

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA  
RECHERCHE SCIENTIFIQUE

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE D'ALGER

DEPARTEMENT DE METALLURGIE



THESE DE DOCTORAT D'ETAT

présentée par

**Youcef KHELFAOUI**

pour l'obtention du diplôme de **DOCTORAT D'ETAT** en  
**Métallurgie**

**Thème**

**Etude des propriétés de surface, en relation avec la  
microstructure, d'un film mince de titane obtenu par PVD  
(pulvérisation cathodique) sur l'acier inoxydable 316L**

Mémoire soutenu le **10 /06/2007** devant le jury composé :

Président :	F.Hellal	Professeur	ENP, ALGER
Rapporteurs :	- A.Bali	Professeur	ENP, ALGER
	- M.Kerkar	Professeur	Université de Béjaia
	- F.Dalard	Professeur	INP Grenoble
Examineurs :	- B.Saidani	Professeur	Université de Béjaia
	- N. Mameri	Professeur	ENP, ALGER
	- B. Demri	Maître de Conférences	ENP, ALGER

## **Résumé**

Dans notre étude nous avons procédé à la caractérisation métallurgique, mécanique et électrochimique d'un dépôt de titane obtenu par PVD (pulvérisation cathodique) sur de l'acier inoxydable AISI 316L en utilisant plusieurs techniques expérimentales d'investigation. Les résultats obtenus avec les dépôts sont comparés à ceux du substrat et du titane massif pur pris comme témoins.

Afin d'avoir une idée claire sur l'une des caractéristiques les plus importantes pour un implant à savoir la bio-compatibilité et pour rester proche des milieux biologiques, le sérum physiologique (solution de NaCl 9 g/l) à pH=6.3, maintenu à 37°C a été utilisé comme électrolyte. Pour les tests électrochimiques, les résultats obtenus après exploitation des courbes de polarisation et confirmés par les mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique, montrent que le dépôt de titane/acier AISI 316L assure une meilleure tenue à la corrosion que le substrat (acier inoxydable AISI 316L) testé dans les mêmes conditions expérimentales. Le dépôt de titane améliore la passivité de la surface et cette passivation reste stable aux temps longs d'immersion.

Les résultats obtenus après différents essais mécaniques (microdureté, traction, tests d'arrachement) montrent que les valeurs des caractéristiques mécaniques pour le matériau utilisé comme substrat (acier AISI 316L) ainsi que pour le dépôt de titane réalisé par PVD sur l'acier inoxydable AISI 316L, répondent aux exigences des fabricants pour leur utilisation comme biomatériaux.

## **Abstract**

In our study we carried out the metallurgical, mechanical and electrochemical characterization, of a deposit of titanium on stainless steel AISI 316L obtained by PVD (Physical Vapour Deposition) by using several experimental techniques of investigation. The results obtained are compared with those of the substrate characterized under the same conditions while taking pure massive titanium like witness.

The aim was to evaluate one of the most important properties of an implant material, namely its corrosion rate. In order to simulate natural biological conditions, physiological serum (solution of NaCl 9gL<sup>-1</sup>) at pH= 6.3, thermostatically controlled at 37°C) was used as the electrolyte. For the electrochemical tests, the voltammetry and electrochemical results obtained in this work show that the deposited film of titanium on AISI 316L is much more biocompatible than the AISI 316L stainless steel on its own, tested in the same experimental conditions. The titanium film has improved the passivity of the surface and the passive layer stayed stable with the immersion time.

The results obtained after various mechanical tests (microhardness, traction, tests of wrenchings) show that the mechanical values of characteristics for material used like substrate (AISI 316L) like for the deposit of titanium carried out by PVD, on stainless steel 316L, fulfill well the requirements of the manufacturers for their use as biomaterials.

**Key words:** Titanium, stainless steel, biocompatibility, electrochemistry, surfaces.



## Remerciements

Je voudrais exprimer mes sincères remerciements à Messieurs A.Bali, professeur à l'ENP et M.Kerkar, professeur à l'université de Béjaia pour leur encadrement, confiance, conseils, leur disponibilité et leur soutien moral tout au long de la réalisation de cette thèse.

Existerait-il des mots appropriés pour que je puisse exprimer à Monsieur Francis DALARD, professeur à l'INPG, ma gratitude la plus profonde pour tout le dévouement, son accueil au LEPMI, l'aide morale et matérielle importante pendant l'élaboration de ce travail, aussi modeste soit-il.

Je remercie du fond du cœur le professeur B.SAIDANI, doyen de la Faculté des Sciences et des Sciences de l'Ingénieur, d'avoir accepté d'examiner cette thèse et pour ses conseils, son soutien moral et l'aide matérielle importante.

Ma sympathie ne saurait être indifférente au professeur F.Hellal pour l'honneur qu'il me fait en acceptant la présidence du jury.

J'adresse également mes remerciements à Messieurs, N.MAMERI, professeur à l'ENP et B.Demri, maître de conférences à l'ENP de l'intérêt qu'ils ont manifesté à cette étude en acceptant de faire partie du jury pour examiner cette thèse.

Je prie toute l'équipe du LEPMI ( INPG) de trouver ici ma respectueuse gratitude pour l'accueil et l'aide qu'ils m'ont apporté dans leur laboratoire.

Je remercie Monsieur A.Benabbas, professeur à l'université de Jijel, pour son accueil et son expérience dont j'ai pu en profiter pleinement.

Enfin, que tous ceux qui, de près ou de loin, m'ont aidé à mener à bien l'exécution de ce travail, trouvent à travers ces quelques lignes mes remerciements les plus sincères pour l'aide précieuse qu'ils m'ont attribuée.

# SOMMAIRE

<b>INTRODUCTION.....</b>	<b>01</b>
--------------------------	-----------

## **PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE**

<b>1 - LES BIOMATERIAUX.....</b>	<b>03</b>
1.1 - Définition.....	03
1.2 - Critères de sélection.....	03
1.2.1 - Connaissance du site receveur.....	04
1.2.2 - Tests d'évaluation.....	05
1.2.2.1 - Caractérisation physicochimique et mécanique.....	05
1.2.2.2 - Biocompatibilité.....	06
1.2.2.3 - Evaluation de la biofonctionnalité.....	08
1.2.3 - Stabilité durant la fabrication et la livraison.....	09
1.3 - Biomatériaux métalliques.....	09
1.3.1 - Généralité sur les matériaux métallique.....	09
1.3.2 - Métaux et alliages utilisés comme biomatériaux.....	10
1.3.3 - Métaux purs.....	11
1.3.4 - Réactions tissulaires aux métaux implantés.....	13
1.3.5 - Alliages métalliques.....	15
1.3.5.1 - Alliages à base de fer.....	15
1.3.5.2 - Alliages à base de cobalt.....	18
1.3.5.3 - Titane et alliages à base de titane.....	19

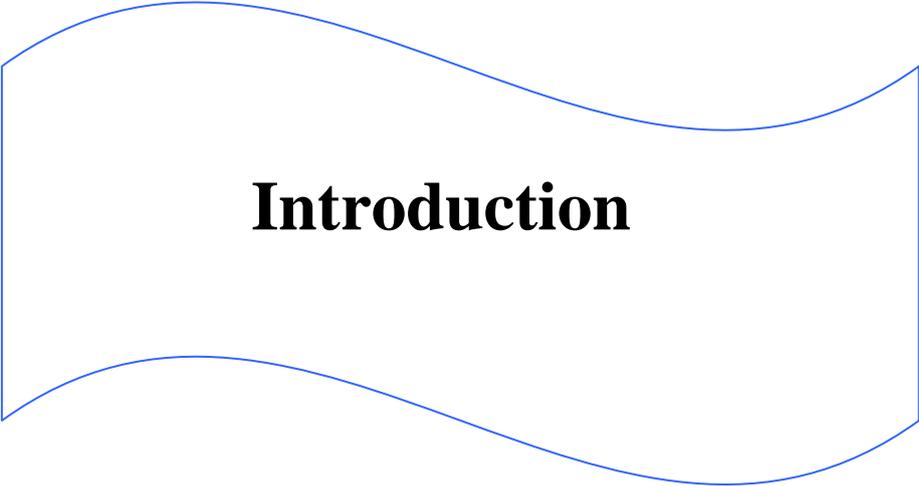
<b>2 - CORROSION DES BIOMATERIAUX METALLIQUES.....</b>	<b>23</b>
2.1 - Aspects généraux.....	23
2.2 - Mécanisme électrochimique.....	27
2.3 - Variables contrôlant la corrosion.....	29
2.4 - Biocompatibilité et corrosion.....	31
2.5 - Protection cotre la corrosion.....	33
2.6 - Fracture d'implants métalliques.....	36
<b>3 - LES TECHNIQUES DE DEPOTS PHYSIQUES EN PHASE VAPEUR (PVD).....</b>	<b>38</b>
3.1 - Introduction.....	38
3.2 - Définitions principales.....	38
3.3 - Quelques points forts de la PVD.....	39
3.4 - Pulvérisation cathodique ou « Sputtering ».....	40
3.4.1 - Historique.....	40
3.4.2 - Principe.....	40
3.4.3 - Procédé diode plane.....	43
3.4.4 - Les avantages et les inconvénients de la pulvérisation cathodique.....	44
3.4.5 - Adhérence des couches.....	44
3.4.6 - Formation de l'interface.....	45
3.4.7 - Contraintes internes.....	46

## **PARTIE EXPERIMENTALE**

<b>4 - MATERIAUX ET METHODES EXPERIMENTALES.....</b>	<b>47</b>
4.1 - Matériaux étudiés.....	47
4.1.1 - Préparation des échantillons.....	47
4.1.2 - Conditions de dépôt du titane sur l'acier AISI 316L.....	48
4.2 - Caractérisation au MEB.....	49
4.2.1 - Observation du substrat au MEB.....	49
4.2.2 - Analyse EDX au MEB.....	50
4.3 - Diffraction des rayons-X.....	50
4.3.1 - Principe de base.....	50
4.3.2 - Type de matériel et conditions de travail.....	51
4.3.3 - But de l'expérience.....	51
4.4 - Caractérisation mécanique.....	51
4.4.1 - Essais de microdureté.....	51
4.4.2 - Tests d'arrachement.....	54
4.4.3 - Essais de traction.....	55
4.5 - Caractérisation électrochimique.....	56
4.5.1 - Matériaux d'électrode de travail.....	56
4.5.2 - Etude électrochimique.....	56
4.5.2.1 – Evolution du potentiel de corrosion.....	57
4.5.2.2 - Courbes de polarisation.....	57
4.5.2.3 - Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE).....	59
4.5.3 - Matériels utilisés pour les essais électrochimiques.....	60
4.5.4 - Cellule électrochimique.....	61

4.5.5 - Electrode à disque tournant.....	61
4.5.6 – Solution d’étude.....	62
<b>5 - RESULTATS ET DISCUSSIONS.....</b>	<b>63</b>
5.1 - Caractérisation au MEB.....	63
5.1.1 – Acier inoxydable AISI 316L.....	63
5.1.2 – Dépôt de titane sur l’acier AISI 316L.....	64
5.2 - Diffraction des rayons-X.....	66
5.3 - Caractérisation mécanique.....	68
5.3.1 - Essais de microdureté.....	68
5.3.1.1 - Microdureté du substrat nu sous une charge de 200g.....	69
5.3.1.2 – Essais de microdureté sous différentes charges.....	70
5.3.2 - Essais de traction.....	73
5.3.3 - Tests d’arrachement.....	74
5.4 - Caractérisation électrochimique.....	76
5.4.1 – Mesure de la densité du courant de corrosion des différents matériaux. Choix de l’électrolyte.....	76
5.4.1.1 – Courant de corrosion de l’acier AISI 3216L,.....	74
5.4.1.2 – Courant de corrosion du dépôt de titane D1.....	77
5.4.1.3 – Courant de corrosion du dépôt de titane D2.....	78
5.4.1.4 – Evolution du potentiel de corrosion de l’acier AISI316L, du titane massif pur et du dépôt de titane/AISI316L aux temps courts.....	82
5.4.1.5 - Evolution du potentiel de corrosion aux temps longs pour les trois matériaux...83	
5.4.1.5.1 - Cas de l’acier inoxydable 316L.....	83
5.4.1.5.2 – Cas du titane massif pur.....	84

5.4.1.5.3- Cas du dépôt de titane sur l'acier AISI 316L.....	84
5.4.1.6 - Courbes de polarisation aux temps longs (après oxydations successives) des trois matériaux utilisés.....	85
5.4.1.6.1 – Cas de l'acier inoxydable 316L.....	85
5.4.1.6.2 – Cas du titane massif pur.....	86
5.4.1.6.3 – Cas du dépôt titane/AISI 316L.....	87
5.4.2 - Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE).....	88
5.4.2.1 - Acier inoxydable AISI 316L (substrat).....	88
5.4.2.3 - Titane massif pur.....	90
5.4.2.2 - Dépôt de titane.....	91
5.5 - Observation des surfaces au MEB après plusieurs oxydations successives.....	93
<b>CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES.....</b>	<b>94</b>
<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....</b>	<b>96</b>



# **Introduction**

# 1-INTRODUCTION

L'utilisation importante des alliages métalliques non précieux dans le domaine des biomatériaux s'explique par leurs propriétés mécaniques (dureté, haute limite d'élasticité, résistance à la rupture), leur facilité de mise en forme (point de fusion, coulabilité) et leur résistance à la corrosion en milieux biologiques. Dans cette famille de métaux, il s'agit principalement d'aciers inoxydables, d'alliages à base de cobalt ou de nickel enrichis en chrome, molybdène et du titane ou des alliages de titane[1].

Les matériaux constitutifs d'une prothèse sont séparés en trois catégories : les matériaux de soutien, assurant la fixation mécanique, les matériaux de frottement assurant le glissement des surfaces articulaires et les matériaux d'ancrage, assurant la fixation de la prothèse à l'os[2,3].

Les matériaux de soutien sont constitués presque exclusivement par des métaux, comme les aciers inoxydables [4]. Leurs principaux inconvénients sont leur toxicité et leur plasticité. Les alliages chrome-cobalt offrent une résistance extrêmement élevée à la rupture. Par ailleurs ils ne se déforment presque pas et ont surtout une capacité remarquable de glissement sur les surfaces polies. Le titane et ses alliages à base de l'aluminium et de vanadium présentent aussi de nombreux avantages : une bonne biocompatibilité, une plasticité faible et une bonne résistance à la fatigue et surtout une faible densité [2,5].

L'acier inoxydable utilisé en implantologie est la nuance AISI 316L qui est un acier austénitique [4]. Contrairement à plusieurs autres nuances, 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)[6].

De nombreuses recherches concernent le comportement des biomatériaux dans les milieux tissulaires. C'est au niveau des interfaces os/biomatériau que le caractère biocompatible est déterminant pour la réussite d'un implant tant pour l'acceptation dans l'organisme que pour l'adéquation fonctionnelle de ce dernier [3].

D'une manière générale le but visé avec de tels matériaux est la réalisation d'un compromis entre les exigences d'une fabrication et la qualité finale demandée. Il est donc nécessaire de connaître dans quel sens il faut agir sur la microstructure du matériau pour faire évoluer dans le sens souhaité les caractéristiques de résistance et de biocompatibilité. Cependant le dilemme d'avoir, un matériau dont la structure est optimale pour la résistance mécanique ou pour le comportement de sa surface vis-à-vis des milieux agressifs, se présente à tous les fabricants.

C'est sur ce dernier point que nous avons orienté notre travail, avec le souhait de se rapprocher par le biais des traitements de surface, d'une solution qui va nous permettre, d'avoir une bonne aptitude du matériau pour son utilisation en implantologie.

Notre travail consiste à étudier les propriétés de surface en relation avec la microstructure, d'un film mince de titane obtenu par PVD ( pulvérisation cathodique) sur l'acier inoxydable 316L.

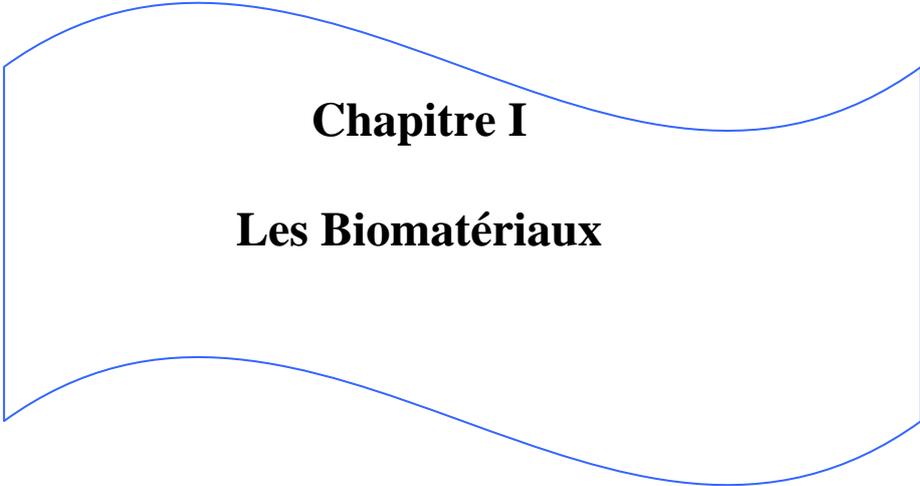
Les résultats obtenus sont comparés à ceux de l'acier inoxydable (AISI 316L) et du titane massif pur, pris comme témoins.

Pour se faire nous avons structuré notre travail comme suit :

- Une première partie bibliographique composée de trois chapitres, le premier chapitre qui résume les biomatériaux avec leur aspect historique et caractéristiques, un deuxième chapitre qui traite la corrosion des biomatériaux métalliques et leur biocompatibilité. Le troisième chapitre indique les différentes techniques de dépôts physiques.
- Une deuxième partie expérimentale composée de deux chapitres, le chapitre quatre où les différentes techniques expérimentales ainsi que les matériaux utilisés dans notre étude sont présentés et le cinquième chapitre réservé aux résultats obtenus et leurs interprétations.

Enfin nous terminons par une conclusion générale, des perspectives et les références bibliographiques.





# **Chapitre I**

## **Les Biomatériaux**

## 1. LES BIOMATERIAUX

### 1.1. Définition [1, 3, 7].

Les biomatériaux sont à la base de ce que certains considèrent comme la révolution thérapeutique majeure du dernier tiers du xx<sup>ème</sup> siècle. Réservés initialement à des situations critiques, ils sont maintenant employés pour satisfaire à des besoins que le patient perçoit en termes de réhabilitation, de confort, d'agrément et d'esthétique.

Les biomatériaux sont des matériaux destinés à être en contact avec les tissus vivants et/ou les fluides biologiques pour évaluer, traiter, modifier les formes ou remplacer tout tissu, organe en fonction du corps.

Ils se différencient des médicaments en ce sens qu'ils ne réalisent pas leur objectif thérapeutique principal par un effet chimique à l'intérieur de l'organisme et n'ont pas besoin d'être métabolisés pour être actifs.

Ils doivent être considérés comme des <<matériaux avancés>>, mais avec la dimension supplémentaire de la bio-compatibilité, qui leur impose de <<réconcilier>> des paramètres scientifiques et techniques avec la biologie humaine.

La science des biomatériaux peut être définie comme l'étude et la connaissance des matériaux dans le contexte de leur interactions avec les systèmes vivants. Elle est à la thérapeutique chirurgicale ce que la pharmacologie est à la thérapeutique médicale. Le développement de biomatériaux et biomatériels est une tâche complexe, que seuls des groupes multidisciplinaires peuvent mener à bien, en réunissant des spécialistes qui souvent n'avaient pas l'habitude de dialoguer entre eux : cliniciens, physiciens, mécaniciens, chimistes, métallurgiste, biologistes, industriels, juristes et économistes.

Si les aspects fonctionnels de la performance des matériaux peuvent être prévus avec une certaine fiabilité, l'appréciation de la performance biologique des implants demeure encore toutefois difficile et la vérification clinique tempère parfois l'enthousiasme suscité par les résultats expérimentaux.

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.

### 1.2. Critères de sélection [1, 3, 8-11].

Les biomatériaux devront d'une part satisfaire à des caractéristiques physico-chimiques appropriées au site d'implantation et à la fonction à remplir, d'autre part être biocompatibles.

La biocompatibilité se définit aujourd'hui, non seulement comme l'absence de réactions toxiques, mais plutôt comme le contrôle permanent des influences réciproques entre l'organisme et l'implant, de façon que l'un n'ait pas d'effet défavorable sur l'autre. Propriétés physicochimiques, biocompatibilité et biofonctionnalité vont donc permettre d'apprécier la potentialité de coopération finalisée **corps humain-implant**.

Le succès d'un biomatériau dépend essentiellement des facteurs suivants : l'ensemble des propriétés physiques, chimiques et biologiques de l'implant, l'adéquation biomécanique de sa conception, la qualité technique de sa mise en place chirurgicale, l'état du receveur avant l'intervention, son comportement après celle-ci et, enfin, le suivi postopératoire à court et long terme.

### 1.2.1 Connaissance du site receveur

Avant d'aborder les tests proprement dits d'évaluation des biomatériaux, il est indispensable de connaître le site receveur sur le plan physique, chimique, biologique en situation statique et dynamique, dans des conditions normales ou pathologiques.

#### Sur le plan chimique

L'environnement biologique est essentiellement représenté sur le plan ionique par  $\text{Na}^+$  (140mEq/l) et  $\text{Cl}^-$  (100mEq/l). Il existe 6mEq/l d'acide organique avec un pH à 7.4. La pression partielle d'oxygène étant de 90mmHg et celle de gaz carbonique de 40mmHg. Il faut aussi être conscient de la complexité des phénomènes enzymatiques cellulaires faisant appel à des processus d'oxydation, de réduction, d'hydrolyse et l'importance des ions métalliques dans le déroulement des réactions enzymatiques. L'inflammation, la nécrose, l'infection vont modifier, perturber ces chaînes de réactions, faire prendre des voies anaérobies, modifier le pH. Quand un implant est inséré, le traumatisme chirurgicale va normalement développer un environnement acide secondaire à l'acte avec un pH retournant à la normale en quelques jours. Mais si le pH ne revient pas à la normale ou bien si ce retour à la normale est empêché par la présence d'un d'hématome et ceux-ci sont en contact avec le matériel d'implant, le pH acide persistera pendant plusieurs semaines. De même, dans les aires de stase, les concentrations de  $\text{CO}_2$  dissous augmentent et le pH deviendra acide (diminuant à 5 par exemple). La présence d'une infection peut survenir dans un pH alcalin (par exemple pH=9). Il a été remarqué qu'il est avantageux d'utiliser un implant réalisé par un matériau dont les performances mécaniques ne sont pas affectées par les variations de pH.

