les membre de jury d'avoir accepté de juger mon travail.

Enfin, mes remerciements vont à tous les enseignants du département de métallurgie de l'école nationale polytechnique pour la formation qu'ils nous ont prodigué.

## ملخص:

في مجال زرع الأجزاء المعدنية في جسم الإنسان، ينبغي أن تتحقق في المواد المستعملة خصائص فيزياء-كيميائية و ميكانيكية تتلاءم و موضع الزرع و الوظيفة التي سيؤديها هذا من جهة، و من جهة أخرى أن يكون ذا قابلية طبية. في هذه الدراسة تناولنا نظام الحديد المقاوم للتأكسد الأستينيتيكي 316L/titane. سطح الحديد المقاوم للتأكسد بسط عن طريق التسطيح البارد إلى مختلف نسب التسطيح (20%, 40%, 60%, 80%). و قمنا بوضع غلاف من التيتانيوم على هذا السطح بطريقة PVD.

مختلف التشخيصات الإلكترونية كيميائية في وسط فيزيولوجي مصطنع ( بواسطة الكمونية الخطية ( استقطاب مهبطي) و بواسطة طيف الممانعة الإلكترونية كيميائية أنجزت تكملة لتشخيصات سابقة مكروبنوية و ميكانيكية. أجريت على كل من سطح العينة والغلاف.

النتائج الإلكترونية كيميائية بينت أن أفضل تصرف إلكتروكيميائي في الوسط الفيزيولوجي المصطنع وجد عندما ننشأ غلاف التيتانيوم على سطح الحديد المقاوم للتأكسد، مع نسبة تخفيض سمكه تتحصر بين 20 و 60 %.

رغم أن التغليف يكون قوى داخلية بين الغلاف و سطح العينة، غلاف التيتانيوم أظهر خصائص جيدة لمقاومة التآكل بالاحتكاك، مما يسمح بالتنبؤ بصلاحية طويلة كعضو للزرع.

**كلمات المفتاح:** البيومعادن، AISI 316L، التيتانيوم، PVD، التسطيح البارد، الصدأ، استقطاب مهبطي، طيف الممانعة الإلكترونية كيميائية.

## Résumé.

Dans le domaine de l'implantologie, les biomatériaux doivent, d'une part, satisfaire à des caractéristiques physico-chimiques et mécaniques appropriées au site d'implantation et à la fonction à remplir, d'autre part être biocompatibles.

Dans notre étude nous avons étudié le système acier inoxydable austénitique 316L/ titane. Le substrat en inox est laminé à froid à différents taux de laminage (20%, 40%, 60%, 80%). Le titane est déposé dessus en phase vapeur (procédé PVD).

Différentes caractérisations électrochimiques en milieu physiologique simulé (par voltamétrie linéaire (polarisation anodique) et par spectroscopie d'impédance électrochimique) ont été effectuées en complément à la caractérisation préalable microstructurale et mécanique. Elles ont touché le dépôt et le substrat.

Les résultats d'électrochimie montrent que le meilleur comportement électrochimique en milieu physiologique simulé est obtenu lorsque le dépôt de titane est réalisé sur l'acier inoxydable laminé, avec un taux de réduction de son épaisseur compris entre 20 à 60%.

Même si la déposition génère des contraintes internes à l'interface avec le substrat, le dépôt de titane présente de bonnes caractéristiques de tenue à l'usure par frottement, ce qui laisse augurer d'une bonne durabilité en tant qu'implant.

**Mots clés :** biomatériaux, AISI 316L, titane, PVD, laminage à froid, corrosion, polarisation anodique, spectroscopie d'impédance électrochimique.

## Abstract:

In the field of the implantology, the biomaterials must, on one hand, to satisfy to suitable physico-chemical and mechanical features in the implantation site and to the function to fill, on another hand to be biocompatibles.

In our survey, we studied austenitic stainless steel 316L / titanium system. The substrate made of steel is cold rolled to different rates of rolling (20%, 40%, 60%, and 80%). Titanium is deposited over in phase vapour (PVD process).

Different electro-chemical characterizations in simulated physiological environment (by linear voltametry (anodic polarization) and by electrochemical impedance spectroscopy) have been made in complement to previous microstructural and mechanical characterizations. They concern the deposit and the substrate.

The electrochemical results show that the best electrochemical behaviour in simulated physiological environment is gotten when the deposit of titanium is achieved on the rolled stainless steel, with a rate of reduction of its thickness situated between 20 to 60%.

Even though the deposition generates internal stresses at the interface with the substrate, the deposit of titanium presents good features of fretting and wear resistance, what lets augur a good durability as implant.

**Key words:** biomaterials, AISI 316L, titanium, PVD, cold rolling, corrosion, anodic polarization, electrochemical impedance spectroscopy.

## SOMMAIRE

<b>INTRODUCTION</b> .....	1
<b>PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE</b>	
<b>I- Implantologie</b> .....	3
I-1-Biocompatibilité .....	3
I-1-1-Définition de la biocompatibilité .....	3
I-1-2-Facteurs intervenants sur la biocompatibilité .....	4
I-1-2-1- Composition chimique du matériau .....	4
I-1-2-2-Propriétés physiques du matériau .....	4
I-1-3- Dangers des implants .....	5
I-2-Biomatériaux .....	6
I-2-1-Définition des biomatériaux .....	6
I-2-2-Les matériaux métalliques utilisés en implantologie .....	7
I-2-3-Biocompatibilité de quelques matériaux .....	8
I-2-3-1 Le titane .....	8
I-2-3-2--Le nickel .....	10
I-2-4-L'acier inoxydable .....	11
<b>II- Acier inoxydable</b> .....	12
II-1-Introduction .....	12
II-2- Aciers inoxydables austénitiques .....	12
II-3-Transformation martensitique par écrouissage .....	13
II-4-Durcissement par écrouissage .....	15
II-5- Domaines d'application des aciers inoxydables .....	17
<b>III- Laminage à froid</b> .....	18
III-1-Introduction .....	18
III-2- Laminage à froid .....	18
III-3- Evolution de la microstructure .....	19
III-4- Modification de la texture cristalline .....	20
III-5-Modification des propriétés macroscopiques .....	21
III-5-1-Propriétés physiques .....	21

III-5-2-propriétés mécaniques .....	21
III-5-3- Propriétés chimiques.....	21
<b>IV- Dépôt en phase vapeur P V D.....</b>	<b>23</b>
IV-1-Introduction.....	23
IV-2-Quelques points forts de la PVD.....	23
IV-3-Pulvérisation cathodique ou "Sputtering".....	24
IV-3-1-Historique.....	24
IV-3-2-Techniques de pulvérisation cathodique sous vide .....	24
IV-3-3-Procédé Diode plane.....	26
IV-4-Les avantages et les inconvénients de la pulvérisation cathodique ...	27
IV-5-Rendement de la pulvérisation.....	28
IV-6-Adhérence des couches .....	28
IV-7-Formation de l'interface.....	29
IV-8-Contraintes internes.....	30
<b>V- Corrosion des aciers inoxydables.....</b>	<b>32</b>
V-1- Définition.....	32
V-2-Dissolution anodique .....	32
V-3- Corrosion des alliages passivables .....	35
V-4-Film passif.....	36
V-4-1- Composition du film passif.....	36
V-4-2- Structure du film passif.....	37
V-4-3-Transport ionique à travers le film passif.....	37
V-4-4- Interaction avec les ions Cl <sup>-</sup> .....	37
V-5- Rupture de la passivité.....	38
V-5-1-Généralités .....	38
V-5-2-Corrosion localisée en milieu neutre chloruré.....	38
V-5-3-Les facteurs d'amorçage de la rupture du film passif.....	39
V-5-3-1-Facteurs physico chimique.....	39
V-5-3-2-Facteurs métallurgiques.....	39

V-5-3-3-Facteurs mécaniques.....	40
V-6-Exploitation des mesures à potentiel libre.....	41
V-7-Conclusion.....	42

## **PARTIE EXPERIMENTALE**

<b>VI- Etude expérimentale.....</b>	<b>43</b>
VI-1-Matériaux et méthodes expérimentales.....	43
VI-1-1-Matériau étudié.....	43
VI-1-2-Préparation des échantillons .....	44
VI-1-3-Caractérisation du substrat par MEB.....	44
VI-1-4-Conditions de dépôt du titane sur le 316L.....	45
VI-1-5-Caractérisation microstructurale des dépôts de titane .....	46
VI-1-6-Epaisseur de dépôt du titane .....	49
VI-1-7- Caractérisation mécanique des dépôts de titane .....	50
VI-1-7-1-Essai de microdureté.....	50
VI-1-7-2-Test d'arrachement .....	53
VI-1-8-Caractérisation électrochimique.....	53
VI-1-8-1- Matériels utilisés pour les essais électrochimiques.....	55
VI-1-8-2- Cellule électrochimique.....	55
VI-1-8-3-Electrode à disque tournant .....	56
VI-1-8-4-Solution d'étude.....	58
VI-1-8-5- Préparation de la surface du substrat.....	58
VI-1-8-6-Voltamétrie linéaire .....	59
VI-2 -Résultats et discussions .....	62
VI-2-1-Technique de voltamétrie .....	62
VI-2-1-1- Voltamétrie des surfaces polies électrolytiquement ...	62
VI-2-1-2-Voltamétrie des surfaces polies mécaniquement .....	64
a) Courbes des potentiels à l'abandon.....	64
1- Effet de matériaux.....	64
2-Effet de l'érouissage sur le comportement	
électrochimique du 316L.....	65

3- Effet de l'écrouissage sur la qualité de dépôt du titane .....	66
b) Courbes de polarisation anodique .....	66
c) Evolution des paramètres électrochimiques .....	69
1-Potentiel d'abandon .....	69
2-Potentiel de corrosion .....	70
3-Densité du courant de corrosion .....	71
4-Résistance à la polarisation .....	72
VI-2-2- Tests de spectroscopie d'impédance électrochimique .....	72
VI-2-2-1- Circuit équivalent .....	75
VI-2-2-2-Résistance de l'électrolyte .....	76
VI-2-2-3-Résistance de transfert de charge $R_{tc}$ .....	76
VI-2-2-4-Capacité $C$ .....	77
VI-3-Interprétation des résultats .....	78
<b>Conclusion</b> .....	80
<b>Références</b>	

## **Introduction**

Depuis la première valve cardiaque, implantée en 1952, et la première prothèse artérielle, installée en 1958, les organes artificiels et les dispositifs médicaux suppléant des fonctions déficientes de l'organisme humain ont franchi des barrières médicales, scientifiques et techniques toujours plus hautes, tout en aidant les patients à améliorer leur qualité de vie. Les raisons principales de ce succès résident dans l'évolution scientifique et technique constante des biomatériaux, due à une espérance de vie qui ne cesse de s'accroître (elle est passée de 45ans en 1900, à environ 77ans en 2000) et la volonté de la société d'améliorer continuellement la qualité de vie des patients.

Les biomatériaux constituent cette classe particulière de matériaux dont les propriétés permettent l'emploi pour la conception, le développement et la fabrication d'organes artificiels et dispositifs médicaux.

Dans le but d'exploiter les bonnes propriétés de surface du titane (résistance à la corrosion, résistance à l'usure et bonne biocompatibilité) tout en conservant celles volumiques de l'acier, et aussi réduire le coût de l'implant, nous avons choisi d'étudier le bi-matériau Ti/acier inoxydable de type 316L. Le titane sera déposé dessus par voie physique en phase vapeur. L'inox 316L est laminé à froid pour déterminer l'effet de l'écrouissage sur la déposition du titane.

L'objectif de ce travail est de suivre la cinétique de corrosion, dans un milieu physiologique simulé, d'un substrat en acier 316L soumis à différents taux de laminage, puis d'un dépôt de titane sur l'acier, et ce par l'utilisation de différentes techniques de caractérisation électrochimique (voltamétrie linéaire, spectroscopie d'impédance électrochimique) et physique (microscopie optique, MEB, analyse EDX).

Ce travail s'inscrit dans le cadre d'un projet de recherche algéro - français qui regroupe quatre laboratoires de recherche :

- Laboratoire de Science et Génie de Matériaux (LSGM-Alger),
- Laboratoire d'Electrochimie et Physico-chimie des Matériaux (LEPMI-Grenoble),
- Laboratoire de Technologie des Matériaux et Génie des Procédés (LTMGP-Béjaia),
- Laboratoire d'Etude de Texture et Applications au Matériaux (LETAM-Metz).

Ce mémoire est organisé en deux parties :

La première partie consiste en une synthèse bibliographique portant sur l'implantologie, le caractère de biocompatibilité et les classes de biomatériaux notamment le titane et l'acier inoxydable. L'accent est ensuite porté sur les aciers inoxydables austénitiques de type 316L. Ensuite, sont présentés les mécanismes et les effets microstructuraux du laminage à froid des aciers inoxydables, puis la technique de dépôt en phase vapeur (PVD). Et enfin, nous avons présenté des notions sur la corrosion des aciers inoxydables et leur passivation.

La deuxième partie décrit le matériau et les conditions expérimentales allant de la préparation du substrat et du dépôt jusqu'aux différentes caractérisations employées. Nos résultats sont analysés en regard avec ceux portant sur les aspects microstructuraux et mécaniques déjà obtenus dans le cadre de l'étude générale.

## **I- Implantologie.**

### **I-1-Biocompatibilité.**

#### **I-1-1-Définition de la biocompatibilité [1].**

La récente prise de conscience (depuis environ 30ans) qu'il n' y a pas de matériau complètement inerte dans le corps humain a conduit à définir le concept de biocompatibilité. En effet, la biocompatibilité des matériaux prothétiques humains a longtemps été réduite à l'absence de processus de corrosion et de dégradation. La biocompatibilité apporte les bases d'une appréciation de sûreté et d'efficacité à long terme d'un matériau dans la situation thérapeutique envisagée. L'étude de compatibilité biologique d'un matériau consiste à déterminer les mécanismes interactifs existants entre un biomatériau et le milieu biologique environnant.

Plusieurs définitions permettent de clarifier le mot biocompatibilité:

- La biocompatibilité a été définie comme « La capacité d'un matériau à être utilisé avec une réponse appropriée de l'hôte pour une application spécifique ».
- Une définition plus détaillée:« La biocompatibilité d'un matériau est l'ensemble des interrelations entre ce matériau et le milieu environnant, et leurs conséquences biologiques locales ou générales, immédiates ou différées, réversibles ou définitives». Mais il est difficile d'appréhender la biocompatibilité à la fois expérimentalement et cliniquement.

De plus, la biocompatibilité d'un matériau est régie par deux mécanismes:à la fois les effets de matériau sur le milieu, mais aussi les effets du milieu sur le matériau. Il faut suivre l'évolution de l'un et l'autre, sans oublier leur interface. Ces interactions se manifestent non seulement autour du matériau mais également à distance, suivant les éléments relargués. Elles se manifestent à court, moyen ou long terme suivant le type de matériau. Ces interactions peuvent être intenses ou modérées, brèves ou permanentes, ou bien apportant soit une cicatrisation complète soit une nuisance chronique. Ces multiples facettes de la biocompatibilité nécessitent de se doter d'outils d'évaluation capables de les appréhender. Mais nous ne disposons d'aucun critère quantitatif, représentatif en valeur absolue de biocompatibilité d'un matériau. Il est cependant possible de faire des évaluations de façon comparative avec un matériau de référence utilisé couramment en clinique.

## **I-1-2-Facteurs intervenants sur la biocompatibilité.**

### **I-1-2-1- Composition chimique du matériau.**

Les constituants d'un matériau influencent sa biocompatibilité, soit directement s'ils sont présents en surface, soit secondairement s'ils sont relargués. Ainsi la composition d'un biomatériau doit être connue pour tenter d'identifier le ou les éléments responsables des effets biologiques observés au niveau cellulaire.

Cependant, la biocompatibilité d'un corps n'est pas la somme des biocompatibilités de ses constituants. D'autres paramètres tels que l'état de surface et la structure du matériau influencent la notion de biocompatibilité. Toute expérimentation sur ce sujet passe par la connaissance précise de la composition des matériaux testés. Les informations disponibles des fabricants sont souvent limitées, et les conditions de fabrication, de stockage et de stérilisation peuvent influencer la composition superficielle du matériau, capitale pour sa biocompatibilité.

La connaissance de la composition chimique d'un matériau avant l'implantation ne reflète qu'approximativement sa composition après une exposition à un fluide biologique ou après un contact cellulaire. Concernant plus particulièrement les implants métalliques à base de titane, la composition de leur surface diffère généralement de la partie massive du matériau par la présence d'une couche d'oxydes de stœchiométrie variable ( $\text{TiO}$ ,  $\text{TiO}_2$  ou  $\text{Ti}_2\text{O}_3$ ) qui se forme au contact de l'air, du milieu biologique et notamment avec les molécules d'eau. Cette couche oxydée en surface évolue au cours du temps et son épaisseur varie également.

Les implants métalliques, les céramiques et les polymères peuvent subir un processus de corrosion ou de dégradation libérant des ions ou des substances d'effets peu connus. Le relargage et la diffusion de ces produits peuvent être à l'origine de pathologies systémiques (réactions allergiques).

### **I-1-2-2-Propriétés physiques du matériau.**

Les caractéristiques physiques influençant la biocompatibilité sont nombreuses. La principale est la topographie du matériau. L'architecture superficielle conditionne la relation des cellules avec la surface du matériau. Elle

peut être lisse ou rugueuse afin d'augmenter la surface de contact et créer des zones d'ancrage biologique. Mais, dans tous les cas, la topographie du matériau a une influence directe positive ou négative, *in vivo* et *in vitro*, sur l'adhésion, la migration, l'orientation, la morphologie des cellules et la synthèse des protéines matricielles.

Les matériaux sont rarement utilisés dans leur état brut. Ils subissent des traitements de surface additifs (recouvrement par hydroxyapatite) ou soustractifs (attaque par sablage d'alumine, par acide ou polissage mécanique sur des disques abrasifs). Ces différences de traitements et de rugosité de surface jouent un rôle très important dans la réponse cellulaire.

### **I-1-3- Dangers des implants [2].**

Évidemment, l'introduction de corps étranger dans l'organisme humain comporte certains dangers. Comme les métaux utilisés sont très résistants à la corrosion, le nombre d'ions métalliques libérés dans l'organisme est limité. Cependant, il a été démontré que des ions passent à travers la couche passive par diffusion et migrent dans les tissus environnants.

En 1993, l'International Agency Research on Cancer (IARC) a établi une classification des métaux et composés métalliques sur le plan de leur cancérogénicité. Selon cette classification, le nickel métallique et les composés du nickel, de même que le cobalt métallique ont reçu une cote 2B, ce qui signifie qu'ils sont potentiellement cancérogènes. Or, l'acier inoxydable AISI 316L a une concentration massique en nickel de 12 à 14%, ce qui lui permet de conserver sa structure austénitique (non ferromagnétique). Quant au nitinol (alliage Ti-Ni), il en contient autour de 55%. Les alliages de cobalt-chrome, comme leur nom l'indique, contiennent, quant à eux, une quantité importante de cobalt et par fois jusqu'à 10% de nickel. Peut-on alors considérer que ces matériaux sont inoffensifs? Même si leur

<sup>2</sup>utilisation massive nous a démontré leur sécurité à court terme, leurs effets à long terme demeurent inconnus et imprévisibles, surtout dans le cas des implants cardiovasculaires.

## **I-2-Biomatériaux.**

### **I-2-1-Définition des biomatériaux [1].**

La science des biomatériaux examine les propriétés mécaniques, physiques et chimiques des matériaux aussi bien que la réponse de l'hôte. Elle est définie comme étant « l'étude et la compréhension des interactions entre le vivant et des matériaux inertes », et les biomatériaux sont « des matériaux destinés à être en contact avec des systèmes biologiques pour évaluer, traiter, améliorer ou remplacer les tissus, organes ou fonction du corps humain ». En effet, les biomatériaux doivent, d'une part, satisfaire à des caractéristiques physico-chimiques appropriées aux sites d'implantation et à la fonction recherchée, et d'autre part, être biocompatibles.

Les biomatériaux sont à la base de ce que certains considèrent comme étant la révolution thérapeutique majeure de dernier tiers du XX<sup>ème</sup> siècle. Le développement des biomatériaux modernes est corrélé avec le développement de la médecine moderne. L'acier inoxydable et l'alliage cobalt - chrome sont les premiers matériaux utilisés avec succès comme prothèses dans le corps humain. Au début des années soixante, ces progrès sont considérés comme étant le début de l'orthopédie moderne, et le développement de nouveaux matériaux joue un rôle central. A la fin des années soixante, l'excellence du titane est découverte en médecine.

De nos jours, de nombreux matériaux sont utilisés comme "biomatériaux".

Des domaines très variés de la médecine utilisent ces outils. Par exemple:

- En ophtalmologie, les cornées peuvent être remplacées par des polymères bioinertes synthétiques ou biologiques,
- En urologie, des membranes en polymères sont utilisées,
- En orthopédie, où les attentes sur la qualité des matériaux sont souvent les mêmes qu'en implantologie dentaire. Les chirurgiens utilisent des métaux (titane), des alliages (Cr-Co) ou des céramiques.

### I-2-2-Les matériaux métalliques utilisés en implantologie.

Les matériaux métalliques peuvent être divisés en deux grandes classes : les métaux purs et les alliages. Le fait de mélanger les métaux pour produire des alliages permet d'améliorer leurs propriétés mécaniques ou chimiques. Le tableau 1 donne une vue globale, mais non exhaustive, des matériaux métalliques utilisés dans le corps humain.

**Tableau 1:** Matériaux métalliques utilisés dans le corps humain [2].

Matériaux	Exemples
Métaux purs	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Or</li> <li>- Argent</li> <li>- Platine</li> </ul>
Alliages métalliques	Alliage de titane Nitinol (Ni-Ti) Chrome-cobalt Aciers inoxydables Alliages de palladium Amalgames Ag-Pb

Mais pourquoi un matériau destiné, par exemple, à la fabrication de moteurs d'avions, se trouve-t-il entre les mains d'un chirurgien? La principale qualité de tous les biomatériaux métalliques est leur excellente résistance à la corrosion. Le corps humain, et en particulier le sang, est un milieu très agressif pour les métaux. Tout d'abord à cause de la grande quantité d'ions de chlore en solution qu'il comporte et ensuite à cause de son pH bas, comparativement à la plupart des environnements industriels. Voici la raison pour laquelle il serait impensable d'implanter un acier ordinaire plutôt qu'un acier inoxydable, même si ces deux matériaux possèdent à peu près les mêmes propriétés mécaniques.

Viennent ensuite les propriétés mécaniques, l'or par exemple, est un métal très résistant à la corrosion, mais sa rigidité est faible. Il ne peut donc pas être utilisé pour des applications orthopédiques, où il devrait supporter des contraintes importantes [2].

L'association de biomatériaux peut parfois s'avérer utile, lorsqu'il est recherché un compromis entre leurs propriétés. C'est le cas de bi-matériaux obtenus par dépôt d'une couche d'un matériau sur un substrat fait en un autre matériau (exemple de l'exploitation des bonnes propriétés mécaniques de l'acier 316L et de la bonne biocompatibilité du titane).

### **I-2-3- Biocompatibilité de quelques matériaux.**

La toxicité d'un métal dans un organisme est liée à la concentration en ions ou en particules de cet élément. Certaines substances nocives n'ont pas d'effet toxique à faible dose, ainsi des substances que l'on retrouve dans l'alimentation peuvent avoir des effets toxiques lorsqu'elles sont présentes en quantité excessive.

Il est relativement difficile de connaître les concentrations exactes de composés métalliques relargués à partir d'un matériau implanté. De nombreux facteurs externes peuvent intervenir tels que la durée de l'implantation et les conditions locales (pH, frottement, la température, etc.).

La toxicité *in vitro* d'ions métalliques a été établie dans l'ordre décroissant qui suit: cobalt > vanadium > nickel > chrome > titane > fer. Des tests de cytotoxicité ont également montré le potentiel cancérigène du cobalt, du nickel et du chrome.

#### **I-2-3-1 Le titane.**

Les différentes caractéristiques remarquables du titane et de ses alliages sont [3] :

- ✓ Faible masse volumique ( $4,5 \text{ g/cm}^3$ ), soit environ 60 % de celle de l'acier,
- ✓ Tenue à la corrosion exceptionnelle dans de nombreux milieux tels que l'eau de mer et l'organisme humain par formation d'une couche naturelle autopassivante et autorégénérante d'oxyde de titane de quelques dizaines d'angströms d'épaisseur,
- ✓ Caractéristiques mécaniques élevées jusque  $600 \text{ }^\circ\text{C}$  et jusqu'aux températures cryogéniques,

- ✓ Mise en œuvre et transformation à partir des techniques existantes de moulage, mise en forme et d'usinage, bien que nécessitant parfois des précautions particulières,
- ✓ Amagnétisme (pas d'interférence par les implants lors d'examen IRM et RMN),
- ✓ Coefficient de dilatation ( $8.10^{-6} \text{ m.}^\circ\text{K}^{-1}$  à  $20^\circ\text{C}$ ) légèrement inférieur à celui de l'acier et égal à 50 % de celui de l'aluminium,
- ✓ Faible conductibilité thermique ( $21.6\text{W/mK}$ ), pour l'aluminium ( $242 \text{ W/mK}$ ),
- ✓ Faible module de Young ( $100 \text{ GPa}$ ) assez proche de celui de l'os,
- ✓ Absence ou faible caractère allergique au contact de la peau,
- ✓ Propriété bactériostatique par exemple sur implant dentaire,
- ✓ Biocompatibilité, ce qui permet la réalisation de prothèses de hanche, stimulateurs cardiaques, mâchoires artificielles, etc.

Le titane est un métal hautement réactif, qui est relativement instable par rapport à son oxyde, que ce soit en présence d'air ou d'eau. Paradoxalement, c'est cette grande réactivité qui rend le métal si résistant à l'attaque par les environnements aqueux; en effet, ce métal très peu noble en lui-même (potentiel de  $-1,75 \text{ V}$ ) est protégé par une couche d'oxyde de titane qui se forme spontanément, et se reforme également très rapidement après lésion de celle-ci. De ce fait, le titane apparaît aujourd'hui comme le métal le plus résistant à la corrosion. A l'air, à température ambiante, l'épaisseur de la couche d'oxyde après 2 jours est d'environ  $1,7 \text{ nm}$  et, après 40 jours, de l'ordre de  $3,5 \text{ nm}$ . Il est important de savoir que la couche d'oxyde ne se compose pas seulement de dioxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ ), mais est constituée de plusieurs oxydes :  $\text{TiO}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Ti}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ti}_3\text{O}_4$ . Au cours du temps, la couche d'oxyde se renforce. Cette croissance en épaisseur de la couche d'oxyde est considérablement plus marquée dans l'os qu'à l'air. En raison de cette passivation, le titane montre une meilleure résistance à la corrosion que la plupart des autres métaux employés dans le domaine médical.