#### Sur le plan physique

La caractérisation physique du site receveur est particulièrement importante pour les implants ayant un rôle de substitution fonctionnelle. Elle peut se faire dans des conditions expérimentales, bien définies : organe entier ou échantillon, organe frais ou plus au moins desséché. Si les tests in vivo sont théoriquement plus souhaitables, ils se heurtent, en fait, à deux problèmes : quelle extrapolation peut-on faire entre l'espèce animale considérée (par exemple un quadrupède rongeur) et l'homme ?; jusqu'où

peut-on, chez l'homme, pousser les investigations cliniques ? Les problèmes d'éthique qui en résultent poussent au développement de modèles mathématiques ou biologiques et de systèmes experts.

Que ce soit in vitro ou in vivo, les composants du site concerné doivent être étudiés d'abord en statique, analysant sa composition, son organisation spatiale, cellulaire, tissulaire, anatomique, ses états de surface. Elle doit tenir compte également du caractère évolutif du système considéré.

### **Sur le plan dynamique**

Il est indispensable de connaître un certain nombre de caractéristiques mécaniques : résistance en traction, compression, torsion, flexion, module d'élasticité, limite élastique, résistance à la fatigue, dureté, coefficient de friction. Tous ces éléments ne son pas toujours connus avec une extrême précision et l'affinement des connaissances en biomécanique devrait être générateur d'avancées particulièrement remarquables. Cependant, vouloir substituer des biomatériaux de façon stable à des tissus ayant des capacités remarquables d'adaptation à court et long terme constituera encore longtemps un très difficile challenge.

### **1.2.2. Tests d'évaluation [1, 3, 9, 11].**

Ils comprennent essentiellement la caractérisation physicochimique et mécanique ainsi que l'appréciation de la biocompatibilité et de la biofonctionnalité.

#### **1.2.2.1. Caractérisation physicochimique et mécanique**

Elle doit concerner non seulement le biomatériau lui-même, mais aussi, en amont, les procédés de fabrication et en aval, les procédés de stérilisation, de conditionnement et de stockage.

La caractérisation chimique doit comporter la caractérisation du matériau lui-même, des impuretés (monomères, anti-oxydants, plastifiants, résistance du produit fini, de l'hydrolyse, l'oxydation, des variations de pH. Les tests de corrosion pour les produits métalliques doivent faire partie de cette caractérisation. Ceux-ci doivent être des mesures électrochimiques (mesure du potentiel de corrosion, tracé des courbes de polarisation, détermination de la vitesse de corrosion, étude de la variation du potentiel en fonction du temps), des observations de des échantillons (microscope optique ou électronique pour détecter l'existence de piqûres d'attaque au joints de grains, de dissolution préférentielle), des études de produits de corrosion au niveau du métal lui-même (méthodes d'étude des surfaces) et de la solution par des analyses chimiques, électrochimiques et spectroscopiques.

La caractérisation physique et mécanique doit comporter toute une série de tests. Les tests physiques doivent comporter l'analyse de la structure moléculaire, cristalline du produit, son poids moléculaire, sa conductivité thermique, ses propriétés électriques. Les tests mécaniques son en partie semblables à ceux utilisés pour caractériser le site receveur, c'est-à-dire : résistance à la tension, flexion, compression, torsion, module

### 1.2.2.2 Biocompatibilité [1, 7, 10, 12].

#### a- Définition de la biocompatibilité

La récente prise de conscience (depuis environ 30 ans) 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 dont 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.

L'implantation des matériaux dans le corps humain induit une réaction tissulaire d'encapsulation modérée, elle doit éviter toute corrosion qui induirait une cytotoxicité ainsi que toute migration de microparticule, source de réactions inflammatoires à corps étranger particulièrement mal tolérées par l'organisme. Toutes ces caractéristiques du matériau implanté permettent de le qualifier de « biocompatible ». La biocompatibilité parfaite n'existe pas. Les dernières études sur les silicones chirurgicales ont bien montré que le risque zéro n'est pas encore à notre portée et que seul le long terme permet d'affirmer ou d'infirmer une biocompatibilité. La création d'organismes dédiés à la matériovigilance qui centralisent toutes les avaries observées à long terme, après implantation chez l'homme, sont indiscutablement une source d'informations importantes pour le chirurgien et industriel.

Les tests de biocompatibilité comportent le plus souvent des tests de cytocompatibilité en culture cellulaire et des tests d'implantation chez l'animal (rats, lapins).

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 interactions entre le 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 du 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 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 biocompatibilité nécessitent de se doter d'outils d'évaluation capables de les appréhender. Il n'y a aucun critère quantitatif, représentatif en valeur absolue de la biocompatibilité d'un matériau. Il est cependant possible de faire des évaluations de façon comparative avec un matériau de référence utilisé couramment en clinique.

## **b- Facteurs intervenants sur la biocompatibilité**

### ***-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 stoechiométrie variable ( $TiO$ ,  $TiO_2$  ou  $Ti_2O_3$ ) qui se forme au contact de l'air, du milieu biologique et notamment avec les molécules d'eau. Cette couche d'oxyde en surface évolue au cours du temps et son épaisseur varie également.

Dans les domaines prothétiques, le chrome-cobalt et le titane sont les plus utilisés. Mais ces matériaux doivent cohabiter en appui direct avec des céramiques, polyéthylènes et bien entendu les tissus environnants.

Si le titane est très recherché pour des raisons de tolérance, il faut cependant noter qu'une fois implanté dans les tissus, il développe en surface une oxydation. Le titane pur n'est pas toujours facile à usiner et à polir, c'est pour ces raisons qu'il est préférable d'utiliser des alliages de titane comme le TA6V ou le TA15F, le remplacement du vanadium par le fer devant jouer en faveur de la biocompatibilité. Mais le titane a un grand avenir devant lui compte tenu de son amagnétisme, qualité indispensable pour réaliser une imagerie par résonance magnétique (IRM).

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 ses produits peuvent être à l'origine de pathologies systématiques (réactions allergiques).

***-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.

La prothèse de hanche, qui est actuellement la plus implantée, doit répondre à une parfaite biocompatibilité en particulier au niveau de son extrémité implantée dans la cavité médullaire du fémur car le contact os/métal est à ce niveau important. La limite élastique et la limite de fatigue doivent être élevées, enfin la tête fémorale qui s'applique sur la cupule de polyéthylène doit limiter le risque d'usure et de fluage.

**c- Dangers des implants**

Evidemment, 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 côte 2B, ce qui signifie qu'ils sont potentiellement cancérogènes. Or, l'acier inoxydable AISI316L a une concentration massique en nickel de 12 à 14 %, ce qui lui permet de conserver sa structure austénitique (non ferromagnétique). Les alliages de cobalt-chrome, comme leur nom l'indique, contiennent, quant à eux, une quantité importante de cobalt et parfois jusqu'à 10% de nickel. Peut-on alors considérer que ces matériaux sont inoffensifs ? Même si leur utilisation massive a démontré leur sécurité à court terme, leurs effets à long terme demeurent inconnus et imprévisibles, surtout dans le cas des implants cardiovasculaires.

### 1.2.2.3. Evaluation de la biofonctionnalité[1, 8]

La biofonctionnalité sera appréciée par les essais du biomatériau en place chez l'animal et par des investigations cliniques sur patients sélectionnés.

Les essais en place chez l'animal vont tester, plus précisément, la biocompatibilité de l'implant en situation presque réelle, son comportement en fonction et sa biostabilité dans le temps. Le choix de l'animal est important et il faut une certaine similitude dans le système ostéoarticulaire avec l'homme.

Les investigations cliniques constituent la dernière étape et doivent être limitées, au début, en nombre, en temps et en équipes qui testent le biomatériau avec un groupe de contrôle indépendant. L'essai fera appel aux tests cliniques et au moyen d'imagerie permettant d'apprécier globalement la biofonctionnalité. Des tests de toxicité, d'allergie et de recherche de produits dégradés ( sang, urine, cheveux )devront en particulier être réalisés.

Enfin l'analyse des implants retirés après réintervention ou décès fournira une dernière série de renseignements particulièrement précieux.

### 1.2.3. Stabilité durant la fabrication et la livraison [1, 13]

Des tests appropriés ( physique, chimiques et microbiologiques) devront garantir que les qualités du biomatériau n'ont pas été altérées durant les phases de fabrication du biomatériau, durant la stérilisation, le transport et le stockage.

## 1.3. Biomatériaux métalliques.

### 1.3.1. Généralités sur les matériaux métalliques

La majorité des éléments sont des métaux. Par contraste avec les éléments non métalliques, ils sont bons conducteurs de chaleur et de l'électricité, ils sont brillants et opaques, ils peuvent être déformés plastiquement. Toutes ces propriétés particulières résultent de l'existence de la liaison métallique. Celle-ci, comme son nom l'indique, est la liaison principale ( mais pas l'unique ) des métaux et de leurs alliages. Dans un métal, les électrons d'énergie la plus élevée ont tendance à quitter leur atome d'origine ( les transformant ainsi en ions ) et à se mêler pour former un nuage d'électrons plus ou moins libres.

Ces solides sont opaques, car les électrons <<libres>> absorbent l'énergie des photons lumineux, ils sont brillants car ces électrons réémettent de l'énergie absorbée, par émission de photons, en passant de l'état excité à l'état normal.

Les électrons se déplacent facilement, ce qui explique la conductivité électrique élevée des métaux. La liaison métallique n'est pas directionnelle, donc les ions métalliques

ont tendance à s'empiler en structures simples et denses, comme des billes qu'on agiterait dans une boîte.

Les atomes, qui ont plusieurs électrons de valence, les perdent moins facilement et constituent des solides où la liaison métallique est en compétition avec la liaison covalente. C'est le cas des métaux de transition, tels que le fer, nickel, le tungstène, le titane, dont les points de fusion sont élevés.

La combinaison d'un métal avec un ou plusieurs autres éléments métalliques ou non métalliques réalise un alliage. Dans de tels alliages, les phases ne sont généralement pas des cristaux de l'un et l'autre des éléments purs, mais des composés, des mélanges.

Les alliages sont généralement plus résistants que les métaux purs en raison du durcissement de la solution solide des atomes de l'alliage. Dans de nombreux cas, des relations entre phases solides rendent possible l'utilisation du traitement thermique pour accroître la résistance de ces alliages.

Pour la réalisation de biomatériaux, les matériaux sont utilisés soit à l'état massif, soit sous forme de revêtements. Selon les applications envisagées, c'est la stabilité à long terme qui sera recherchée ou, au contraire, la dégradation contrôlée dans un laps de temps déterminé.

### **1.3.2. Métaux et alliages utilisés comme biomatériaux [1, 8, 14]**

Les éléments métalliques susceptibles de présenter un intérêt pour le remplacement ou la répartition des tissus durs sont indiqués dans le tableau 1.1, représentant une partie de la classification périodique des éléments.

**Tableau 1.1 :** Eléments de la classification périodique intéressants pour la réalisation de biomatériaux métalliques ( d'après Black, [14

III A								
13 Al								
	IV B	V B	VI B	VII B	VIII			
	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	
	40 Zr	41 Nb	42 Mo					46 Pd
		73 Ta	74 W			77 Ir	78 Pt	

Le développement des métaux et des alliages en tant que biomatériaux a suivi étroitement celui de la métallurgie moderne tout au long du xx<sup>ème</sup> siècle. Les aciers inoxydables, qui ont été développés pour des applications industrielles nécessitant à la fois résistance mécanique et résistance à la corrosion, se sont également avérés utiles comme matériaux implantés. Il en est de même des alliages de cobalt et de titane, initialement développés pour leur résistance thermique et leur rapport poids/résistance mécanique favorable pour des applications aéronautiques. Ce qui fait qu'aucun des alliages actuellement employés comme biomatériaux n'a été développé initialement à des fins biomédicales.

On fait appel aux métaux et alliages comme biomatériaux dans des applications où leurs propriétés sont particulièrement adaptées aux exigences de la fonction à remplir. C'est le cas, par exemple, des implants orthopédiques où la résistance joue un grand rôle ou encore des simulateurs cathodiques qui nécessitent une bonne conductivité électrique.

Les métaux couramment utilisés en clinique peuvent être classés en 3 groupes : les aciers inoxydables, les aciers à base de cobalt et les alliages de titane. Les métaux purs ne sont employés que dans des applications bien précises.

### 1.3.3. Métaux purs.

**Le fer** manque de résistance à la corrosion et présente à l'état isolé une cytotoxicité certaine qui disparaît lorsqu'il est mis en alliage. Il faut noter que pour la fixation des fractures, les ligatures à base de fil de fer ont été les premières utilisées et décrites déjà par fabricius.

**Le plomb** est mou et toxique.

**Le cuivre** est hautement cytotoxique et manque des propriétés mécaniques nécessaires.

**Le zinc** semble inhiber la régénération osseuse.

**L'aluminium** a une limite d'élasticité élevée mais manque des propriétés mécaniques nécessaires. Implanté dans le muscle, l'aluminium entraîne la formation d'une région nécrotique adjacente à l'implant, mais la capsule peu vascularisée est très compacte et le tissu musculaire à proximité immédiate reste intact. Il y a quelques couches de collagène peu développées.

**Le nickel** a été considéré pendant de longues années comme intéressant en couche mince : en particulier, Lambotte de Bruxelles recommandait l'utilisation d'acier, nickel en 1909. Il faut rappeler qu'en 1924, Zierol a reconnu que si le nickel provoquait une légère irritation des tissus, il déclenchait en revanche une accélération de l'ostéogénèse. Mais la démonstration d'effets carcinogènes et allergisants l'ont fait tomber en défaveur dans ce type d'application.

**L'argent** a été utilisé avec succès par Lister pour la fixation des fractures. Il n'est pas toxique pour l'os, mais sa limite élastique est insuffisante. Il a cependant été utilisé dans des applications telles que la cranioplastie, la réalisation de clips vasculaires, de tube de trachéostomie et pour la prothèse pénienne de Jonas en silicone-argent. En implantation intramusculaire, il provoque une réponse locale similaire à celle produite par l'acier inoxydable avec une légère réaction inflammatoire au début et une épaisse capsule collagénique avasculaire après 5 mois (Williams, 1989). Enfin, ses intéressantes propriétés bactéricides ont amené récemment à l'incorporer dans des céramiques pour prévenir le risque infectieux en prothèse articulaire.

**L'or** a été utilisé par Pétroneus dès le XVI<sup>ème</sup> siècle pour la réparation de fentes palatines. Mais, bien qu'il soit résistant à l'attaque par l'environnement biologique, ses très médiocres propriétés mécaniques le font écarter des matériaux destinés à l'implantation. Sa ductilité est élevée.

**Le platine** est extrêmement résistant à la corrosion et parmi les mieux tolérés des métaux, mais il a de médiocres propriétés mécaniques. Il est essentiellement utilisé à l'état d'alliage, notamment pour les électrodes de stimulateurs cardiaques.

Outre leur prix élevé, les métaux précieux type or platine présentent l'inconvénient d'un poids spécifique important et de forte conductivité électrique et thermique.

**Le zirconium** a été pris en considération pour des applications chirurgicales dès 1950, car il possède une excellente résistance à la corrosion et une absence de toxicité sur les tissus de l'organisme. Il possède des propriétés mécaniques voisines de celles du

tantale, tout en étant nettement moins dense. Un alliage avec 2.5% de niobium a été étudié pour l'augmentation de sa résistance en fatigue.

**Le tantale** possède de bonnes propriétés de biocompatibilité venant de sa relative inertie chimique et de sa résistance à la corrosion. Il est cependant, très dense ( $16.6\text{g/cm}^3$ ) et possède un point de fusion très élevé ( $2996^\circ\text{C}$ ) ce qui rend très difficile son extraction à partir de minerai. En fait, l'inconvénient majeur pour l'utilisation du tantale comme matériau implanté réside dans ses faibles propriétés mécaniques. Le module d'élasticité est relativement élevé, mais la résistance en traction est basse. Cependant, le tantale présente des propriétés en fatigue intéressantes. Il peut être écroui pour augmenter sa résistance, mais il en résulte une perte importante de ductilité. Les traitements thermiques peuvent entraîner une absorption de gaz, susceptible d'aboutir à une fragilisation.

Le tantale a été envisagé pour la réalisation d'implants chirurgicaux par Burke à partir 1940, essentiellement en raison de sa résistance à la corrosion, laissant augurer une remarquable biocompatibilité. Jusqu'à une époque récente, ses propriétés mécaniques avaient toutefois restreint ses applications aux fils métalliques, agrafes et feuilles pliables.

**Le niobium** est un métal similaire au tantale. Il faut cependant noter que le tantale et le niobium n'offrent une excellente résistance à la corrosion que s'ils sont très purs (99.90% au minimum). Leur point de fusion élevé nécessite le recours à la métallurgie des poudres à la fusion par faisceau d'électrons ou par arc sous ultra-vide (pour éviter la contamination par hydrogène, oxygène, carbone, azote).

Le tantale et le niobium purs restent ductiles et malléables à basse température, les produits finis après écrouissage demeurent faciles à usiner à température ambiante.

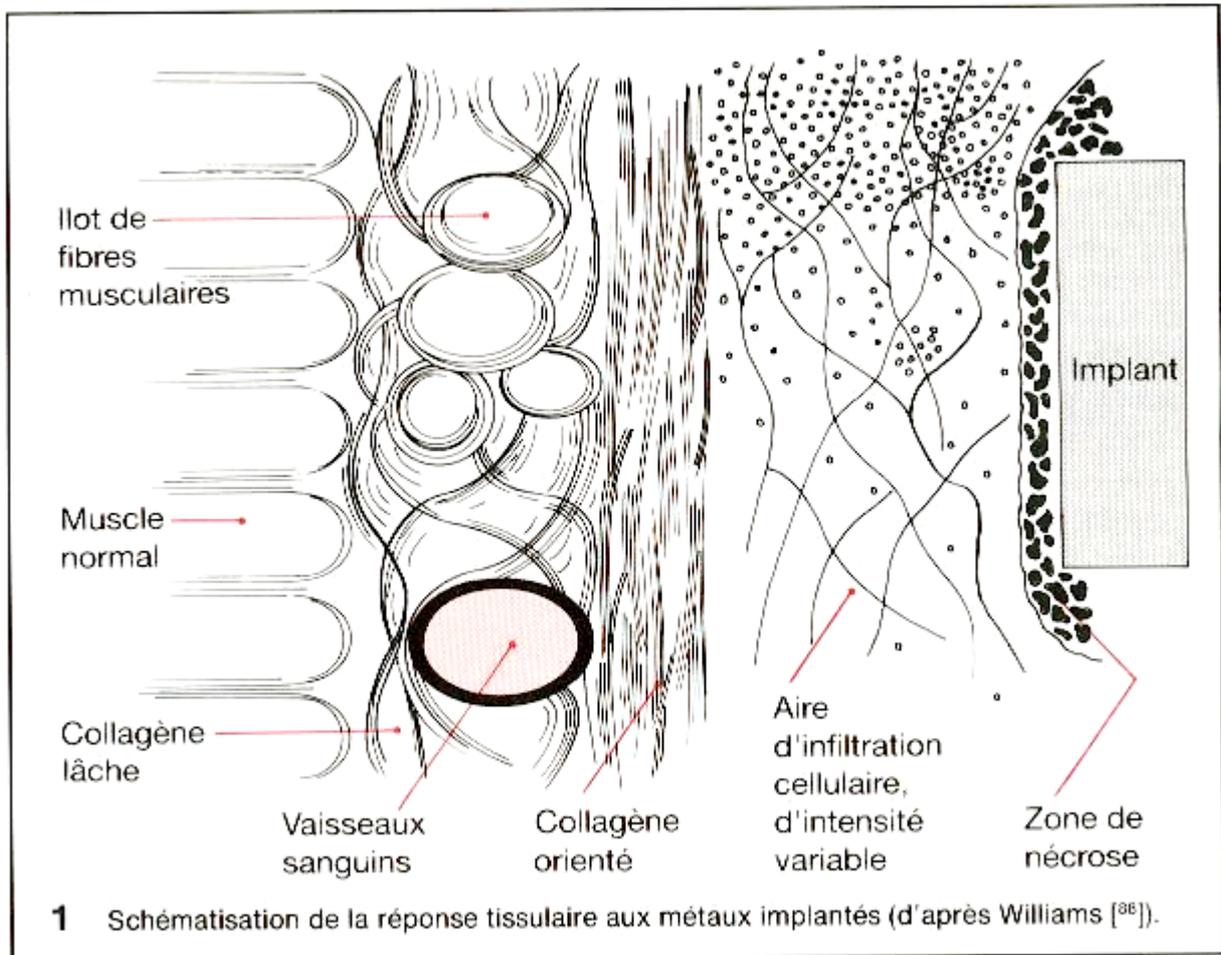
**Le titane** pur est relativement peu résistant, bien que sa résistance et sa ductilité puissent varier considérablement en contrôlant sa teneur en oxygène. Le titane F67, possédant la teneur en oxygène la plus élevée, est utilisé pour la fabrication d'implants dentaires ou orthopédiques, à l'état massif ou sous forme de revêtement.

### 1.3.3. Réactions tissulaires aux métaux implantés [1, 8, 15]

En général, les réactions tissulaires aux métaux vont dépendre de la nature du métal en question et de son comportement en corrosion dans l'environnement biologique.

La réaction type au niveau des tissus mous a été schématisée par Williams [15] pour un implant intramusculaire et comporte les modifications morphologiques suivantes : Développement d'une capsule fibreuse séparant l'implant du tissu musculaire environnant ; celle-ci varie dans le temps quant à son épaisseur, son organisation est ses rapports avec le tissu adjacent. Une aire de nécrose peut s'observer au contact de l'implant, entourée elle-même par une région d'infiltration cellulaire chronique. Une bande de collagène orienté dense en est souvent voisine, entourée elle-même par une

zone de collagène plus lâche pouvant contenir vaisseaux, vacuoles, tissus adipeux, fragments musculaires et des populations cellulaires distinctes. Dans certains cas, la capsule a des limites bien définies, mais dans d'autres elle peut s'étendre de façon irrégulière et diffuse dans le muscle environnant (fig.1.1).



**Figure 1.1** : Schématisation de la réponse tissulaire aux métaux implantés [1]

En ce qui concerne les tissus durs (implants intraosseux), le processus de réparation osseuse va se dérouler dans l'espace existant entre l'implant et l'os. Si cet espace est peu important (moins de 0.35mm d'après Carlsson et al cités dans les travaux de muster [1]), de l'os réformé va avoir tendance à le remplir ; mais ce processus peut être modifié par des influences mécaniques et chimiques (ainsi des micromouvements intermittents inhibent la régénération osseuse autour d'implants en titane [1]. Au bout d'un certain temps et pour la plupart des matériaux, l'espace va se trouver comblé partiellement par de l'os néoformé et partiellement par du tissu fibreux non minéralisé.

Dans certains cas cependant, l'os nouveau pourra combler tout l'espace et un contact intime entre l'os et l'implant sera réalisé (cas des implants dits <<ostéointégrés>>).

En cas d'implantation, non plus d'un solide massif, mais de particules, il peut y avoir plusieurs possibilités. Les particules peuvent encourager activement l'ostéogenèse et accélérer la réparation de la perte de substance si elle est minime ou favoriser son envahissement par du tissu osseux plutôt que par du tissu non minéralisé si elle est importante. Ces particules pourront aussi soit se comporter de façon neutre et la croissance osseuse se produira autour d'elles, soit empêcher au contraire la conversion totale en os nouveau et favoriser la formation d'enveloppes de tissu fibreux autour de chacune d'elles. La aussi, la nature chimique du matériau joue un rôle critique.

Dans le cas du titane, la couche de protéoglycanes séparant la surface de l'implant des ostéoblastes n'a qu'une épaisseur de 20 à 30 nm (une couche pouvant atteindre 20nm peut elle-même s'observer entre les différents filaments de collagène ou aux interfaces cellules-collagène) alors que cette épaisseur va de 50 à 500 nm pour d'autres métaux.

### 13.5. Alliages métalliques

Le tableau 1.2 représente les principaux alliages métalliques utilisés comme biomatériaux.

**Tableau 1.2 :** principaux alliages métalliques [1]

Base élément	Principaux éléments de l'alliage	Nom générique	Applications type
Fe	C + Cr, Ni, Mn, Mo, V	Aciers inoxydables	Matériels d'ostéosynthèse Instruments chirurgicaux
Co	Cr, Mn, W, Mo, Ni, Nb, Ta	Alliages à base cobalt	Composants de prothèses articulaires
Ti	Al, V, Fe, Nb, Zr	Alliages à base titane	Matériels d'ostéosynthèse Instruments chirurgicaux
Pt	Ir, Pd	Alliages précieux	Electrodes

### 13.5.1. Alliages à base de fer (aciers inoxydables)[1, 8, 17, 18].

Utilisés dès les années 1930 pour l'élaboration d'implants chirurgicaux, l'acier inoxydable représente encore près de 90% des matériels d'ostéosynthèse et il conserve aussi sa place dans la panoplie des matériaux utilisables en prothèse osseuse ou dentaire. Les deux types de dommages contre lesquels il doit être prémuni sont la fatigue mécanique et la corrosion localisée ( en particulier la corrosion caverneuse et la corrosion par frottement ).

La structure et les propriétés des aciers dépendent de la teneur en carbone, de la présence ou non d'éléments d'addition et des traitements thermiques ou physicochimiques subis ( trempe, recuit, revenu).

Les aciers inoxydables peuvent être classés en quatre catégories de base en fonction des phases caractéristiques présentes à température ambiante :

- Les aciers ferritiques, à basse teneur en nickel, pour lesquels la phase austénitique, formée à haute température se dissocie en fer  $\alpha$  et carbone à basse température.
- Les aciers à durcissement par précipitation qui ont une teneur suffisamment élevée en carbone, pour qu'un précipité de carbure  $Fe_3C$  puisse se former par traitement thermique. La ferrite (solution solide très limitée de carbone dans le fer  $\alpha$  ) est un constituant malléable et de faible dureté des aciers à bas carbone (0.10%).
- Les aciers austénitiques comportent une phase solide appelée austénite, qui est une solution solide de fer  $\gamma$  avec du carbone au taux de 2% ou moins ; cette phase est stabilisée par la présence du nickel.
- Les aciers martensitiques, pour lesquels chauffage et refroidissement rapides peuvent entraîner une transformation de phase non diffusionnelle interne de la phase austénitique à une nouvelle phase, la martensite.

Parmi les nombreuses utilisations des aciers inoxydables dans l'industrie médicale, deux familles d'applications font appel à des nuances devant répondre à des exigences particulières [17] :

→ **Les aciers pour implants chirurgicaux** : destinés à une implantation temporaire ou définitive dans le corps humain. Il s'agit ici de privilégier la tenue à la corrosion et l'amagnétisme. Il s'agit donc exclusivement d'acier inoxydables austénitiques.

→ **Les aciers pour instruments chirurgicaux**. Le domaine des nuances utilisées est beaucoup plus vaste, il s'étend depuis les aciers inoxydables austénitiques jusqu'aux

aciers inoxydables martensitiques en passant par les aciers austéno-ferritiques. Les aciers inoxydables martensitiques sont très largement utilisés, les instruments nécessitant souvent des résistances mécaniques élevées et des qualités secondaires telle que la tenue à l'abrasion, les qualités de coupe, etc..... La tenue à la corrosion bien qu'importante ne se pose pas avec une même acuité que dans la première famille.

La meilleure résistance à la corrosion est obtenue avec les aciers dits austénitiques qui contiennent à la fois du nickel et du chrome et ont une structure cristalline austénitique. Les spécifications pour les aciers inoxydables chirurgicaux, habituellement appelés 316L, sont typiquement de 17 à 20% pour le chrome, 12 à 14% pour le nickel, 2 à 4% pour le molybdène avec un maximum de 0.03% pour le carbone.

Les propriétés mécaniques sont rassemblées dans le tableau 1.3, elles témoignent d'un comportement correct mais non particulièrement remarquable. Quoique l'acier inoxydable contienne du chrome, sa résistance à la corrosion n'est pas très bonne et l'on observe fréquemment une rupture du film de passivation conduisant à une corrosion importante. Celle-ci peut compromettre la biocompatibilité, la libération de quantités excessives de produits de corrosion ayant des effets nocifs sur les tissus.

**Tableau 1.3 :** Quelques propriétés mécaniques des aciers inoxydables [1].

Matériau Condition	F 55 type 2 AN	F 138 type 2 AN	F 1314 AN	F 55 type 2 CW	F 138 type 2 CW	Haute teneur en N <sub>2</sub> CW	F 138 type 2 HF	22-13-5 HF
Densité (g/cm <sup>3</sup> )	7,9	7,9	7,98	7,9	7,9	–	7,98	–
E (en traction) (GPa)	200	200	200	200	200	200	200	–
Dureté (Hv)	183	–	205	320	350	365	–	–
$\sigma_{UTS}$ (MPa)	465	480	770	850	950	1 090	550	945
Elongation (min. %)	40	40	35	12	10	14,5	55	34

Pour optimiser l'utilisation de l'acier, le métallurgiste dispose de certains moyens. Il peut ainsi intervenir sur la composition de l'acier inoxydable ; l'augmentation de la teneur en Mo, Cr, Ni rend le matériau amagnétique ; la réduction des teneurs en S, Mn, Al supprime les inclusions (MNS) et améliore ainsi la résistance à la fatigue et la corrosion localisée (piqûre), la réduction de la teneur en carbone évite la corrosion intergranulaire. Il peut également intervenir au niveau de la méthode d'élaboration ( en utilisant notamment la refusion sous vide, qui améliore la propriété vis-à-vis des oxydes) et au niveau de la méthode de transformation par hypertrempe du matériau ( qui évite la corrosion intergranulaire et la rupture par fatigue) ou par écrouissage de façon homogène et forgeage ( qui augmente les caractéristiques mécaniques, en évitant d'amoindrir la résistance à la corrosion par un écrouissage hétérogène).

Enfin le fabricant peut intervenir au niveau de l'état de surface pour éviter toute amorce de fissure, piquûre, etc.

Pour les implants temporaires, l'acier 316L refondu sous vide semble une solution bien confortée par expérience.

### 1.3.5.2. Alliages à base de cobalt [1, 19]

Les alliages à base de cobalt ont été mis au point par Haynes en 1907 et ils sont connus sous le nom d'alliages stellites en raison de leur brillant éclat métallique. Ils ont été utilisés pour la première fois en dentisterie vers le milieu des années trente et leur bonne résistance à la corrosion, jointe à la tolérance par les tissus, ont conduit à leur utilisation en chirurgie orthopédique quelques années après. Ces matériaux sont habituellement dénommés alliages cobalt-chrome et il en existe deux types principaux : l'alliage Co-Cr-Mo, qui est habituellement coulé, et l'alliage Co-Ni-Cr-Mo, qui est forgé.

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

L'un des alliages forgés à base de cobalt des plus prometteurs est l'alliage Co-Ni-Cr-Mo appelé MP35N, qui contient approximativement 35% de cobalt et nickel. Cet alliage a un degré élevé de résistance à la corrosion en eau de mer sous contrainte. L'écrouissage peut accroître considérablement la résistance de l'alliage. Cependant, cet écrouissage est particulièrement difficile lors de la réalisation de biomatériaux de dimension importante comme les queues de prothèse de hanche. Seul le forgeage à chaud peut être utilisé pour travailler mécaniquement l'alliage (usinage).

Les propriétés abrasives de l'alliage forgé Co-Ni-Cr-Mo sont semblables à l'alliage coulé Co-Cr-Mo (0.15mm/an) ; cependant, le premier n'est pas recommandé pour les surfaces portantes d'une prothèse de hanche en raison de ses faibles propriétés en friction, que ce soit vis-à-vis de lui-même ou d'autres matériaux.

Quoique les alliages coulés et forgés aient tous deux une excellente résistance à la corrosion, il y a eu quelques préoccupations concernant la passivité de corrosion galvanique au point de soudure.

La détermination expérimentale du taux de nickel libéré à partir de l'alliage Co-Ni-Cr-Mo et de l'acier 316L en solution de Ringer à 37°C a permis de constater que, bien que l'alliage de cobalt présente une libération initiale plus importante d'ions de nickel dans la solution, le taux de libération est à peu près identique après 5 jours pour les deux alliages ( $3 \cdot 10^{-10}$  g/cm<sup>2</sup>/j) en dépit d'un contenu de l'alliage Co-Ni-Cr-Mo en nickel environ trois fois supérieur à celui de l'acier 316L. Enfin, il faut noter que le module d'élasticité des alliages à base cobalt ne change pas puisque leur limite de rupture en traction varie. Les valeurs vont de 220 à 234GPa, valeurs qui sont plus importantes que d'autres matériaux comme l'acier inoxydable (200GPa).

En ce qui concerne la biocompatibilité, on peut dire qu'il n'y a guère de différence dans la réaction tissulaire à court et à moyen termes pour les aciers inoxydables, les alliages chrome-cobalt ou les alliages de titane ; ce sont plutôt les conditions dans lesquelles ces métaux sont implantés qui sont importantes et il a été expérimentalement démontré que des implants solides d'acier et d'alliage chrome-nickel étaient susceptibles d'ostéointégration, tout comme le titane, lorsqu'ils étaient implantés avec la même technique sophistiquée. Des différences peuvent apparaître à plus ou moins long terme, avec formation d'une membrane de tissus mous entre la surface de l'implant et l'os. Celle-ci peut résulter du traumatisme de l'implantation, d'une micro-instabilité de l'implant et/ou de la corrosion de ce dernier. Les effets adverses sont probablement exercés à travers les perturbations du système immunitaire (allergies), des médiateurs biologiques.

### 1.3.5.3. Titane et alliages à base de titane[1, 19- 27]

Le titane est un élément de transition à densité basse et à point de fusion élevé. Il possède un ensemble unique de propriétés mécaniques et de résistance à la corrosion qui le rend particulièrement approprié pour des applications très contraignantes, notamment dans la chimie et l'industrie aéronautique. Ces propriétés sont également à l'origine de son utilisation en chirurgie.

Dans les premiers stades de son utilisation, le titane a été employé sous une forme commercialement pure qui est essentiellement un alliage dilué de titane et d'oxygène. Il y a plusieurs qualités de titane commercialement pur, contenant des quantités variables d'oxygène dissous et de fer ; la résistance est d'autant meilleure que la teneur en oxygène est élevée.

De bien meilleures propriétés mécaniques ont pu être obtenues par l'emploi du titane sous forme d'alliages. Les alliages de titane sont d'utilisation beaucoup plus récente que celle des aciers et des alliages à base de cobalt. Il n'y a aujourd'hui que deux alliages principaux de cette catégorie qui soient d'usage courant.

Le F136, plus connu sous le nom de Ti-6Al-4V (ou TA-6V, contenant 90% de titane, 6% d'aluminium et 4% de vanadium), est l'alliage commercial le plus répandu, très utilisé dans les applications aéronautiques.

Par rapport au titane pur, les alliages Ti-6Al-4V présentent surtout l'avantage d'une conductivité thermique environ moitié moindre et une limite de fatigue supérieure d'environ 50%.

Des préoccupations concernant les effets biologiques du vanadium ont stimulé le développement dans les 25 dernières années, alliages Ti-5Al-2.5Fe ; Ceux-ci possèdent, en outre des propriétés mécaniques supérieures.

Les alliages de titane présentent deux phases principales : une phase  $\alpha$  qui est stable à haute température, et une phase  $\beta$  (martensitique) qui apparaît à la température plus faible. L'addition d'aluminium tend à stabiliser la phase  $\alpha$  tandis que le V stabilise la phase  $\beta$  ; le F136 est ainsi décrit comme un alliage  $\alpha + \beta$ . La présence de ces deux phases majeures, et la possibilité d'agir sur leur microstructure par des traitements chimiques et thermiques permet d'obtenir une très large variété de microstructures et de propriétés mécaniques en rapport.

Les propriétés mécaniques du titane sous forme pure ou alliée sont rappelées dans le tableau 1.4. On peut voir que le module d'élasticité du titane représente seulement la moitié de celui de l'acier inoxydable ou des alliages à base de cobalt, se rapprochant ainsi de celui de l'os ( la rigidité de ce matériau est cependant encore 5 à 10 fois supérieure à celle de l'os cortical). La résistance mécanique du TA6V est relativement élevée (elle n'est dépassée que par certains alliages chrome-cobalt forgés) et la ductilité faible. L'un des intérêts du Ti5Al2,5F est sa ductilité plus élevée, donnant une formabilité plus aisée.

**Tableau 1.4 :** Quelques propriétés mécaniques du titane et alliages de titane [1].

Matériau Condition	Ti type 4 AN	Ti-6Al-4V AN	Ti-5Al-2,5Fe AN	Ti-6Al-4V HF	Ti-6Al-7Nb HF	Ti-5Al-2,Fe HF
Densité (g/cm <sup>3</sup> )	4,5	4,4	4,45	4,4	4,52	4,45
E (en traction) (GPa)	127	127	–	127	105	–
Dureté (Hv)	240-280	310-350	–	–*	400	–
$\sigma_{UTS}$ (MPa)	550-575	900	965	–*	900-1 000	985
Elongation (min. %)	15	8	16	–*	10-12	13

Le titane se présente sous une structure  $\alpha$ -hexagonale et une structure  $\beta$ -cubique stable au-dessus de 885°C. Pour les alliages de titane, la taille moyenne des grains va en augmentant pour les alliages  $\alpha$ - $\beta$ ., les alliages  $\alpha$  et les alliages  $\beta$ . Le titane a une haute résistance électrique et est amagnétique.

Les alliages de titane comme tout matériau sophistiqué, sont cependant très sensibles aux traitements thermomécaniques. Si l'alliage TA6V présente une excellente tenue à la corrosion et à la fatigue-corrosion, il faut toutefois remarquer que ses propriétés optimales ne peuvent être obtenues que par des techniques industrielles rigoureuses identiques à celles utilisées en aéronautique.

Par ailleurs, ces alliages sont cependant plus sensibles à la corrosion sous contrainte, impliquant une extension lente des fissures sous une charge déterminée. La susceptibilité, à la corrosion sous contrainte dépend de l'élément allié, de la microstructure et de la texture. La présence de vanadium réduit cette susceptibilité, probablement par suppression de la formation de composés  $TiAl_3$ . L'élimination des irrégularités de surface et des contaminations est importante, comme pour les métaux, lors de la réalisation d'un matériel destiné à l'implantation.

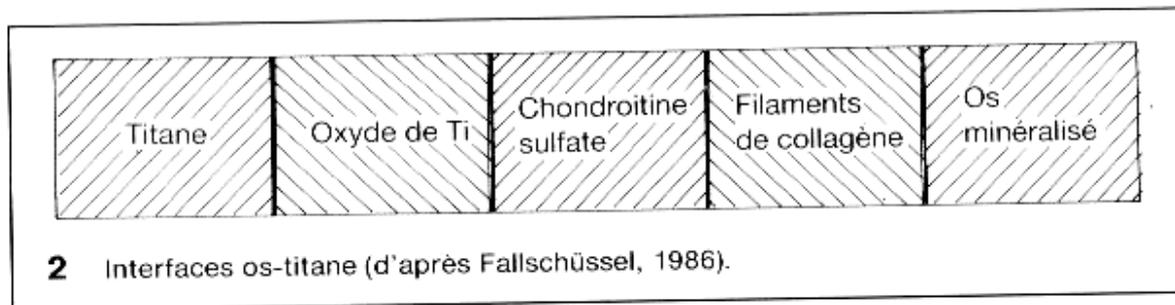
Le titane demeure cependant sensible à l'usure qui peut engendrer à la fois des particules d'oxyde de titane et des alliages de titane. Cette usure peut provenir du frottement au niveau des surfaces articulaires en contact avec du polyéthylène à haute densité (cas des prothèses articulaires), des micro-mouvements du fût intra-osseux en contact avec le ciment ou l'os, de l'abrasion par les tissus environnants et du contact métal-métal délibéré ou involontaire. La nitruration en surface par plasma froid ou l'implantation ionique d'azote (qui accroît d'un facteur 1000 la résistance à l'usure) représentent des solutions à ce problème.

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 l'environnement aqueux ; en effet, ce métal très peu noble en lui-même (potentiel  $-1,75$ ) est protégé par une couche d'oxyde de titane qui se forme spontanément aussi bien à l'air que dans l'eau ou dans une solution de NaCl 0.01 N, 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 d'autant que la couche de protection peut être renforcée par oxydation anodique. A l'air, à température ambiante, l'épaisseur de la couche d'oxyde après deux jours est d'environ 1.7nm et, après 40jours, de l'ordre de 3.5nm. Il est important de savoir que la couche d'oxyde consiste en plusieurs oxydes :  $TiO$ ,  $TiO_2$ ,  $Ti_2O_3$ ,  $Ti_3O_4$ . La couche d'oxyde ne se compose pas seulement de dioxyde de titane ( $TiO_2$  ou rutile). 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 [1]. Au contraire la plus part des oxydes métalliques, les oxydes de titane ont une importante constante diélectrique. Elle est de l'ordre de 50 à 120. C'est une des raisons de la bonne biocompatibilité du titane de même que son poids spécifique faible ( $4,51 \text{ g/cm}^3$ ) qui rend ce métal léger. En raison de cette passivation, le titane montre une meilleure résistance à la corrosion que la plupart des autres métaux employés dans l'industrie. Bien que cette résistance à la corrosion soit basée sur la présence du film d'oxyde intact qui ne doit pas être altéré sous contrainte physiologique, il existe cependant un taux déterminé de diffusion du titane à travers la couche d'oxyde et vraisemblablement aussi une abrasion ou une dissolution de la surface externe de la couche, aboutissant à la libération d'une certaine quantité de titane au sein des tissus. Dans d'autres situations techniques un tel phénomène ne serait pas détectable, mais à l'intérieur de l'organisme ce taux relativement bas de titane peut néanmoins aboutir à une accumulation identifiable au niveau tissulaire. Ceci expliquerait la coloration des tissus, souvent observée au voisinage d'un implant.

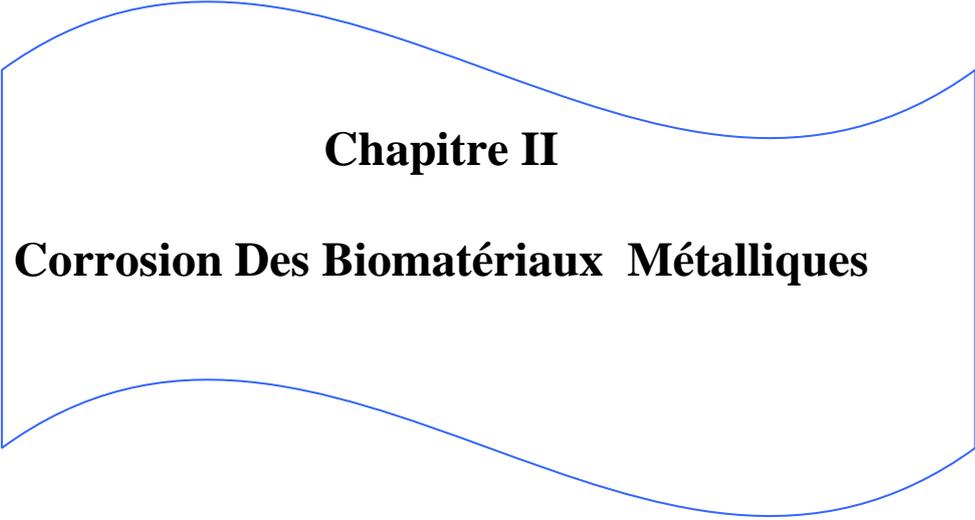
La biocompatibilité de chaque métal est régie par le degré de corrosion et la toxicité des ions métalliques libérés. Pour le titane, son excellence résistance à la corrosion et le taux très bas de diffusion des ions métalliques à l'intérieur des tissus, associés à l'apparente absence d'effets biologiques du métal, laisse augurer d'une bonne biocompatibilité.

En cas d'implantation osseuse non enfouie, les surface d'implants en titane lise entraînent en règle une ostéogenèse à distance. L'implant est séparé de l'os

environnant par une membrane. En cas d'implant lisse en titane enfoui, il se produit une croissance directe de l'os sur la surface macroscopiquement lisse du titane. C'est une ostéogenèse adhésive qui résulte en une liaison os-implant résistante à la traction (c'est l'ostéointégration, terme qui décrit d'ailleurs surtout un comportement clinique), figure 1.2.