Il est reconnu que le titane pur est très bien toléré par les tissus et n'induit aucun effet toxique, ni réaction inflammatoire. La concentration normale de titane dans les tissus humains est de 0,2 ppm. Autour des implants en titane aucune toxicité n'est observée alors que la concentration locale est supérieure à 2000 ppm. Dans des conditions optimales, le titane permet une très bonne ostéointégration et permet aussi de former une couche de phosphate de calcium à sa surface responsable de l'excellent contact osseux [1].

### **I-2-3-2--Le nickel [1].**

Le nickel peut pénétrer dans le corps via les poumons, la voie orale et la peau. La moyenne ingérée par voie orale est estimée à 150 µg/personne/jour et peut augmenter jusqu'à 900µg/personne/ jour ou plus.

D'après la littérature, il y a de grandes variations de concentration de nickel dans les tissus humains. Il y a également des variations entre les différentes espèces animales du fait de leurs métabolismes très différents. Les valeurs normales dans les tissus humains (µg/kg du poids sec) sont: 173 dans les poumons, 62 dans le rein, 54 dans le cœur, 50 dans le foie, 44 dans le cerveau, 37 dans la rate et 34 dans le pancréas. Le nickel est un élément important de l'organisme animal. Une déficience en nickel cause une baisse d'activité des nombreuses enzymes du cœur, du rein ou du foie et provoque des dysfonctionnements dans le métabolisme du fer, des lipides, du glucose ou du glycogène.

Le nickel est une des causes principales des dermatites (alliages de contact). Des études épidémiologiques ont montré que la fréquence de la sensibilité est de plus de 20% chez les jeunes femmes, de 10% chez les plus âgées et de 2 à 4% chez les hommes. La plupart des allergies au nickel sont dues au contact de la peau avec des objets métalliques contenant cet élément. Ce n'est pas la concentration en nickel de l'objet qui est allergisant, mais la quantité relarguée sur la peau au cours de l'exposition à la transpiration du corps.

**I-2-4-L'acier inoxydable.**

La principale forme d'acier inoxydable utilisé en implantologie est le 316L (AISI), qui est un acier inoxydable austénitique. Contrairement à plusieurs autres, cet acier n'est pas ferromagnétique, ce qui permet à des patients porteurs de ce type de matériau de se soumettre aux examens d'imagerie par résonance magnétique (IRM). Cet acier est très ductile, ce qui lui permet de se déformer fortement à froid, caractéristique particulièrement intéressante pour des dispositifs tels que les stents endocoronariens, qui sont déployés dans l'artère lors de l'implantation. Les aciers inoxydables sont aussi largement utilisés en orthopédie pour la fabrication de vis et de plaques de fixation, car leurs propriétés mécaniques sont appropriées [2].

Les détails sur les aciers inoxydables seront donnés au chapitre suivant.

## II- Acier inoxydable.

### II-1-Introduction.

Un acier inoxydable n'est pas en soi un matériau noble (au sens électrochimique du terme), comme l'or ou le platine. Ce qui lui confère sa résistance à la corrosion, c'est l'existence d'une couche protectrice superficielle appelée "*couche passive*" auto-reconstituante qui a la propriété de l'isoler du milieu ambiant.

Pour être précis un acier "*inoxydable*" devrait s'appeler scientifiquement acier "*passivable*". Lorsqu'elle a été attaquée et détruite localement, la couche passive a la propriété de s'auto-reconstituer instantanément. En revanche, lorsque les conditions locales ne permettent pas à cette couche passive de se reformer, il y a corrosion. [4]

Le chrome est l'élément essentiel qui, à des teneurs supérieures à 12%, rend l'acier inoxydable en favorisant, en milieu oxydant, la formation de la couche passive.

A cet élément essentiel peuvent s'ajouter en quantités variables d'autres éléments d'alliages comme par exemple :

- Le molybdène qui améliore la qualité et les propriétés de la couche passive.
- Le titane qui améliore la soudabilité.
- Le nickel qui améliore la résistance à la corrosion et l'emboutissabilité.

Il existe quatre familles principales d'aciers inoxydables, ce sont [5]:

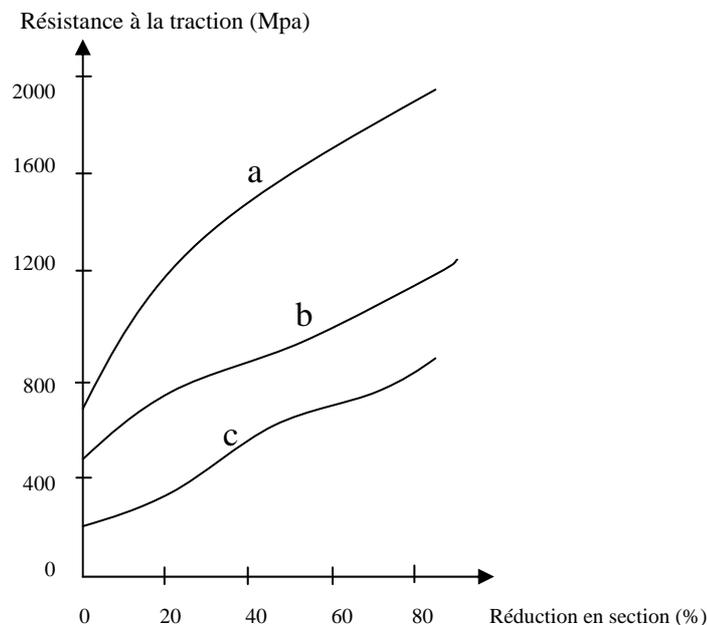
- Aciers inoxydables martensitiques,
- Aciers inoxydables ferritiques,
- Aciers inoxydables austénitiques,
- Aciers inoxydables austéno-ferritiques.

### II-2- Aciers inoxydables austénitiques.

Les aciers inoxydables dits austénitiques, parce qu'ils conservent à température ordinaire la structure gamma, sont appelés couramment Z 10 CN 18-8 ou Z 5 CN 18-10 d'après les pourcentages en chrome et en nickel des nuances les plus utilisées. Leur relative facilité de fabrication et de mise en œuvre, leur

aptitude à la déformation et une grande résistance à la corrosion explique leur emploi dans des domaines d'applications très variés. La grande stabilité structurale des aciers inoxydables austénitiques dans un large domaine de température permet de les utiliser à la fois à basse température pour le stockage de gaz liquides et à haute température dans les échangeurs de chaleur. [6]

Puisqu'ils ne présentent pas de points de transformation, les aciers inoxydables austénitiques ne peuvent subir aucun durcissement par traitement thermique, on peut toutefois les durcir assez considérablement par écrouissage (figure 1). Comme les aciers ferritiques, ils sont sensibles au grossissement des grains au chauffage, toutefois, grâce à leur structure CFC, ils restent ductiles, La croissance des grains n'entraîne donc aucune fragilisation. [5]



**Figure 1:** variation de la résistance d'un acier à la traction en fonction de réduction de section obtenue par laminage. a) Acier inoxydable austénitique (AISI 304). b) Acier inoxydable ferritique (AISI 430), c) Acier ordinaire au carbone (XC10). [5]

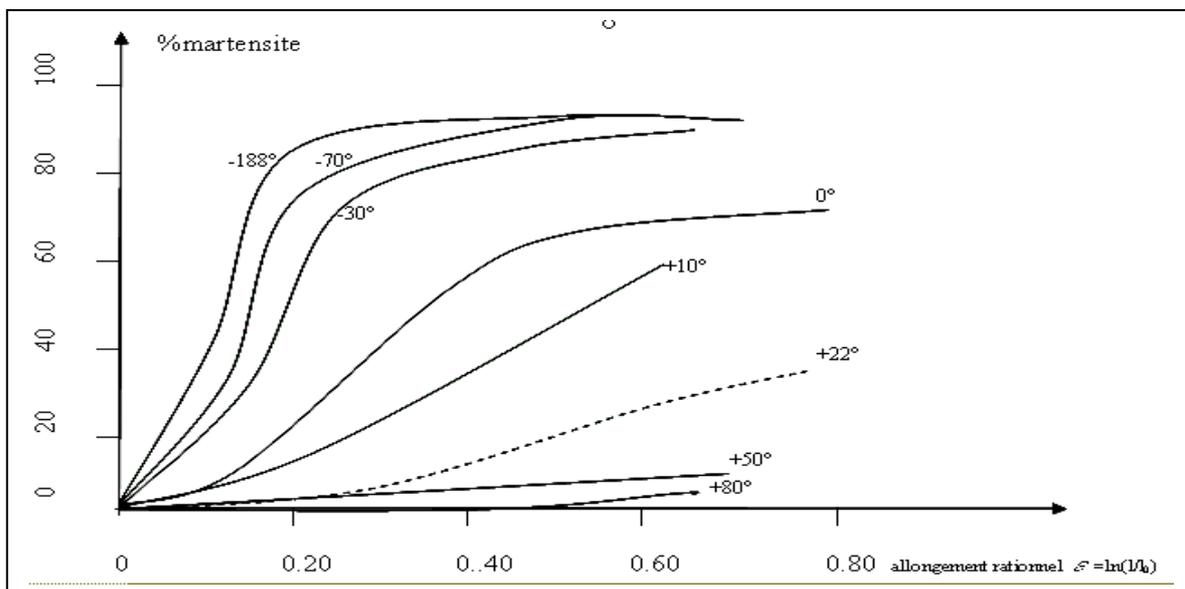
### II-3-Transformation martensitique par écrouissage.

On distingue deux températures de transformation martensitique de l'austénite instable:

- La première,  $M_s$ , correspond à l'apparition de martensite d'origine thermique.  
 $M_s$  ( $^{\circ}\text{C}$ ) =  $502 - 810(\% \text{C}) - 1230(\% \text{N}) - 13(\% \text{Ni}) - 12(\% \text{Cu}) - 6(\% \text{Mo})$ .
- La seconde,  $M_d$ , caractérise la possibilité de la formation de martensite sous l'effet d'une déformation plastique.

Sous l'effet de la déformation à froid, l'austénite peut se transformer en martensite  $\alpha'$  au-dessus de la température  $M_s$ . La température  $M_d$  ( $M_d > M_s$ ) a été définie comme la température au-dessus de laquelle aucune transformation ne se produit quelle que soit la déformation.

La quantité de martensite formée est en fonction à la fois de la composition chimique de l'acier inoxydable austénitique, du mode, du taux et de la vitesse de déformation et naturellement, de la température. La figure 2 indique le taux de transformation martensitique en fonction de l'allongement vrai dans l'acier austénitique du type 18-8 [6].



**Figure 2:** formation à différentes température de martensite dans un acier austénitique du type 18-8 en fonction de l'allongement rationnel  $\varepsilon = \ln(l/l_0)$ . [6]

L'effet des éléments d'alliage (pourcentages massiques) est mis en évidence par la formule:

$$M_{d30}(^{\circ}\text{C}) = 497 - 462(\% \text{C} + \% \text{N}) - 9.2 (\% \text{Si}) - 8.1(\% \text{Mn}) - 13.7 (\% \text{Cr}) - 20 (\% \text{Ni}) - 18.55(\% \text{Mo}) \quad [7].$$

Où:  $M_{d30}$  est la température à laquelle 50% de martensite est formée sous l'effet d'une déformation vraie de 30%.

Dans notre cas, pour former 50% de martensite sous l'effet d'une déformation vraie de 30%, il faut que la déformation s'effectue à  $-61.43^{\circ}\text{C}$ .

L'augmentation de la teneur en Nickel inhibe la formation de martensite d'écroissage  $\alpha'$ . La stabilisation par le titane exerce un effet contraire par réduction du carbone et de l'azote en solution solide [6].

L'énergie de défaut d'empilement (E.D.E) joue un rôle essentiel dans les transformations martensitiques induites par déformation à froid. Des relations empiriques permettent d'estimer cette énergie en fonction de la composition chimique (%massique)) par exemple :

$$\text{E.D.E (mJ.m}^{-2}\text{)} = 25.7 + 2(\% \text{Ni}) + 410 (\% \text{C}) - 0.9 (\% \text{Cr}) - 77 (\% \text{N}) - 13 (\% \text{Si}) - 1.2 (\% \text{Mn}).$$

Le nickel accroît la valeur de l'énergie de défaut d'empilement tandis que l'azote et le manganèse la diminuent.

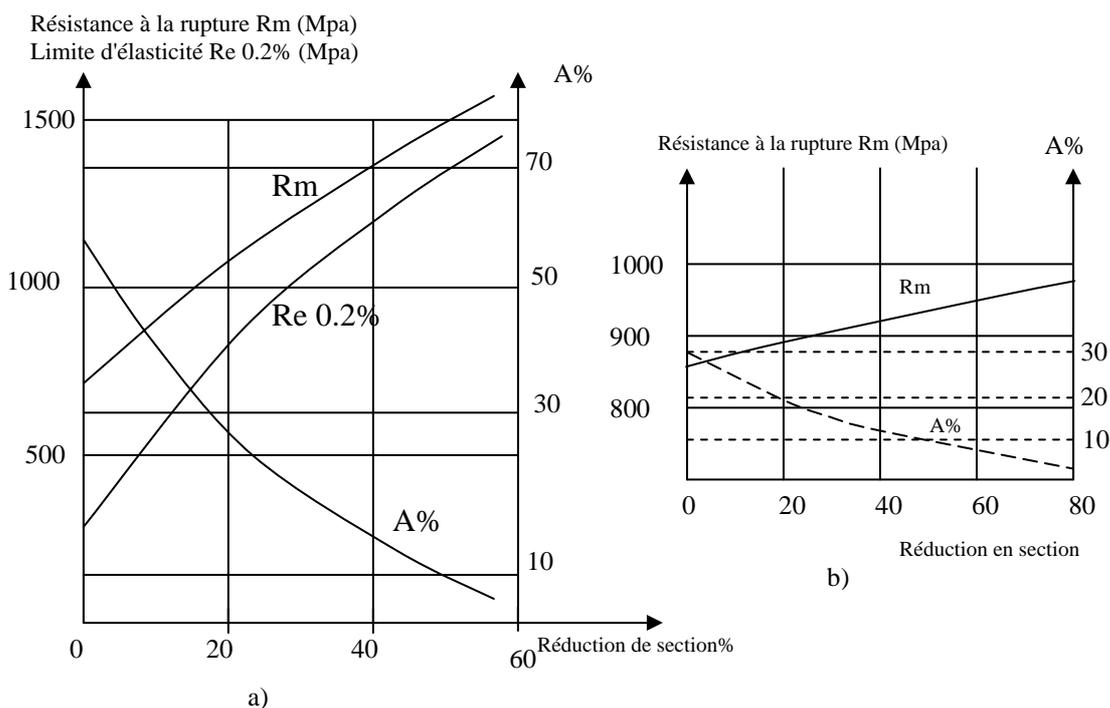
L'énergie de défaut d'empilement pour notre acier est de l'ordre de  $41.152 \text{mJ.cm}^{-2}$ .

#### **II-4-Durcissement par écroissage.**

Sous l'action d'une déformation à froid, les acier subissent un durcissement ( $R_e$  et  $R_m$  augmentent) et leur ductilité baisse (l'allongement à la rupture  $A\%$

diminue). Plus la déformation plastique est grande, plus l'effort pour produire une nouvelle déformation est élevé: ce phénomène est désigné sous le nom d'écrouissage ou de durcissement par écrouissage. L'origine de ce durcissement est liée au mouvement de plus en plus difficile des dislocations dont la densité croît avec la déformation [6].

Les aciers inoxydables ferritiques sont modérément durcissables. En revanche, les aciers inoxydables austénitiques durcissent fortement. Les courbes de la figure 3 montrent cette différence qui est à l'origine du comportement mécanique spécifique des aciers inoxydables austénitiques. La réduction de section en %, appelée taux d'écrouissage, est obtenue par un laminage à froid (tôle) ou par tréfilage (fil).



**Figure 3:** Courbes d'écrouissage des aciers inoxydables a) austénitique 18Cr-10Ni-0.1C et b) ferritique 17Cr-0.08C [6].

Le carbone, élément fortement gammagène, stabilise l'austénite. De ce fait, les austénites à bas carbone (0.02%) s'écrouissent plus vite que les austénites à carbone plus élevé ( $>0.06\%$ ) [6].

Le cas particulier d'une déformation obtenue par laminage sera traité dans le chapitre III.

### **II-5- Domaines d'application des aciers inoxydables.**

La famille des aciers inoxydables austénitiques comprend un certain nombre de nuances dont les différences de composition chimique sont destinées à résoudre des problèmes particuliers. Le facteur déterminant le choix d'un acier inoxydable austénitique est en générale la résistance à la corrosion [6].

Les aciers inoxydables austénitiques sont employés dans les industries chimiques (minérale et organique) et pétrochimiques.

Les qualités d'hygiène, de robustesse et d'instabilité ont imposé l'emploi des aciers inoxydables austénitiques dans les équipements destinés à l'hôtellerie, aux hôpitaux et aux cabinets médicaux.

Et vu leur bonne biocompatibilité et biofonctionnalité certaines nuances d'aciers inoxydables austénitiques (316L) sont utilisées dans le domaine d'implantologie par exemple en orthopédie pour la fabrication des prothèses de hanche, les prothèses de genou, les vis et les plaques de fixations.

Le comportement électrochimique d'un acier inoxydable comme le 316L dépend au premier ordre de sa composition chimique superficielle, de la nature et de la localisation des inclusions à la surface, assez peu de la taille des grains, et surtout de la solution dans laquelle il est immergé (pH, titre, nature des ions : agressifs  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  ou inhibiteurs  $\text{MnO}_4^{2-}$ ) [8].

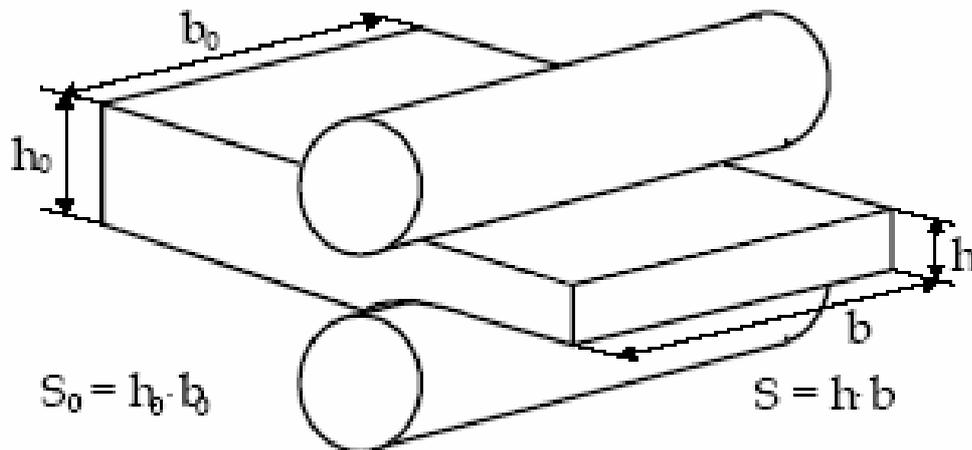
### III- Laminage à froid.

#### III-1-Introduction.

Le laminage est un procédé mécanique qui consiste à déformer un métal, plastiquement, en réduisant son épaisseur et en augmentant sa longueur ainsi que sa largeur à l'aide de cylindres dits d'entraînement, animés d'un mouvement de rotation autour d'axes fixes, entre lesquels le métal est entraîné par frottement, l'écartement entre les deux cylindres étant inférieur à l'épaisseur initiale du métal à déformer (figure 4) [9].

$h_0, b_0$ : épaisseur, largeur initiales.

$h, b$ : épaisseur, largeur finales.



**Figure 4:** la déformation plastique dans un laminoir.

#### III-2- Laminage à froid.

En ce qui concerne le laminage à froid, on pense naturellement à un laminage réalisé à la température ambiante ou à basse température, on considère souvent que le laminage à froid est structuralement réalisé. Cependant, une telle définition n'est pas suffisante et pour le métallurgiste, le laminage à froid est celui réalisé dans un domaine de température où il y a absence de diffusion importante des éléments en solution solide, absence de précipitation et enfin absence de recristallisation pendant et après la déformation [10].

**III-3- Evolution de la microstructure.**

Lorsqu'un métal est déformé plastiquement, on observe généralement un durcissement. Plus la déformation plastique est grande, plus le métal s'oppose à cette déformation, il est alors dit écroui.

L'écrouissage des matériaux cristallins s'explique par l'immobilisation progressive des dislocations et va jusqu'à leur blocage complet. En effet, pour qu'il y ait déformation plastique, il faut des dislocations. Au début de la déformation plastique les dislocations sont assez mobiles et glissent sur de longues distances. Elles ont néanmoins des problèmes à franchir les joints de grains et les précipités et s'empilent devant ces obstacles. Avec la progression de la déformation plastique, le nombre de dislocations s'immobilisant devant ces obstacles augmente et en conséquence la contrainte nécessaire à la continuation de la déformation augmente aussi.

Lors de cette première phase de l'écrouissage, la contrainte augmente très vite avec le taux de déformation plastique. Vers la fin de cette étape, la contrainte atteint un niveau qui permet d'activer des systèmes de glissement secondaires. Les dislocations qui se trouvent (et qui glissent) sur des plans cristallographiques sur lesquels la contrainte critique est plus élevée que sur les plans primaires, commencent alors à se déplacer par rapport aux dislocations déjà immobilisées, les dislocations secondaires ont encore moins de chance de s'échapper. Elles ne s'empilent pas seulement devant les mêmes obstacles mais aussi devant les empilements des dislocations primaires. En effet les dislocations entre deux systèmes de glissement réagissent pour former des barrières insurmontables. Les dislocations qui suivent y restent accrochées.

A ce stade, les dislocations commencent à s'arranger en une structure cellulaire. Les dislocations se concentrent au bord de ces cellules et vont former les parois. L'intérieur des cellules, par contre, s'appauvrit en dislocations mais reste le seul endroit où les dislocations disposent encore d'une certaine mobilité. Lors de cette deuxième étape de l'écrouissage, la contrainte d'écoulement plastique augmente comme lors de la première phase, mais souvent moins vite. Enfin, dans la phase finale, la contrainte atteint un niveau qui permet de déplacer les dislocations

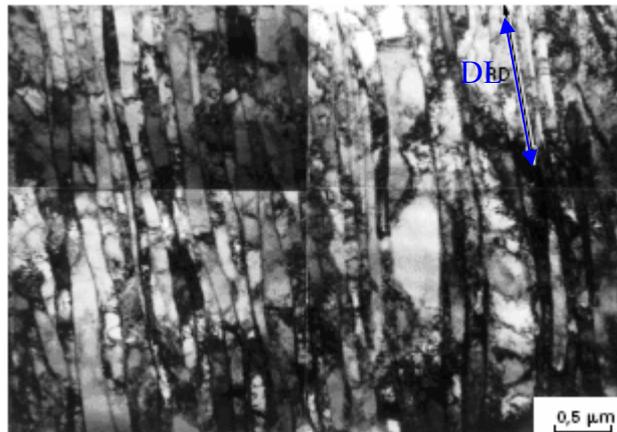
vis ou une partie de celles-ci dans un plan de glissement autre que le plan sur lequel la dislocation vient de s'immobiliser. Le niveau élevé de la contrainte permet maintenant aussi de contourner les obstacles et donc de continuer la déformation plastique. La déviation d'une partie de la dislocation, c-à-d le mouvement sur un plan de glissement incliné par rapport au plan de glissement principal, provoque des croisements entre les dislocations de différents plans de glissement. La réticulation des dislocations à travers les plans de glissement qui en résulte, renforce la microstructure cellulaire. Vers la fin de ce stade, l'ancrage des dislocations se perfectionne de plus en plus et le métal se fragilise.

Lorsqu'un matériau a été écroui par déformation plastique, sa microstructure est perturbée et certaines de ces propriétés physiques sont altérées. Le matériau n'est plus dans son état d'équilibre. La création des dislocations et des défauts ponctuels lors de l'écrouissage consomme de l'énergie, qui reste en grande partie emmagasinée dans le métal écroui, il s'agit surtout de l'énergie élastique que l'on retrouve dans les champs de contraintes résiduelles et dans les contraintes propres des dislocations [11].

#### III-4- Modification de la texture cristalline.

Le laminage à froid modifie la texture du métal de deux façons figure 5 :

- Il provoque un changement de forme de l'ensemble des grains du métal,
- Il modifie l'orientation cristalline de chacun des grains.



**Figure 5 :** Microstructure lamellaire de déformation du nickel fortement laminé (MET sur coupe longitudinale) [12].

Pendant le laminage, les grains s'allongent dans la direction de laminage tandis que dans la direction perpendiculaire au plan de laminage, la dimension des grains diminue. Le laminage à froid transforme un empilement de grains plus au moins équiaxes en un empilement de strates peu épaisses et très longues.

Structuralement, l'existence de telle ou telle texture "lignée" est souvent responsable plus ou moins directement de défauts constatés sur les produits finis laminés, recuits ou non.

Le laminage à froid n'allonge pas que le grain du métal, il allonge également les porosités et les phases déformables qui se trouvent, après déformation, alignées avec les inclusions dans la direction du laminage [10].

### **III-5-Modification des propriétés macroscopiques.**

#### **III-5-1-Propriétés physiques.**

Toutes les propriétés sensibles à la perfection de la structure cristalline sont modifiées par laminage à froid. C'est le cas de la densité par exemple et des propriétés électriques et magnétiques.

Le laminage à froid augmente généralement la densité des métaux. Il augmente la résistivité électrique. Pour les métaux ferromagnétiques, l'écrouissage accroît l'aimantation rémanente.

#### **III-5-2-Propriétés mécaniques.**

D'une façon générale, le laminage à froid a pour effet d'accroître la résistance du matériau à la déformation (limite élastique, résistance à la rupture, dureté, résistance au fluage) au détriment des propriétés caractérisant la ductilité (allongement à la rupture, résilience). Le module d'élasticité est généralement peu modifié par l'écrouissage.

#### **III-5-3- Propriétés chimiques.**

L'écrouissage à froid augmentant l'énergie interne du matériau, il augmente donc sa susceptibilité à la corrosion. L'écrouissage peut également agir indirectement sur les phénomènes de corrosion, soit par l'intermédiaire de

contraintes internes (corrosion sous tension), soit par suite de la présence de ségrégations ou précipités formés sur la structure écrouie.

L'influence de l'écrouissage et des contraintes résiduelles sur le phénomène de corrosion sous contrainte des aciers inoxydables austénitiques est un sujet qui a fait l'objet de plusieurs études. Les résultats sont encore très controversés (tableau 2), ou du moins sont loin de quantifier l'effet de l'écrouissage, nettement en ce qui concerne la phase d'amorçage des fissures.