**Figure 1.2** : Interfaces os-titane [1]



## **Chapitre II**

### **Corrosion Des Biomatériaux Métalliques**

## 2. Corrosion des biomatériaux métalliques [1, 19, 20].

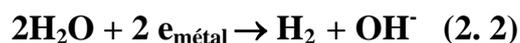
La corrosion est l'effet d'une réaction du matériau avec son milieu environnant. Les surfaces des implants métalliques sont soumises à la corrosion résultant du contact avec l'électrolyte que représentent les fluides biologiques et cette corrosion est accélérée si l'implant est mis en charge lors de sa fonction. La corrosion change non seulement la nature de la surface, mais aussi la résistance et d'autres propriétés mécaniques du matériau. En outre, les produits de corrosion peuvent être libérés dans les tissus environnants, induisant des réactions locales et générales.

### 2.1 Aspects généraux.

Les réactions des métaux en environnement aqueux sont de nature électrochimique, impliquant le mouvement d'ions métalliques et d'électrons. L'oxydation d'un métal ( agissant comme une anode ) requiert une réaction cathodique équivalente. Pour les métaux implantés, la réaction cathodique initiale est la réduction de l'oxygène dissous en ions hydroxyles :



Au niveau des plaies, des espaces << morts >> autour des implants et des crevasses entre les composants ainsi que dans le sang, il peut y avoir des concentrations en oxygène très basses. Dans un tel environnement, la réduction de l'eau peut se produire :



Pour tous les métaux, il existe une différence de potentiel entre le métal et une solution ne contenant que des ions métalliques en équilibre avec l'hydrogène. La série électrochimique est une liste de potentiels normaux d'électrodes des éléments métalliques par rapport à l'électrode à hydrogène standard. Les métaux ayant le potentiel positif le plus élevé sont les moins réactifs : ils sont dits nobles. Cependant, même si la littérature par le biais des tableaux de potentiels normaux donne une classification générale des métaux en contact et prédit, par exemple, que le fer se corrode s'il est mis en contact avec la platine, la série électrochimique demeure d'importance secondaire pour ce qui est des conditions réelles des matériaux implantés.

Dans l'environnement physiologique hostile, il y a de nombreux ions présents et la surface du métal aura tendance à former des films d'oxydes passivants. Le tableau 2.1 basé sur les potentiels obtenus de façon empirique pour des combinaisons de métaux dans l'eau de mer est bien plus utile. Etant donné que l'eau de mer contient un grand

nombre d'ions présents in vivo, elle représente un milieu analogue des conditions physiologiques et l'ordre des métaux dans ce tableau est le même que celui auquel on peut s'attendre in vivo.

Les métaux haut placés dans la série électrochimique ( à savoir les métaux les plus positifs ) tendent à s'ioniser rapidement produisant une double couche électrique avec une charge négative. Les métaux plus nobles ne s'ionisent pas facilement et présentent vraisemblablement une charge de surface positive. Ainsi la série galvanique dans l'eau de mer prédit qualitativement comment deux métaux vont agir l'un sur l'autre lorsqu'ils sont en contact dans un environnement physiologique. L'existence d'un film d'oxyde ( film de passivation ) sur la surface influence considérablement les résultats.

**Tableau 2.1** : Série galvanique en environnement biologique simulé pour quelques métaux et alliages intéressants comme biomatériaux (d'après Hench et Ethridge, 1982) [1].

Cathodique (+) Noble, réactivité minimale	Or Graphite Argent Acier inoxydable (passivé) 316L Acier inoxydable 304 (passivé) Titane Hastelloy B
Anodique (-) Actif, réactivité maximale	Acier inoxydable 316L ( non passivé ) Aluminium

Un type particulier de diagrammes d'équilibre a été développé et permet d'apprécier le comportement des métaux dans des conditions variées de pH et de potentiel. Ces diagrammes d'équilibre particuliers sont appelés diagramme de Pourbaix. L'une des méthodes utilisée pour la construction des ses diagrammes est l'utilisation de l'équation de Nernst ;

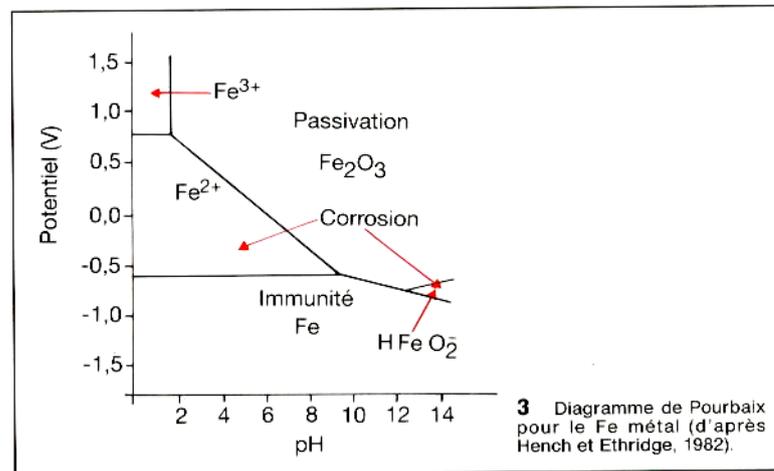
$$E = E_0 + 2.3 RT/ n F \text{Log} ( a_{\text{ox}}/a_{\text{red}} ) \quad ( 2.3 )$$

Où E est le potentiel d'équilibre,  $E_0$  est le potentiel standard d'équilibre,

- R la constante des gaz parfaits,
- T la température absolue,
- n le nombre d'électrons transférés,
- F la constante de Faraday,
- $a_{\text{ox}}$  et  $a_{\text{red}}$  sont respectivement l'activité des éléments oxydés et l'activité des éléments réduits.

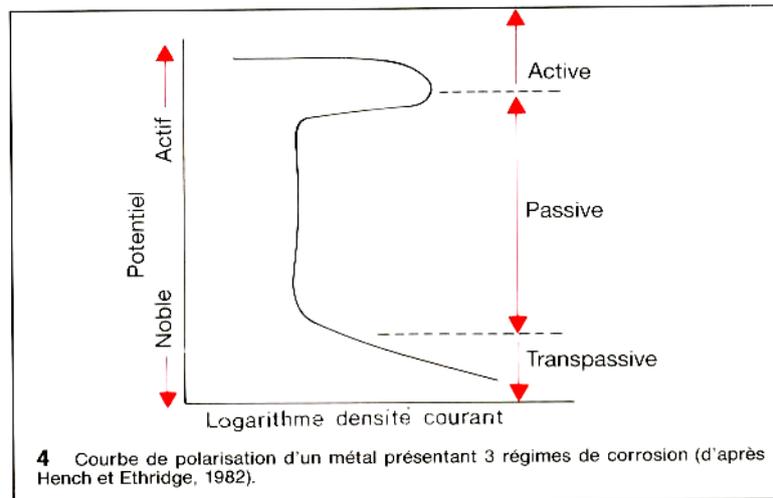
Il faut remarquer que, pour des solutions diluées, l'activité d'un ion peut être remplacée par sa concentration.

Les diagrammes de Pourbaix sont des diagrammes d'équilibre qui montrent quels composés sont stables à des valeurs données de pH et de potentiel ( figure 2.1 ) ; Pourbaix les a construits pour la plupart des métaux et a envisagé leur application pour les biomatériaux.



**Figure 2.1** : Diagramme de Pourbaix pour le Fer métallique ( d'après Hench et Ethridge, 1982).

Ces diagrammes sont utilisés pour prévoir la direction de la réaction spontanée, le type de produit de corrosion et les effets de l'environnement sur le comportement en surface. Cependant, les diagrammes de Pourbaix sont particulièrement laborieux à construire pour les alliages et ils n'indiquent pas les cinétiques de réaction. C'est pourquoi un autre type de diagramme est souvent utilisé pour déterminer la réactivité du métal : il s'agit de la courbe densité de courant- potentiel (figure 2.2). La courbe s'obtient en augmentant la différence de potentiel entre le métal et une électrode de platine. La variation de la densité de courant mesurée est proportionnelle à l'importance de la dissolution du métal. La protection contre la corrosion peut être réalisée en oxydant la surface ( passivation ), cette oxydation pouvant se produire spontanément ou être induite artificiellement.



**Figure 2.2 :** courbes de polarisation d'un métal présentant 3 régimes de corrosion ( d'après Hench et Ethridge, 1982 )

Les diagrammes de Pourbaix donnent une idée sur les équilibres auxquels on peut s'attendre dans des conditions bien déterminées. La corrosion des implants métalliques est cependant un phénomène cinétique et il peut être délicat de mesurer de faibles vitesses de corrosion ( par exemple de l'ordre de  $25\mu\text{m}/\text{an}$  pour les aciers inoxydables et les aciers chrome-cobalt ). Des temps d'exposition prolongés sont ainsi nécessaires et la rétention des produits de réaction en surface introduit des erreurs importantes.

Selon Faraday, la vitesse de corrosion est directement liée au flux de courant entre l'anode et la cathode, qu'elle soit séparée par de grandes distances ou seulement par des unités atomiques. Greene et Jones cités dans les travaux de Muster [1] ont proposé la technique de polarisation linéaire basée sur ce principe comme moyen de mesure pour de très faibles vitesses de corrosion de matériaux destinés à l'implantation. Un faible courant passe du matériau considéré ( électrode de travail ) au potentiel fixe ( voltage ) à travers un ampèremètre vers le générateur. La différence de potentiel entre le matériau et l'électrode de référence est mesurée directement à l'aide d'un potentiomètre ; en général, une relation ( polarisation linéaire ) entre le courant et le potentiel est observée jusqu'à 10 mv. La vitesse de corrosion est déterminée à l'aide de la pente de cette courbe et d'une équation appropriée. Cette technique est très sensible et précise pour les vitesses de corrosion inférieures à  $0.0125\ \mu\text{m}/\text{an}$  avec de très faibles courants appliqués ( $0.001\ \mu\text{A} / \text{cm}^2$ ).

La courbe densité de courant-potentiel présente en général trois régions. La région active a des valeurs de potentiel plus basses et c'est là que le métal se corrode. Dans la région passive, la surface est passivée c'est-à-dire rendue résistante à la corrosion par un film d'oxyde. La passivation est interrompue à potentiels élevés dans la région transpassive. Si le potentiel appliqué au métal est fixé de telle sorte qu'il soit dans la région passive, ou bien si le potentiel développé en solution l'amène dans la région passive, il ne se corrodera pas très rapidement. Cependant, si le potentiel se situe dans

la région active ou transpassive, la corrosion se produit souvent rapidement. En solution de Ringer ( 8.6g/l NaCl, 0.3g/l CaCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O sol.aqueuse distillée ) [19,28] qui constitue une simulation du milieu biologique, c'est une corrosion par piqûres qui s'observe pour l'acier inoxydable, tandis que les alliages de titane et de chrome-cobalt se corrodent uniformément sans piqûres ; les alliages Ti-6Al-4V se corrodent approximativement deux fois moins que les aciers 316L.

Le type de solution utilisé pour réaliser les tests de polarisation a une grande importance et la présence de composés organiques en solution peut influencer considérablement les résultats. Ainsi, il a été démontré que les protéines augmentaient la vitesse de corrosion de l'acier inoxydable et du titane pur mais n'avaient pas d'effet sur l'alliage Ti-6Al-4V. En corrosion par frottement, les protéines diminuent la vitesse de corrosion de plaques d'acier inoxydable mais n'ont pas d'effets appréciables sur les alliages de titane. En ce qui concerne les métaux purs, on a montré que les vitesses de corrosion du chrome et du nickel étaient légèrement augmentées en présence de protéines, tandis que le cobalt et le cuivre se dissolvaient de façon nettement plus importante ; le molybdène, en revanche, voyait sa corrosion inhibée par les protéines.

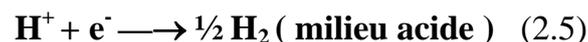
Du fait des comportements complexes liés aux différents ions et composés organiques en solution, le type de solution utilisé pour les tests de corrosion devrait s'approcher le plus possible des fluides intercellulaires ou du sérum, d'où l'emploi par certains expérimentateurs de sérum bovin ou d'autres types de sérum. Il faut aussi prévoir que des variables comme le pH, la concentration en électrolyte et la pression partielle d'oxygène peuvent changer en solution. L'utilisation des diagrammes de type Pourbaix ou courbes de densité de courant-potentiel permet de choisir des matériaux qui se situeront dans des régions passives à l'intérieur des variations de l'environnement physiologique.

## 2.2 Mécanismes électrochimiques [ 20, 27-30 ] .

Lorsque le métal est actif la surface est le siège d'une réaction anodique qui correspond à l'oxydation des métaux contenus dans l'alliage suivant la réaction :



Les réactions cathodiques, consommatrices des électrons fournis par le métal pourront correspondre à :



L'état stationnaire correspond au potentiel d'abandon  $E_a$  : il s'agit du potentiel que prend le métal dans la solution considérée lorsque les intensités des réactions anodiques et cathodiques sont supposées égales en valeurs absolues.

Si l'on impose une surtension positive au système, la réaction de dissolution anodique sera prépondérante jusqu'à ce qu'une adsorption d'espèces, pouvant être des hydroxydes en milieu aqueux, "bloque" progressivement la dissolution par constitution d'une couche d'hydroxydes stables précurseur de la couche d'oxyde passivante.

Dans le cas du fer des mécanismes ont été proposés :



Au potentiel critique  $E_{\text{crit}}$ , caractérisé par un courant critique  $I_{\text{crit}}$ , l'élaboration du film protecteur est suffisamment avancée pour que le courant de dissolution diminue jusqu'à un palier dit de passivation. Plus le domaine de potentiel  $\Delta E$  de ce palier est élevé, plus le matériau sera protégé dans un large domaine. Au-delà, il existe un potentiel  $E_{\text{piq}}$  dit de piqûres qui correspond à la rupture locale du film qui va s'effectuer dans une zone d'attaque préférentielle. En milieu dilué, cette attaque est attribuée à la substitution des hydroxydes  $\text{OH}^+$  par les ions chlorures  $\text{Cl}^-$  formant des complexes solubles qui vont déstabiliser la couche passive. Le rôle des inclusions présentes en surface de l'échantillon est également prépondérant. La densité de courant peut alors augmenter très rapidement jusqu'à l'ampère, donnant naissance à des piqûres ou des cavernes.

Dans certains cas, une auto-passivation peut s'effectuer avec reconstitution du film protecteur, retardant ainsi l'attaque.

Les piqûres apparaissent sur la surface et une grande quantité d'ions métalliques est relarguée.

Le potentiel de corrosion au corps humain se situe généralement dans la zone de passivation, mais dans certaines conditions, ce potentiel de corrosion peut passer dans la zone de dissolution active ou dans la zone de piqûre, avec des conséquences catastrophiques pour l'implant métallique.

Un matériel devrait présenter les caractéristiques suivantes :

- 1)- un faible courant de passivation permettant une formation d'oxyde de surface facile ;
- 2)- une faible densité de courant dans l'état passif résultant en une faible libération d'ions métallique ;
- 3)- un haut potentiel de piqûres, le film d'oxyde étant alors résistant aux attaques par les espèces agressives,

4)- un long potentiel de passivation  $\Delta E$ , ceci garantit que le film est stable sur une grande gamme de potentiels, et cela diminue le risque de corrosion accélérée ( par dissolution active ou par piqûre ) ;

5)- le potentiel de corrosion devrait se situer dans la moitié de l'intervalle de passivation, ce qui garantit que les fluctuations biochimiques en solution ne sont pas dangereuses, dans la mesure où  $E_{\text{corr}}$  ne se situe pas hors de la zone de passivation ;

6)- le tableau suivant situe les potentiels de piqûre  $E_p$  de différents alliages biomédicaux et souligne la plus forte résistance des alliages en titane.

**Tableau 2.2** : potentiels de piqûre  $E_p$  de différents alliages biomédicaux.

Métal	Potentiel de piqûre (volts vs électrode de référence)
Type 316 L acier inox	+ 0,2 à + 0,3
Co Cr Mo	+ 0,42
Co Ni Cr	+ 0,42
Ti Ni	+ 1,14
Ti6Al4V	+ 2,0
Tantalum	+ 2,25
Titane (pur)	+ 2,4
Ti4.5Al5 Mo1.5 Cr	+ 2,4

### 2.3 Variables contrôlant la corrosion [19, 27 , 28]

La nature des ions présents dans le milieu extracellulaire influencera le comportement en corrosion des alliages métalliques. Ce sont essentiellement les ions chlorures qui ont un effet délétère sur la résistance à la corrosion et en particulier sur la résistance à la piqûre de tous les métaux.

La composition du milieu extra cellulaire biologique est résumée dans le tableau 2.3 suivant où l'on voit bien la prépondérance des espèces  $\text{Cl}^-$ .

**Tableau 2.3** : composition en espèces ioniques d'un fluide extracellulaire ( m Mol/l ) [28].

ions	Fluide extracellulaire (mMol/l)
Na <sup>+</sup>	142
K <sup>+</sup>	5
Ca <sup>2+</sup>	2,5
Mg <sup>2+</sup>	1,5
Cl <sup>-</sup>	103

La seconde variante à considérer est le pH et l'on sait que par exemple dans une plaie infectée ou dans les régions d'hématome le pH est bas : de l'ordre de 0.5 à 5.5.

Une modification vers l'alcalinité du pH n'entraîne pas de conséquence, mais toute diminution du pH affectera la résistance à la corrosion du métal, car sous un pH critique, il perdra sa passivité.

Pour l'acier inoxydable, le pH observé dans des fissures ou des crevasses peut être de zéro et cette acidification de la crevasse est un élément d'aggravation de la corrosion du matériel, mais aussi d'aggravation biologique ( toxicité locale, libération d'ions chrome....).

La résistance à la corrosion est la base de la biocompatibilité. Les matériaux les plus adaptés à la fabrication d'implants sont les métaux, pour autant que leur corrosion puisse être maîtrisée.

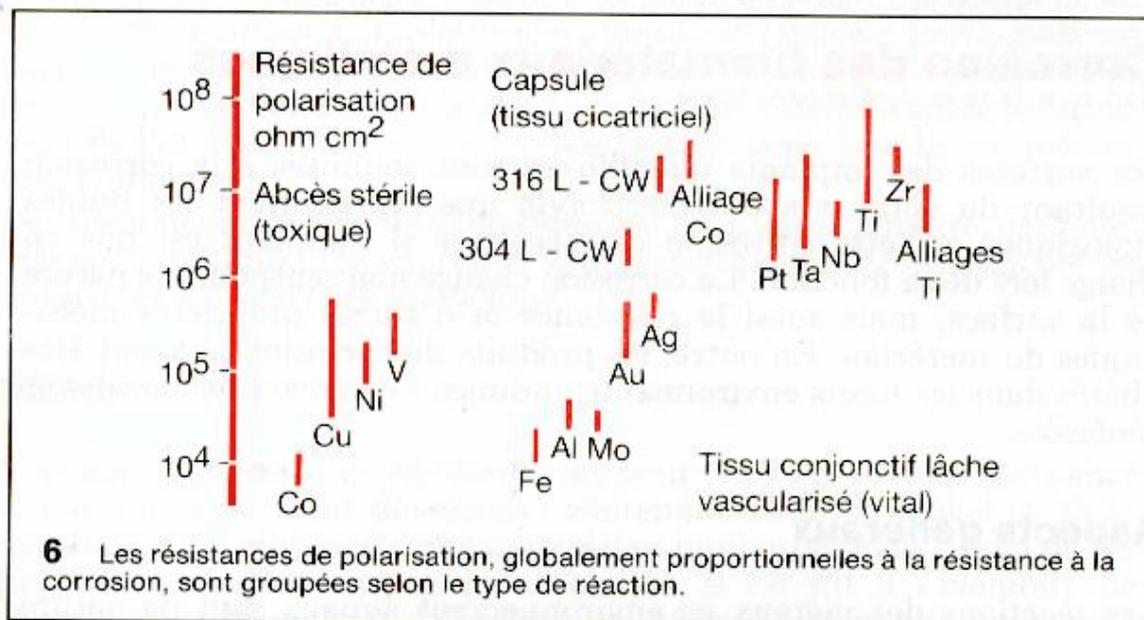
La résistance de la couche d'oxydation et la capacité à reformer une couche de passivation déterminent l'utilisation de l'implant et sa longévité.

La résistance à la corrosion est évaluée par des méthodes potentiostatiques et dynamiques ainsi que par la spectroscopie d'impédance électrochimique, pour lesquelles la reconstitution réaliste de l'électrolyte constitue le problème majeur.

## 2.4- Biocompatibilité et corrosion [ 1, 3, 19, 29].

Les ions métalliques sont libérés par corrosion à partir du métal sous différentes formes. Ces produits sont transportés par diffusion dans l'organisme où des réactions tissulaires peuvent se produire, allant de la réponse toxique sévère du type « abcès stérile » à la réaction «vitale» aboutissant à l'intégration du matériau dans l'organisme, en passant par des réponses type capsulaire caractérisées par un tissu fibreux et dense.

L'examen histologique combiné avec des tests de corrosion conduit aux résultats représentés dans la figure 2.3 suivante.



**Figure 2.3 :** Les résistances de polarisation, globalement proportionnelles à la résistance à la corrosion, sont groupées selon le type de réaction [1].

La résistance de polarisation  $R_p$  est approximativement proportionnelle à la résistance à la corrosion. Les valeurs importantes de  $R_p$  correspondent à de faibles courants de corrosion.

La résistance à la corrosion varie approximativement d'un facteur 10000 entre les éléments favorisant le passage en solution tels que Co, Cu, Ni, V et les éléments passivant tels que Ta, Nb, Ti.

La toxicité des éléments contenus dans les alliages est en rapport avec la solubilité de leur produits de corrosion et les taux de l'élément présent. Ainsi, à pH neutre, les hydroxydes de cobalt et nickel ont des solubilités dépassant le seuil de toxicité. Ceci n'est pas le cas pour le fer, le cobalt ou le nickel purs et de ce fait les courants de corrosion partielle du cobalt ou nickel sont, dans cet alliage, très inférieurs au courant du cobalt ou nickel purs. Ceci explique les réactions tissulaires mineures observées avec l'acier inoxydable et les alliages de cobalt.

Dans le milieu biologique, solution d'environ 0.9 % de NaCl, le pH est aux alentours de 7.4 dans des conditions normales. Les modifications liées à l'acte chirurgical résultent en une élévation à 7.8 suivie d'une chute à 5.5. Après quelques jours, on retrouve la valeur normale de 7.4. Les matériaux les plus résistants à la corrosion sont le titane et ses alliages, le niobium et le tantale.