Cependant, il existe plusieurs résultats[13] significatifs qui montre que l'écrouissage par traction n'a apparemment aucune influence sur la courbe de fissuration de l'alliage Z3CND17-12 (316L) dans le  $MgCl_2$  44% à 154°C.

Sur le plan industriel, les traitements mécaniques de surfaces tels que le grenailage, le sablage ou le brossage introduisent des contraintes résiduelles de compression intenses et retardent ainsi, voire même empêche, l'amorçage et la probation des fissures.

**Tableau 2 :** Effet d'une déformation à froid sur la corrosion localisée de métaux [14].

Matériau	Déformation	taux de déformation	préparation de surface	milieu	polarisation de départ	Potentiel de piqûre $V_{pit}$
316L 316LN 316LHN	laminage	5, 10, 15, 20, 30, 40%	polissage 1 $\mu$ m	0.5M NaCl	cathodique (-500mV)	$\uparrow\downarrow$ (max 20%)
316L	laminage	10, 30, 50%	polissage 1 $\mu$ m	Physiologica l solution	Scratching à potentiel imposé	$\downarrow$ (~200mV)
304L 316L	Traction tréfilage laminage	0 - 50%	Polissage 1 $\mu$ m	HCl 0.1M	cathodique	$\downarrow$
316L	laminage	0-37%	Polissage SiC 600	Solution tyroïde 37°C	OCP	$\uparrow$
304L 316L	Traction tréfilage laminage	0 - 50%	Polissage 1 $\mu$ m	Physiologica l solution	scratching	$\downarrow$

**IV- Dépôt en phase vapeur P V D.****IV-1-Introduction.**

Les principales techniques de dépôt en phase vapeur sont:

- l'évaporation sous vide.
- l'épitaxie par jet moléculaire.
- la pulvérisation cathodique.
- l'implantation ionique.

Toutes ces techniques présentent de nombreuses variantes. En particulier l'assistance plasma permet de fournir de la chaleur au substrat et d'augmenter la réactivité du milieu (pour les techniques réactives).

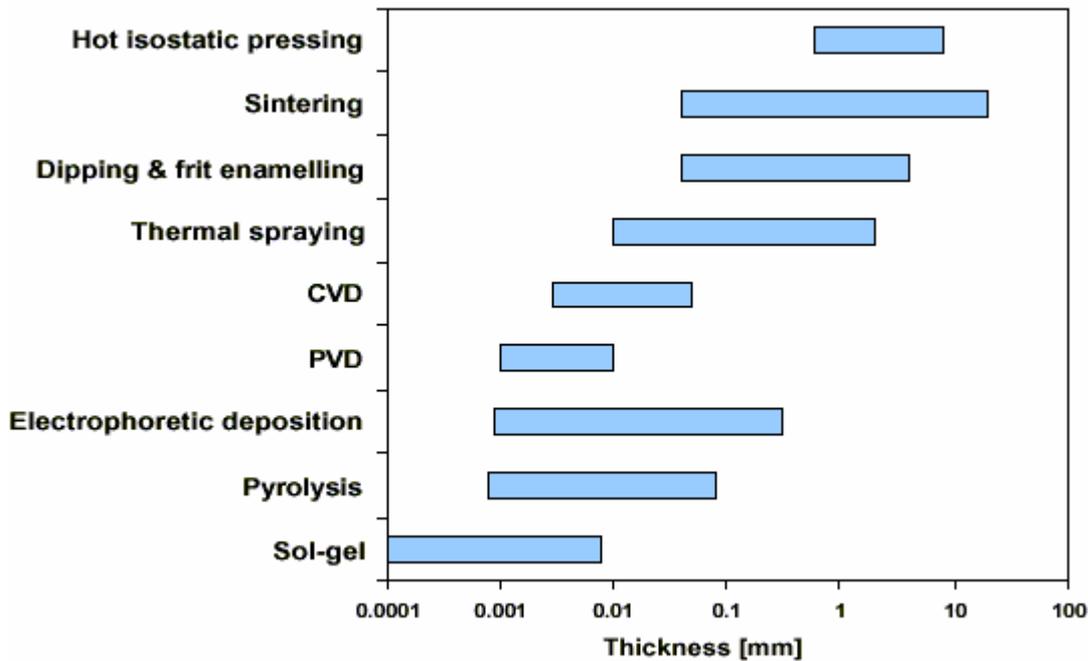
Un ion qui acquiert 100 eV atteint une énergie cinétique équivalente à l'énergie thermique acquise par un chauffage à 106 °C, formant ainsi des revêtements avec des propriétés inhabituelles: on fabrique ainsi des revêtements de carbones transparents, ressemblant au diamant et plus durs que lui.

**IV-2-Quelques points forts de la PVD [15]**

La technique de dépôt en phase vapeur a les propriétés suivantes :

- Extrêmement versatile et permet le dépôt d'une grande variété de matériaux inorganiques (métaux, alliages, composés ou un mélange de telles espèces) ainsi que de certains matériaux organiques.
- Possibilité de faire varier la température du substrat dans de très larges limites depuis des températures négatives jusqu'à de très hautes températures.
- Possibilité de dépôt sur des substrats aux formes complexes (non-plans) à des vitesses de dépôt importantes.
- Très haute pureté des dépôts.
- Excellente liaison au substrat.
- Bon état de la surface finie qui évite un traitement ultérieur.

La figure 6 montre les épaisseurs typiques des dépôts obtenus par différents processus de déposition.



**Figure 6:** Epaisseurs typiques des dépôts obtenus par différents processus de déposition [16].

### IV-3-Pulvérisation cathodique ou "Sputtering".

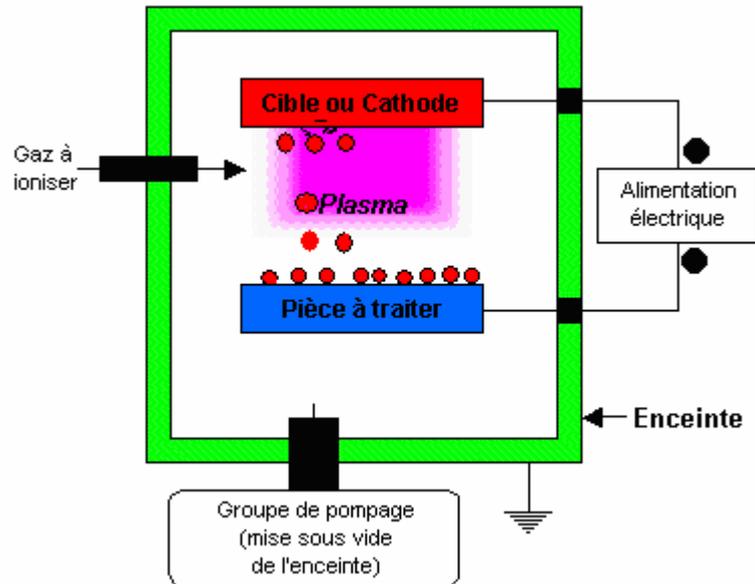
#### IV-3-1-Historique.

La technique de pulvérisation cathodique a été découverte en 1852, et elle a été utilisée dans les années 1920 pour préparer des revêtements réfléchissants. Par l'utilisation de cette technique, Western Electric déposait de l'or sur de la cire pour les matrices d'enregistrements phonographiques. La technique a été abandonnée au profit de l'évaporation. Avec le développement des techniques de vide poussé, puis elle réapparaît dans les années 1950, et ce procédé a été amélioré par l'introduction des sources magnétron dans les années 1970 [15].

#### IV-3-2-Techniques de pulvérisation cathodique sous vide.

Cette technique consiste à éjecter des particules de la surface d'un solide par le bombardement de cette surface avec des particules énergétiques, en général des ions argon. En première approximation, ce processus mécanique ne dépend donc

que de la quantité de mouvement, cédée au moment du choc, de l'ion incident avec l'atome du solide bombardé (figure 7).

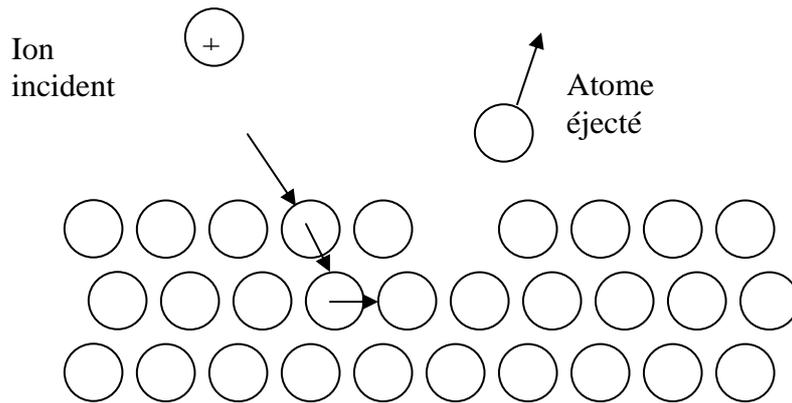


**Figure 7:** Principe d'une installation de dépôt par pulvérisation [17].

L'effet de pulvérisation est dû essentiellement au transfert de mouvement des ions incidents aux atomes de la surface du matériau bombardé (figure 8). L'arrachage d'atomes superficiels se produira lorsque l'énergie effectivement transférée dépassera l'énergie de liaison des atomes.

Les paramètres gouvernant le dépôt de couches minces par pulvérisation sont [17]:

- ✓ Les pressions résiduelles et de travail de l'enceinte ;
- ✓ La composition des gaz résiduels ;
- ✓ La puissance appliquée sur la cible ;
- ✓ La tension de polarisation du porte-substrats ;
- ✓ La densité de courant ;
- ✓ La géométrie de l'ensemble ;
- ✓ La présence ou non de champs magnétiques.



**Figure 8:** Transfert de moment par pulvérisation cathodique [18].

Les ions peuvent provenir soit d'un plasma, soit directement d'une source d'ions. La caractéristique la plus intéressante du procédé de dépôt par pulvérisation est son universalité. Comme le matériau à déposer passe en phase vapeur à la suite d'un processus mécanique (transfert d'énergie de l'ion incident vers l'atome de surface au moment de la collision), on peut déposer pratiquement tous les matériaux inorganiques.

La vitesse de dépôt dépend de nombreux facteurs comme la masse atomique du matériau cible ou celle des ions incidents, ou bien encore de l'énergie de ces mêmes ions [17].

Dans la technique de pulvérisation cathodique existe trois procédés différents pour la réalisation du dépôt : procédé diode plane, procédé triode et procédé magnétron. Dans notre étude, le dépôt a été réalisé par le procédé diode plane.

#### **IV-3-3–Procédé Diode plane.**

Dans la figure 9 Le gaz (Ar) est à une pression de  $10^{-2}$  à 1 torr. Le voltage entre 1 et 5 kV, la densité de courant d'environ  $1 \text{ mA/cm}^2$  de cible et la distance entre la cathode et le substrat est d'environ 15 cm. Les vitesses de dépôt sont faibles (500 Angströms/min). Cette technique convient pour le dépôt de films minces et pour la production de petites quantités; son avantage étant la simplicité. [15]

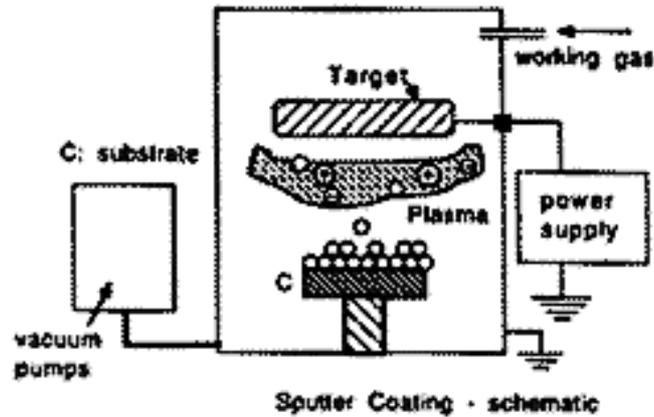


Figure 9: Procédé diode plane [15].

#### IV-4-Les avantages et les inconvénients de la pulvérisation cathodique.

Le tableau 3 montre quelques avantages et limitations de la technique de pulvérisation cathodique :

**Tableau 3:** Les avantages et les inconvénients de la pulvérisation cathodique [17].

Avantages	Inconvénients
<ul style="list-style-type: none"> <li>- possibilité de déposer de nombreux métaux, alliages, composés réfractaires, conducteurs ou diélectriques.</li> <li>- Maîtrise de la stoechiométrie</li> <li>- Bonne adhérence des dépôts</li> <li>- Bon recouvrement</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Faible vitesse de dépôt</li> <li>- Investissement élevé</li> <li>- Dépôt non uniforme</li> </ul>

**IV-5-Rendement de la pulvérisation.**

Le rendement est défini comme le rapport entre le nombre de particules éjectées et le nombre de particules incidentes. Puisqu'il s'agit d'un transfert de quantité de mouvement le rendement dépend des masses relatives des ions incidents et des atomes éjectés. Le rendement croît avec la masse et l'énergie des particules incidentes jusqu'à ce qu'elles pénètrent trop profondément. En général les atomes sont éjectés des deux premières couches de la surface.

- Le rendement augmente presque linéairement avec l'énergie des ions incidents jusqu'à environ 500 eV.
- Typiquement le rendement est de 0,1 à 3 atome/ion pour des ions d'une énergie de 1000 eV.
- Les atomes sont éjectés dans différentes directions avec une distribution grossièrement cosinusoidale et un domaine d'énergie moyen de 5 à 30 eV.
- Seulement 1% de l'énergie incidente donne des atomes éjectés, et 95% provoque une élévation de température de la cible (cathode) doit donc être refroidie.
- Le rendement croît aussi (d'un facteur 2) lorsque l'angle d'incidence décroît de 90° à 70° puis il diminue quand l'angle d'incidence continue à décroître.
- Le rendement augmente énormément avec la dose en raison de la détérioration de la surface de la cible qui réduit progressivement les forces de cohésion.
- Le rendement décroît quand la pression du gaz augmente en raison de la rétrodiffusion. [15]

**IV-6-Adhérence des couches [18].**

Une définition pratique du terme « bonne adhérence » est que la zone interfaciale (ou les zone immédiatement voisines) ne provoque pas un décollement de la couche pendant le montage ou les conditions normales de travail, ni pendant des conditions de test correspondant seulement aux conditions de travail.

L'adhérence est une propriété macroscopique qui dépend des liaisons au travers de la zone d'interface, des contraintes locales, et des causes qui peuvent

entraîner une rupture d'adhérence. Ces causes sont essentiellement les contraintes diverses auxquelles est soumise la zone d'interface, ces contraintes peuvent être mécaniques (cisaillement, fatigue, arrachage), thermiques (hautes et basses température, cycles de variations de température), chimiques (nature de l'environnement chimique, corrosions chimiques et électrochimiques) ou électriques.

Une bonne adhérence est conditionnée par les facteurs suivants :

- Liaisons atome déposé - atome solide de surface dans la zone interfaciale,
- Un minimum de contraintes locales dans cette zone,
- Absence de mode de fracture ou de déformation,
- Absence de mode de déformation en long terme.

Ces caractéristiques dépendent principalement des interactions entre le matériau déposé et la surface du substrat.

La mauvaise adhérence entre des matériaux insolubles n'est pas dû à la force intrinsèque de la liaison atome – surface, mais plutôt à des contraintes de liaison ou d'autres caractéristiques interfaciales. Par exemple, si on dépose par évaporation de l'or sur une surface d'oxyde, l'adhérence est, en général, mauvaise. Par contre, si on dépose l'or par sputtering avec un plasma riche en oxygène, on obtient des couches d'or très adhérentes. Il semble que cette différence d'adhérence ne provienne que d'une augmentation de la densité de nucléation de l'or déposé.

#### **IV-7-Formation de l'interface [18].**

Les différents méthodes de définition d'une interface peuvent être présentées comme suit :

- *Interface mécanique* : elle est caractérisée par un accrochage mécanique du matériau de la couche sur une surface rugueuse. La résistance de cette interface dépendra des propriétés mécaniques des matériaux. On peut volontairement rendre des surfaces rugueuses ou poreuses pour améliorer l'accrochage mécanique. Il est à noter que, souvent, le dépôt sur une surface rugueuse donnera une couche

poreuse. Ceci est dû à des effets d'ombrage des structures géométriques du substrat.

- *Interface abrupte* : elle se caractérise par un passage abrupt du matériau de la couche au matériau du substrat en une distance qui est de l'ordre de la distance entre atomes (2 à 5Å). Ce type d'interface peut se former quand il n'y a pas de diffusion et peu de réactions chimiques entre les atomes déposés et la surface du substrat. Le manque d'interaction peut être dû à un manque de solubilité entre les matériaux, à la faible énergie de réaction disponible ou à la présence de films contaminants. Dans ce type d'interface, les défauts et les contraintes seront confinés dans une zone planaire étroite.
- *Interface composée* : elle est caractérisée par une couche à composition constante, épaisse de plusieurs paramètres de maille, et créée par une interaction chimique des matériaux de couche et de substrat. Le composé formé peut être un intermétallique, ou un autre composé tel qu'un oxyde. Pendant la formation des composés, il y a souvent ségrégation des impuretés aux limites des phases, apparaissent également des contraintes internes dues aux différences de mailles. Des porosités peuvent également apparaître dans la zone interfaciale.

#### **IV-8-Contraintes internes [19].**

En raison des procédures employées pour fabriquer des films minces, ceux-ci sont souvent contraints. La direction d'une contrainte dans un film peut être déterminée parfois par simple examen à l'œil nu dans le cas d'un substrat mince recouvert sur une seule face. Si le côté recouvert est concave, la couche est en tension, elle est comprimée dans le cas inverse. La mesure du rayon de courbure donne la contrainte :

$$S = \frac{E}{6(1-n)} \cdot r \frac{t_s^2}{t_f}$$

Relation dans laquelle :

- E module d'Young du matériau, n coefficient de poisson du substrat,  $t_s$  épaisseur du substrat.
- $t_f$  épaisseur du film, r rayon de courbure.

## V- Corrosion des aciers inoxydables.

### V-1- Définition [6].

Le phénomène de corrosion correspond à l'attaque des matériaux par les agents chimiques qui les entourent. Il est le résultat de l'action exercée sur les métaux et alliages par leur environnement liquide ou gazeux. La corrosion entraîne une destruction plus ou moins rapide d'un matériau métallique en le transformant en un état chimiquement plus stable.

Ce phénomène se traduit par une réaction chimique ou électrochimique qui se produit à la surface du matériau. Dans tous les cas, le phénomène de corrosion est un problème de surface ou plus précisément d'interface entre un métal et un milieu agressif liquide ou gazeux.

Les différents cas industriels de corrosion peuvent être classés en deux catégories, selon le type de processus intervenant dans les réactions:

- 1- *corrosion chimique*: corrosion par les gaz à hautes températures représentant 3% du total des cas.
- 2- *corrosion électrochimique*: (en solution) représentant 97% des cas.

### V-2-Dissolution anodique.

Thermodynamiquement, un métal plongé dans l'eau a tendance à évoluer vers sa forme oxydée. Et cette réaction correspond au passage d'ions métalliques en solution. Globalement on observe la réaction de dissolution anodique suivante:



Où z est la valence de l'ion le plus stable dans les conditions considérées.

$(M)_m$ : Métal solide.

$(M^{Z+})_s$ : Ion correspond en solution.

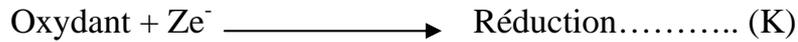
L'intensité de cette réaction dépend non seulement de la différence de potentiel qui s'établit entre le métal et la solution, mais aussi du pH de cette dernière, car la réaction (A) n'est qu'une réaction globale et peut se décomposer en plusieurs réactions intermédiaires où intervient la concentration en protons de la solution aqueuse.

- **Cas du fer** : des mécanismes simples ont été proposés, faisant intervenir des espèces intermédiaires adsorbées (ads), par exemple :

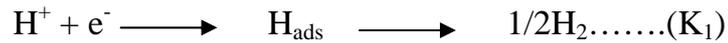


Qui conduit globalement à la réaction (A).

La réaction (A) ne peut avoir lieu que si elle est couplée à la réaction cathodique (K), consommatrice d'électrons:



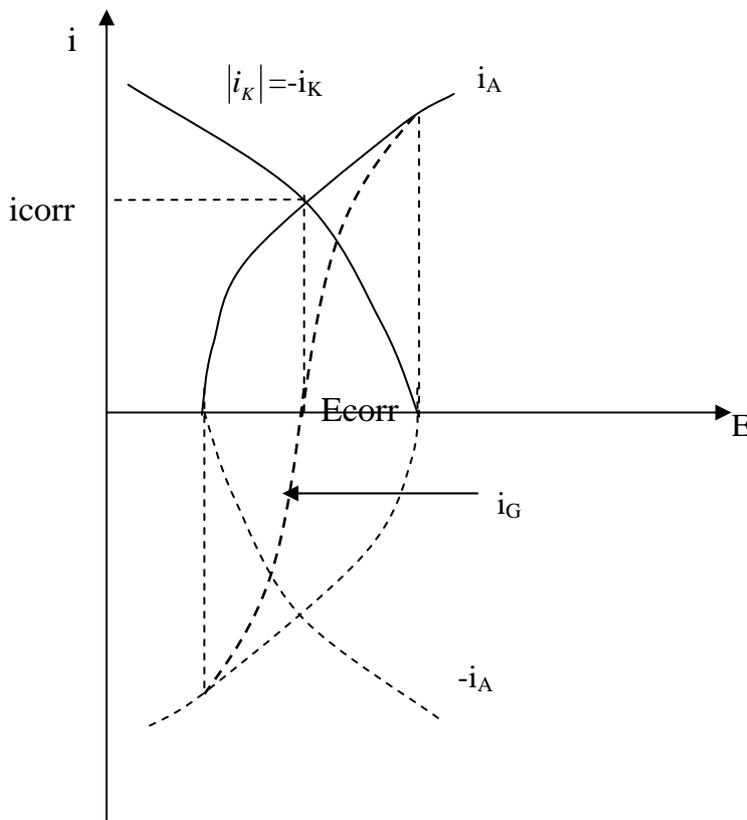
Par exemple en milieu acide, (K) est du type:



En milieu neutre, on aura plutôt:

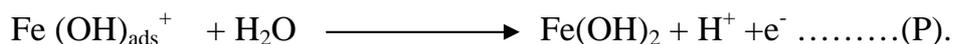


Les réactions (A) et (K) se traduisent par des courants électriques anodique ( $i_A$ ) et cathodique ( $i_K$ ), fonction de la différence de potentiel E entre le métal et la solution aqueuse. A l'état stationnaire, la somme  $i_G = i_A + i_K$  est évidemment nulle, ce qui détermine le "potentiel de corrosion"  $E_{corr}$  (figure 10). [6]

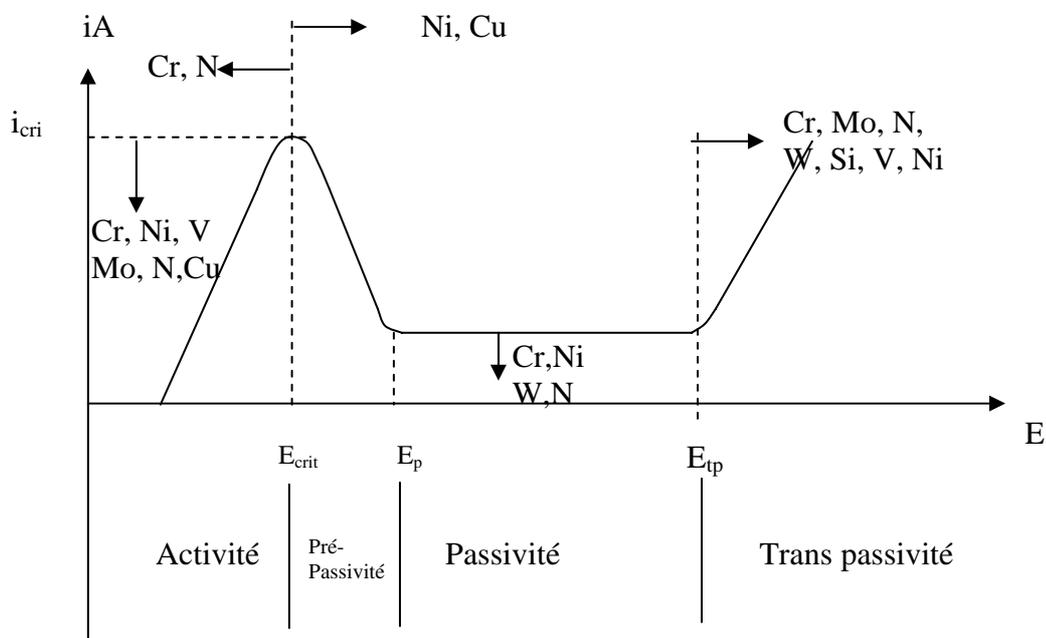


**Figure 10:** Evolution des courants anodiques  $i_A(>0)$  et cathodique  $i_K(<0)$  en fonction de la différence de potentiel métal solution E. Le courant global  $i_G = i_A + i_K$  s'annule au potentiel de corrosion  $E = E_{corr}$  [6].

Lorsque on s'éloigne de  $E_{\text{corr}}$ , par exemple on imposant une surtension positive  $E - E_{\text{corr}}$ , la réaction de dissolution (A) devient prépondérante et le courant augmente suivant une loi qui, dans le cas le plus simple, obéit au modèle de Tafel. En revanche, dans certains cas, l'adsorbat intermédiaire généralement impliqué dans la réaction (A) (réaction partielle (A<sub>1</sub>)) ne se redissout pas (réaction (A<sub>2</sub>)) et forme une espèce oxydée protectrice, par exemple:



Cela se traduit sur la courbe  $i_A(E)$  par une baisse notable de la densité de courant, au moins dans le domaine de potentiel où la couche est stable (figure 11). Pour une composition du milieu corrosif donné, le domaine de passivation s'étend du potentiel de passivité  $E_p$  au potentiel de " transpassivité "  $E_{tp}$ , où la couche oxydée redevient moins protectrice. Sur la même courbe, l'effet des divers éléments d'addition sur les caractéristiques de cette couche est schématisé [6].

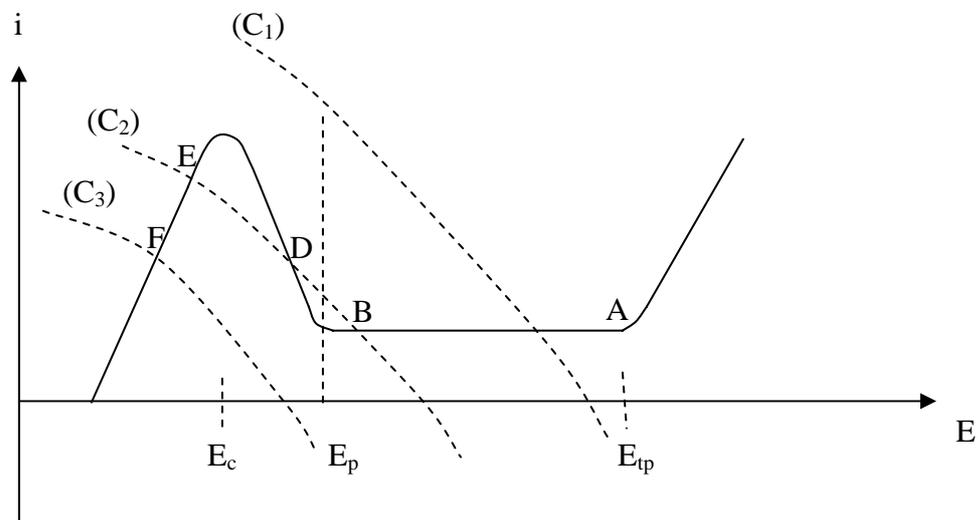


**Figure 11:** courbe anodique de polarisation d'un acier inoxydable, Influence des divers éléments d'additions sur la position des diverses zones caractéristiques de la courbe. [20]

La signification de  $E_{crit}$  est évidente sur le plan des mécanismes de dissolution/passivation: elle correspond à la situation où les mécanismes de passivation prennent le pas sur ceux de dissolution. En outre,  $i_{crit}$  revêt une importance pratique considérable: il représente la densité de courant cathodique supplémentaire à fournir à l'alliage pour stabiliser l'état passif [6].

### V-3- Corrosion des alliages passivables [5].

La figure 12 montre les courbes de polarisation d'un alliage passivable dans trois milieux oxydants différents. Les réactions cathodiques sont les mêmes dans les trois cas, seul le pouvoir oxydant de chacune des solutions varie.



**Figure 12:** Courbes de polarisation d'un alliage passivable. Les courbes de polarisation cathodiques  $C_1$ ,  $C_2$  et  $C_3$  correspondent à des électrolytes semblables, mais dont le pouvoir oxydant  $[O_2]$  diffèrent:  $[O_2]_1 > [O_2]_2 > [O_2]_3$  [5].

Quand le pouvoir oxydant est élevé (courbe de polarisation  $C_1$ ), le potentiel de corrosion demeure inférieur à  $E_{tp}$  (point A): la passivité est stable. Lorsque le pouvoir oxydant de l'électrolyte est supérieur à celui représenté par la courbe de polarisation cathodique  $C_1$ , le potentiel de corrosion s'établit à une valeur supérieure à  $E_{tp}$ . A l'état transpassif, le film passif se dissout plus rapidement qu'il ne se forme, dans ces conditions, il y a corrosion par piqûres.

Lorsque le pouvoir d'oxydation est faible (courbe  $C_3$ ), le potentiel de corrosion s'établit à une valeur représentée par le point F, la corrosion est alors importante mais uniforme. Dans ces conditions, il ne peut évidemment pas y avoir passivation.

Par contre, lorsque le pouvoir oxydant de l'électrolyte est moyen (courbe  $C_2$ ), la passivité est instable: tant que le film passif est intact, le métal demeure à l'état passif, et la vitesse de corrosion est faible, mais si le film passif est rompu, il ne peut se reformer. Le potentiel de corrosion qui correspond à cette situation est représenté par le point E. Quand le potentiel de corrosion est égale à  $E_p$  (point D), la passivité est instable. Une telle situation est particulièrement dangereuse, en effet, les zones dépassivées accidentellement se corrodent très rapidement, entraînant des piqûres de corrosion [5].

#### **V-4-Film passif [6].**

##### **V-4-1- Composition du film passif.**

Les caractéristiques physico-chimiques des couches passives conditionnent leurs propriétés protectrices et donc la plus ou moins grande résistance à la corrosion des aciers inoxydables. Ces caractéristiques étant étroitement liées à la composition du film, des travaux [6] ont été réalisés en mettant en œuvre les méthodes physiques d'analyse de surface. L'épaisseur du film de passivité est, suivant le cas, de l'ordre de 1nm à 10nm, ce qui justifie l'emploi de ces techniques sensibles.

La composition de la couche passive dépend à la fois du substrat métallique, des traitements de surface subis le métal et du milieu dans lequel le matériau est immergé. Ceci montre que la structure et la composition de la couche n'ont pas un caractère définitif mais qu'elles sont susceptibles d'évoluer lors de toute modification du milieu. En particulier, si l'acier passivé est mis en contact d'une solution contenant des ions chlorurés, on pourra détecter la présence de ces ions dans le film.

Le rôle du chrome est essentiel dans la stabilisation d'un film passivant, car cet élément est beaucoup plus oxydable que le fer.

Dans les aciers austénitiques il ne semble pas que le nickel participe directement à la composition du film passif. Cet élément agit plutôt par un rôle modérateur lors de la corrosion généralisée par dissolution anodique, en régime actif. Quant au Molybdène, plusieurs résultats d'analyse ont montrés sa présence dans le film passif, c'est un élément repassivant.

#### **V-4-2- Structure du film passif.**

Plusieurs modèles de structure du film passif ont été proposés, que l'on peut classer en deux catégories, suivant que le film est constitué d'un oxyde cristallisé (du type  $[\text{Fe}, \text{Cr}]_2\text{O}_3$  par exemple) ou d'un oxyde hydraté peu organisé. Dans la quasi-totalité de ces modèles la force motrice assurant la croissance et la stabilité des films passifs est due à l'existence d'une différence de potentiel entre le métal et la solution provoquant l'apparition d'un champ électrique élevé à l'interface.

#### **V-4-3-Transport ionique à travers le film passif.**

C'est par un processus de transport ionique que s'opèrent les échanges de matière entre le métal et la solution à travers le film passif. C'est donc ce processus qui va conférer à l'alliage une plus ou moins grande protection vis-à-vis de la corrosion.

Même si la conductivité ionique du film est faible, elle n'est pas nulle et correspond à une densité de courant de l'ordre de  $1\mu\text{A}/\text{cm}^2$ , c'est-à-dire qu'un atome de surface est concerné toutes les  $10^3\text{s}$ .

#### **V-4-4- Interaction avec les ions $\text{Cl}^-$ .**

Il est difficile, voire impossible de présenter les propriétés et le comportement des films passifs, sans parler de leur interaction avec les halogénures et, en particulier, avec les ions  $\text{Cl}^-$ , les plus présents dans l'écosystème où les aciers inoxydables sont majoritairement employés. Globalement, et quelles que soient les conditions considéré, on peut dire que la présence d'ions chlorures a tendance à favoriser les réactions de destruction du film passif au détriment des réactions qui participent à sa construction. Il s'ensuit une modification du point de

fonctionnement du système thermodynamique métal/film/solution avec comme conséquence, dans certains cas, la rupture générale ou localisée du film.

## **V-5- Rupture de la passivité.**

### **V-5-1-Généralités.**

La différence de potentiel métal - solution, le pH de la solution, la teneur en Cl<sup>-</sup> et la température sont des facteurs susceptibles d'affecter la stabilité du film passif. La différence de potentiel métal – solution est fixée par " l'équilibre " dynamique des réactions anodiques (dissolution ou passivation) et des réactions cathodiques.

Pour chaque milieu, il existe un pH critique, que l'on peut appeler " pH de dépassivation" et qui dépend largement du milieu corrosif considéré.

L'augmentation de la quantité de protons présents dans la solution a tendance à déstabiliser le film passif. Un milieu très acide freine la déprotonisation de l'eau, ou peut même attaquer un film passif déjà formé [6].

### **V-5-2-Corrosion localisée en milieu neutre chloruré.**

Un milieu neutre chloruré est d'autant plus sévère que sa concentration en chlorure, sa température et son pouvoir oxydant sont plus élevés. Parallèlement, un acier inoxydable est d'autant plus résistant que son potentiel de piqûre est plus élevé [21].

Lorsqu'un film passif est rompu localement, un couplage galvanique s'établit entre la zone anodique ainsi créée et la zone cathodique constituée par le reste de la surface demeurée passive. La grande différence entre les aires des surfaces cathodiques et anodiques en présence entraîne l'établissement d'une très forte densité de courant anodique au point d'amorçage. Les produits de corrosion ainsi formés en grande quantité vont, par hydrolyse, provoquer une forte acidification locale. Cette acidification augmente à son tour la densité de courant de dissolution et le mécanisme est auto entretenu, l'augmentation de la teneur en chlorures et celle de la différence de potentiel métal / solution favorisent l'établissement de tel régime qui devient rapidement de type " catastrophique " si aucune repassivation

n'intervient. Il semble que ce mécanisme de propagation soit commun à la plupart des formes de corrosion localisée, quel que soit leur mode d'amorçage. Thermodynamiquement, la passivité serait stable (c'est-à-dire que les ruptures locales auraient une tendance naturelle à se "réparer") si la composition du milieu restait en tout point constante, par contre elle n'est pas stable lorsqu'il y a acidification et augmentation de la teneur en chlorure [6].

### **V-5-3-Les facteurs d'amorçage de la rupture du film passif.**

Les mécanismes d'amorçage les plus fréquemment cités sont liés aux facteurs suivants:

#### **V-5-3-1-Facteurs physico-chimiques.**

- Adsorption et/ ou pénétration d'ions chlorures sur ou dans le film passivant.
- Formation de chlorures métalliques, comme  $MCl_3$ , aux dépend de l'oxyhydroxyde du film, lorsque les conditions thermodynamiques sont réunies. Cette formation pourrait intervenir soit à l'interface (film/ solution), soit dans le film lui-même, soit à l'interface (métal/film) après migration du  $Cl^-$  à travers le film.
- Rupture du film passif par électrostriction lorsque la tension superficielle du film a été suffisamment abaissée par l'incorporation ou l'adsorption d'ions  $Cl^-$  [6].

#### **V-5-3-2-Facteurs métallurgiques.**

La structure métallurgique de chaque acier joue un rôle important. Ainsi, lorsque l'alliage métallique est biphasé, des couplages galvaniques peuvent s'établir entre les différentes phases. De même, des hétérogénéités encore plus locales sont des sites préférentiels d'amorçage de la corrosion localisée.

Parmi ces sites citons:

- Les inclusions non métalliques: oxydes, sulfures.
- Les précipités ou phases non métalliques: carbures, phases intermétalliques,
- Les hétérogénéités de composition: zones déchromées aux joints de grains (cas de la corrosion intergranulaire).

**V-5-3-3-Facteurs mécaniques.**

La rupture de passivité peut être provoquée par des déformations mécaniques de la surface. En effet, la déformation plastique d'un cristal suppose la création en surface de "marches de déformation" dues à l'émergence de plans de glissements des dislocations activées par le champ de contraintes. Ce phénomène provoque l'apparition de surfaces neuves qui, en émergeant, peuvent induire une rupture du film passif si celui-ci est peu déformable [22]. A.CIGADA [23] a observé une réduction du potentiel critique de piqûration avec le degré de déformation. La nouvelle surface est très réactive, et peut être soit repassivée, soit corrodée par le milieu ambiant.

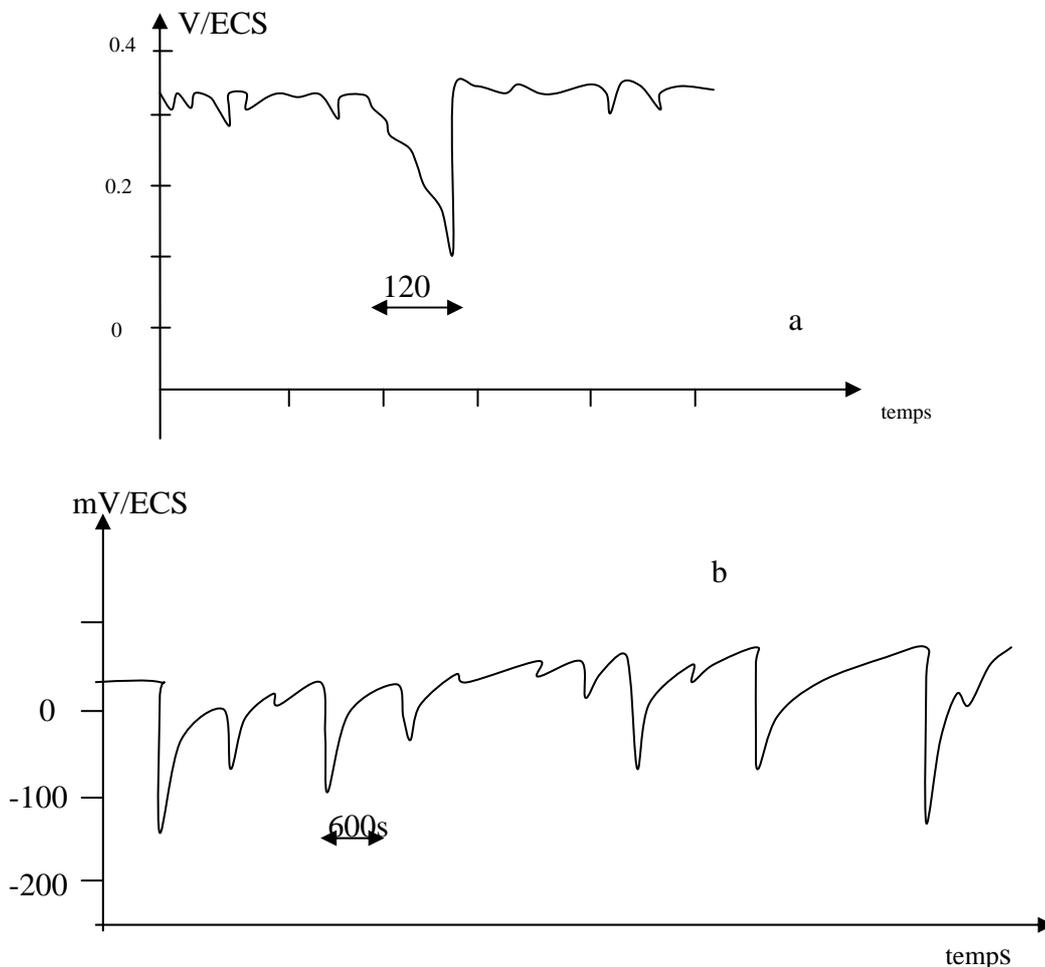
Des observations en microscopie électronique à transmission [24] ont permis d'observer les sous-structures de déformation (réseaux de dislocation, macles, bandes de déformation, structures cellulaires et plans de glissement émergents à la surface). Dans le cas de l'acier inoxydable austénitique, les dislocations ont tendance à s'arranger en une structure cellulaire, et les bandes de déformation donnent soit des macles, soit de la martensite  $\epsilon$  [25]. La formation d'empilement de dislocations est la raison principale de durcissement des inox de type 18-8 [26]. Les contraintes induites par la martensite peuvent être significatives à la surface, ce qui affecte la résistance à la corrosion localisée par l'augmentation de nombre de sites anodiques activant à la surface. La dissolution active apparaît dans les surfaces locales des plans de glissement, alors que le reste de la surface du métal reste passif. Dans les régions locales adjacentes aux plans de glissement, le changement du potentiel standard de l'électrode est contrôlé par le changement du potentiel chimique du métal autour de la dislocation.

F.NAVAÏ [27] a également montré que la composition de film passif pouvait dépendre de la nature des contraintes (tension ou compression), et que l'aptitude à la passivation des aciers inoxydables austénitiques est diminuée par le travail à froid.

**V-6-Exploitation des mesures à potentiel libre.**

L'étape d'amorçage des piqûres se caractérise par des fluctuations du potentiel de corrosion libre. Qualitativement la forme des transitoires dépend de la nature de la réaction cathodique se déroulant sur la surface passive:

- Milieu fortement réducteur (par exemple solution test de  $\text{FeCl}_2$ ): le potentiel chute lentement pendant l'amorçage et la propagation de la piqûre et croît rapidement à l'issue de sa repassivation (figure 13.a),
- Milieu peu réducteur (solution neutre aérée): le potentiel chute rapidement durant l'amorçage et remonte lentement après que la piqûre se soit repassivée (figure 13.b).



**Figure 13:** Mise en évidence de la nature du milieu corrosif sur le transitoire de potentiel lié à l'amorçage d'une piqûre (mesure en potentiel libre): (a) solution test de  $\text{FeCl}_2$ , (b) solution  $\text{NaCl}$  50g/l aérée pH= 3.

**V-7-Conclusion.**

Nous avons présenté dans cette partie quelques considérations fondamentales sur les éléments qui ont une relation avec notre étude (les biomatériaux, l'acier inoxydable 316L, le titane, la technique de dépôt PVD, le laminage à froid et l'électrochimie). Dans la partie expérimentale qui va suivre, nous allons présenter les différents résultats obtenus en caractérisation électrochimique par voltamétrie linéaire et par spectroscopie d'impédance sur l'acier 316L, le titane massif et le biomatériau (Ti/316L). Nos résultats seront mis en regard avec ceux obtenus par caractérisation microstructurale et mécanique dans le cadre des études parallèles effectuées respectivement au LETAM (Metz) et au LTMGP (Béjaia).

**VI- Etude expérimentale.****VI-1-Matériaux et méthodes expérimentales.****VI-1-1-Matériau étudié.**

Le matériau pris dans notre étude est l'acier inoxydable austénitique 316L (Z3 CND 17-12-02 selon la norme AFNOR) fourni par la société GoodFellow Metals sous forme de tôle d'épaisseur de 1mm. La composition chimique de cet acier a été déterminée à l'ESTA (Ecole Supérieure des Techniciens en Aviation) de Dar El Beida à Alger. Le tableau 4 donne le pourcentage massique des éléments d'alliage de cet acier.

**Tableau 4 :** Composition chimique du 316L.

Eléments	<i>C</i>	<i>Fe</i>	<i>Cr</i>	<i>Ni</i>	<i>Mo</i>	<i>Si</i>	<i>Mn</i>	<i>Cu</i>	<i>Co</i>	<i>W</i>
Pourcentage (%)	<0.038	64.46	<b>17.556</b>	<b>11.889</b>	<b>2.482</b>	0.486	1.490	0.240	0.148	0.052
Eléments	<i>Ti</i>	<i>P</i>	<i>V</i>	<i>Al</i>	<i>As</i>	<i>S</i>	<i>Nb</i>	<i>Sn</i>	<i>Pb</i>	
Pourcentage (%)	0.0028	0.043	0.041	0.008	0.011	0.017	0.011	0.009	0.0025	

Ces résultats montrent bien que cet acier est l'acier inoxydable austénitique 316L.

Des éprouvettes plates, de dimension 160 x 10 x 1 mm<sup>3</sup>, ont été découpées à partir de cette tôle. Ces éprouvettes ont été laminées à froid (température ambiante), dans l'entreprise AGENOR « Métaux précieux pour l'industrie et l'artisanat » Baraki Alger, à différents taux de laminage : 20%, 40%, 60% et 80%. Le taux de laminage est calculé par la relation suivante :

$$\varepsilon\% = \ln(l_0/l)$$

$l_0$  : épaisseur initiale.

$l$  : épaisseur finale.

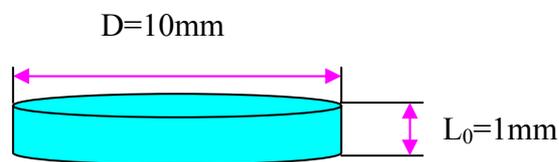
Le tableau 5 montre les dimensions finales des éprouvettes après chaque taux de laminage.

**Tableau 5 :** Dimensions des éprouvettes après laminage à froid.

Taux de laminage (%)	Longueur (mm)	Largeur (mm)	Epaisseur (mm)
0%	160	10	1
20%	180	10	0.82
40%	213	10.5	0.68
60%	258	11.2	0.56
80%	316	11.5	0.44

### VI-1-2-Préparation des échantillons.

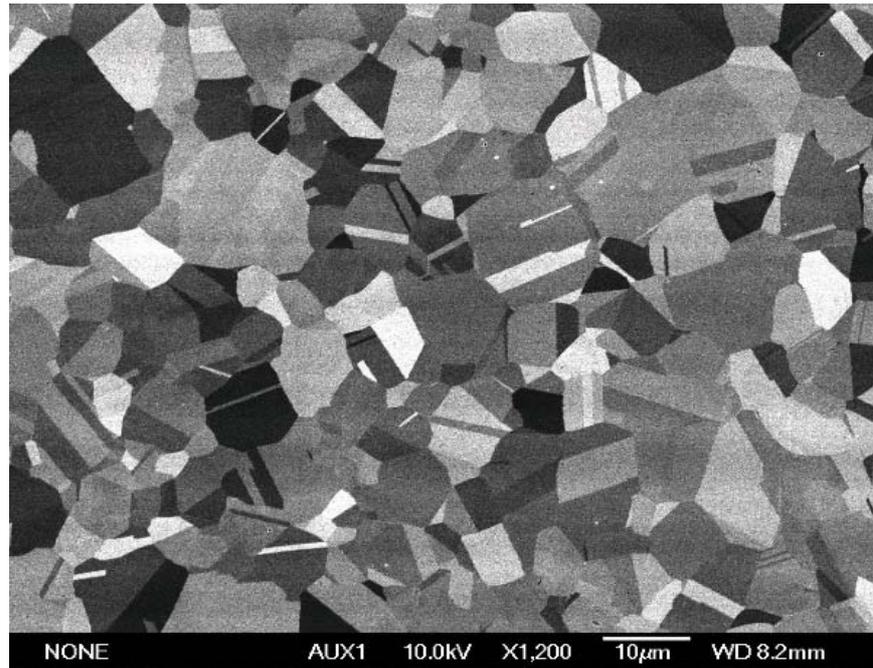
Les échantillons utilisés ont la forme de pastilles de 10mm de diamètre et ont été découpés par poinçonnage à partir des éprouvettes plates laminées (figure 14).



**Figure 14:** Schéma d'une pastille non déformée.

### VI-1-3-Caractérisation du substrat par MEB [28].

L'image de la surface du substrat 316L vue par microscope électronique à balayage en électrons rétrodiffusés (figure 15) au LETAM (Metz) montre des grains équiaxes d'une taille moyenne de 8,14  $\mu\text{m}$  (calculer par le logiciel « Digital micrograph »), et on observe de nombreuses macles caractéristiques des structures CFC.



**Figure 15:** Image du substrat faite au MEB avec le détecteur d'électrons rétrodiffusés [28].

Dans le but d'exploiter les bonnes propriétés de surface du titane (résistance à la corrosion, résistance à l'usure et bonne biocompatibilité) tout en conservant celles volumiques de l'acier, et aussi réduire le coût de l'implant, nous avons choisi d'utiliser le bi-matériau Ti/inox 316L. Le titane sera déposé dessus par voie physique en phase vapeur. L'inox 316L est laminé à froid pour voir l'effet éventuel de l'écroutissage sur la déposition du titane sur l'acier 316L.

#### **VI-1-4-Conditions de dépôt du titane sur le 316L.**

Le titane a été déposé sur les pastilles de 316L par la technique PVD à l'aide d'un dispositif de pulvérisation cathodique PLASSYS MP300 au LEPMI de Grenoble).

Avant le dépôt, la surface de l'échantillon est préparée selon la séquence suivante:

- polissage à l'aide des papiers de carbure de silicium (SiC) allant jusqu'à une granulométrie de 1200,
- rinçage à l'eau distillée,
- rinçage à l'éthanol,
- nettoyage aux ultrasons dans l'éthanol 70% pendant une durée de 3 minutes,

- séchage avec un courant d'air à la température ambiante.

Nous avons choisi de faire le polissage jusqu'au papier SiC 1200, pour avoir une certaine rugosité qui pourra contribuer à un bon accrochage de dépôt du titane.

Le dépôt du titane a été réalisé dans les conditions suivantes:

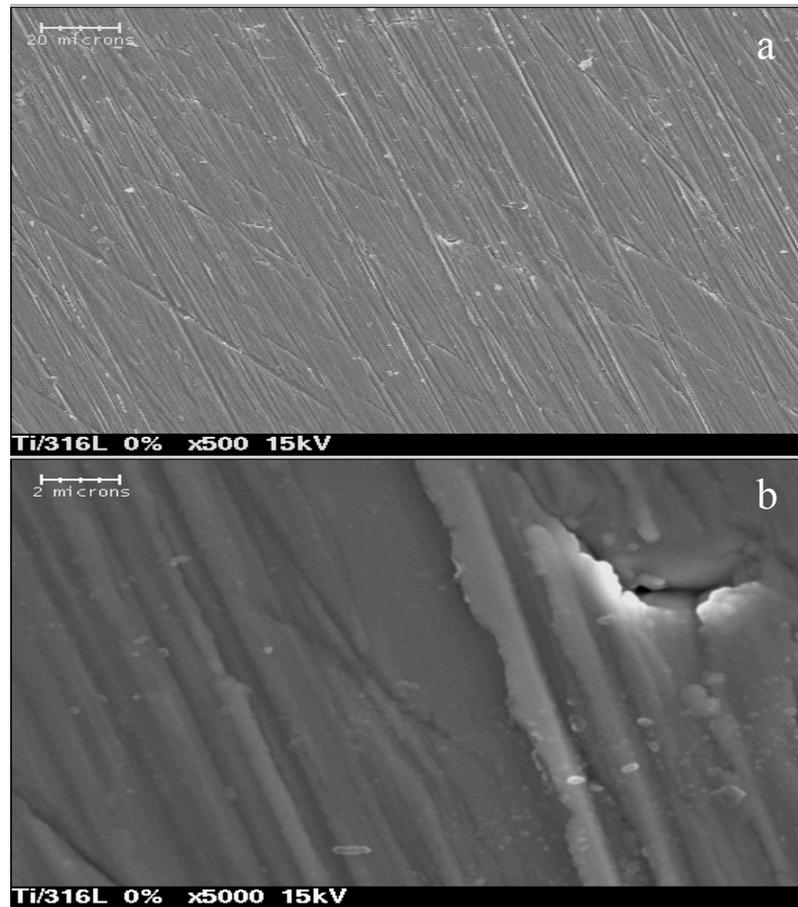
- température ambiante.
- pression du vide jusqu'à  $10^{-2}$  mbar.
- puissance : 300W.
- temps: 1.5h pour chaque passe.
- nombre de passes 2.
- gaz envoyé: argon.
- différence de potentiel entre la cible et le substrat: 1800V.
- distance entre la cible et le substrat: 17cm.