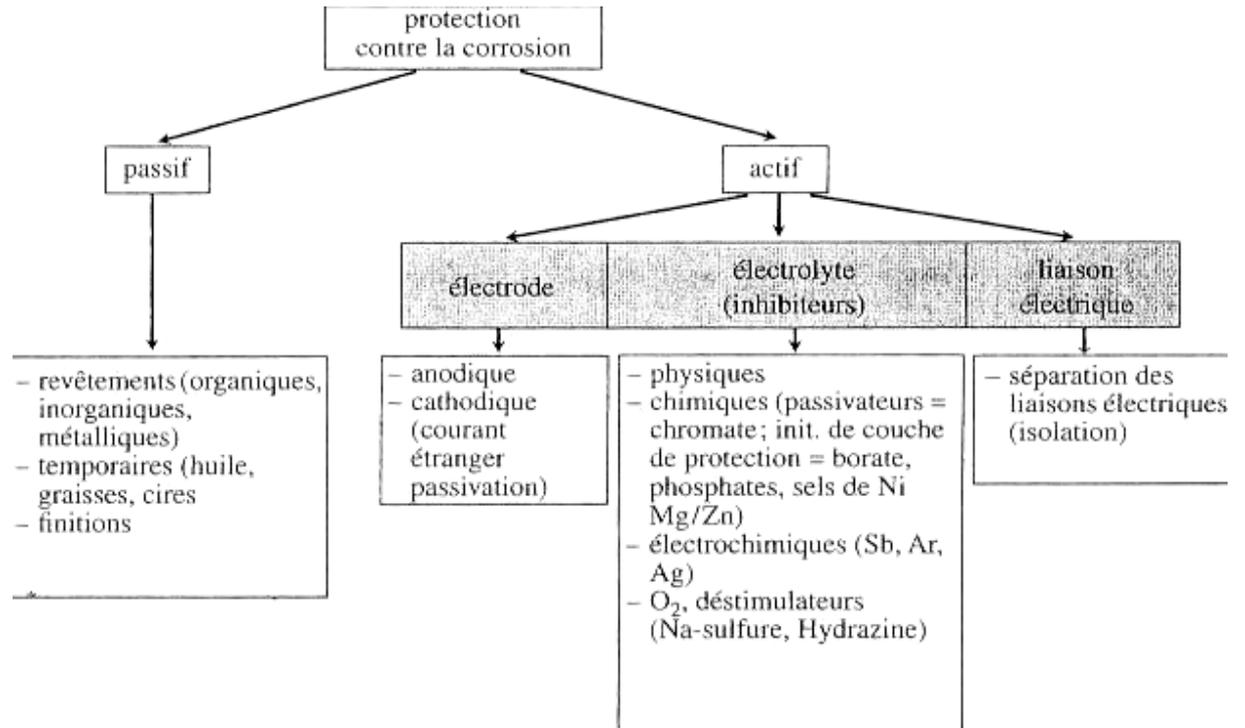
Dans les conditions de passivité en milieu biologique, le courant de corrosion pour ces matériaux métallique est très faible de sorte que seulement quelques micro-grammes de métal réagissent par jour et par implant. Des conditions particulières, comme le frottement, peuvent accroître sensiblement cette corrosion. A côté du frottement d'autres types de corrosion, comme la corrosion caverneuse, la corrosion galvanique, la corrosion fissurante, la fatigue-corrosion peuvent prendre place dans l'environnement biologique. Dans les crevasses observées au niveau de contacts vis-plaques, le pH peut descendre à 1.

Les matériaux modernes, réalisés en conformité avec des saines pratiques métalliques utilisant des matériaux et des processus de fabrication << propres >> montrent rarement des signes visibles de corrosion. Cependant des études chez l'animal avec des implants passifs au niveau des tissus mous, avec des remplacements segmentaires d'os et des remplacements articulaires totaux, révèlent une tendance générale à l'élévation du contenu en métaux au niveau du sérum, des urines et des sites tissulaires prélevés.

Un autre sujet de préoccupation concerne les effets des matériaux étrangers à la fois sur les infections immédiates et tardives au niveau des sites implantaire. L'hypothèse qui se dégage actuellement est celle d'une médiation physique, en rapport avec la compétition entre les cellules hôtes et les bactéries invasives durant la colonisation de l'interface implant-tissu plutôt que celle d'une médiation chimique en rapport avec la composition de l'implant.

## **2.5 Protection contre la corrosion [1, 19, 25, 27, 30].**

La protection contre la corrosion peut être active ou passive figure 2.4 [19]. Pour une protection active, on intervient directement dans le mécanisme électrochimique soit par modification des réactions aux électrodes de l'électrolyte ou par connexions galvaniques. Parmi les protections passives, on compte tous les types de revêtements ainsi que certaines mesures lors de l'usinage des pièces



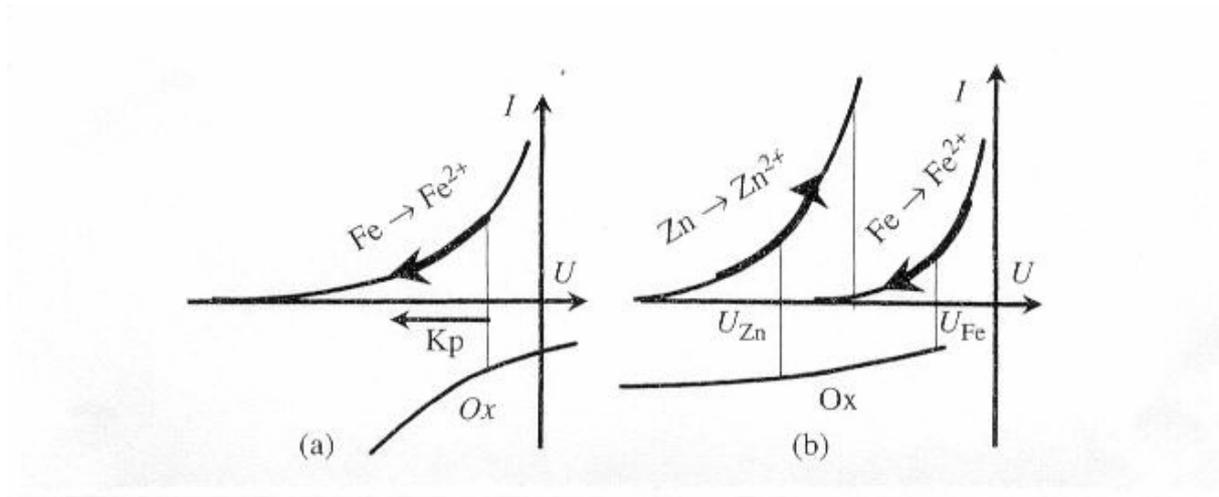
**Figure 2.4 : Les différents types de protection contre la corrosion**

La coupure totale ( isolation ) des connexions électriques n'est possible que dans un nombre limité de cas de corrosion de contact ( constructions sur les bateaux et autres).

Dans le but d'augmenter la surtension à l'interface métal/électrolyte, on peut utiliser des inhibiteurs dans l'électrolyte. Ces inhibiteurs, qu'ils soient de nature chimique ou biologique, engendrent la formation d'une couche de protection à certains points ou sur des surfaces étendues. Ces couches ( chromate, composés Hg ) exercent un effet biocide sur certains micro-organismes.

Dans un liquide stagnant, la répartition de ces produits inhibiteurs n'est pas homogène. Si l'électrolyte est soumise à une agitation, il s'agit de faire attention à ce que ceci ne soit pas à l'origine de phénomènes d'érosion, susceptibles d'endommager des couches de protection en cours de formation.

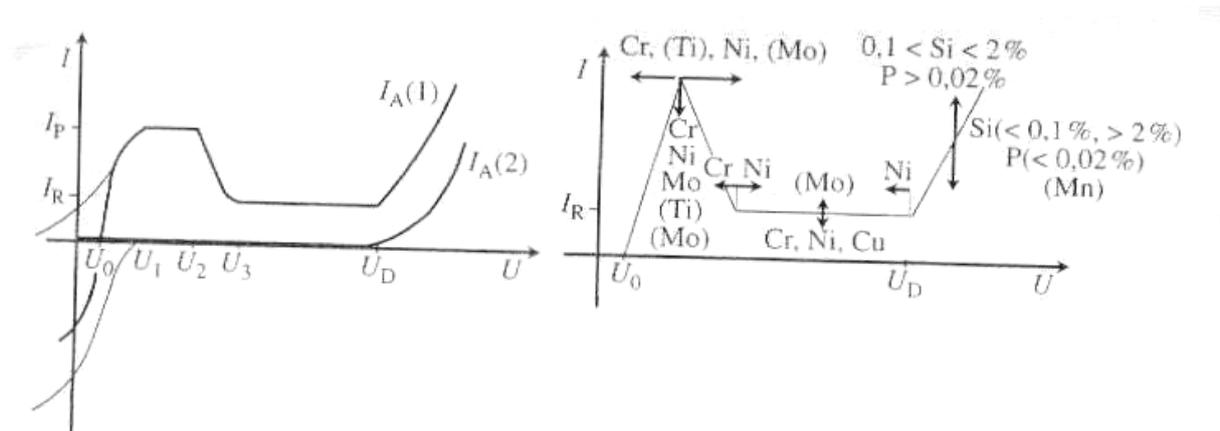
Pour la **méthode de protection cathodique**, le potentiel de la pièce à protéger est rendu négatif (figure 2.5). Pratiquement, ceci est réalisé à l'aide d'une anode protectrice, qui impose un courant opposé à celui entraîné par la corrosion. Il s'agit néanmoins d'éviter l'apparition de courants vagabonds, auquel il faut s'attendre en présence de surfaces différentes couches ( bio-films).



**Figure 2.5 : Diagramme I-U pour une protection cathodique contre la corrosion par adsorption de particules étrangères (a) et par utilisation d'une anode réactive (b) :  $K_p$  = direction de polarisation à la cathode ; Ox = partie anodique (oxydation) [19].**

Dans la **méthode des anodes sacrificielles**, on choisit ces dernières de manière à ce qu'elles possèdent un potentiel électrochimique plus négatif que le matériel qu'il s'agit de protéger. La portée de ces électrodes ainsi que leur durée de vie restent forcément limitées.

Lors de la protection anodique, le potentiel est décalé vers des valeurs plus positives. Pour un métal qui ne peut pas être rendu passif, la vitesse de corrosion serait alors augmentée. Lorsque les tensions dépassent le potentiel de Flade ( $U_3$ , figure 2.6), la réaction à l'anode est fortement ralentie et la couche de passivation s'est formée. Ce déplacement du potentiel peut être provoqué par un courant alimenté par une source extérieure ou par des modifications d'éléments de l'alliage.



**Figure 2.6 : Courbes stationnaires densité de courant-potential d'un métal pouvant être revêtu d'une couche de passivation(1) d'un métal naturellement passif (2). Influence d'éléments d'alliages sur la courbe de passivation (anode) :  $U_0$ =potentiel au repos ;  $U_2$ = potentiel de passivation ( jusqu'à  $U_2$ = domaine actif  $Me \rightarrow Me^{n+} + n.e^-$  ) ;  $U_3$ = potentiel d'activation (  $U_3$  jusqu'à  $U_D$  = domaine passif) ;  $U_D$ = domaine transpassif ;  $m > n$  ;  $Me^{n+} \rightarrow Me^{m+} + (m-n)e^-$  :  $I_p$  = courant de passivation ;  $I_r$  = courant de passivation résiduel [19].**

### Protection contre la corrosion microbienne.

Pour qu'une telle protection soit efficace, il faut connaître les réactions possibles. Parmi les dégâts d'origine microbienne, on trouve la corrosion perforante ou l'endommagement de surface interne. De plus certains pores fermés peuvent se remplir de gaz produit par des micro-organismes (hydrogène, azote).

La participation des micro-organismes aux processus de corrosion se manifeste par :

- le développement de zones aérobies et anaérobies,
- la consommation d'oxygène,
- la consommation d'hydrogène cathodique, accompagnée d'un effet de dépoliarisation,
- la détérioration de couches de protection par l'utilisation de composants de ces couches comme éléments nutritifs ( composés carbonés ),
- la dégradation d'inhibiteurs ou la modification des réactions anodiques et cathodiques,
- la production de métabolites corrosifs, comme certains acides organiques,
- la modification de la concentration en ions métalliques par l'intermédiaire de polymères extracellulaires ( les micro-écosystèmes ou les produits métaboliques  $H_2S$  ),
- la formation de pile de concentration.

La protection la plus simple contre toute corrosion microbienne serait l'élimination totale de toutes les substances nutritives du milieu, ce qui reste cependant irréalisable, en raison des très faibles quantités dont les organismes ont besoin lorsqu'ils se trouvent sous leurs formes de résistances ( spores ).

Des inhibiteurs de corrosion sont à l'origine de l'augmentation de la surtension de diffusion dans l'électrolyte, diminuant la mobilité des ions. Certains inhibiteurs possèdent un effet biocide, parmi lesquels le chromate, utilisé comme couche de protection ; les borates, les phosphates et les sels de nickel utilisés comme revêtement.

Par l'utilisation de biocides, on essaie de limiter le fonctionnement de ces micro-écosystèmes, de manière à ce qu'ils ne soient pas à l'origine de phénomènes de corrosion.

L'utilisation de biocides demande des concentrations suffisantes pour qu'une certaine quantité subsiste après la réaction, évitant ainsi une nouvelle colonisation. Ce surplus ne doit pas inhiber le fonctionnement du système ( composition, pH, température).

L'effet des biocides sur les bio-films est influencé par la structure des films ainsi que par leurs propriétés physiques ( diffusion, rhéologie ).

En médecine, pour des raisons de bio-compatibilité, ces méthodes chimiques pour la protection contre la corrosion microbienne ne peuvent pas être appliquées. Il faut alors avoir recours à des matériaux très homogènes, présentant une grande résistance à la corrosion.

## 2.6 Fracture d'implants métalliques [1].

Au niveau des implants orthopédiques ou dentomaxillaires, la survenue de fracture est non plus fréquemment observée que la corrosion, mais les conséquences peuvent en être plus sévères. De nombreux mécanismes typiques des fractures métallurgiques ont été observés avec les implants métalliques, de sorte que l'un des outils les plus utiles pour l'évaluation des ruptures en service et la métallographie, c'est-à-dire l'analyse des microstructures métalliques : le rôle du métallographe dans l'analyse des ruptures en service de biomatériels est tout à fait analogue à celui de l'anatomopathologiste en médecine.

Certes, dans des cas d'urgence traumatologique, il peut arriver que les tailles et variétés optimales ne soient pas toujours disponibles et le chirurgien doit parfois réaliser son intervention avec ce qu'il a à sa disposition.

La forme et la conception de l'implant, les défauts de fabrication, l'incompatibilité mécanique entre le matériel et son site d'implantation, une manipulation incorrecte par l'opérateur représentant autant de facteurs favorisant la rupture en service des implants.

La fatigue est aussi un problème pour des matériels qui sont soumis à des mises en charge importantes de façon répétées. Les tests de fatigue établissent le nombre limite de cycles avant fracture pour une charge donnée. Mais la fatigue ne se produit pas seulement de façon isolée et pour des implants osseux il vaut mieux parler de fatigue corrosion. L'initiation des fissures de fatigue et la corrosion de celle-ci sont plus rapides pour la fatigue-corrosion que pour la fatigue isolée. Il y a aussi des différences d'aspect visibles : les fractures de fatigue à l'air sont larges et brillantes, celles en présence de chlorures ont une surface terne, avec des produits de corrosion sur celle-ci.

## **CHAPITRE III**

### **Les Techniques de Dépôts Physiques en Phase Vapeur ( PVD )**

### 3. Les techniques de dépôts physiques en phase vapeur ( PVD ).

#### 3.1 Introduction :

Les dépôts physiques représentent aujourd'hui en Europe un chiffre d'affaires proche de 700 milliards de dollars et leur importance économique ne cesse de croître d'année en année avec un taux de 1 à 2%. L'activité économique dans ce domaine est développée en France surtout par le PMI et par les centres de transfert technologique (CRITT) tandis que la recherche dans ce domaine est faite par les laboratoires et le CNRS. Plusieurs technologies basées sur les dépôts physiques sont développées chaque année dans différents secteurs industriels. Le développement d'un revêtement nouveau demande non seulement une bonne connaissance du procédé de dépôts et de son matériau mais aussi des techniques qui sont utilisées pour tester ses propriétés.

Les dépôts jouent un rôle important dans la science des matériaux. Certaines techniques de dépôts permettent de synthétiser des matériaux dont les propriétés sont supérieures par rapport aux autres méthodes d'élaboration. La fonction principale des dépôts est de protéger la surface de l'influence du milieu extérieur [31].

#### 3.2 Définition principale [ 31-33] :

Le terme générique << dépôts physiques >> est rarement défini de façon rigoureuse. La figure 3.1 [31] montre schématiquement un procédé de dépôt physique.

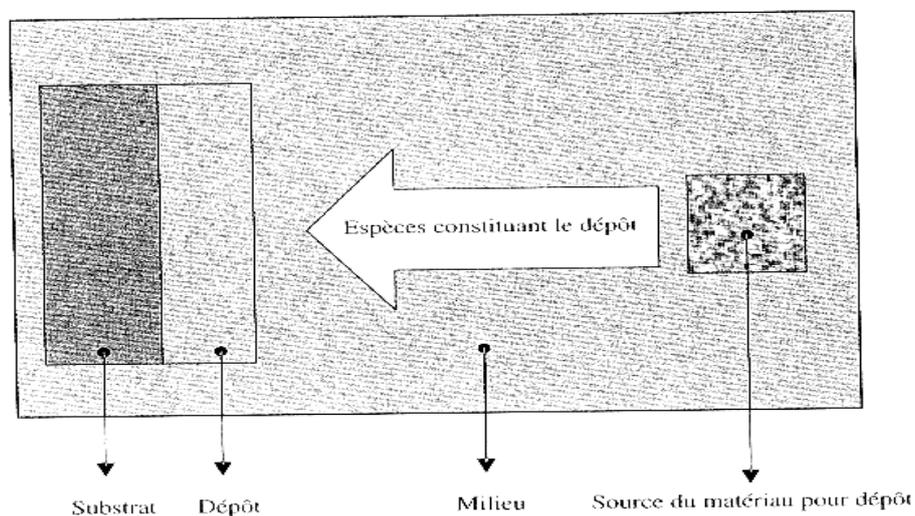


Fig. 1.1 Schéma d'un procédé typique de dépôt.

Figure3.1 : schéma d'un procédé typique de dépôt [32].

Le dépôt est formé à partir d'espèces constituantes (atomes, molécules, particules solides, particules liquides...). Ces espèces viennent d'une source et sont par la suite transportées vers un substrat au travers d'un milieu type :

- passif (vide ou basse pression, air à pression atmosphérique, atmosphère inerte...),
- actif (plasma, gaz réactif, liquide...).

Le terme **dépôt physique** vient du mécanisme physique de génération des espèces constituant le dépôt à partir de sa source. Les exemples de ce mécanisme sont les suivants :

- l'évaporation dans la technique PVD ;
- l'ablation dans la technique PLD ;
- l'injection de gaz dans la technique CVD ;
- l'injection de particules dans les techniques de projection thermique.

Les principales techniques de dépôts en phase vapeur sont :

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

Toutes ces techniques présentent plusieurs 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 de carbones transparents, ressemblant au diamant et plus durs que lui.

### 3.3 Quelques points forts de la PVD [ 31-33]

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 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 ;

### 3.4 Pulvérisation cathodique ou « sputtering » .

#### 3.4.1 Historique [31-34].

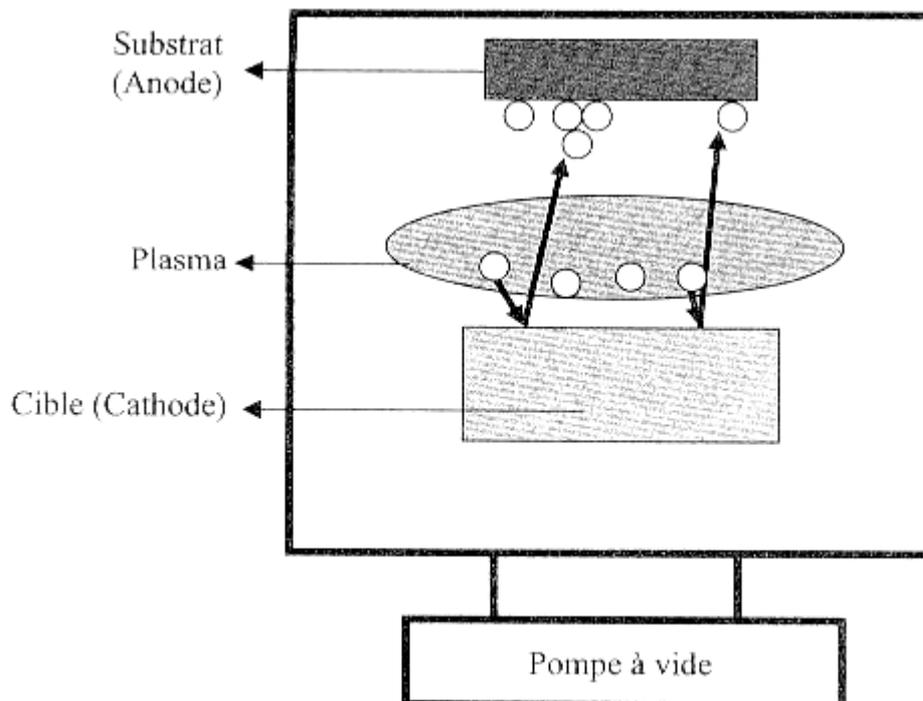
Les dépôts par pulvérisation cathodiques ou sputtering sont obtenus par bombardements ioniques au cours duquel un transfert de quantité de mouvement se produit entre des ions-projectiles et les espèces de la cible-cathode.

Ce procédé est mentionné pour la première fois en 1852 par Groves. Les dépôts par pulvérisation ont été étudiés par Wright en 1877 tandis que Edison a breveté en 1904 les dépôts pulvérisés en argent sur un cylindre de cire pour le besoin de la photographie.

Les tableaux sur des radars pendant la deuxième guerre mondiale ont permis de développer la technique de pulvérisation par magnétron planaire qui est aujourd'hui la plus courante. La pulvérisation est utilisée dans des domaines de l'industrie ( micro-électronique et mécanique ) et offre un grand potentiel de développement dans la synthèse des nanomatériaux.

#### 3.4.2 Principe [ 31-35 ].

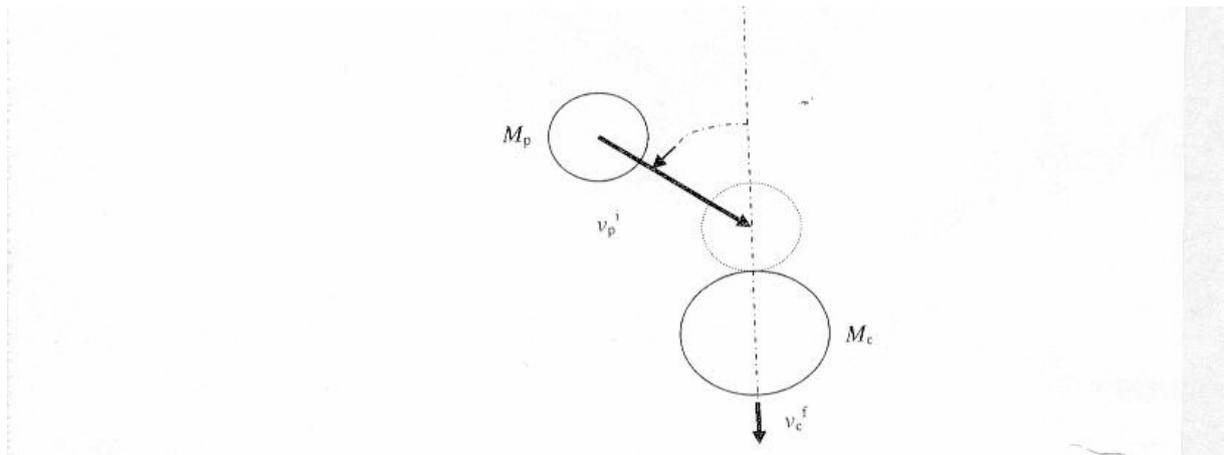
Les vapeurs dans le procédé de pulvérisation sont générées par les collisions élastiques entre les ions qui bombardent la surface de la cible et les atomes qui la constituent. En fait, un atome sort de la cible après une cascade de collisions dans une profondeur de 5 à 10 nm à partir de la surface de la cible ( figure 3.2).



**Figure 3.2 : schéma d'une installation de pulvérisation cathodique d'un système à diode à courant continu ( la cible est la cathode et le substrat-anode) [32].**

L'enceinte d'installation de pulvérisation est avancée ( pression de  $p = 10^{-6}$  à  $10^{-10}$  hPa ) est remplie par un gaz plasmagène (Ar) jusqu'à la pression de  $p = 10^{-3}$  à  $10^{-1}$  hPa. Une décharge électrique crée le plasma et les ions négatifs sont accélérés vers la cathode sous un potentiel négatif de  $U = 0.5$  à  $5$  Kv. Bien que tous matériaux puissent être pulvérisés, il faut utiliser un système à courant alternatif pour obtenir les dépôts des matériaux diélectriques ( figure 3.2.).

Pour comprendre le mécanisme de pulvérisation, il est utile de discuter la collision élastique d'un projectile avec une cible immobile ( figure 3.3 ).



**Figure 3.3 : Une collision élastique entre projectile et une cible immobile [32].**

Sachant que la masse d'un projectile est  $M_p$ , son énergie cinétique initiale est  $E_p^i$ , tandis que la masse de la cible  $M_c$  et son énergie cinétique initiale est égale à  $E_c^i = 0$ , on peut calculer l'énergie transférée par un choc élastique à une cible  $E_c^f$  selon la loi de conservation de la quantité de mouvement totale [32] :

$$E_c^f = E_p^i \frac{4M_p M_c \cos^2 \theta}{(M_p + M_c)} \quad (3.1)$$

Il est clair que l'énergie transférée est maximale si l'angle  $\theta = 0$  et si les masses du projectile et de la cible sont égales ( $M_p = M_c$ ).

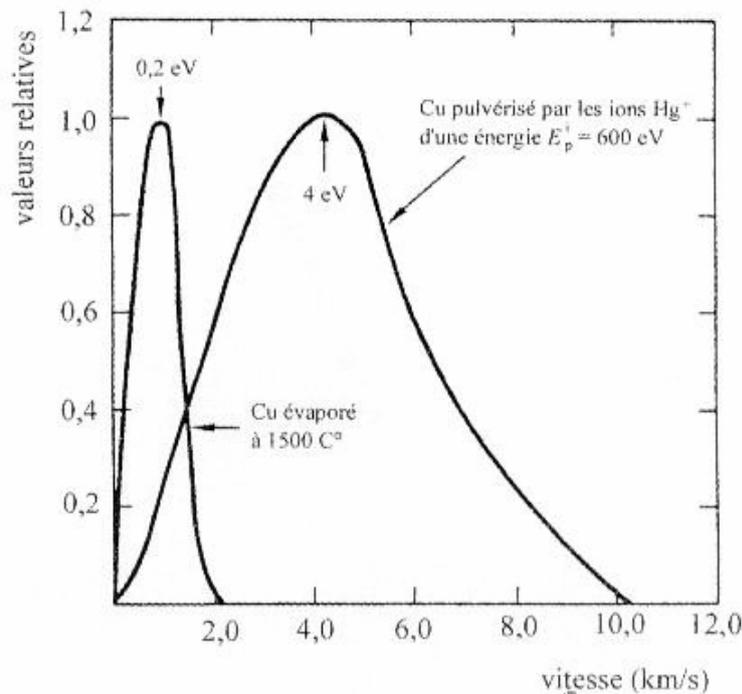
Typiquement, on utilise de l'argon ( $m_p = 40 \mu\text{ma}$ ) ou son mélange avec l'azote ou le méthane pour créer une atmosphère réactive. On parle souvent du **rendement de pulvérisation ou sputtering yield** qui est défini comme le rapport du nombre d'ions éjectés d'une cible sur le nombre des ions-projectiles. Ce rendement dépend de l'énergie transmise  $E_c^f$  et de la nature des liaisons atomiques de la cible [31-32].

Le tableau 3.3 montre le rendement de pulvérisation pour différents matériaux bombardés par des ions d'argon. L'énergie minimale pour que l'atome puisse être éjecté de la cible peut être estimée à  $E_b^i = 25\text{eV}$ . Les atomes éjectés ont des énergies comparables à celles des ions-projectiles, c'est-à-dire de quelques dizaines à 100eV.

**Tableau (3.1) :** Rendement de pulvérisation pour les ions  $\text{Ar}^+$  d'énergie  $E_b^i = 500\text{EV}$  [32].

Matériau de cible	Be	Al	Si	Cu	Ag	W	Au
$m_c$ [uma]	9	27	28	64	106	184	197
Rendement de pulvérisation [atomes/ion]	0,51	1,05	0,50	2,35	2,4 - 3,1	0,57	2,4

Ces énergies sont bien supérieures à celles atteintes par des espèces évaporées qui sont de l'ordre 0.1 à 0.5eV. Par conséquent, les vitesses des espèces pulvérisées peuvent atteindre 10 Km/s figure 3.4, [31-32].



**Figure 3.4 :** Comparaison des distributions de vitesses des atomes de cuivre évaporés et pulvérisés par les ions de  $\text{Hg}^+$ , d'énergie  $E_b^i = 600\text{eV}$  [32].

Le plus grand avantage de la pulvérisation cathodique est la possibilité d'obtenir des dépôts de tous les matériaux. Cette situation idéale a lieu lorsque :

- il n'y a pas de diffusion atomique ;
- la cible ne se décompose pas ;
- les conditions de transfert de toutes les espèces pulvérisées vers le substrat sont similaires ;
- il n'y a pas de réaction chimique avec aucune composante de ces espèces.

Par ailleurs, chaque élément a son propre rendement de pulvérisation.

Dans la technique de pulvérisation cathodique existent trois procédés différents pour la réalisation de dépôts : procédé diode plane, procédé triode et procédé magnétron. Pour notre travail nous avons utilisé le procédé diode plane.

### 3.4.3 Procédé Diode plane.

Dans la figure 3.5, le gaz (Ar) est à une pression de  $10^{-2}$  à 1 torr. Le voltage entre 1 à 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 17cm. Cette technique convient pour le dépôt de films minces et pour la production de petites quantités. Elle a pour avantage la simplicité[33].

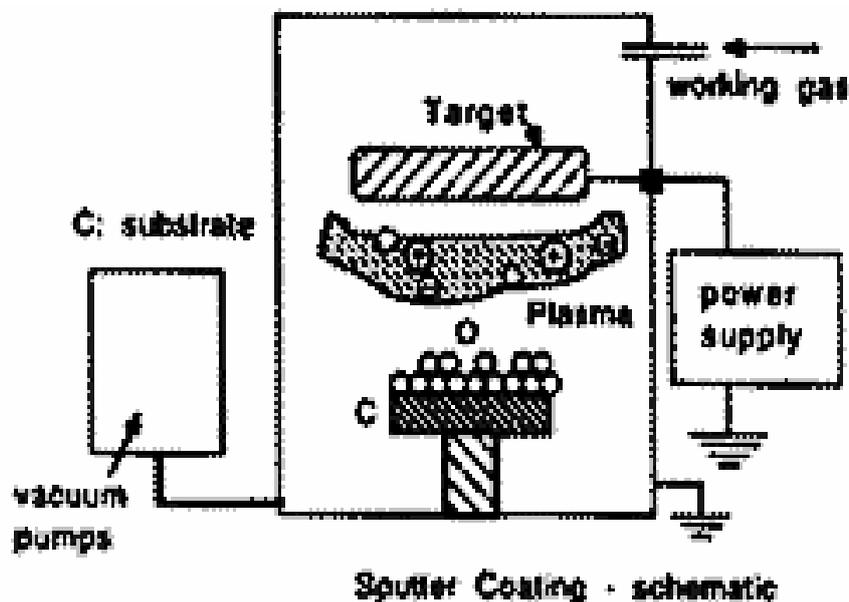


Figure 3.5 : Procédé diode

### 3.4.4- Les avantages et les inconvénients de la pulvérisation cathodique. pulvérisation cathodique :

Le tableau 3.2 montre quelques avantages et limitations de la technique de pulvérisation cathodique :

**Tableau 3.2** : Les avantages et les inconvénients de la pulvérisation cathodique [32-33].

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> <li>- température du substrat moins élevée ;</li> <li>- plasma près de la cible.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- faible vitesse de dépôt ;</li> <li>- investissement élevé ;</li> <li>- dépôt non uniforme.</li> </ul>

### 3.4.5- Adhérence des couches[31-33, 36].

Une définition pratique du terme << bonne adhérence >> est que la zone interfaciale (ou les zones immédiatement voisines) ne provoque pas un décollement de la couche pendant le montage ou les conditions normales 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. Les contraintes peuvent être mécaniques (cisaillement, fatigue, arrachage), thermiques ( hautes et basses températures, 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 :

- liaison atome déposé-atome solide de surface dans la zone interfaciale,
- un minimum de contraintes locales 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 due à la force intrinsèque de liaison atome-surface, mais plutôt à des contraintes de liaison ou d'autres caractéristiques d'interface. Par exemple, si on dépose par évaporation de 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.

### 3.4.6- Formation de l'interface [31-32, 36].

Les différentes méthodes de définition d'une l'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 atomes déposés et la surface du substrat. Le manque d'interaction peut être dû au manque de solubilité entre les matériaux, à faible énergie de réaction disponible ou à la présence de films contaminant. 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.

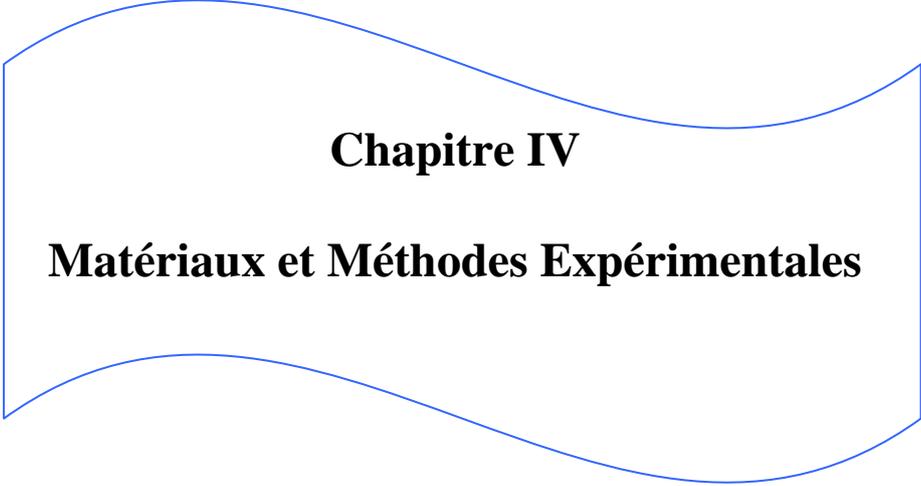
**3.4.7- Contraintes internes [31-33, 36].**

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 :

$$S = \frac{E}{6(1-n)} \cdot r \frac{t_s^2}{t_f} \quad (3.2)$$

Relation dans laquelle :

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



## **Chapitre IV**

### **Matériaux et Méthodes Expérimentales**

## 4- Matériaux et Méthodes expérimentales.

### 4.1- Matériaux étudiés.

Les matériaux utilisés pour notre étude nous ont été délivrés par, la société Good Fellow Métaux, concernant la cible de titane (disque de titane pur 99%) et l'électrode en titane massif, la société Ugine acier pour les électrodes en acier AISI 316L. Ce dernier est utilisé comme substrat.

La composition chimique du substrat a été obtenue par analyse chimique EDX (Energie Dispersive X-ray Spectrometry) au MEB.

Cette technique consiste à bombarder par un faisceau électronique suffisamment énergétique pour ioniser les couches profondes des atomes et produire ainsi l'émission des rayons-X. La résolution spatiale d'analyse dépend de l'énergie de la raie détectée, de la nature du matériau et de la fluorescence. Elle est généralement supérieure au micromètre. En d'autres termes chaque pic observé lors de l'analyse sera attribué à un élément bien défini qui se trouve dans le volume analysé.

Les résultats d'analyse obtenus sont résumés dans le tableau (4.1) suivant :

Tableau 4.1 –analyse EDX de l'acier inoxydable AISI 316L.

Elément	Fe	Cr	Ni	Mn	Mo	Si
%	65.91	19.96	10.08	1.46	1.58	1.00

#### 4.1.1- Préparation des échantillons.

Les échantillons utilisés ont la forme de pastilles de 10mm de diamètre, figure 4.1.

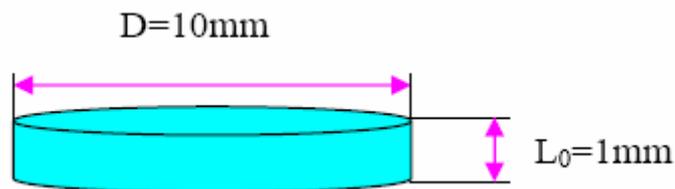


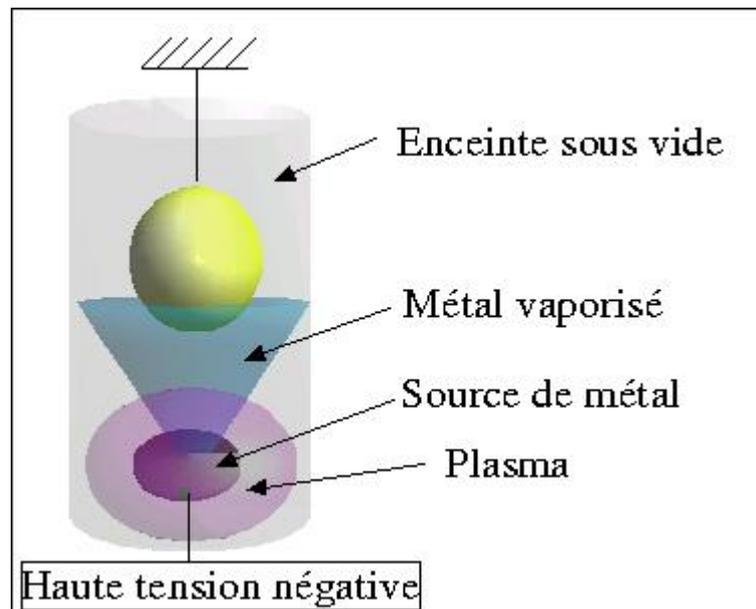
Figure 4.1 – Schéma d'une pastille en acier inoxydable 316L.

Avant de procéder au revêtement par PVD, la surface de l'échantillon est préparée comme suit :

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

#### 4.1.2- Conditions de dépôt de titane sur l'acier AISI 316L.

La pulvérisation cathodique est un processus qui peut se définir comme étant l'éjection d'atomes superficiels d'une cible (constituée du matériau à déposer) par des atomes ionisés d'un gaz, en général neutre et le transfert de ces atomes éjectés sur un substrat que l'on désire recouvrir, figure(4.2).



**Figure : 4.2-** Schéma du principe de dépôt ( pulvérisation cathodique[34].

Dans notre cas la cible est un disque en titane pur 99%, le substrat est en acier inoxydable AISI 316L. Ils sont placés dans une chambre sous vide secondaire.

Après avoir fait le vide dans l'enceinte, l'argon est introduit et une décharge avec une tension continue est appliquée pour créer un plasma. Les ions  $Ar^+$ , extraits du plasma, sont attirés par la cible (cathode, polarisée négativement) alors que les électrons sont accélérés vers l'anode (substrat). Il se forme alors autour de la cathode, une zone appelée "espace sombre de cathode" liée à la différence de vitesse entre les ions et les électrons. Un champ électrique est créé entre les parois de cette "gaine" et va accélérer les ions  $Ar^+$  qui vont bombarder la cible. Des atomes sont éjectés et des électrons

secondaires sont créés. Ces électrons vont être à leur tour accélérés par le champ électrique, une fois dans le plasma ils rentrent en collisions avec des atomes neutres d'argon. Les atomes éjectés de la cible s'adsorbent sur le substrat puis se réorganisent afin de minimiser leur énergie [31-34].

Nos dépôts de titane ont été réalisés à température ambiante sous une pression de  $10^{-2}$  mbar avec deux puissances différentes pendant 1H30.

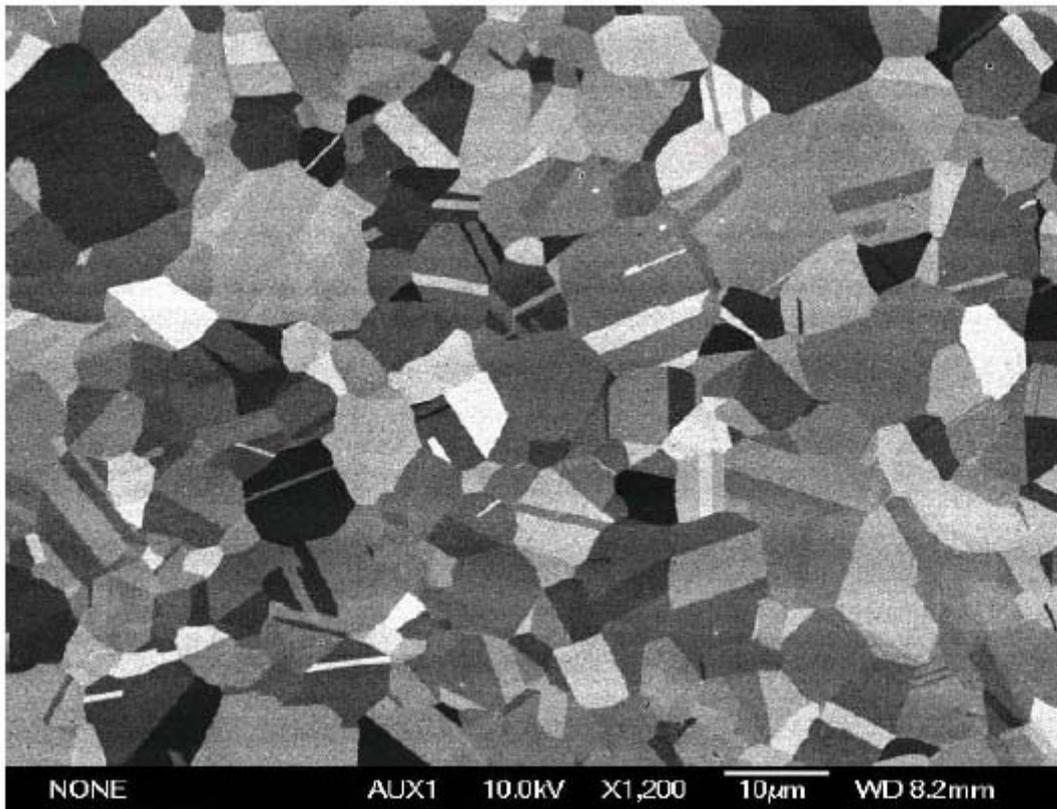
- le dépôt D1 (200w/1H30)
- le dépôt D2 ( 300w/1H30)

Une distance de 37cm sépare la cible du substrat avec une différence de potentiel de 1800V. L'appareil utilisé est une station multicathodes ( Plassys MP300 ).

## 4.2- Caractérisation au MEB.

### 4.2.1- Observation de la surface du substrat.

L'image de la surface du substrat AISI 316L observée au microscope électronique à balayage en électrons rétrodiffusés, (figure 4.3), au LETAM (Metz) montre des grains équiaxes d'une taille moyenne de  $8.14 \mu\text{m}$  ( calculée par le logiciel << Digital micrograph>>, où on observe des macles caractéristiques des structures CFC.



**Figure 4.3:** Photographie MEB obtenue avec le détecteur d'électrons rétrodiffusés de l'acier AISI 316L [37].

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 les bonnes propriétés mécaniques en volume de l'acier AISI 316L et réduire en même temps le coût de l'implant, nous avons choisi d'utiliser le couple bi-matériau Ti/316L. Le titane sera déposé dessus par voie physique en phase vapeur (PVD).

#### **4.2.2- Analyse (EDX) au microscope électronique à balayage du substrat et des dépôts de titane.**

La caractérisation au microscope électronique à balayage a été effectuée au CMTC-INPG.

L'acier inoxydable AISI 316L ainsi que les dépôts de titane ont été observés au microscope électronique à balayage GEOL, JSM-6400 équipé d'un filament de tungstène et d'un système de microanalyse (EDX) PGT avec un détecteur Ge. La surface à observer n'est pas conductrice, ce qui nécessite de métalliser cette surface avant d'envoyer un faisceau d'électrons dessus. Pour assurer la conduction nous avons 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.