#### **VI-1-5-Caractérisation microstructurale des dépôts de titane.**

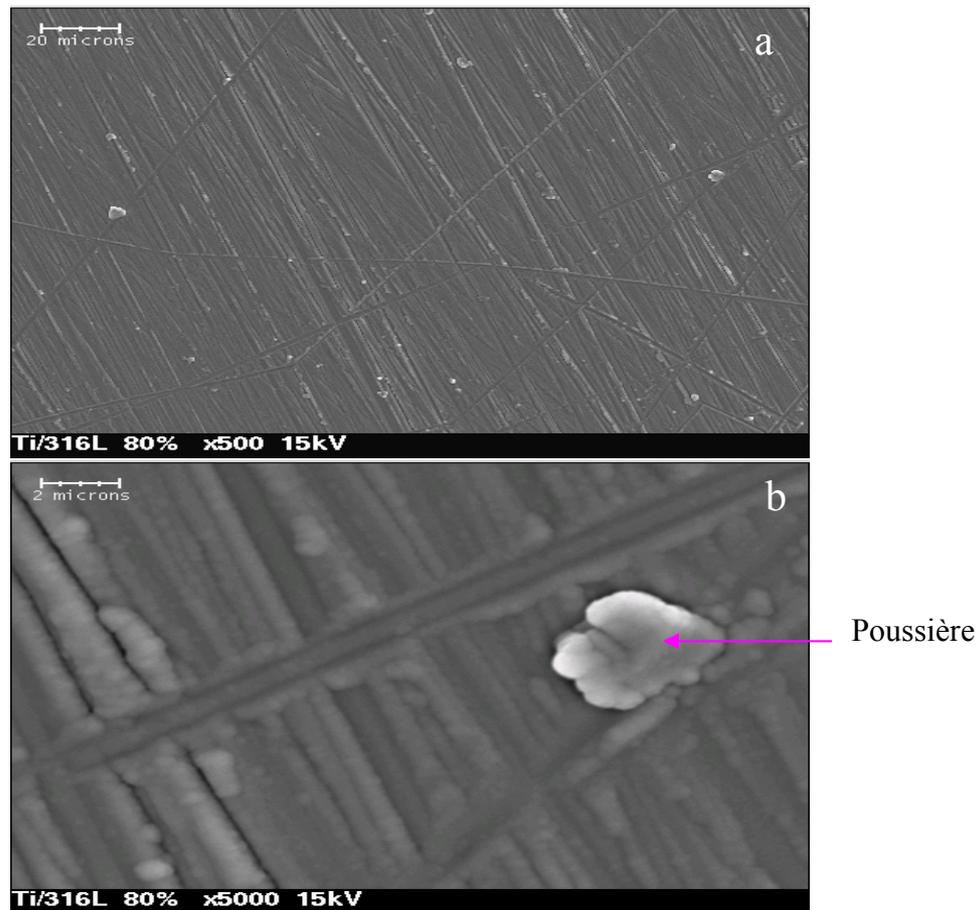
Les dépôts de titane sur le 316L ont été observés au microscope électronique à balayage JEOL 6400 équipé d'un filament de tungstène et d'un système de microanalyse (EDX) PGT avec un détecteur au Ge. La caractérisation a été faite au CMTC-INPGrenoble (Consortium des Moyens Technologiques Communs). La surface à observer n'est pas conductrice, ce qui nécessite de métalliser cette surface avant d'envoyer un faisceau d'électrons du MEB dessus. Nous avons, pour ce faire, déposé une fine couche de carbone en surface (d'une vingtaine de nanomètre d'épaisseur environ) grâce à un évaporateur sous vide de marque BALTEC.

Les figures 16, 17 sont des images MEB pour les dépôts réalisés respectivement sur le substrat non déformé et sur le substrat déformé à 80%. Ces figures sont représentatives aux images MEB des dépôts réalisés sur d'autre taux de laminage.

Ces figures montrent que les dépôts de titane sont homogènes, et suivent le relief de polissage, et on remarque la présence des nodules de polissage.



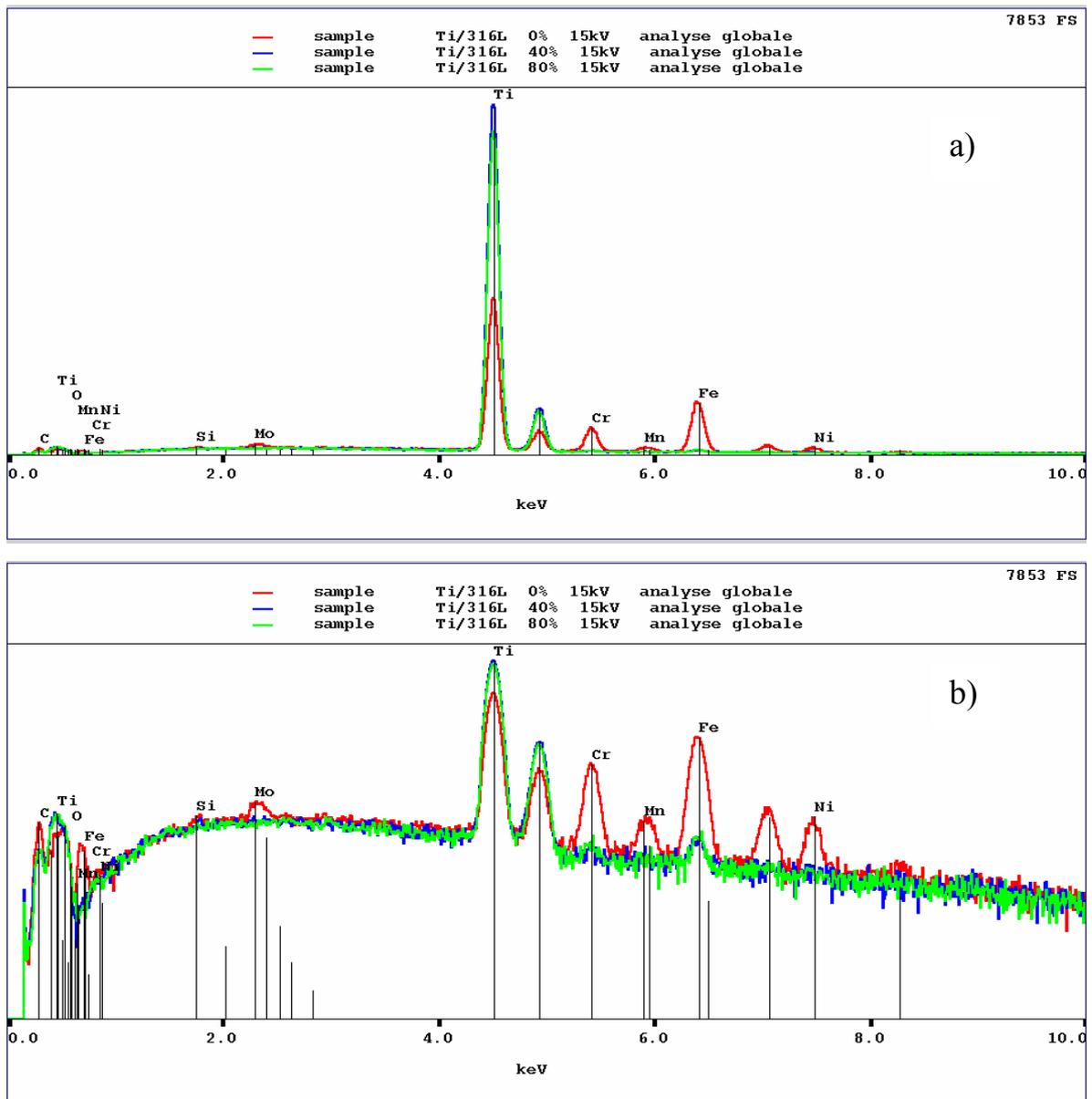
**Figure 16 :** Image MEB de dépôt du Ti sur 316L non déformé, à deux grossissements différents (a : X500, b : X5000).



**Figure 17:** Image MEB de dépôt du Ti sur 316L déformé à 80%, à deux grossissements différents (a : X500, b : X5000).

D'après l'analyse EDX, nous avons pour le 316L non déformé la présence des pics de Fe, Cr et Ni, donc les électrons envoyés arrivent jusqu'au substrat, par contre pour les autres échantillons on n'observe pas ces pics, ce point plaide pour un dépôt de titane plus important pour les autres taux de déformation que celui du substrat. On remarque aussi l'absence de pic d'oxygène donc le dépôt est faiblement oxydé.

Par la superposition des spectres EDX de 0%, 40% et 80% (figure 18), on voit bien que les pics de titane pour 40% et 80% ont la même intensité et qu'ils sont plus importants que celui de 0%, donc nous avons un dépôt plus épais sur une surface préalablement écrouie que sur une surface non écrouie. Donc l'écrouissage permet d'augmenter le nombre de sites de germination qui aide à la croissance de dépôt du titane.



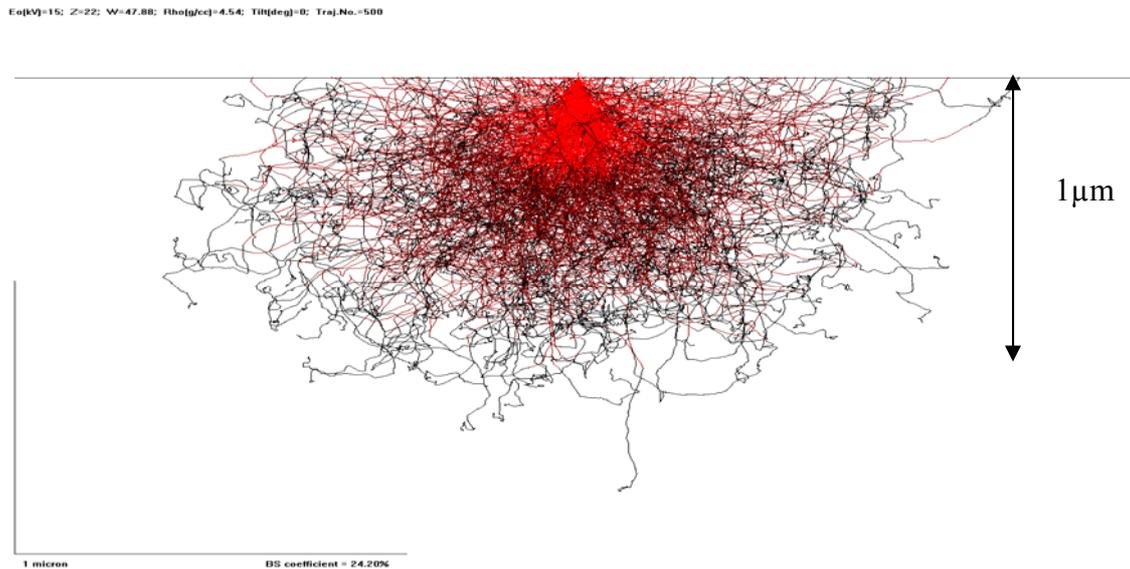
**Figure 18:** Superposition des spectres d'analyse des rayons X de 0%, 40% et 80%. a) échelle linéaire, b) échelle logarithmique.

### VI-1-6-Epaisseur de dépôt du titane.

Nous avons choisi de vérifier l'épaisseur du dépôt de titane, sur l'échantillon d'inox déformé à 40%. Cette épaisseur est calculée à partir des dimensions de la poire d'interaction des électrons avec la matière, (figure 19).

Nous avons utilisé la simulation de Monte Carlo pour le calcul des trajectoires des électrons dans les solides. Pour une tension d'accélération donnée et pour un matériau donné, le logiciel trace un grand nombre de trajectoires d'électrons sous la surface de l'échantillon. Le volume occupé par ces trajectoires

est la poire d'interaction ou la poire de diffusion. Le calcul, dans notre cas, nous donne une valeur de l'ordre du micron.



**Figure 19:** Schéma de la poire d'interaction des électrons avec le dépôt de titane sur l'inox 316L déformé à 40%. Avec une tension d'accélération de 15 KeV.

### VI-1-7- Caractérisation mécanique des dépôts de titane.

Nous reprenons ici la caractérisation mécanique des dépôts qui a été effectuée par H. SEDJAL du LTMGP (Béjaia). Elle a consisté en des tests de microdureté et des tests d'arrachement [29].

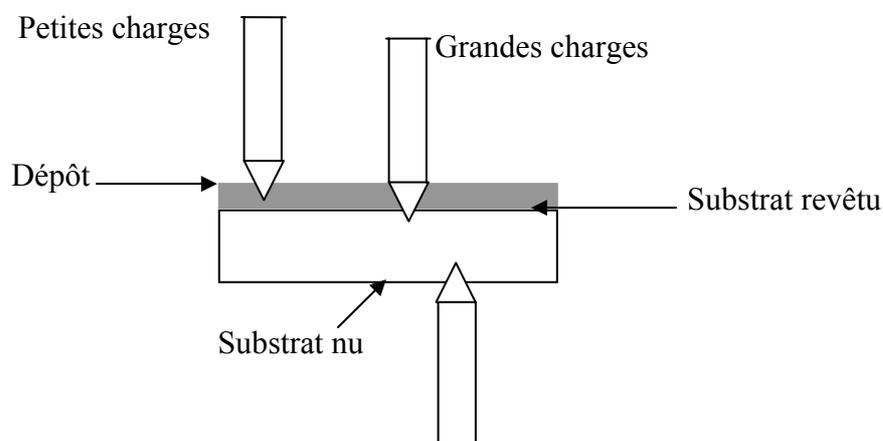
Cependant il existe d'autres moyens d'évaluer l'adhérence des dépôts, tels que le test de rayure (scratch test).

#### VI-1-7-1-Essai de microdureté.

Ces essais ont été réalisés avec un microduromètre Zwick ZH 10 de charge minimale de 10g et de charge maximale de 10 kg.

Un premier essai a été effectué sur le substrat nu et a consisté à étudier l'homogénéité de la surface par l'application d'une série de pénétrations (30points) sur toute la surface sous une charge de 200g.

Les autres séries d'essais ont pour but d'étudier l'influence du dépôt sur la dureté du substrat. Pour cela, des essais ont été effectués sur cinq pastilles (substrat non déformé, déformé respectivement à 20, 40, 60 et 80 %). Pour chaque pastille, une série de pénétrations sous charges allant de 10 à 500g a été effectuée. L'essai a été répété trois fois pour chaque charge et la valeur prise représente la moyenne arithmétique (figure 20).

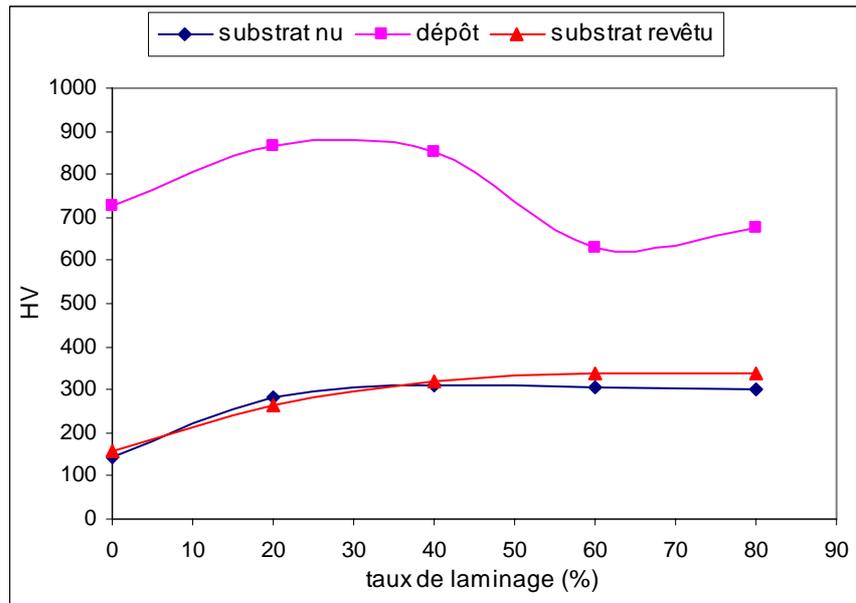


**Figure 20:** Schéma des différentes surfaces subies les tests de microdureté.

Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau 6 :

**Tableau 6 :** Résultats des essais de microdureté Vickers des différents échantillons [29].

Echantillon	Substrat nu	Substrat revêtu	
		dépôt	interface
Non déformé	144	726	159
Déformé à 20%	282	865	264
Déformé à 40%	308	853	320
Déformé à 60%	307	631	337
Déformé à 80%	301	676	340



**Figure 21:** Evolution de la microdureté en fonction de taux de laminage.

D'après le tableau 6, la microdureté du substrat nu non déformé est de 144HV. Après déformation de 20%, la microdureté devient égale à 282HV, soit pratiquement le double de la première valeur. Par augmentation de la déformation du substrat de 40 à 80%, la microdureté devient uniforme et elle est comprise entre 301 et 308HV. Cette évolution est à rattacher à la microstructure de laminage.

Une augmentation d'environ 67% de la dureté du substrat à l'interface est enregistrée suite à une déformation de 20% par rapport à la valeur de l'échantillon non déformé. Entre 40 et 80%, la microdureté varie entre 320 et 340. En comparant ces valeurs avec celles obtenues dans le cas du substrat nu, nous remarquons une légère augmentation due à la présence du dépôt. Ceci peut être relié à la création de contraintes internes pendant le dépôt de titane [19].

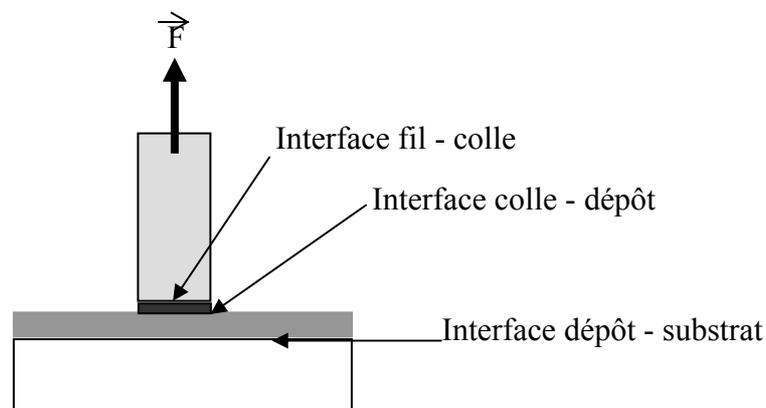
La dureté du dépôt présente un maximum de 865 pour l'échantillon déformé à 20%. Cette valeur est proche de la microdureté de l'échantillon déformé à 40%. La microdureté subit une diminution à partir de ce taux de déformation, puisqu'elle est comprise entre 631 et 676 pour les taux de déformation 60 et 80%.

D'après ces résultats, la microdureté du film n'est significative que pour les petites charges. Pour les grandes charges, la profondeur de l'indenteur atteint le

substrat et graduellement la microdureté devient comparable à celle du substrat. L'écart entre les valeurs de la microdureté des substrats nus et revêtus (figure 21) montre que même pour les grandes charges, le dépôt reste influent, à l'interface avec le substrat, malgré la perte de ses caractéristiques mécaniques.

#### VI-1-7-2-Test d'arrachement.

Le principe de test d'arrachement est illustré sur la figure 22. Une force de traction est appliquée sur un fil collé au dépôt avec une colle.



**Figure 22:** Schéma de principe du test d'arrachement.

Le test d'arrachement est terminé par une séparation de la colle sans rupture de fil, la force maximum atteinte était de l'ordre de 200N. Compte tenu de la section du fil, la contrainte maximale était de l'ordre de  $28.32\text{N/mm}^2$ . Donc la force par unité de surface nécessaire pour arracher le dépôt de son substrat est supérieure à  $28.32\text{N/mm}^2$ . Ce résultat montre que les dépôts ont une bonne adhérence et sont en accord avec ceux de l'étude de la microdureté.

#### VI-1-8-Characterisation électrochimique.

Notre étude s'est entièrement portée sur des essais électrochimiques pilotés par le logiciel CorrWare. Nous avons ainsi mis en oeuvre:

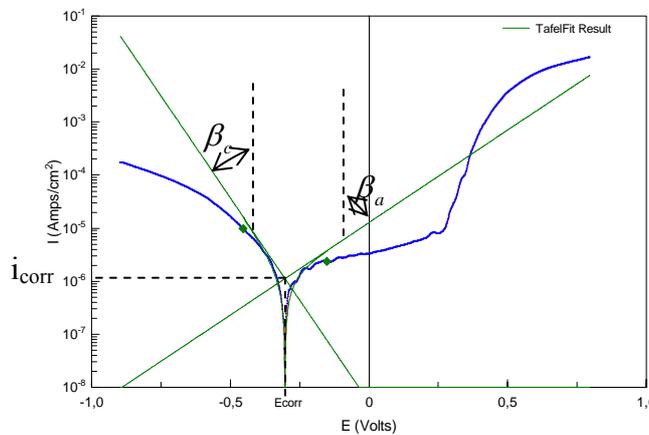
- des mesures de potentiels libres ( $E_0 = f(\text{temps})$ ) qui rendent compte de l'évolution en fonction du temps du potentiel d'équilibre du métal dans la solution en l'absence de polarisation ;

- des mesures d'évolution  $I = f(E)$  où, en imposant une polarisation, on identifie les domaines de réactivité de l'acier inoxydable (passivité, transpassivité).

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  $i_0$ , ainsi :

$$\eta = \beta \log \frac{i}{i_0}$$

$\beta$  représente la pente des courbes de polarisation  $i=f(E)$ , (figure 23).



**Figure 23:** Courbe de polarisation montrant les droites de Tafel. De 316L dans la solution 09%NaCl, à une température de 37C°

La résistance à la polarisation ( $R_p$ ) est calculée comme l'inverse de la pente de graphe  $i=f(E)$ , à proximité de potentiel d'équilibre,  $R_p = \frac{\Delta E}{\Delta I}$ .

$$I_{corr} (A/cm^2) = \frac{\beta_a \beta_c}{2.3(\beta_a + \beta_c) R_p}$$

- des mesures par spectroscopie d'impédance électrochimique (S.I.E), réalisées à l'aide d'un analyseur de réponse en fréquence, piloté par le logiciel CorrWare. A un potentiel stationnaire, l'application d'une perturbation sinusoïdale  $\Delta E = |\Delta E| \sin(\omega t)$  permet de caractériser les

phénomènes se déroulant à l'interface métal - électrolyte. La mesure de la perturbation en courant  $\Delta I$  donne accès à l'impédance du système étudié  $Z = \Delta E / \Delta I$ . Les spectres d'impédance sont représentés en diagrammes de Nyquist ( $\text{Im}(Z) = f(\text{Re}(Z))$ ) ou en diagrammes de Bode (la phase  $\phi$  et le module  $|Z|$  en fonction de la fréquence). Ces diagrammes permettent de différencier les processus électrochimiques en fonction de leur constante de temps [30].

#### VI-1-8-1- Matériels utilisés pour les essais électrochimiques.

Les tracés des courbes de potentiel d'abandon et de voltamétrie sont effectués à l'aide d'un potentiostat Schlumberger/ Solartron 1470 piloté par ordinateur grâce au logiciel Scribner Associates Corrware. Pour les spectres d'impédance nous avons utilisé l'analyseur d'impédance Solartron SI 1260 (figure 24).

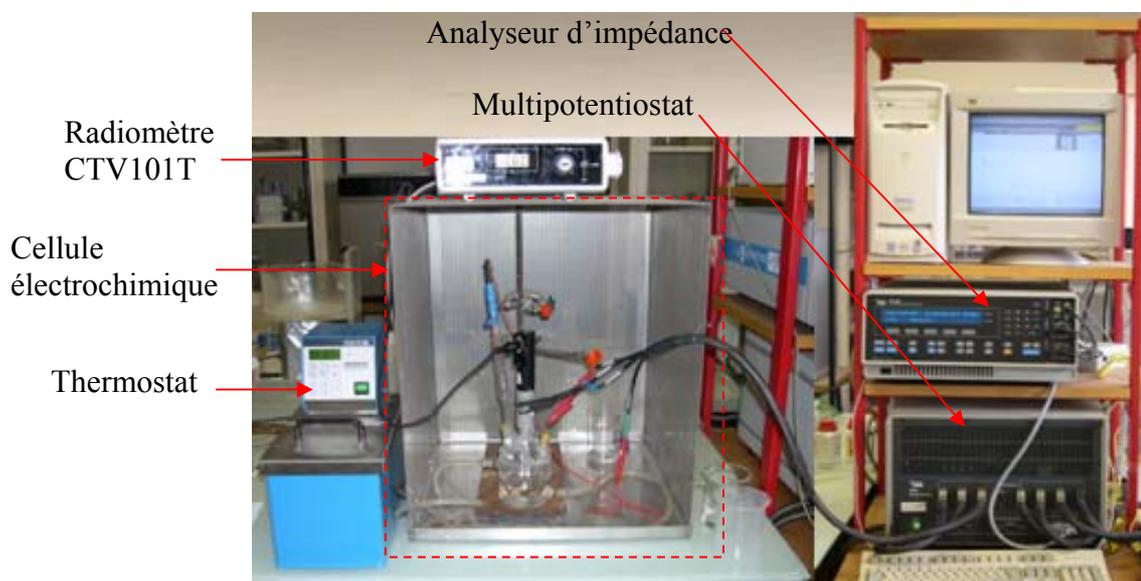
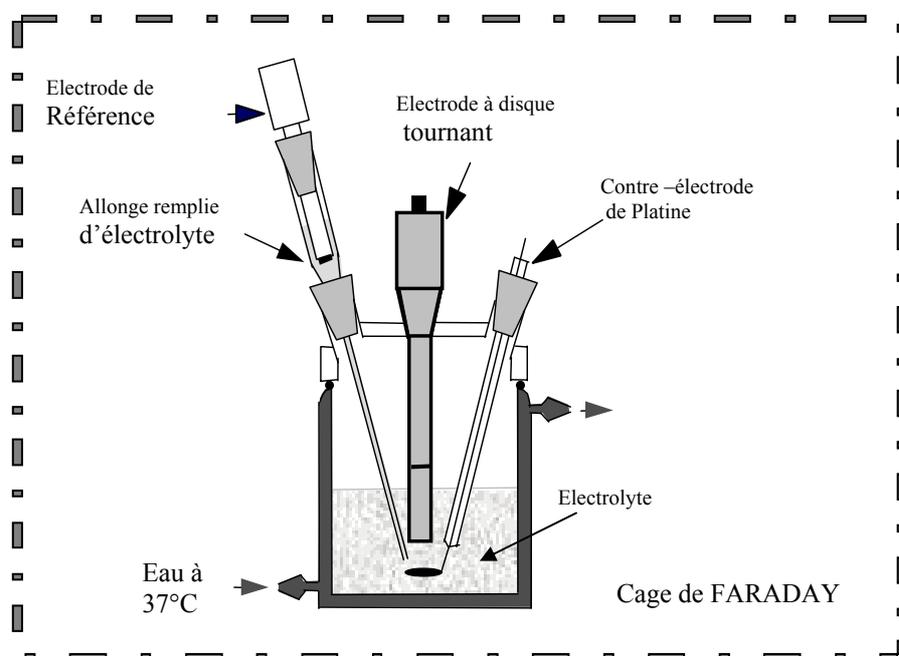


Figure 24: Matériels utilisés pour l'étude électrochimique.