Dans le cas particulier de dépôts, la comparaison des différents pics Fe et Ti des spectres EDX doit nous permettre d'évaluer la qualité du recouvrement du substrat (acier 316L) par le titane.

Après oxydation électrochimique, nous avons examiné au MEB l'état de surface des différentes électrodes de travail utilisées afin de mettre en évidence les modifications éventuelles (piqûres de corrosion).

#### **4.3- Diffraction des rayons-x [37-39].**

La diffraction des rayons-x est une méthode non destructive et puissante pour résoudre de nombreux problèmes industriels et scientifiques.

Au début, cette technique était surtout utilisée pour déterminer les structures des cristaux, à partir d'échantillons monocristallins. Par la suite, d'autres applications concernant la caractérisation des matériaux polycristallins ont été développées. Elle permet d'avoir accès à des informations physiques sur les cristaux, notamment leur taille et leur orientation. La diffraction à rayons-x permet aussi de connaître les différentes phases de la matière étudiée.

##### **4.3.1- Principe de base [31, 37-39].**

La méthode générale consiste à bombarder l'échantillon avec des rayons-x monochromatiques, et à mesurer leurs intensités selon l'orientation dans l'espace. Les rayons-x diffusés interfèrent entre eux, l'intensité présente donc des maxima dans certaines directions ; on parle de phénomène de << diffraction >>. On enregistre l'intensité détectée en fonction de l'angle de déviation  $2\theta$  du faisceau par rapport au faisceau incident, la courbe obtenue s'appelle un diffractogramme.

### 4.3.2- Type de matériel et conditions de travail.

Le diffractomètre utilisé pour notre caractérisation est du type D8 Advance de Bruker AXS. Il est doté d'un tube à anticathode en Cu, un monochromateur arrière en graphite et une fente programmable. La tension utilisée est de 40Kv et le courant est de 40mA.

### 4.3.3- but de l'expérience.

Le but visé consiste à tracer les spectres de diffraction du substrat ( AISI 316L ) nu et ceux du substrat avec dépôt de titane afin d'avoir une idée sur la structure et surtout la nature de la phase d'oxyde en présence.

La comparaison des différents spectres sera d'un grand apport pour l'interprétation et la discussion de nos résultats.

### 4.4- Caractérisation mécanique.

Etant donné que l'objectif de ces traitements de surface consiste à préserver les propriétés mécaniques de l'acier inoxydable AISI 316L qui sont acceptables dans le domaine des biomatériaux [1, 4] et en même temps d'assurer une surface de contact biocompatible, nous avons réalisé les tests suivants :

- essais de traction sur des éprouvettes du substrat (acier 316L),
- essais de microdureté,
- tests d'arrachements.

Cette caractérisation mécanique a été réalisée parallèlement par H.Sedjal du LTMGP (Béjaia) dans le cadre de son mémoire de magister [40].

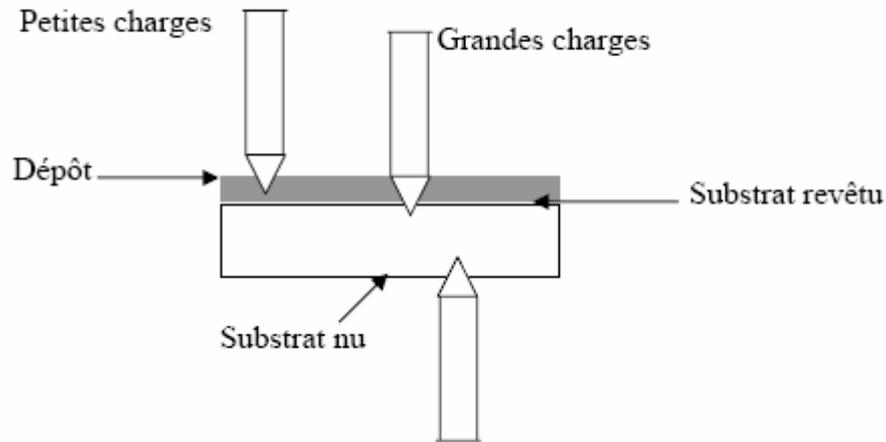
Il existe d'autres moyens d'évaluer l'adhérence des dépôts, tels que les tests de rayure ( scratch test) qui sont réalisés dans le cadre d'un autre mémoire de magister au LTMGP (Béjaia).

#### 4.1.1- Essais de microdureté.

Ces essais ont été réalisés par le biais d'un microduromètre Zwick HV10 de charge minimale de 10g et de charge maximale 10Kg.

Un premier essai a été effectué sur le substrat nu, consiste à étudier l'homogénéité de 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 le dépôt de titane une série de pénétrations sous charges allant de 10 à 500g a été effectuée. L'essai a été répété plusieurs fois pour chaque charge et la valeur prise représente la moyenne arithmétique figure 4.4.



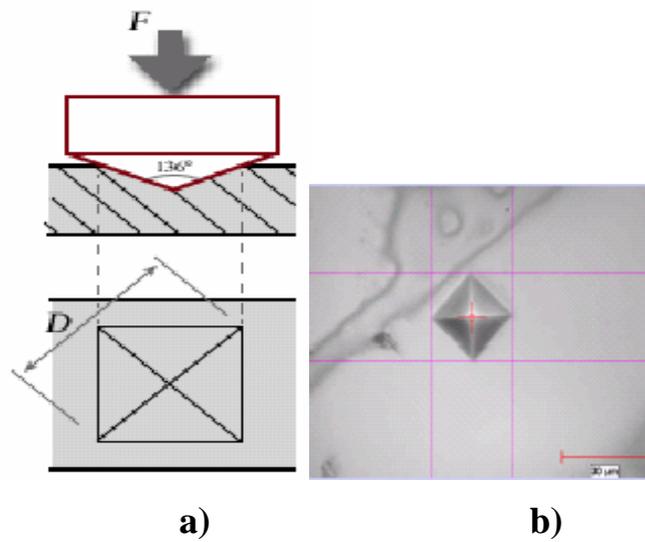
**Figure 4.4 - schéma représentant les différentes surfaces testées en microdureté.**

D'une manière générale, plus la charge est faible, plus la dispersion des mesures peut devenir importante, en particulier si le matériau comporte plusieurs phases de duretés différentes (essais Vickers sous charge réduite et microdureté). L'essai doit être effectué sur une surface polie et plane.

La préparation préalable des surfaces doit limiter les échauffements ou l'écaillage local susceptibles de fausser les mesures. Après l'essai, aucune déformation ne doit être visible sur la face opposée au pénétrateur (cas des produits très minces) : l'épaisseur de la pièce testée ne doit pas être inférieure à 1,5 fois la diagonale de l'empreinte. Dans le cas contraire, il faut travailler sous charge réduite ( tableau 4.2 ).

**Tableau 4.2 :** Types d'essais Vickers pour les aciers [41, 42].

Charge d'essai en N	Symbole de dureté	désignation
49,03 à 980,7	HV5 à HV100	Essai de dureté Vickers
1,961 à 49,03 exclus	HV0,2 < HV < HV5	Essai de dureté vickers sous charge réduite
<1,961	HV < HV0,2	Essai de microdureté Vickers



**Figure 4.5 : a) schéma de l'essai de dureté Vickers;  
b) image microscopique de son empreinte.**

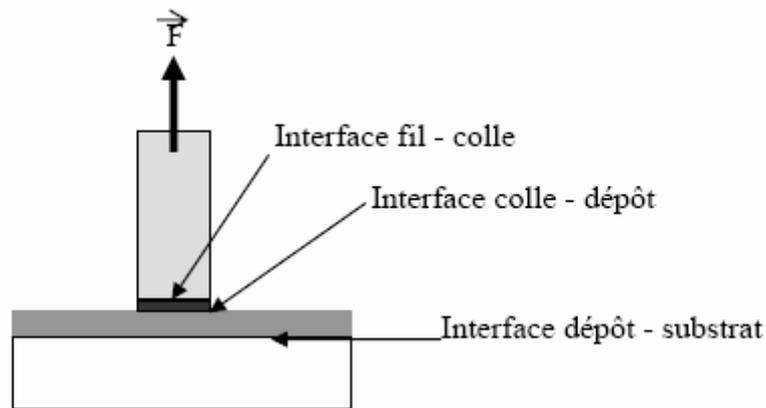
La dureté de Vickers est donnée par la relation :

$$HV = 1,8544 \cdot \frac{F}{d^2} \quad (4.1)$$

#### 4.4.2- Tests d'arrachement.

Le principe des tests d'arrachement est illustré sur la figure 4.6. Une force de traction est appliquée sur un fil métallique de diamètre 3mm collé sur le dépôt à l'aide d'une résine époxyde <<l'Araldite>> et laissé 24 heures afin que cette dernière sèche bien.

Pour effectuer le test d'arrachement, le support de fixation de la pastille est fixé sur la partie immobile de la machine de traction et l'autre extrémité du fil est fixée sur la partie mobile. L'essai de traction est ensuite effectué avec une petite vitesse (2mm/s), il sera arrêté au moment où l'arrachement aura lieu et la valeur de la force maximale indiquée sur l'afficheur électronique est alors relevée.



**Figure 4.6 - Schéma de principe du test d'arrachement.**

Différents types de rupture peuvent avoir lieu. Les ruptures cohésives sont des ruptures qui se produisent au sein d'un matériau (colle ou dépôt). Les ruptures adhésives sont des ruptures qui interviennent à l'interface de deux matériaux différents. Un récapitulatif est présenté sur le tableau 4.3.

**Tableau 4.3 [43] :** Tableau récapitulatif des différentes ruptures pouvant avoir lieu lors d'un essai d'arrachement.

	Type de rupture	Information obtenue
<b>ADHÉSIVE</b>	fil/ colle	L'adhérence du dépôt est supérieure à la force mesurée, nécessaire à l'arrachement.
	colle / dépôt	L'adhérence du dépôt est supérieure à la force mesurée, nécessaire à l'arrachement.
	dépôt / substrat	La force nécessaire à l'arrachement est représentative de l'adhérence du dépôt par rapport au substrat.
<b>COHÉSIVE</b>	au sein de la colle	La force mesurée représente la force nécessaire à la rupture des liaisons chimiques au sein de la colle.
	au sein du matériau déposé	La force mesurée représente la force nécessaire à la rupture des liaisons chimiques au sein du matériau.

#### 4.4.3- Essais de traction.

Les essais de traction sont effectués au niveau du laboratoire des essais mécaniques à l'université de Jijel. La machine de traction utilisée est de marque ZWICK avec une charge maximale de 50KN pilotée par ordinateur qui est muni d'un logiciel TestX pest).

Les dimensions des éprouvettes d'acier inoxydable pour essai de traction son résumées dans le tableau 4.4 suivant :

**Tableau 4.4 :** dimensions des éprouvettes de traction.

$L_{T0}$ (mm)	120
$L_0$ (mm)	46
$l_0$ (mm)	10.9
$e_0$ (mm)	3
$S_0$ (mm)	32.7
$R_0$ (mm)	40

#### 4.5- Caractérisation électrochimique.

Les méthodes électrochimiques sont utilisées pour déterminer la vitesse de corrosion des différents matériaux. Leur intérêt est la facilité de mise en œuvre et la rapidité de l'acquisition de l'information.

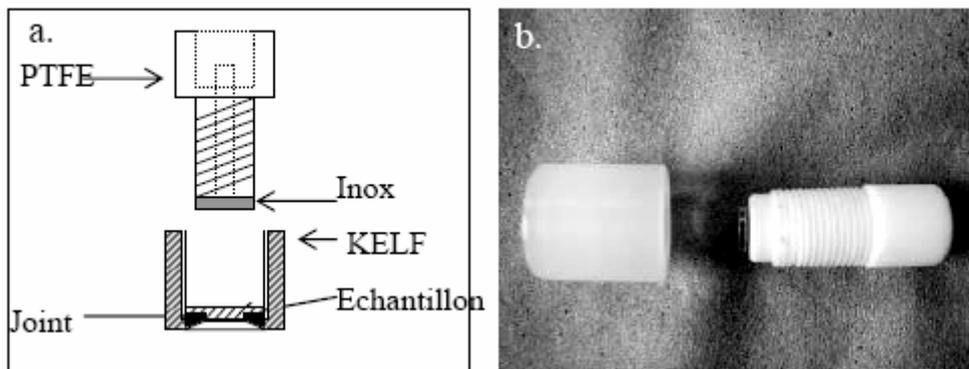
Les autres moyens pour déterminer la vitesse de corrosion peuvent être la mesure de la perte de masse de l'échantillon métallique par unité de temps ou le dosage des cations dans le milieu électrolytique environnant par exemple. Ces mesures sont longues et lourdes à mettre en route et n'apportent que des informations limitées.

##### 4.5.1- Matériaux d'électrode de travail.

Pour les tests d'électrochimie, nous avons utilisé trois types d'électrodes :

- a- l'acier inoxydable AISI 316L,
- b- le titane massif pur,
- c- le titane déposé par PVD( pulvérisation cathodique) sur l'acier AISI 316L.

Avec chacun de ses trois matériaux, nous avons réalisé un embout d'électrode tournante, figure 4.7. La surface de l'échantillon exposée à la solution est égale à :  $0.1962\text{cm}^2$ .



**Figure 4.7- Embout d'électrode tournante pour disque amovible, a)- schéma, b)-photographie.**

##### 4.5.2 - Principe d'étude électrochimique.

L'étude porte sur la comparaison du comportement électrochimique des trois matériaux : l'acier inoxydable 316L utilisé comme substrat, le titane massif pur et le film mince de titane obtenu par PVD (pulvérisation cathodique) sur l'acier inoxydable AISI 316L.

Les tests électrochimiques que nous avons utilisés sont le suivi du potentiel de corrosion, les courbes de polarisation et la spectroscopie d'impédance électrochimique(SIE).

### 4.5.2.1 : Evolution du potentiel de corrosion.

Les mesures du potentiel de corrosion ( $E_{\text{corr}}=f(\text{temps})$ ) rendent compte de l'évolution en fonction du temps du métal dans électrolyte en l'absence de polarisation,

### 4.5.2. 2: Courbes de polarisation.

#### a - Détermination de la densité du courant de corrosion ( $i_{\text{corr}}$ )

Le processus de corrosion fait intervenir simultanément, au potentiel de corrosion, une réaction d'oxydation du métal (1) provoquée par la réaction moteur de la corrosion, ici le proton par exemple (2).



Les cinétiques d'oxydation de métal ou la réaction de réduction, si elles sont contrôlées par le transfert de charges suivent la loi de Butler-Volmer. Dans ce cas, en représentation semi-logarithmique  $\log |i| = f(E)$ , la courbe de polarisation expérimentale fait apparaître une droite dans le domaine cathodique ou anodique. Elles s'appellent droites de Tafel anodique ou cathodique. L'extrapolation de la droite de Tafel au potentiel de corrosion indique la valeur de la densité du courant de corrosion et au potentiel d'équilibre fournit la valeur de la densité du courant d'échange anodique et cathodique. Pour déterminer la valeur du courant de corrosion, il suffit d'avoir une seule droite de Tafel anodique ou cathodique.

Lorsque la cinétique de la réaction cathodique est limitée par le transport de matière, un courant limite cathodique apparaît. La densité du courant de corrosion est dans ce cas égale à la densité du courant limite. La réaction de réduction de l'oxygène est un exemple de réaction cathodique contrôlée par le transport de matière en corrosion.



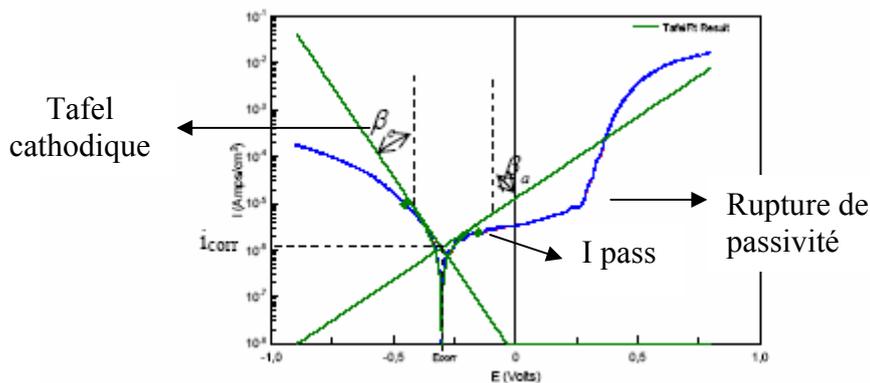
Le tracé des courbes  $\log |i| = f(E)$  en imposant une polarisation permet de déterminer le courant de corrosion, le courant de passivation et le potentiel de rupture de passivation

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

$$\eta = \beta \log \frac{i}{i_0} \quad (4.5)$$

$$I_{\text{cor}} (\text{A.cm}^{-2}) = \frac{\beta a \beta c}{2.3(\beta a + \beta c).Rp} \quad (4.6)$$

$\beta$  représente la pente des courbes de polarisation  $i=f(E)$ , figure 4.8.



**Figure 4.8** – courbe schématique de polarisation montrant des droites de Tafel Cathodique du substrat (acier 316L), dans une solution NaCl 9g/l nH=6,3 à 37°C

#### b -Détermination de la résistance de polarisation ( $R_p$ ). Méthode de Stern et Geary.

Le tracé de la courbe de polarisation  $i = f(E)$  sur  $\pm 30$  mV par rapport au potentiel de corrosion présente une partie linéaire.

Le rapport  $(\Delta E/\Delta i)_{E_{corr}}$  dans cette partie linéaire est appelé résistance de polarisation ( $R_p$ ,  $\text{ohm.cm}^2$ );

Dans le cas d'une cinétique contrôlée par le transfert de charge, Stern et Geary ont relié  $i_{corr}$  et  $R_p$ .

$$i_{corr} = 1/R_p [B_a \cdot B_c / 2,3(B_a + B_c)] \quad (4.7)$$

La résistance de polarisation et la densité du courant de corrosion sont inversement proportionnels.

$B_a$  et  $B_c$  sont les coefficients des droites de Tafel - anodique et cathodique - relatives aux réactions de corrosion (4.2) et (4.3).

La mesure de la résistance de polarisation est non destructrice et ne nécessite pas d'hypothèses sur les mécanismes réactionnels. Il est donc possible de suivre expérimentalement l'évolution de  $R_p(t)$  en fonction du temps.

La résistance à la polarisation ( $R_p$ ) est calculée comme l'inverse de la pente de la courbe  $i=f(E)$ , à proximité du potentiel d'équilibre selon la relation (4.8).

$$R_p(\Omega \cdot \text{cm}^2) = \frac{\Delta E}{\Delta I} \cdot S \quad (4.8)$$

Avec  $S$  = surface de contact de l'électrode de travail avec l'électrolyte.

#### 4.5.2.2- Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (SIE).

Pour aller plus loin dans notre investigation et confirmer les résultats obtenus en voltamétrie linéaire nous avons jugé utile de procéder à des tests de spectroscopie d'impédance électrochimique (S.I.E).

Le système est soumis à une perturbation en tension sinusoïdale,  $\Delta E(v)$  de faible amplitude de la forme

$$\Delta E = |\Delta E| \sin(\omega t) \quad (4.9)$$

Avec  $\omega$  la pulsation,  $\omega = 2\pi f$  et  $f$  la fréquence du signal alternatif (Hz)

La réponse en courant  $\Delta i$  ( $A.cm^{-2}$ ) du système est

$$\Delta i = |\Delta i| \sin(\omega t + \varphi) \quad (4.10)$$

L'impédance du système,  $Z$  ( $ohm.cm^2$ ) est le rapport

$$Z(\omega) = \Delta E(\omega) / \Delta i(\omega) \quad (4.11)$$

L'impédance peut être représentée sous les deux formes suivantes (4.12) et (4.13) :

$$Z = Z_{Re} + jZ_{Im} \quad (4.12)$$

$Z_{Re}$  = partie de l'impédance dans le domaine des réels,  $Z_{Im}$  partie de l'impédance dans le domaine des imaginaires  $j\sqrt{-1}$ . La représentation de l'impédance dans le plan  $-Z_{Im}$  en ordonnée et  $Z_{Re}$  en abscisse avec un paramétrage en fréquence est la représentation de Nyquist. Les axes des ordonnées et des abscisses sont orthonormés.

$$Z = |Z| \sin(\omega t + \varphi) = |Z| e^{j\varphi} \quad (4.13)$$

$|Z|$  est le module de l'impédance et  $\varphi$  la phase. La représentation du module  $\log |Z|$  en fonction de  $\log f$  est la représentation de Bode. Il est intéressant également de reporter  $\varphi$  en fonction de  $\log f$ .

La perturbation sinusoïdale imposée au système est de faible amplitude, la SIE n'est pas destructrice. Il faut cependant vérifier que le système reste linéaire et stationnaire dans le temps.

En représentation de Nyquist ou de Bode il est possible de distinguer, dans le cas d'un contrôle de la cinétique électrochimique par le transfert de charges pur, les différentes valeurs :

- la résistance de l'électrolyte aux hautes fréquences,  $R_{el}$ ,
- la capacité de double couche  $C_{dc}$  ( $R_t C_{dc} \omega_{max} = 1$  au maximum de l'arc de cercle capacitif) et la résistance de transfert de charges  $R_{tc}$  ( $R_{tc} + R_{el}$ ) aux basses fréquences. Dans le cas de la cinétique contrôlée par le transfert de charges,  $R_p$  est identique à  $R_t$ .