#### VI-1-8-2- Cellule électrochimique.

Le montage électrochimique utilisé est un montage à trois électrodes (figure 25) comprenant l'électrode de référence, la contre électrode de platine et l'électrode de travail.

Du fait des faibles courants mis en jeu, la cellule électrochimique est mise dans une cage de Faraday afin de limiter les bruits parasites.



**Figure 25:** Schéma de cellule électrochimique.

L'électrode de référence ECS est une électrode au calomel saturée (Hg/Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-sat, KCl) (XC100 Radiometer). Le potentiel de l'ECS est de +241 mV par rapport à l'électrode normale à hydrogène (ENH). Afin de limiter la pollution de la solution d'étude par la solution de remplissage de l'électrode de référence, celle-ci est placée dans une rallonge de verre munie d'un poreux à son extrémité et remplie de la solution d'étude.

L'électrode auxiliaire est un disque de platine de 2 cm<sup>2</sup> placé parallèlement à l'électrode de travail.

### **VI-1-8-3-Electrode à disque tournant.**

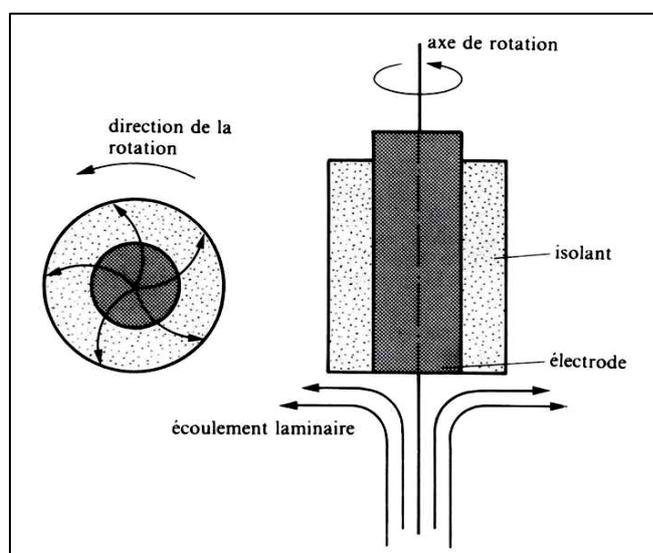
Les réactions électrochimiques peuvent être influencées par les conditions hydrodynamiques, il convient donc de les contrôler. Nous avons utilisé une électrode à disque tournant (EDT) de marque Radiometer 101T (figure26). Le

transport de masse des réactifs et des produits de réaction par diffusion est alors contrôlé. On parle de conditions de diffusion stationnaire.

La rotation aspire le fluide vers le disque et le projette en direction du bord par des forces tangentielles, créant ainsi un mouvement en spirale (figure 27).



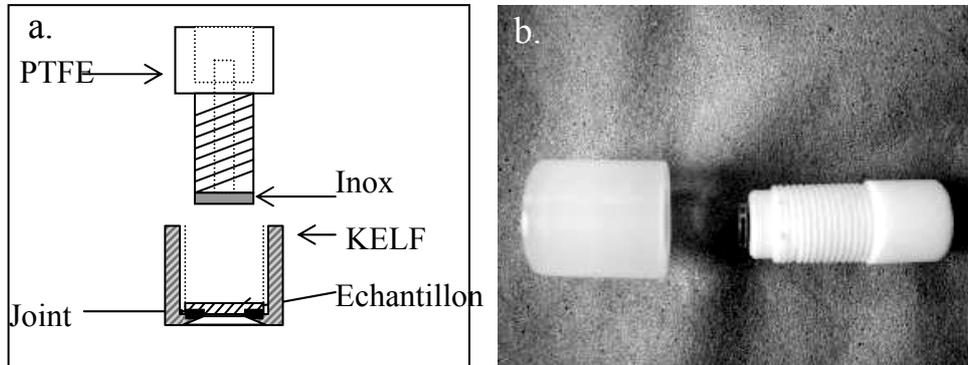
**Figure 26:** Electrode à disque tournant.



**Figure 27:** Ecoulement laminaire de l'électrolyte près d'une électrode à disque tournant [31].

Nous avons employé un porte-échantillon comprenant deux parties (figure 28) : Partie mâle et une partie femelle. La partie mâle est constituée de Polytétrafluoroéthylène (PTFE) traversé par une tige d'acier inoxydable assurant le contact électrique avec l'échantillon. La partie femelle est constituée de polytrichlorofluoroéthylène (KELF), utilisé pour sa haute résistance aux produits

chimiques et pour sa tenue mécanique supérieure à celle du PTFE. La surface de l'échantillon exposée à la solution est égale à:  $0.2826\text{cm}^2$ .



**Figure 28:** Embout d'électrode tournante pour disque amovible,  
a) schéma, b) photographie.

L'étanchéité de ce dispositif est assurée grâce à un joint (Viton<sup>®</sup>) de 0,5 mm d'épaisseur.

#### VI-1-8-4-Solution d'étude.

Dans le but de présenter les conditions de corrosion des implants dans le corps humain, nous avons choisi le sérum physiologique 0.9% NaCl comme solution d'étude maintenue à la température de 37°C. Le sérum physiologique a les caractéristiques suivantes:

Concentration en NaCl : **9 g/l**,

Sodium: **154 mmol/l**,

Chlorures: **154 mmol/l**,

pH de la solution: **6.3**.

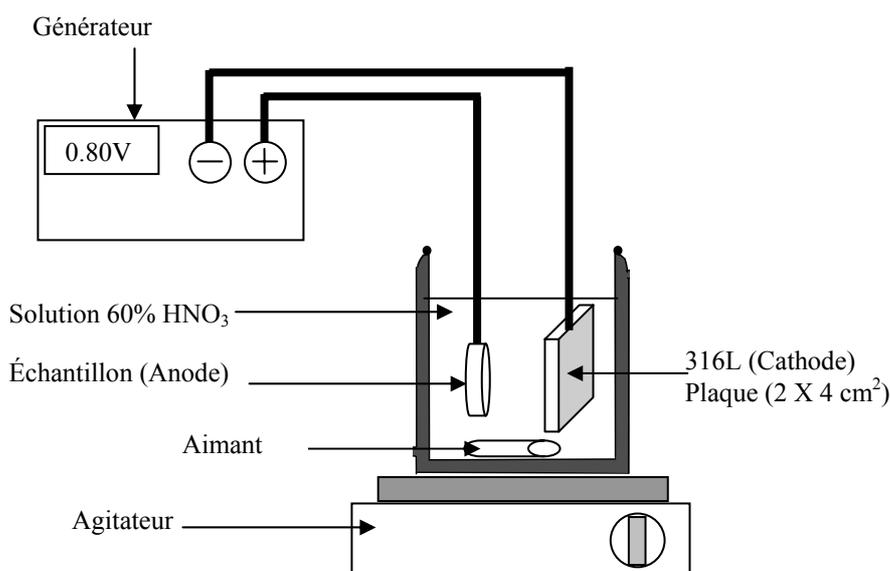
Osmolarité: **308 mOsm/l**.

#### VI-1-8-5- Préparation de la surface du substrat.

Lors de ce travail, nous avons été amenés à expérimenter deux types de polissage de la surface du substrat en inox. Ces deux types sont décrits ci-dessous :

- *i- Polissage automatique* : les échantillons subissent une série de polissages au papier abrasif SiC du grain 600 jusqu'au grain 4000 et sont ensuite polis avec de la pâte diamantée 1 $\mu\text{m}$ .

- **ii- Polissage électrolytique :** La solution utilisée est l'acide nitrique  $\text{HNO}_3$  de concentration 60% (solution agitée). L'échantillon à polir électrolytiquement joue le rôle de l'anode. Pour la cathode nous avons placé une plaque du 316L de  $8 \text{ cm}^2$  d'une façon parallèle à la surface de l'échantillon (figure 29). L'ensemble est parcouru par un courant continu de 0,8 volts. Le polissage électrolytique a été effectué à la température ambiante pendant 45 secondes.



**Figure 29:** Montage utilisé pour le polissage électrochimique.

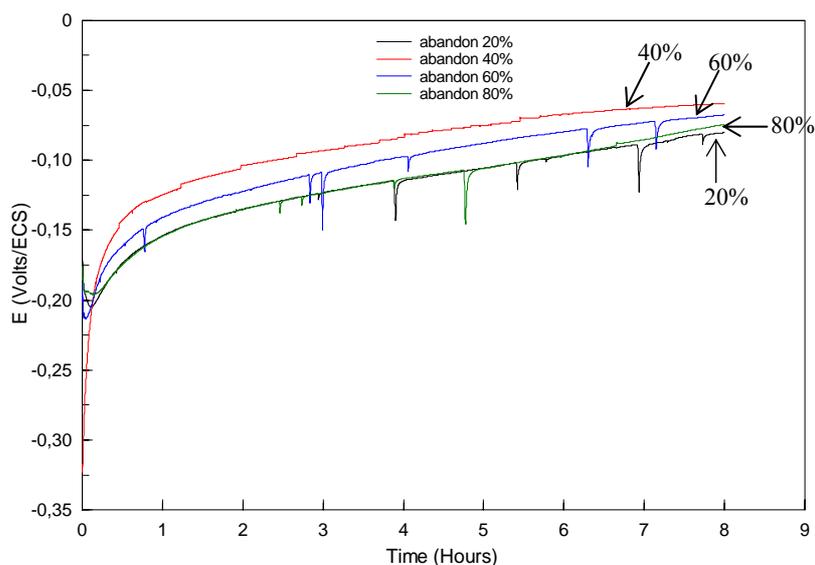
Après chaque polissage utilisé nous avons effectué :

- rinçage avec l'éthanol, l'eau distillée puis un nettoyage aux ultrasons pendant trois minutes dans l'éthanol concentré à 70%,
- un rinçage à l'eau distillée et un séchage avec un courant d'air à une température ambiante.

#### VI-1-8-6-Voltamétrie linéaire.

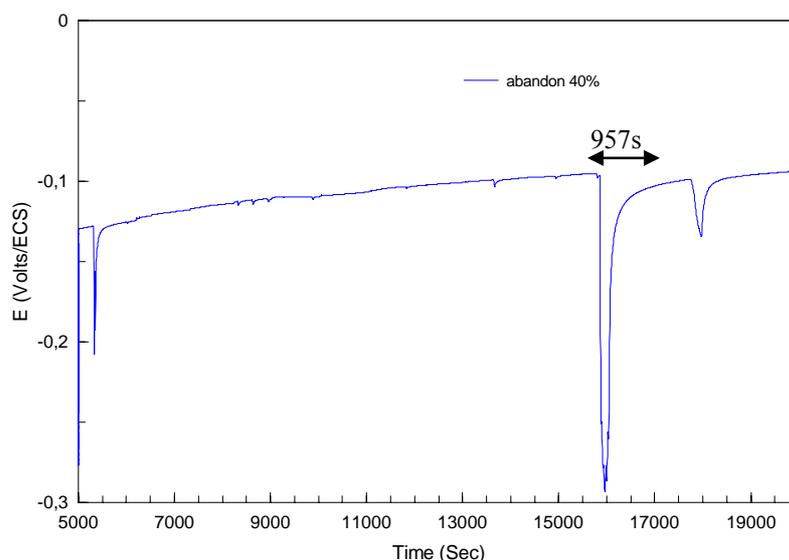
Des essais de voltamétrie ont été effectués dans les conditions suivantes :

- abandon de 8 heures (figure 30),
- balayage depuis la partie cathodique jusqu'à la partie anodique (de  $-0.8\text{V}$  jusqu'à  $+0.9\text{V}$ ), avec une vitesse de balayage de  $2\text{mV/s}$  (figure 32).

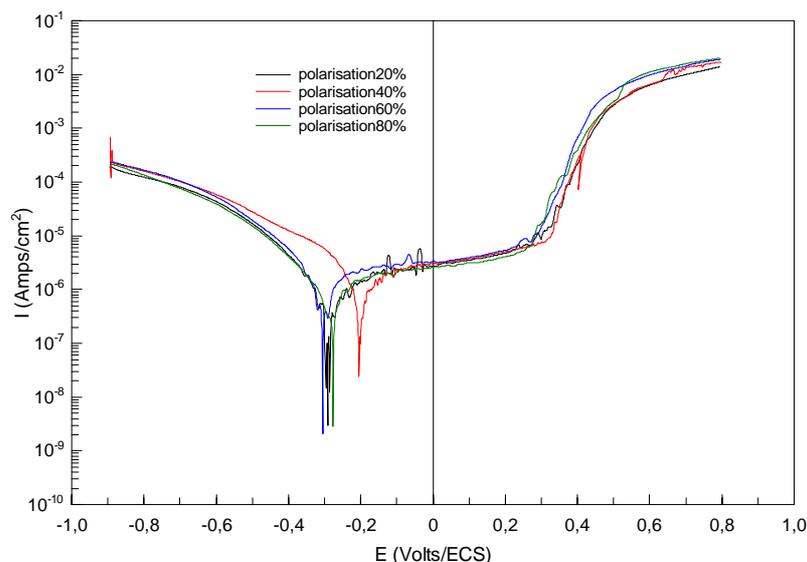


**Figure 30:** Evolution du potentiel d'abandon du substrat à différents taux de laminage en fonction du temps.

Les fluctuations du potentiel à l'abandon (figure 31) montrent qu'on est dans un milieu peu réducteur (solution neutre aérée, pH = 6.3), le potentiel chute rapidement durant l'amorçage de piqûre et remonte lentement après que la piqûre se soit repassivée.

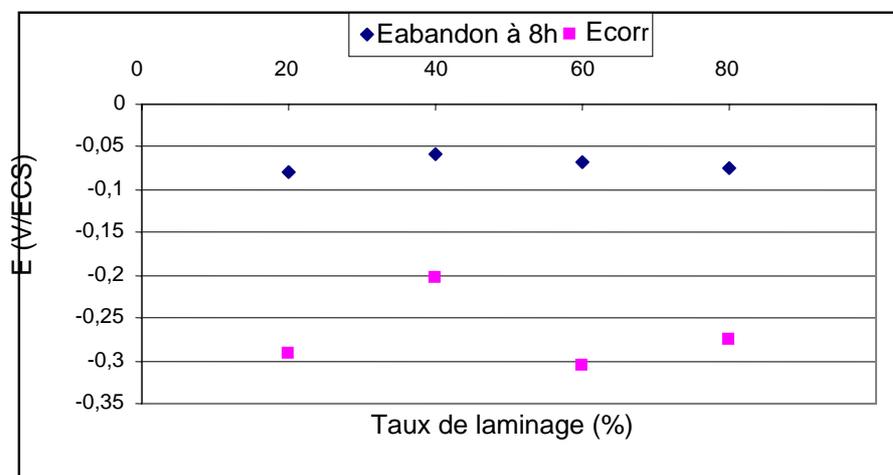


**Figure 31:** Mise en évidence de la nature du milieu corrosif sur le transitoire de potentiel lié à l'amorçage d'une piqûre (mesure en potentiel libre).



**Figure 32:** Courbes de voltamétrie linéaire du substrat laminé à différents taux de laminage.

Nous avons exploité les courbes des figures 30 et 32, à l'aide du logiciel CorrView par l'utilisation de la méthode de Tafel, nous avons déterminé le potentiel d'abandon à 8h et le potentiel de corrosion  $E_{corr}$ , les résultats sont représentés dans la figure 33.



**Figure 33:** Evolution du potentiel du corrosion et potentiel à 8h d'abandon du substrat en fonction du taux de laminage.

La figure 33 montre qu'il y a un décalage entre les valeurs de potentiel d'abandon à 8h et celles de potentiel de corrosion pour les courbes de la voltamétrie

avec balayage depuis la partie cathodique jusqu' à la partie anodique, ce décalage est dû à la transformation du film passif pendant la polarisation cathodique.

Cette partie nous permet de justifier le choix de la technique électrochimique (polarisation anodique) dans notre étude. 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. Nous avons donc des informations telles que le potentiel de piqûre davantage représentatives de la qualité du film passif formé au potentiel à l'abandon.

## **VI-2 -Résultats et discussions.**

Nous avons utilisé deux techniques pour l'étude électrochimique, la première est la technique de la polarisation anodique. Elle a été appliquée à deux types d'état de surface (surface polie mécaniquement, surface polie électrolytiquement), afin de déterminer un éventuel effet [32]. La deuxième technique employée est la spectroscopie d'impédance électrochimique.

### **VI-2-1-Technique de voltamétrie.**

Nous avons tracé les courbes de potentiel à l'abandon et de polarisation de 316L sans dépôt et avec dépôt de titane dans les conditions suivantes :

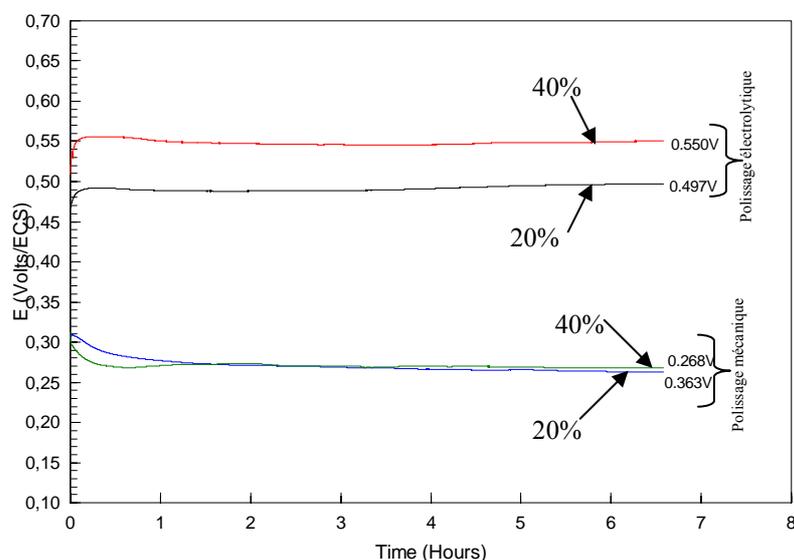
- abandon de 8 heures.
- polarisation anodique après abandon avec un balayage qui commence à  $E = -30\text{mV}$  par rapport au potentiel d'abandon et qui se termine à  $E = 1.8\text{V}$ , avec une vitesse de balayage de  $2\text{mV/s}$ .

Les résultats pour les deux états de préparation de surface sont :

#### **VI-2-1-1- Voltamétrie des surfaces polies électrolytiquement.**

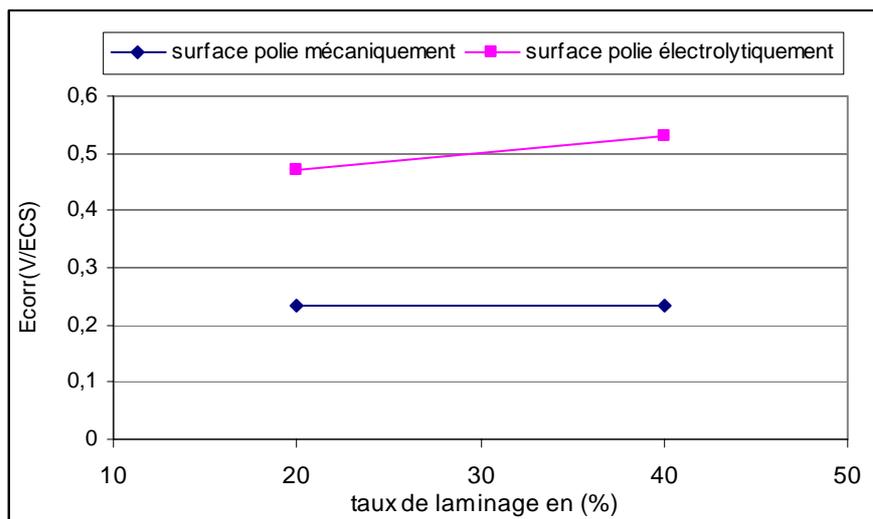
Les résultats présentés dans la figure 34 indiquent une augmentation de potentiel d'abandon (8h) de  $0.499\text{V}$  pour 20% de laminage à  $0.550\text{V}$  pour 40%. L'écrouissage par laminage semble rendre l'acier plus noble dans le cas du polissage électrolytique. L'explication résiderait dans la formation d'un film passif plus compact lorsque la surface est davantage écrouie.

Dans le cas du polissage électrolytique nous avons des potentiels qui situent en dessus des potentiels des surfaces polies mécaniquement, avec un décalage d'environ de 220mV.



**Figure 34:** Comparaison entre les évolutions du potentiel d'abandon des surfaces polies mécaniquement et les surfaces polies électrolytiquement.

La figure 35 montre une comparaison des potentiels de corrosion pour les surfaces polies électrolytiquement et les surfaces polies mécaniquement. Dans le cas du polissage électrolytique, nous avons des valeurs de potentiel plus nobles que celle dans le cas du polissage mécanique. Ceci s'explique par le fait que l'acide nitrique favorise la formation de film passif, donc la méthode de préparation de surface influe sur la formation et le comportement de film passif. Par contre pour le courant de corrosion ainsi que pour la résistance à la polarisation, il n'y a pas de changement remarquable.



**Figure 35:** Comparaison de potentiel de corrosion entre les surfaces polies mécaniquement et les surfaces polies électrolytiquement.

Notre étude se poursuivra donc avec ce dernier état de surface.

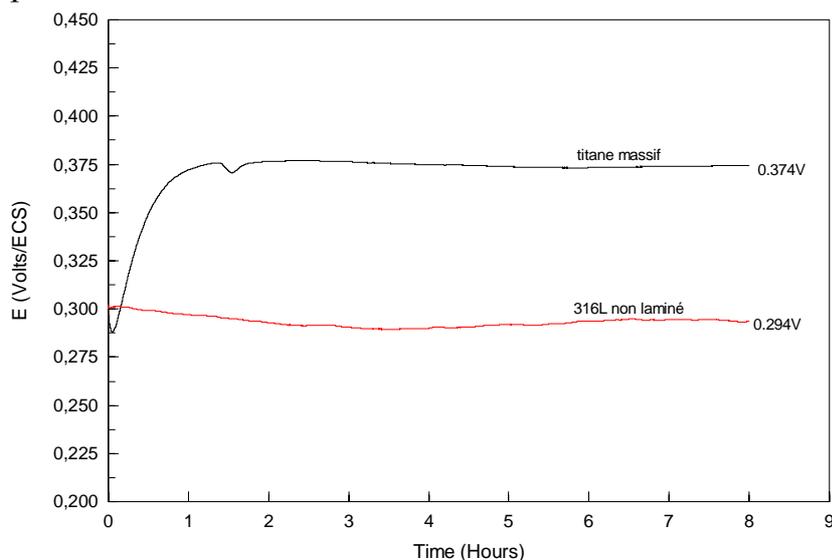
#### VI-2-1-2-Voltamétrie des surfaces polies mécaniquement.

Nous présentons dans cette partie les différents résultats bruts de potentiels à l'abandon, de polarisation anodique.

##### a) Courbes des potentiels à l'abandon.

##### 1- Effet de matériaux.

La figure 36 confirme que le titane est plus noble que l'acier 316L avec un écart des potentiel d'environ 80mV.

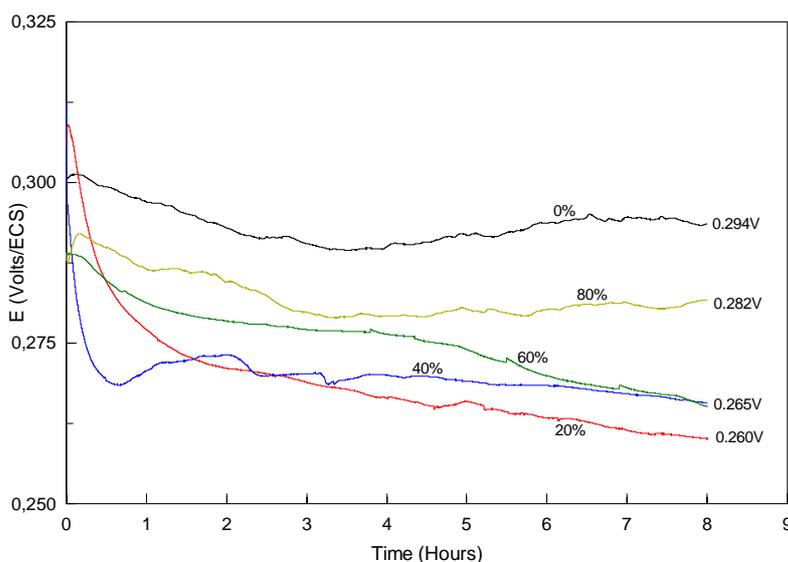


**Figure 36:** Evolution des potentiels à l'abandon du substrat non laminé et du titane massif en fonction du temps.

Les courbes de potentiel à l'abandon pour 316L laminé revêtu et non revêtu sont représentées dans les figures 37, 38 respectivement:

## 2-Effet de l'écroutissage sur le comportement électrochimique du 316L.

On remarque, dans la figure 37, que le potentiel d'abandon du substrat d'acier 316L à différents taux de laminage varie dans un intervalle de 33mV. La plus grande valeur enregistrée est celle de substrat non déformé ( $E_0(8h)=0.294V$ ) et la plus faible est celle de substrat déformé à 20% ( $E_0(8h)=0.260V$ ). Donc on peut dire que l'écroutissage, dans notre cas, ne provoque pas un changement important au niveau de la formation du film passif.

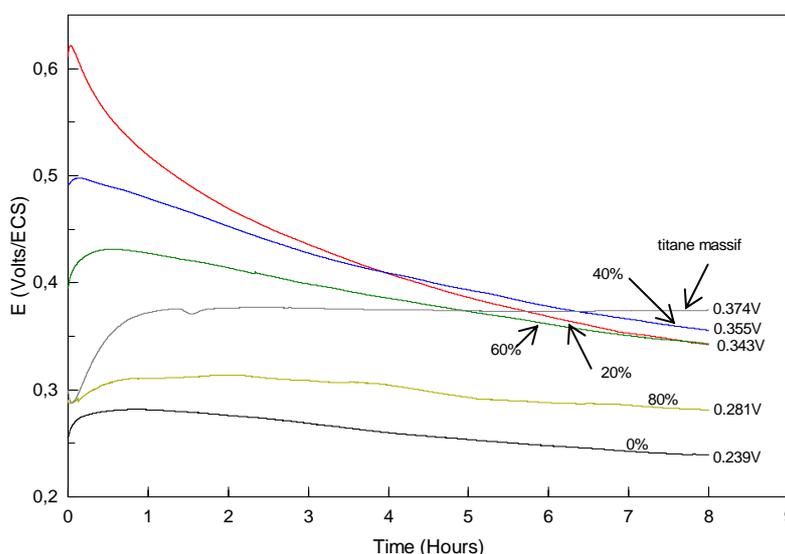


**Figure 37:** Evolution des potentiels à l'abandon du substrat laminé aux différents taux de laminage en fonction du temps.

### 3- Effet de l'érouissage sur la qualité de dépôt du titane.

La figure 38 montre que le titane massif a un potentiel à l'abandon (à 8h,  $E_0=0.374V$ ) plus noble que le dépôt du titane sur le substrat au différents taux de laminage.

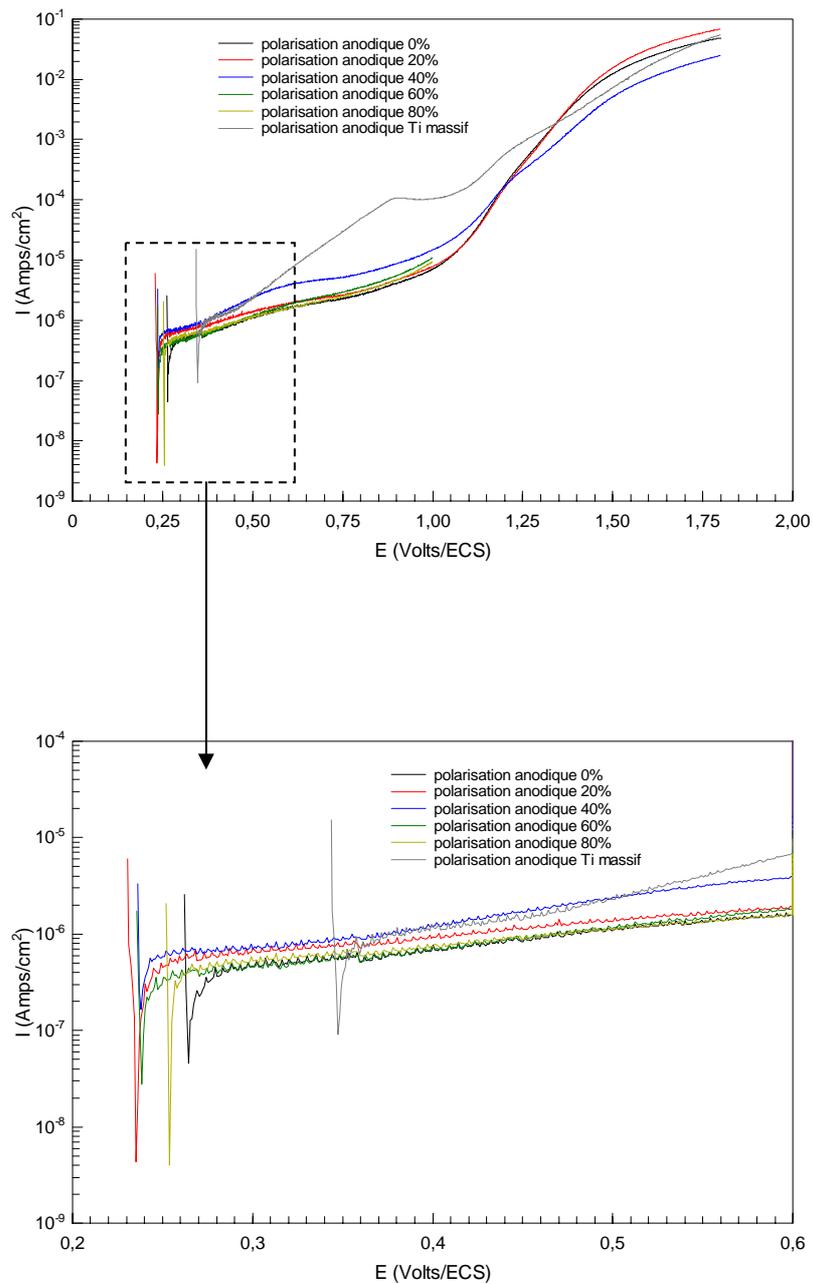
Quand on dépose du titane sur l'inox au différents taux de déformation (figure 38), les potentiels d'abandon pour 20%, 40% et 60% se rapprochent, mais ils restent toujours inférieurs à celui du titane massif. Tandis que pour 0% et 80% le potentiel d'abandon se stabilise à des valeurs plus anodiques et se rapproche de celui de substrat nu.



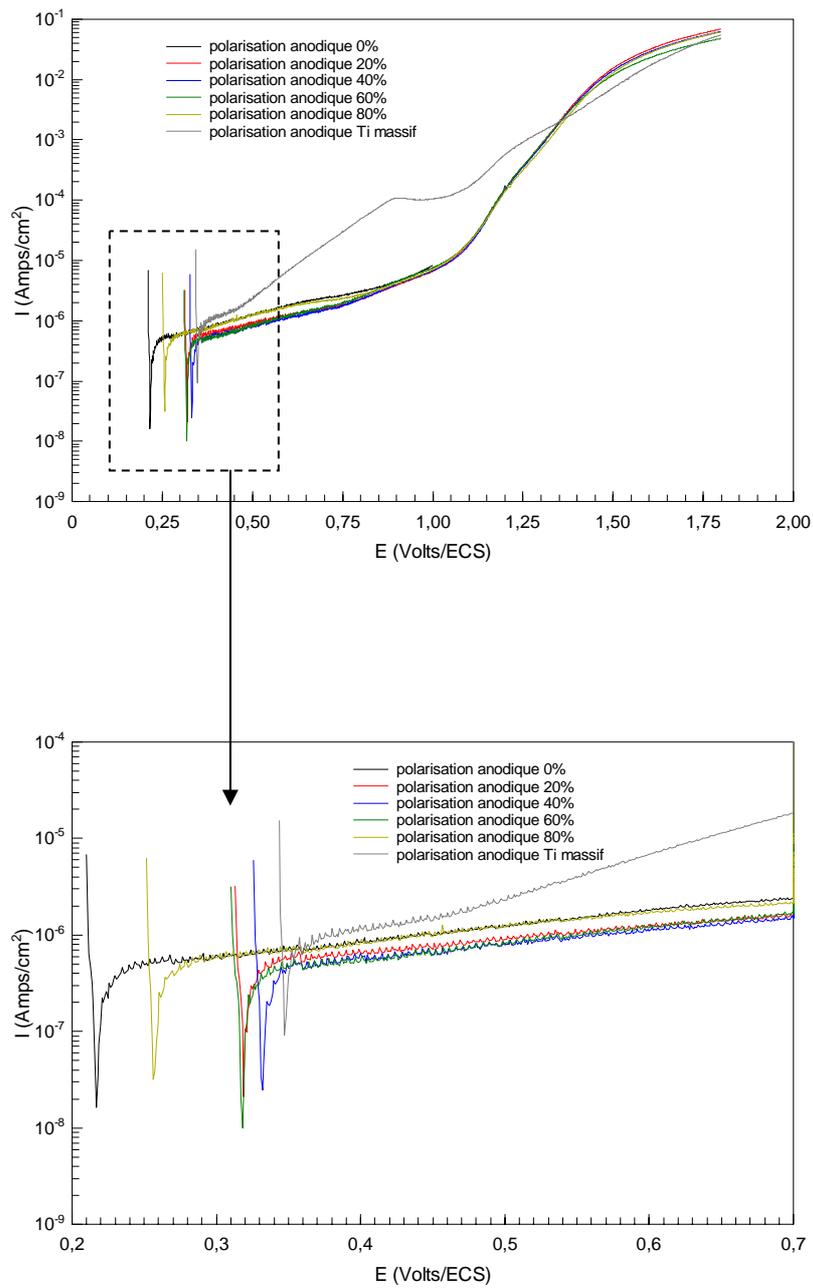
**Figure 38:** Evolution des potentiels à l'abandon (8h) des dépôts du titane sur les substrats laminés aux différents taux de laminage et du titane massif en fonction du temps.

#### b) Courbes de polarisation anodique.

Les courbes de polarisation anodique de 316L sans dépôt et avec dépôt du titane sont représentées dans les figures 39 et 40 respectivement. Ces figures montrent que les courbes de polarisation anodique du 316L aux différents taux de laminage ont la même allure.



**Figure 39:** Courbes de polarisation anodique du substrat à différents taux de déformation et du titane massif.



**Figure 40:** Courbes de polarisation anodique des dépôts du titane sur les substrats à différents taux de laminage et du titane massif.

A l'aide de logiciel Corrview, nous avons calculé les paramètres électrochimiques, à savoir le potentiel de corrosion  $E_{corr}$ , le courant de corrosion  $I_{corr}$  et la résistance à la polarisation  $R_p$ .

Les résultats obtenus par l'exploitation des courbes précédentes sont récapitulés dans le tableau 7 suivant.

**Tableau 7:**  $E_{aban}$ ,  $E_{corr}$ ,  $I_{corr}$  et  $R_p$  à différents taux de laminage (polissage électrolytique, polissage automatique).

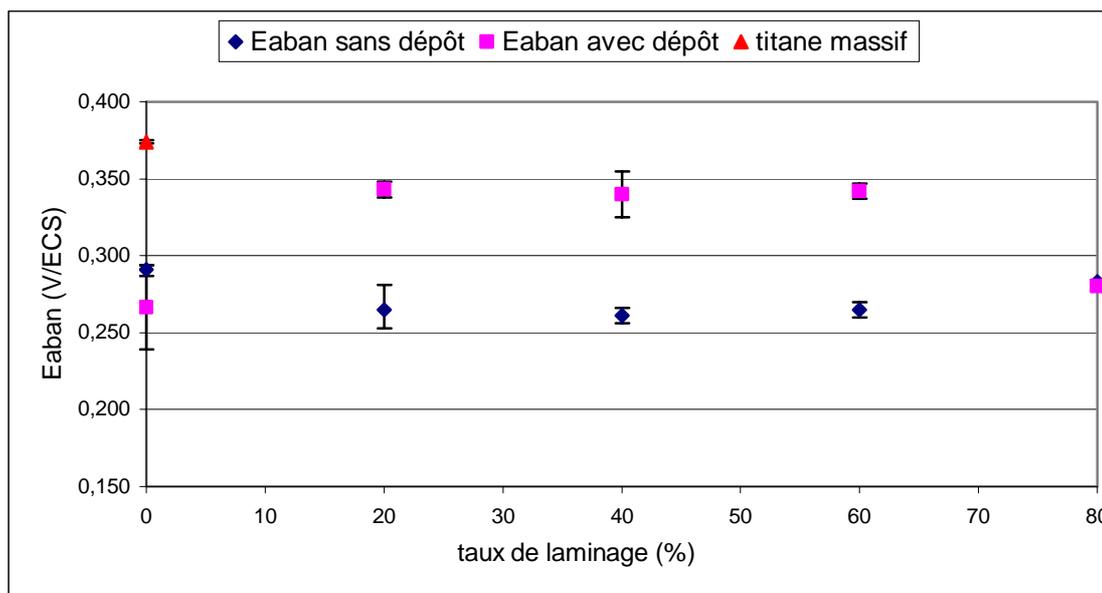
		Abandon 8h (V/ECS)		$E_{corr}$ (V/ECS)		$I_{corr}$ ( $\mu A/cm^2$ )		$R_p$ ( $10^6 \Omega/cm^2$ )	
		Sans dépôt	Avec dépôt	Sans dépôt	Avec dépôt	Sans dépôt	Avec dépôt	Sans dépôt	Avec dépôt
Polissage automatique	0%	0.291	0.267	0.263	0.216	0.43	0.43	0.08	0.07
	20%	0.265	0.343	0.234	0.320	0.46	0.50	0.03	0.06
	40%	0.261	0.340	0.232	0.331	0.53	0.45	0.07	0.07
	60%	0.265	0.342	0.238	0.316	0.34	0.4	0.08	0.09
	80%	0.282	0.280	0.253	0.256	0.43	0.42	0.08	0.07
	Ti	0.374		0.346		0.89		0.03	
Polissage électrolytique	20%	0.499	/	0.472	/	0.47	/	0.06	/
	40%	0.551	/	0.530	/	0.35	/	0.06	/

### c) Evolution des paramètres électrochimiques.

Nous avons reporté les valeurs du tableau 7 sur les différentes courbes qui montrent l'évolution des paramètres électrochimiques étudiés.

#### 1-Potentiel d'abandon.

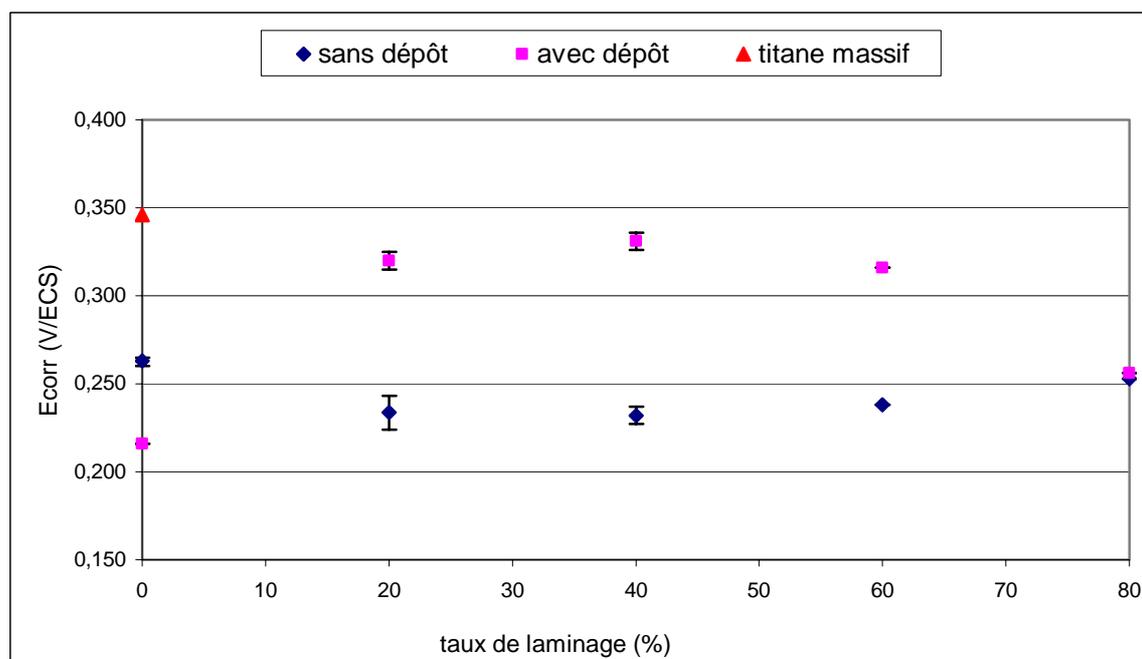
Dans la figure 41, nous avons représenté les résultats de potentiel d'abandon sous forme des points. L'érouissage n'influe pas d'une manière significative sur le potentiel d'abandon, par contre quand on dépose du titane nous avons une variation non homogène.



**Figure 41:** Comparaison entre les potentiels à l'abandon (8h) du substrat nu avec substrat revêtu et le tout avec celui de titane massif.

## 2-Potentiel de corrosion.

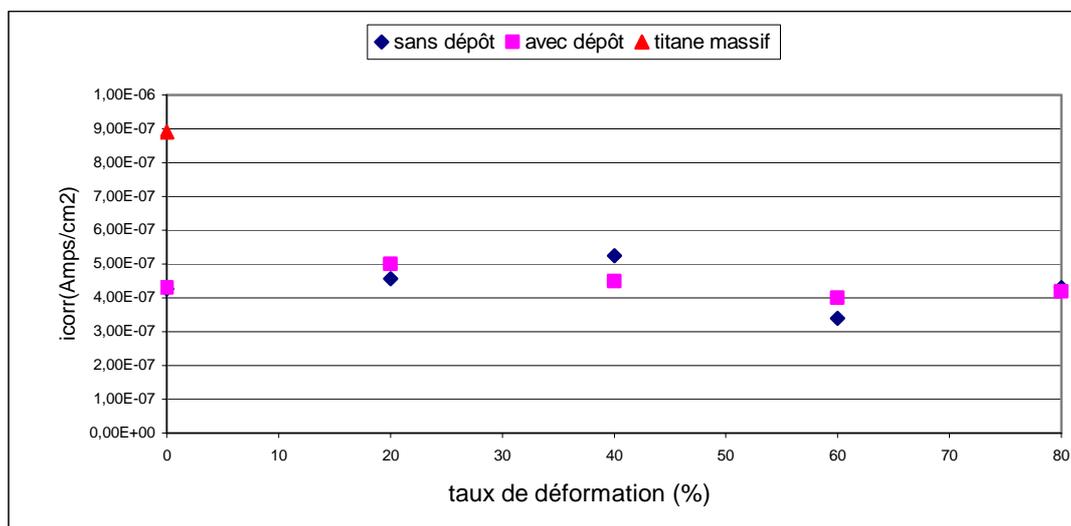
Comme il s'agit de polarisation anodique à partir du potentiel à l'abandon après 8h, les résultats de potentiel de corrosion sont similaires à ceux des potentiels à l'abandon 8h. Les mêmes constatations faites sur la figure 41 se retrouvent dans la figure 42.



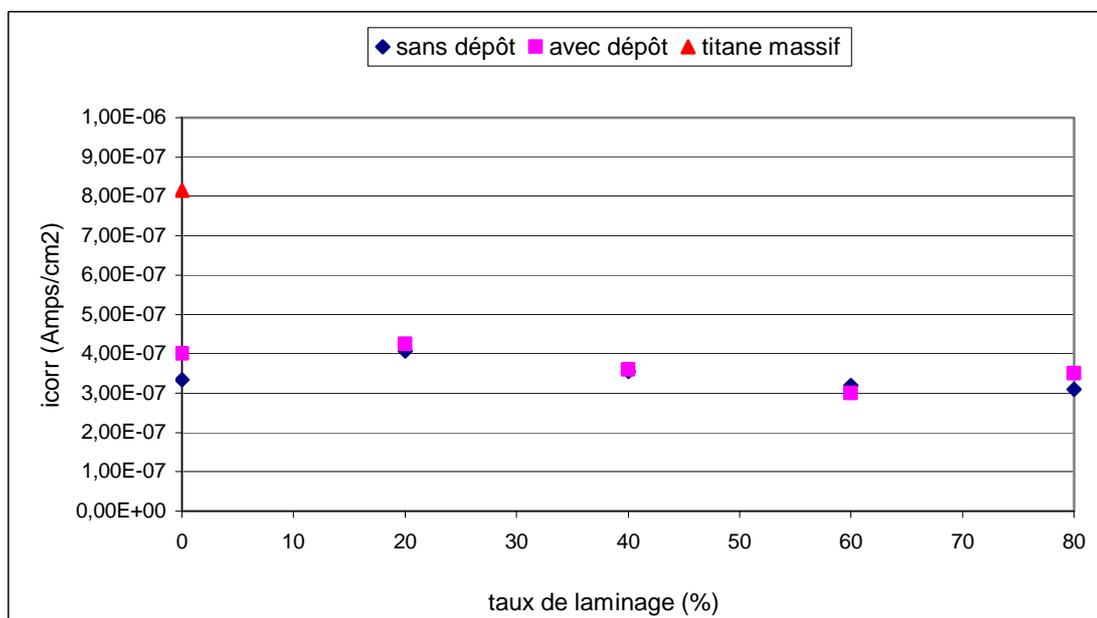
**Figure 42:** Evolution du potentiel de corrosion du substrat nu, substrat et Titane massif en fonction du temps

### 3-Densité du courant de corrosion

Nous avons calculé le courant de corrosion par deux méthodes, la première par l'utilisation de la technique de Tafel du logiciel Corrview, et la deuxième par celle de la résistance de polarisation. Les résultats sont présentés dans les figures 43, 44.



**Figure 43:** Evolution du courant de corrosion (calculé par la technique de Tafel) du substrat nu, substrat et titane massif en fonction du temps.

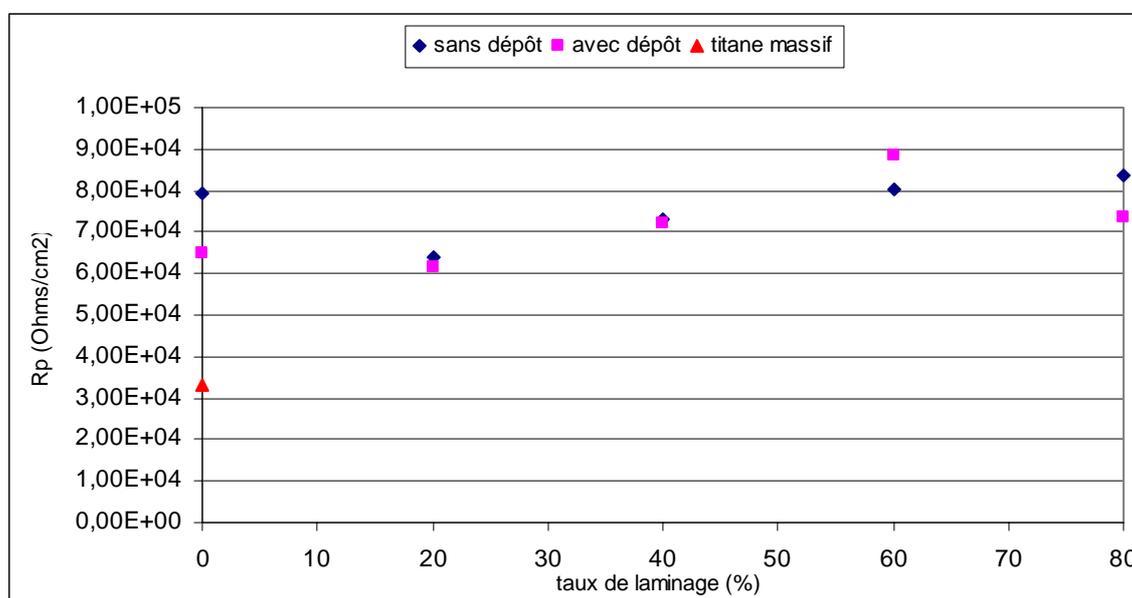


**Figure 44:** Evolution du courant de corrosion du substrat nu, substrat et Titane massif en fonction du temps. (Calculé par Rp).

Les deux méthodes d'exploitation nous donnent la même évolution de la densité du courant de corrosion, qui est en général constante en fonction du taux de laminage que ce soit avec dépôt ou non, et prend une valeur de l'ordre de  $0.4\mu\text{A}/\text{cm}^2$ . Par contre pour le titane massif, nous avons enregistré une plus grande valeur, de l'ordre de  $0.9\mu\text{A}/\text{cm}^2$ . Ce résultat rejoint celui obtenu par M.H. FATHI [33].

#### 4-Résistance à la polarisation

La résistance à la polarisation n'est pas tellement modifiée par le taux d'érouissage de l'acier, et on a enregistré une faible valeur de résistance à la corrosion pour le titane massif (figure 45).



**Figure 45:** Evolution de la résistance à la polarisation du substrat nu, substrat et Titane massif en fonction du temps.

#### VI-2-2- Tests de spectroscopie d'impédance électrochimique.

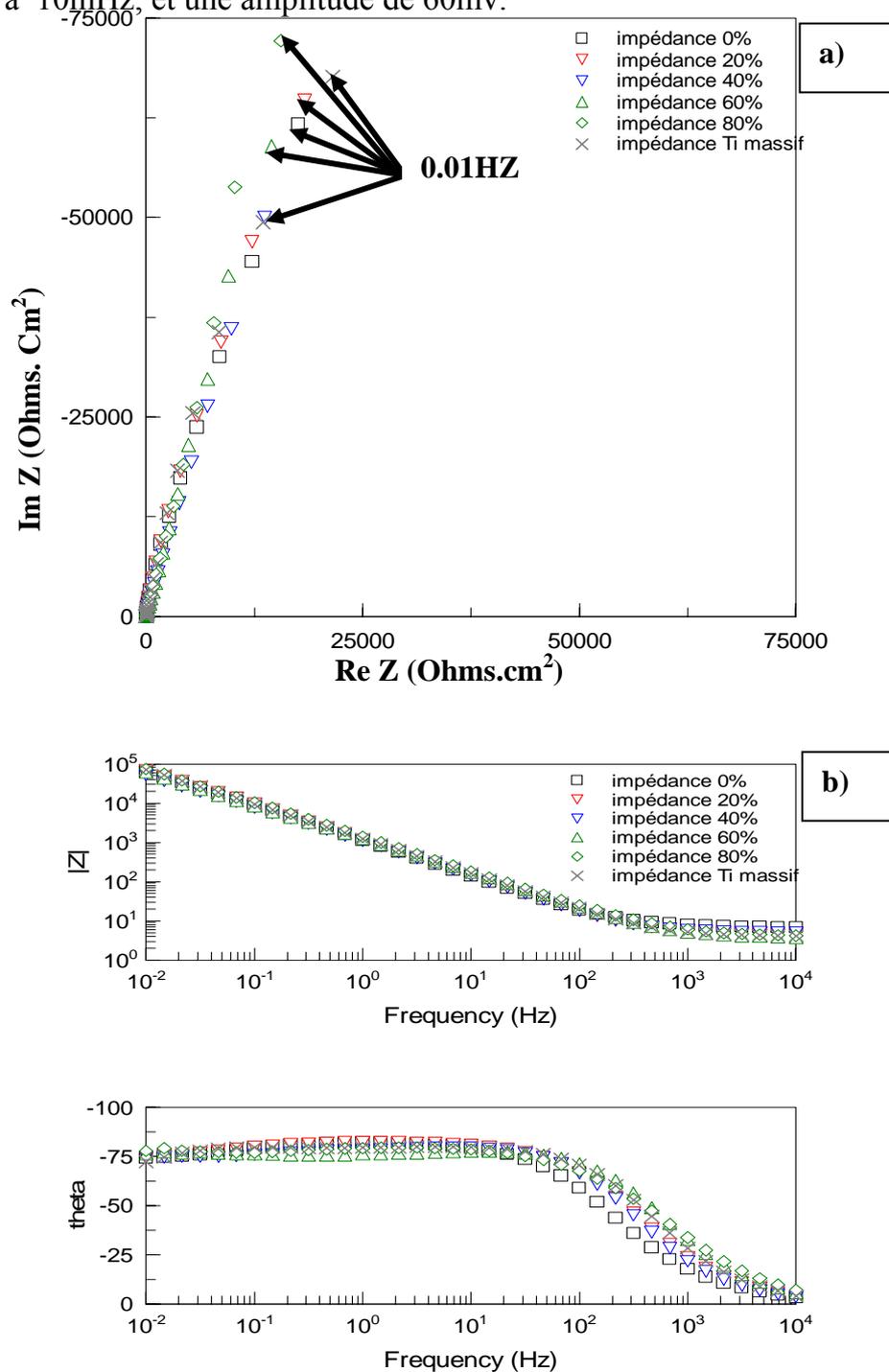
Les tests d'impédance ont été réalisés en prenant une perturbation sinusoïdale (amplitude) de 60mV, et un balayage en fréquence de 10000HZ jusqu'à 0.01HZ.

Les spectres obtenus ont été traités à l'aide du logiciel Z-View qui permet de simuler le comportement électrochimique de nos échantillons :

- La partie haute fréquence permet de connaître la résistance de l'électrolyte  $R_e$  et la capacité du film d'oxyde formé.

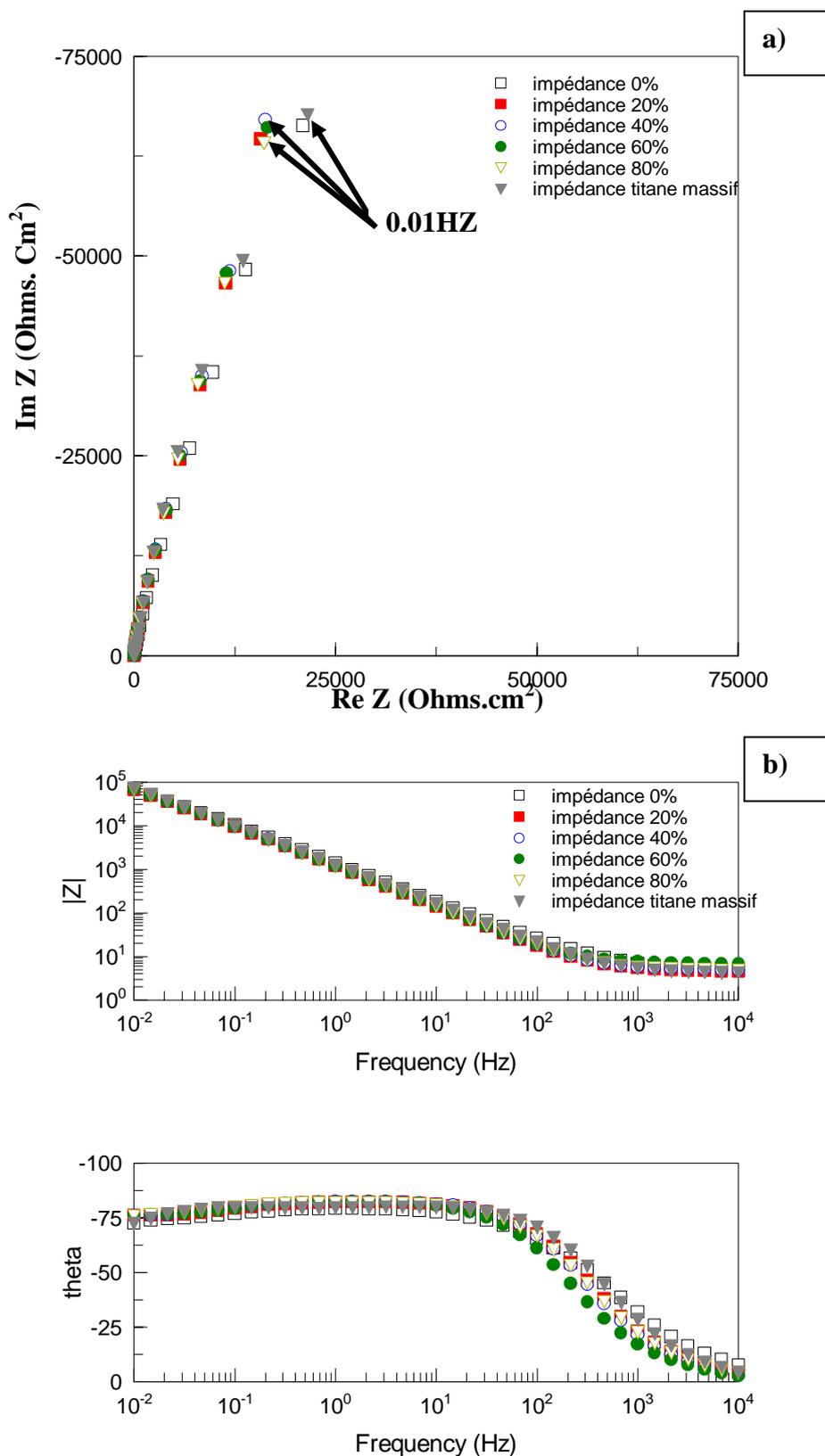
- La partie basse fréquence donne des indications sur la résistance à la polarisation et la capacité des films formés.

Les figures 46 et 47 montrent, en coordonnées de Nyquist a) et de Bode b), le spectre d'impédance caractéristique obtenu lors d'un balayage en fréquence de 10KHz à 10mHz, et une amplitude de 60mv.



**Figure 46:** Spectre d'impédance de substrat au différents taux de déformation et de titane.

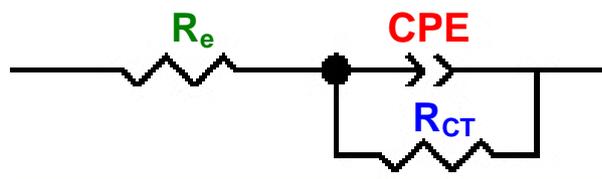
a) digramme de Nyquist, b) diagramme de Bode.



**Figure 47:** Spectre d'impédance de substrat revêtu, au différents taux de déformation et de titane. a) digramme de Nyquist, b) diagramme de Bode.

### VI-2-2-1- Circuit équivalent.

Notre cas d'étude peut être représenté par le modèle de circuit équivalent de la figure 48. A l'aide du logiciel Z-View nous avons calculé les paramètres électrochimiques (mesure de  $R_e$ ,  $R_{ct}$  et C) correspondants.



**Figure 48:** Le circuit équivalent utilisé à la simulation des valeurs expérimentales du film passif.

**$R_e$ :** Résistance de l'électrolyte.

**$R_{ct}$ :** Résistance de transfert de charge.

**CPE:** Élément de phase constant (capacité).

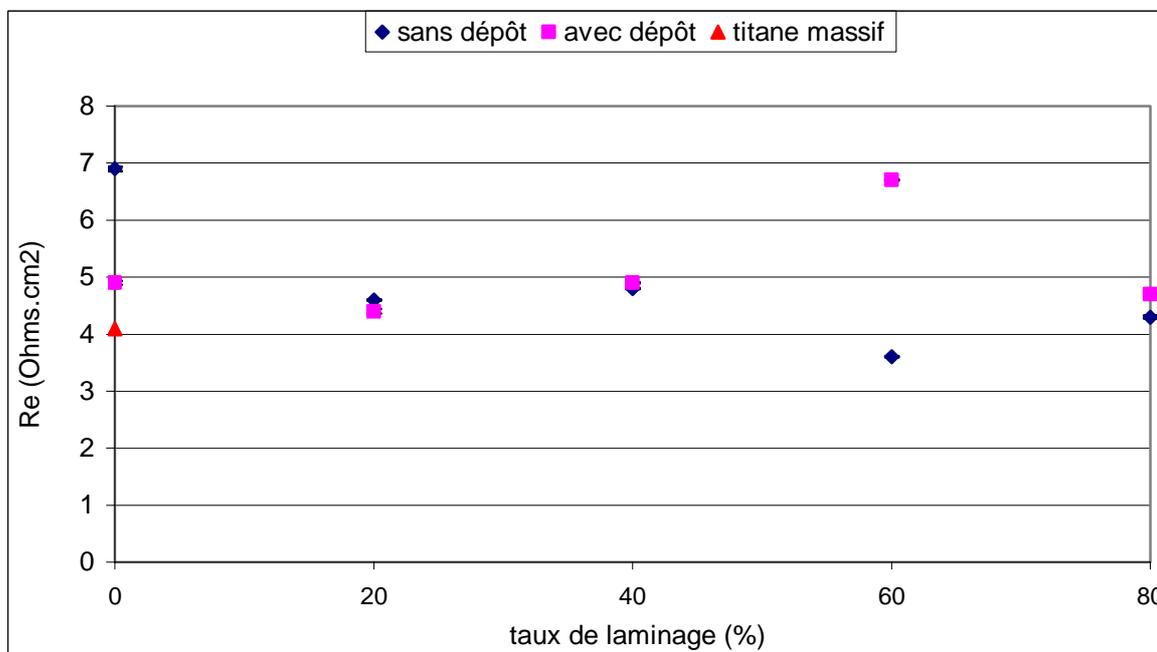
Les résultats sont représentés dans le tableau 8:

**Tableau 8:** La simulation des valeurs des paramètres électrochimique observés par la spectroscopie d'impédance électrochimique de 316 L sans dépôt, avec dépôt et Ti massive.

	Résistance de l'électrolyte ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )		Résistance de transfert de charge ( $10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$ )		Capacité ( $\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$ )	
	Sans dépôt	Avec dépôt	Sans dépôt	Avec dépôt	Sans dépôt	Avec dépôt
0%	6.9±0.04	4.9±0.03	0.6±0.02	0.7±0.03	177.9±0.01	151.5±0.03
20%	4.6±0.01	4.4±0.04	0.6±0.01	0.8±0.02	170.1±0.03	174.6±0.03
40%	4.8±0.01	4.9±0.01	0.8±0.05	0.8±0.04	201.2±0.04	169.5±0.00
60%	3.6±0.01	6.7±0.01	1.5±0.03	0.9±0.05	174.7±0.04	170.9±0.04
80%	4.3±0.03	4.7±0.01	3.7±0.05	0.9±0.03	148.0±0.04	175.5±0.00
Ti	4.1±0.01		0.5±0.01		158.6±0.01	

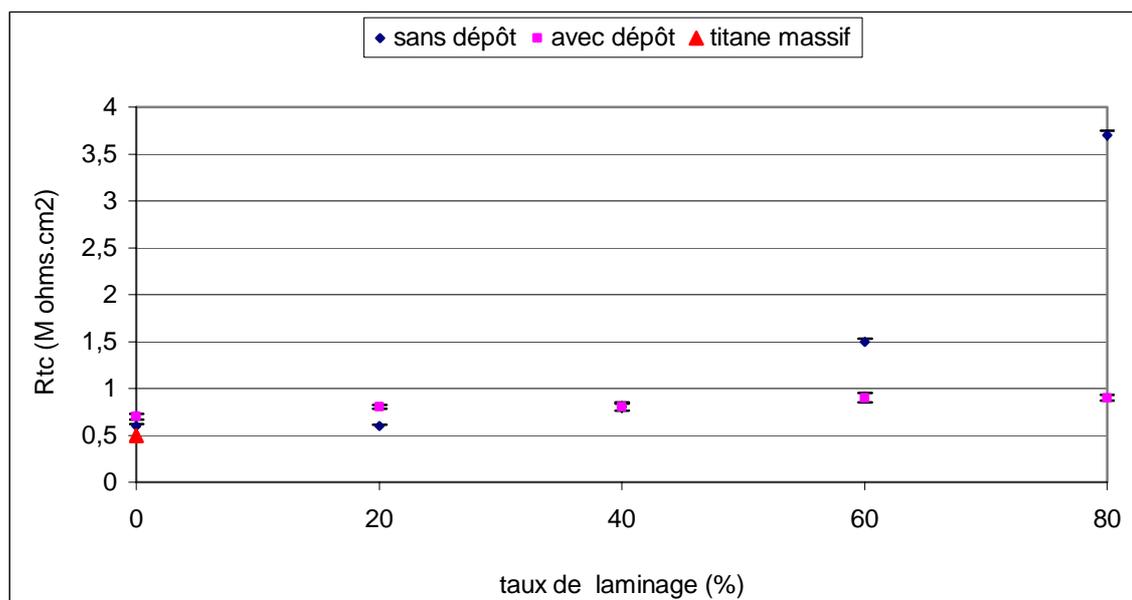
### VI-2-2-2-Résistance de l'électrolyte.

La résistance de l'électrolyte pratiquement reste constante, elle est entre 4 et 5 ohms.cm<sup>2</sup>. Sauf pour 0% sans dépôt et 60% avec dépôt, nous avons enregistré des valeurs proche de 7 ohms.cm<sup>2</sup> (figure 49).



**Figure 49:** Evolution de la résistance de l'électrolyte en fonction du taux de laminage pour 316L sans dépôt, avec dépôt et titane massif.

### VI-2-2-3-Résistance de transfert de charge Rtc.

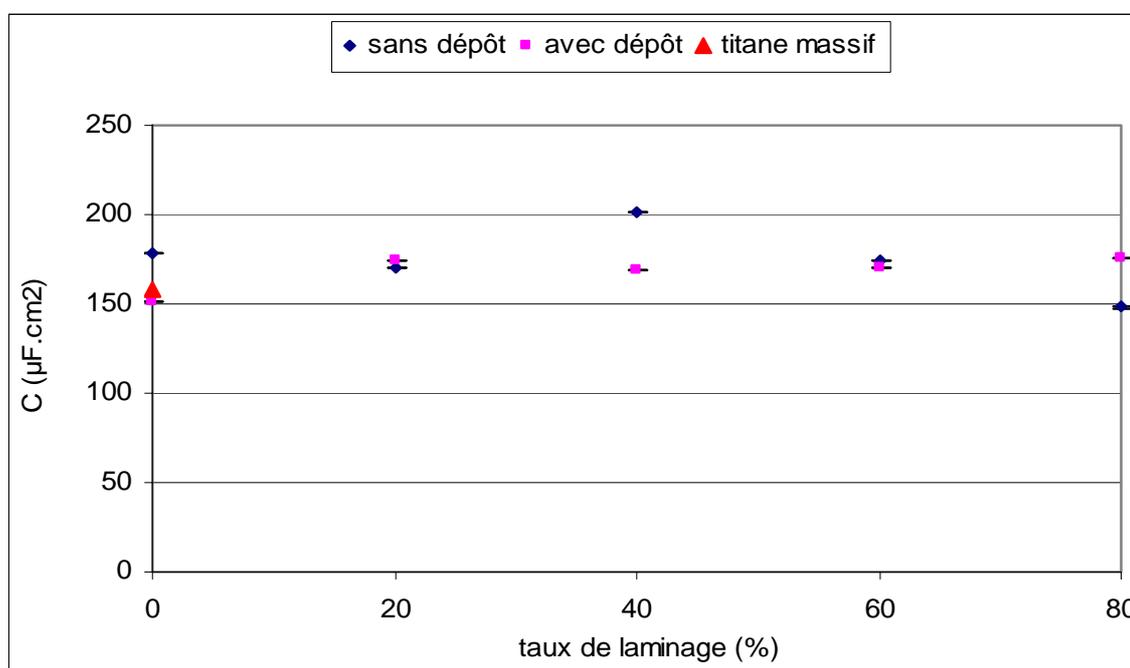


**Figure 50:** Evolution de la résistance de polarisation (Rtc) en fonction du taux de laminage pour 316L sans dépôt, avec dépôt et titane massif.

Pour la résistance de transfert de charge elle est d'environ  $0.7 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}^2$ , sauf pour 80% sans dépôt elle atteint  $3.5 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}^2$ . Donc globalement les réactions qui entrent en jeu ont des cinétiques de réaction identiques, sauf celles correspondant aux réactions pour 80% sans dépôt qui sont lentes par rapport aux autres cas (figure 50).

#### VI-2-2-4-Capacité C.

D'un point de vue global, les valeurs des capacités des films d'oxydes sont identiques, elles sont de l'ordre de  $170 \mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$  (figure 51).



**Figure 51:** Evolution de la résistance la capacité en fonction du taux de laminage pour 316L sans dépôt, avec dépôt et titane massif.

D'après les résultats d'impédance on peut dire que cette technique (EIS) utilisée ne nous donne pas d'informations suffisantes sur le comportement de nos matériaux étudiés dans le milieu du sérum physiologique parce que nous n'avons pas d'évolutions remarquables des valeurs calculées.

### VI-3-Interprétation des résultats.

La discussion se portera uniquement sur l'évolution des potentiels, car celles de la densité de courant de corrosion et des paramètres d'impédance ne sont pas significatives en terme d'effet du dépôt.

D'après les résultats de la voltamétrie nous avons pour le 316L sans dépôt une petite diminution de potentiel en fonction de taux de laminage jusqu'à 40%. L'écroutissage associé se traduit par une augmentation de la densité des dislocations [23] qui sont des sites de dissolution anodique. En outre, une transformation partielle de l'austénite en martensite [23] peut entraîner la formation de micropiles locales entre la martensite et l'austénite.

Pour les taux de laminage supérieurs à 40%, nous avons une petite augmentation de potentiel, qui est due au réarrangement, sous l'effet des contraintes appliquées, de la structure des dislocations et des défauts de structures existants. Cette explication est confirmée par les résultats de la microdureté [29].

Pour le 316L avec dépôt, si le dépôt est de même microstructure que le titane massif, son potentiel s'en serait rapproché. Comme nous avons enregistré un potentiel du substrat, revêtu et non laminé, inférieur à celui du substrat nu, nous avons expliqué cela par la formation de couples galvaniques entre le titane et le fer de l'acier. Le dépôt du titane peut s'accompagner localement d'une destruction du film passif spontané et très mince (2 à 5 nm) formé sur l'acier et par conséquent mettre en contact titane et fer.

Pour les échantillons laminés jusqu'à 20%, 40% et 60% puis revêtus nous avons des potentiels plus grands que celui de l'acier seul, donc il apparaît que le dépôt adhère bien et donc protège le substrat. Dans cet intervalle de taux de déformation nous avons une densité de dislocations croissante, d'où leur émergence sous forme de marches à la surface de l'acier laminé. L'état de surface s'en trouve modifié et peut favoriser de meilleures germinations et croissances du titane lors de son dépôt en phase vapeur.

Par contre, au-delà de 60% de déformation, le potentiel chute jusqu'à qu'il se rapproche de celui de l'acier sans dépôt. La qualité d'adhérence de dépôt dans ce

cas est moins bonne parce que dans cette étape il y a réarrangement des dislocations en une structure différente.

Donc dans notre cas pour avoir un bi-matériau (Ti/316L) de qualité optimale vis-à-vis du comportement électrochimique, le dépôt du titane devrait être réalisé sur AISI 316L laminé entre 20 à 60%.

## **Conclusion.**

Ce travail a permis de montrer l'effet de l'écrouissage par laminage à froid sur la déposition du titane sur l'acier inoxydable austénitique 316L et sur son comportement électrochimique en milieu physiologique simulé.

La caractérisation microstructurale du dépôt de titane montre qu'il est homogène et qu'il épouse le relief de polissage, et ce quelque soit le degré de déformation du substrat. Son épaisseur a été estimée à environ 1  $\mu\text{m}$ . Les analyses par EDX montrent que le dépôt est plus important sur le substrat déformé que sur le substrat non déformé.

Le suivi du potentiel d'abandon du substrat nu au différents taux de laminage a permis de conclure que l'écrouissage ne provoquait pas un changement important de la nature du film passif. Le potentiel de corrosion évolue de la même manière que le potentiel à l'abandon (8h) lorsque nous avons effectué à nos échantillons une polarisation anodique.

Par contre pour le potentiel de corrosion des dépôts sur le 316L à différents taux de laminage, nous avons une évolution non homogène. Nous observons une augmentation de potentiel de corrosion jusqu'à 20% de déformation, puis le potentiel se stabilise entre 20 et 60% de déformation et enfin, à partir de ce taux de déformation le potentiel chute jusqu'à qu'il soit égal au potentiel de substrat nu. Nous avons corrélé ces résultats aux résultats de la microdureté, il apparaît que la microdureté des dépôts évolue de la même manière que les potentiels de corrosion, pour les faibles taux de déformation. Les résultats de mesure de la microdureté du substrat nu et du substrat revêtu nous permettent de conclure que le dépôt engendre des contraintes résiduelles à l'interface avec le substrat. Pour les fortes déformations de l'acier, le film de titane bien que restant dur, semble avoir moins d'influence sur le substrat. Une explication possible serait une décohésion au niveau de l'interface.

Le courant de corrosion et la résistance à la polarisation ne sont pratiquement pas modifiés, que ce soit pour les substrats nus ou les substrat revêtus et ce, pour tous les taux de déformation.

Les résultats de la spectroscopie d'impédance électrochimique montrent la difficulté d'interpréter les signaux de tension obtenus, alors qu'elle est souvent dévolue à l'étude des revêtements.

Pour conclure, nous pouvons dire que le meilleur comportement électrochimique, en milieu physiologique simulé, du système acier inoxydable austénitique 316L revêtu en phase vapeur par du titane (avec nos conditions expérimentales) a été observé lorsque l'acier était laminé en dessous de 60%.

## Références

- [1] V. COMTE, « Etude in vitro des fibroblastes gingivaux sur l'alliage nickel-titane, influence des états de surfaces », Mémoire de l'Ecole Pratique des Hautes Etudes, Grenoble, 2003.
- [2].J. LEVESQUE, D. MONTOVANI, « Principales qualités des biomatériaux métalliques: résistance à la corrosion », Le médecin de Québec, Vol. 38, N°8, août 2003.
- [3] P. JACQUOT - BODYCOTE HIT, « Amélioration des propriétés tribologiques d'alliages de titane par les procédés PVD et tinitron », conférence A.T.T.T (Association Technique de Traitement Thermique), Toulouse 23-24 octobre 2001.
- [4] J.LÉDION « Utilisation des aciers inoxydables dans les installations intérieures de distribution d'eaux destinées à la consommation humaine » CEOCOR, ENSAM, Paris, 2003.
- [5] J.DORLOT, J.BAÏLON, J.MASOUNAVE, « Des matériaux », Edition de l'Ecole Polytechnique de Montréal, 1986.
- [6] P. LACOMBE, B. BAROUX, G. BERANGER « Les aciers inoxydables », les éditions de physique, 1990.
- [7] N.HADDAR, « Fatigue thermique d'un acier inoxydable austénitique 304L : simulation de l'amorçage et de la croissance des fissures courtes en fatigue isotherme et anisotherme », thèse de doctorat, Ecole des Mines de Paris, avril 2003
- [8] P.PEYRE, C.CARBONI, L.BERTHE, « Réactivité électrochimique dans NaCl 0.05 M de l'acier 316L traité par impulsions laser de 3 ns », Rapport LULI, 1999.
- [9] R.CAZAUD, R.LEROUX « Métallurgie, mise en forme et traitements » DUNOD, 1986.
- [10] F.BOUTIN « Aspects métallurgiques du laminage à froid, mise en forme des métaux et alliages » Edition du CNRS, 1976.
- [11] F. HAESSNER, « Recristallisation of metallic materials », F Ed Stuttgart, 1978.
- [12]B.CHENAL, J.DRIVER, « Écrouissage d'alliages d'aluminium », Techniques de l'Ingénieur, traité Matériaux métalliques, M230, pp 1-18, 2001.

- [13] A. BOUZINA, C. BRAHIM, J. LEDION. « Ecroissage superficiel et tenue à la corrosion sous contrainte d'un acier austénitique Z3CND17-12 (AISI316L) », la revue de Métallurgie, CIT/science et Génie des Matériaux. décembre 1998.
- [14] K. BOUCHENAB, « Effet d'un écroissage par traction sur la corrosion par piqûres d'aciers inoxydables en milieu chlorure », Master MGP électrochimie, INP Grenoble, septembre 2004.
- [15] O. ALBENGE, « Les matériaux à la page », [http://perso.wanadoo.fr/olivier.albenge/page\\_site/Site\\_mat/cm/cm\\_accueil.htm](http://perso.wanadoo.fr/olivier.albenge/page_site/Site_mat/cm/cm_accueil.htm), 2000.
- [16] J. PINNOITERAKENTEET, T. BIOSOVELLUKSIIN, « Coating structures and techniques for bio applications », Euroceram Seminar Biotechnical engineering: Bioceramics, May 4 th , 2001,
- [17] J. RECH, « Contribution à la compréhension des modes d'actions tribologiques et thermiques des revêtements en usinage », thèse de doctorat, ENSAM, décembre 2002.
- [18] A. RICHARD, A. M. DURAND, « Le vide, les couches minces, les couches dures ». Editions de physique, 1973.
- [19] H.C. LIU and S.P. MURARKA, « Oxidation induced stresses and some effects on the behavior of oxide films », J. Appl. Phys., 72 (8), 1992, pp. 3458 – 3463.
- [20] A. J. SEDRICKS, « Corrosion of stainless steel », Edition John Wiley & Son, 1996.
- [21] J. CROLET, « Métaux et alliages passivables. Règles de choix et emplois types », M 153, 2000.
- [22] U. KAMACHI MUDALI, P. SHANKAR, S. NINGSHEN, R.K. DAYAL, « On the pitting corrosion resistance of nitrogen alloyed cold worked austenitic stainless steels » Corrosion science, Vol.44, pp. 2183-2198, 2002
- [23] A. CIGADA, B. MAZZA, R. PEDEFERRI, D. SINIGAJRIA, « Influence of cold plastic deformation on critical pitting potential of AISI 316L and 304L steels in an artificial physiological solution simulating the aggressiveness of the human body » J. Biomed. Mater. Res., Vol 11, pp503-512, 1977.

- [24] A. BARABRICCI, G. CESISOLA, P.L. CABOT, « Effect of cold working in the passive behavior of 304 stainless steel in sulphate media », *Journal of The Electrochemical Society*, Vol. 149, Issue 12, pp. B534-B542, december 2002.
- [25] B. MAZZA, P. PEDEFERRI, D. SINIGAGLIA, A. CIGADA, G.A. MONDORA, « Pitting resistance of cold-worked commercial austenitic stainless steel in solution simulating seawater » *Journal of the Electrochemical Society: Electrochemical Science and Technology*, Vol.126, N° 12, pp. 2075-2081, 1979.
- [26] E.M. GUTMAN, G. SOLOVIOFF, « The mechanochemical behavior of type 316L stainless steel », *Corrosion science*, Vol 38, N° 7, pp1141-1145, 1996.
- [27] F. NAVAÏ, O. DEBBOUZ, « AES study of passive film formed on a type 316 austenitic stainless-steels in a stress field », *Journal of Materials Science*, Kluwer Academic Publisher, Vol.34, n°5, pp 1073-1079, 1999.
- [28] N. DJELLIT, « Caractérisation de dépôts PVD de Titane sur Inox », DEA, Mécanique-Matériaux-Structures-Procédés Metz, juillet 2003.
- [29] H. SEDJAL, « Caractérisation mécanique d'un dépôt de titane sur l'acier inoxydable 316L élaboré par la méthode PVD », mémoire de magister en génie mécanique, Université de Bejaia, septembre 2004.
- [30] M. BOINET, « Etude de la passivation du nickel en milieu borate », DEA Electrochimie LEPMI, INPGrenoble, Juillet 2001.
- [31] D. LANDOLT, « Traité des matériaux : corrosion et chimie de surfaces des métaux », Edition PPUR, 1993.
- [32] J. ELLOTT SUTOW, « The influence of electropolishing on the corrosion resistance of 316L stainless steel », *Journal of Biomedical Materials Research*, Vol.14, pp 587- 595, 1980.