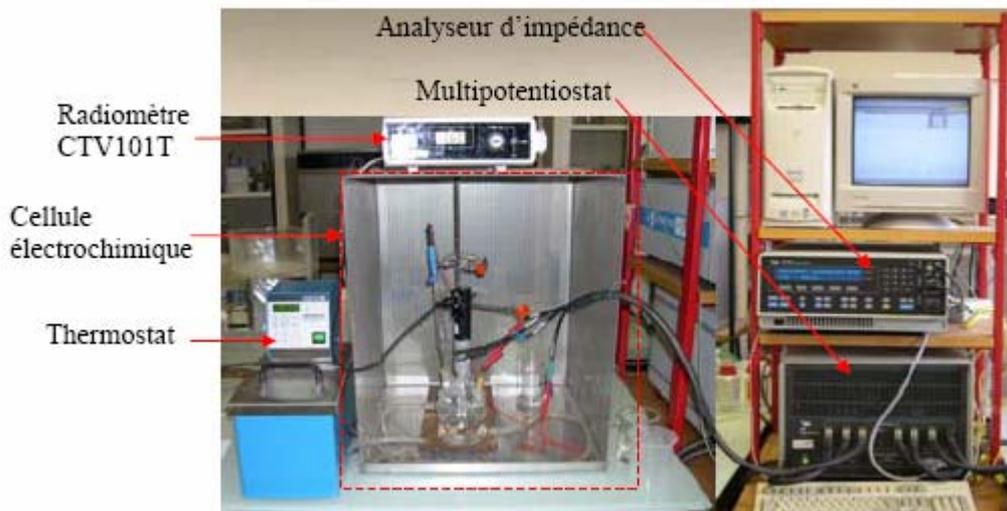
Lorsque la cinétique électrochimique est contrôlée par le transport de matière, il peut généralement être possible de mettre en évidence les phénomènes de diffusion plus lents en plus du transfert de charges par la présence d'une droite à 45°C dans le plan de Nyquist aux basses fréquences ; cette droite est appelée droite de Warburg. La résistance de diffusion peut être estimée dans ce cas, à l'aide des diagrammes d'impédance.

Un schéma électrique équivalent permet de rendre compte des cinétiques électrochimiques à l'interface matériau/électrolyte et de représenter les différents phénomènes qui y ont lieu. Par simulation numérique, il est possible de comparer le circuit électrique équivalent et le diagramme d'impédance expérimental et d'en déduire les valeurs caractéristiques précédentes.

La SIE est une mesure non destructive, il est possible d'effectuer le suivi de  $R_{el}(t)$ ,  $R_t(t)$ ,  $C_{dc}(t)$  et de  $R_p(t)$  en fonction du temps [27, 44-46].

#### 4.5.3- Matériels utilisés pour les essais électrochimiques.

Les mesures électrochimiques nécessitent cependant un équipement spécifique. Dans notre cas nous avons utilisé un potentiostat numérique, Solartron 1287 équipé du logiciel Scribner Associates Corrware et un analyseur de fonction de transfert Solartron 1260 équipé des logiciels Zplot et Zview, figure 4.9.



**Figure :4.9 - Installation utilisée pour l'étude électrochimique.**

#### 4.5.4- Cellule électrochimique.

Le montage électrochimique utilisé est un montage à trois électrodes, figure 4.10, 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.

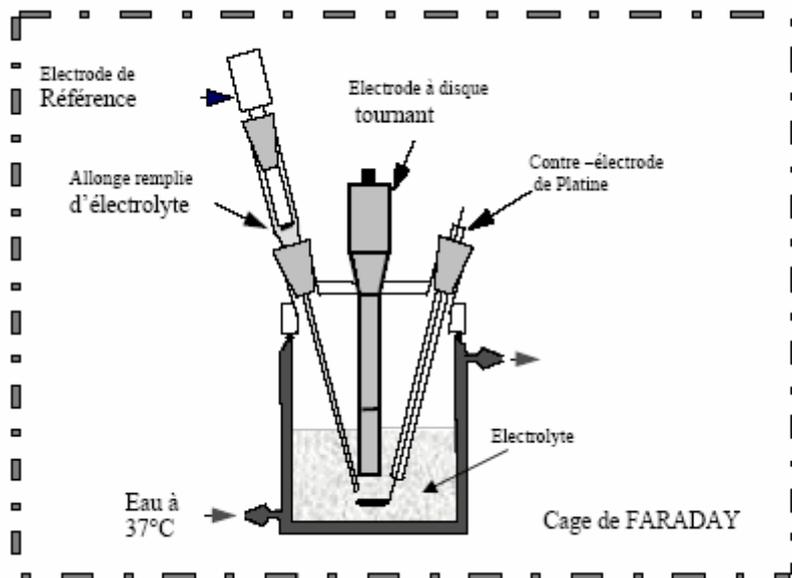


Figure 4.10 : Schéma de la cellule électrochimique.

L'électrode de référence ECS est une électrode au calomel saturée ( $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2\text{-sat}$ ,  $\text{KCl}$ ). Le potentiel de l'ECS est de +241mV 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  $2\text{cm}^2$  placée parallèlement à l'électrode de travail.

#### 4.5.5- 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 (figure 4.11). Le transport de masse des réactifs et des produits de réaction par diffusion est alors contrôlé. C'est des conditions de diffusion stationnaires.

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 4.12.



Figure 4.12 : Electrode à disque tournant.

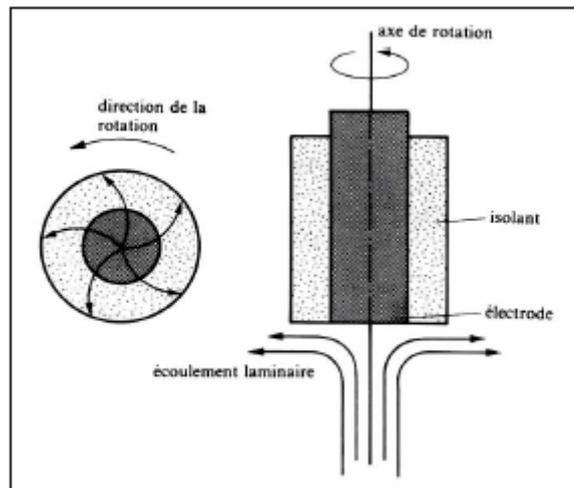


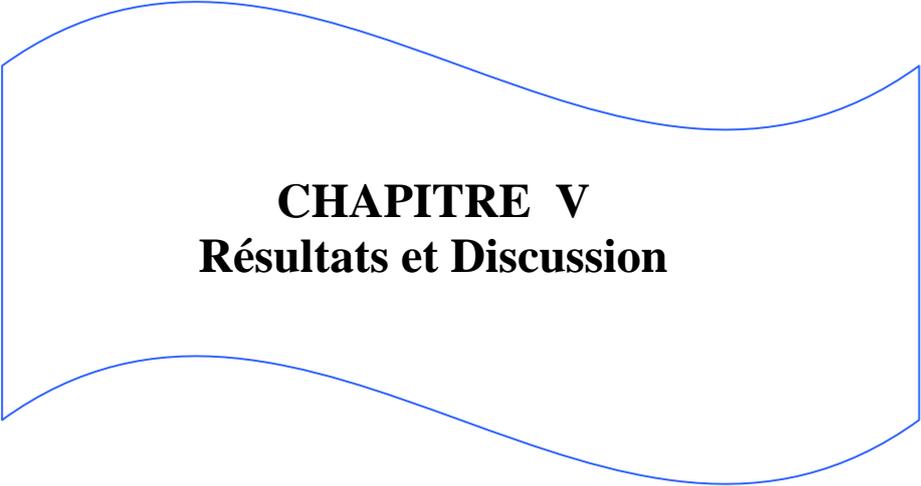
Figure 4.13 : Ecoulement laminaire de l'électrolyte près d'une électrode à disque tournant[27].

#### 4.5.6- Solution d'étude.

Dans le but de prévoir les changements de pH au niveau du site d'implantation, nous avons jugé utile de tester le comportement électrochimique du dépôt de titane et de l'acier AISI 316L dans trois électrolytes à différents pH.

Les solutions d'étude électrochimique sont :

- a- solution de NaCl 9g/l avec un pH=7.4 maintenue à une température de 37°C,
- b- Pour se rapprocher des conditions réelles d'un milieu biologique, notre choix s'est porté sur le sérum physiologique NaCl 9g/l avec un pH=6, maintenu à 37°C,
- c- Solution NaCl 9g/l avec un pH=5.5 maintenue à 37°C.



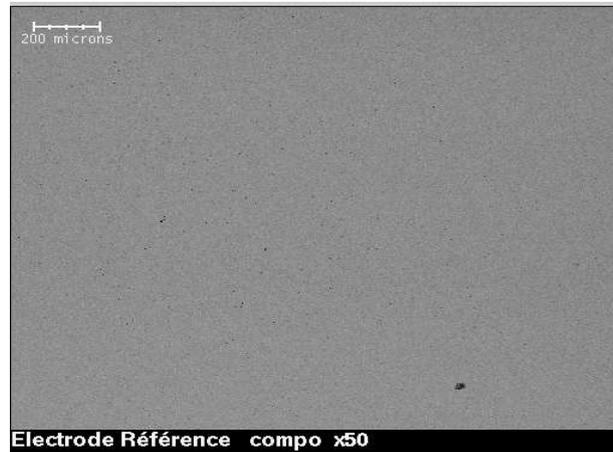
**CHAPITRE V**  
**Résultats et Discussion**

## 5. Résultats et discussions.

### 5.1 caractérisation au Microscope Electronique à balayage.

#### 5.1.1- acier inoxydable.

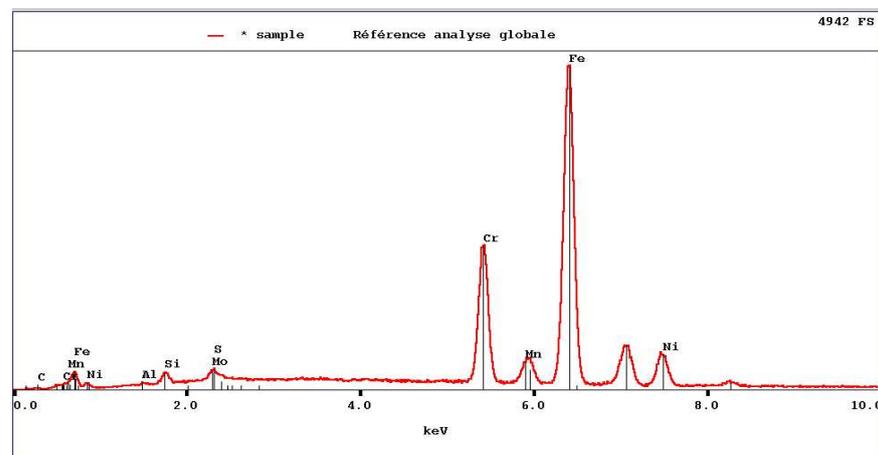
Dans la figure 5.1, nous avons représenté l'état de surface du substrat (AISI 316L) observé au MEB.



**Figure 5.1:** vue générale de la surface du substrat (316L) observée au microscope électronique a balayage.

Nous avons effectué une microanalyse X( EDX) du substrat. Le spectre relatif à l'analyse globale est représenté à la figure 5.2.

Le spectre d'analyse chimique par EDX, représente différents pics. Ces pics correspondent aux différents éléments contenus dans le substrat. Le pic du Fe est plus important devant celui du chrome. Il y a en plus la présence du nickel, du manganèse, du molybdène et de l'aluminium.



**Figure 5.2 :** spectre d'analyse globale de l'électrode en acier inoxydable 316L (substrat) observé au microscope électronique a balayage.

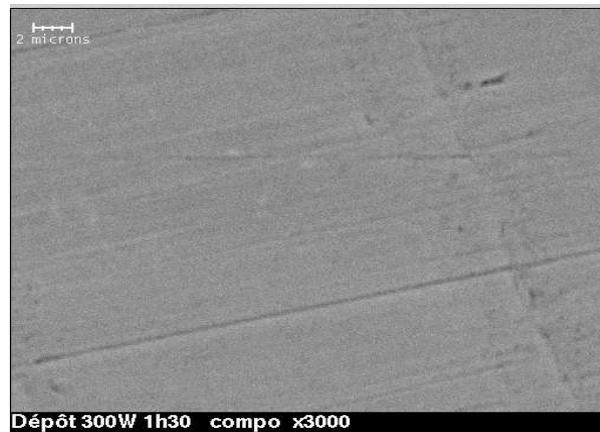
Les éléments chimiques obtenus par microanalyse sont regroupés dans le tableau 5.1.

**Tableau 5.1** –analyse EDX de l’acier inoxydable AISI 316L.

Elément	Fe	Cr	Ni	Mn	Mo	Si
%	65.91	19.96	10.08	1.46	1.58	1.00

### 5.1.2 - Dépôt de titane.

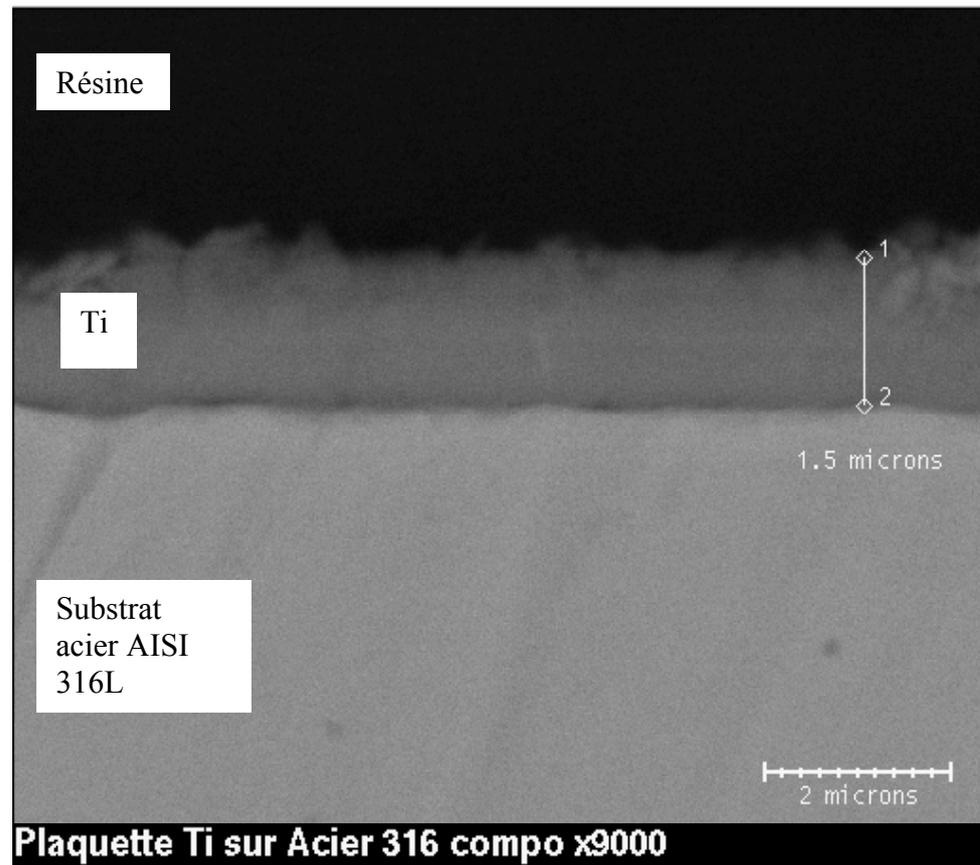
La figure 3-a, montre une vue générale de la surface du dépôt de titane/AISI 316L, observée au MEB. Toute la surface du substrat a été recouverte d’une manière homogène par le film de titane.



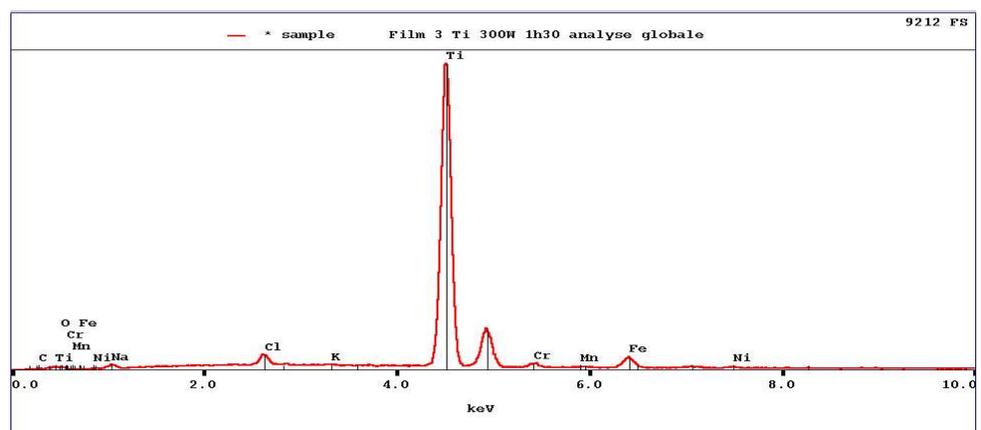
**Figure 5.3-a** : vue générale de la surface du dépôt de titane/ AISI316L, obtenu par pulvérisation cathodique observée au microscope électronique à balayage.

Le film de titane est important son épaisseur est de 1.5 micromètres comme le montre la figure 3-b. Cet élément est détecté aux rayons-x qui sont générés par un faisceau incident d’électrons qui diffuse sur une profondeur de quelques micromètres dans le domaine d’émission des diverses interactions [37-39].

Nous avons reporté en figure 5.4 le spectre d’analyse EDX de l’électrode recouverte de titane par PVD. Le pic principal de ce spectre correspond au titane loin devant celui du fer, du chrome et d’autres composants de l’acier inoxydable AISI 316L.



**Figure 5.3-b:** micrographie en coupe du couple dépôt de titane /AISI 316LSEM observée au Microscope Electronique à Balayage.



**Figure 5.4 :** spectre d'analyse globale d'une électrode tournante recouverte d'un film de titane par PVD (pulvérisation cathodique) observé au microscope électronique a balayage.

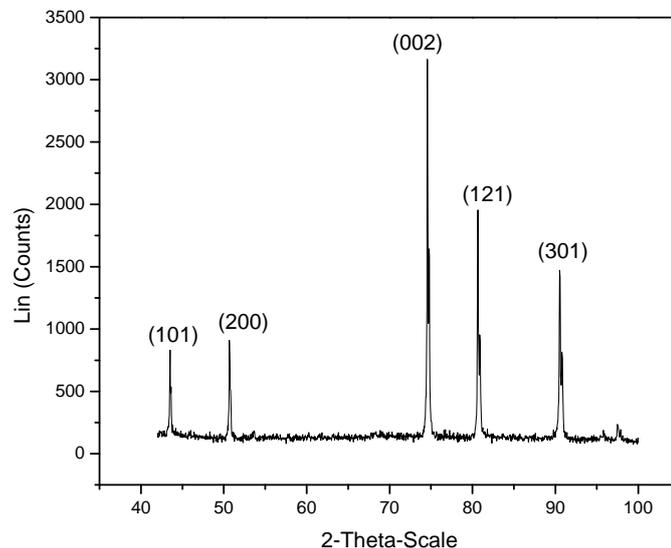
## 5.2 diffractions des rayons-X.

Après l'analyse des spectres de la diffraction des rayons-x des deux matériaux à savoir le substrat (acier inoxydable 316L) et le même acier recouvert du film mince de titane par PVD nous sommes arrivés à conclure que :

a- concernant, les pics du spectre obtenu sur le substrat, figure 5.6, la maille cristalline résulte de la déformation de la maille cubique F engendrée peut être par la composition de cet acier et qui devient orthorhombique ( liée à la maille cubique F) avec les paramètres cristallins suivants :

- $a = 3.5952 \text{ \AA}$  ,  $b = 2.9020 \text{ \AA}$  et  $c = 2.5416 \text{ \AA}$ .
- les cinq pics principaux de ce spectre s'indexent comme suit :
  - à  $2\theta = 43.490$  .....(101)
  - à  $2\theta = 50.665$  .....(200)
  - à  $2\theta = 74.553$  .....(002)
  - à  $2\theta = 80.676$  .....(121)
  - à  $2\theta = 90.511$  .....(301)

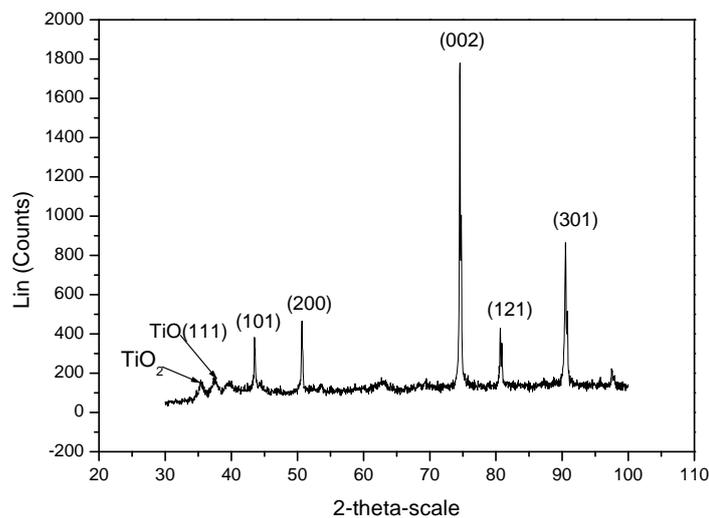
Pour arriver à ces résultats il a fallu affiner le zéro du spectre lié à la hauteur de l'échantillon ( trouvé à  $-0.091$ ).



**Figure 5.6** : Spectre de diffraction à rayons-x du substrat (acier inoxydable 316L).

- b- Pour les pics du spectre obtenu sur l'acier inoxydable recouvert du film de titane par PVD, figure 5.7, leur analyse nous montre en plus des cinq pics du substrat, un autre pic à  $2\theta=37.186^\circ$  et qui provient du titane oxydé  $TiO_x$  avec  $x$  voisin de 0.91 ( $TiO$ ), ayant une maille cubique F avec un paramètre  $a=4.175 \text{ \AA}$ , de plus cette couche présente une orientation préférentielle selon le plan (111).

L'analyse approfondie de ces spectres montre un autre petit pic à  $2\theta = 35.5^\circ$  qui peut correspondre à un film fin de dioxyde de titane  $TiO_2$  difficile à détecter par les rayons-x. Cependant l'XPS est bien indiquée d'après la littérature pour révéler un film d'oxyde d'une telle épaisseur [38].



**Figure 5.7 :** spectre de diffraction à rayons-x du film de titane obtenu sur l'acier inoxydable AISI 316L par PVD.

### 5.3 – Caractérisation mécanique.

#### 5.3.1 Essais de microdureté.

Les résultats de la microdureté sont obtenus par utilisation du logiciel TestXpert. A l'aide d'une caméra CCD que dispose le microduromètre, on mesure les deux diagonales  $d_h$  et  $d_v$ . La valeur de la microdureté, calculée par utilisation de la relation (4.1), est donnée sans dimension (la charge en Kg et la diagonale en mm).

##### a) influence de la charge appliquée sur la microdureté

Pour étudier le rôle que joue le dépôt sur la microdureté du substrat, on trace sur le même graphe la courbe représentative de la microdureté de l'échantillon revêtu et celle représentative de la microdureté du substrat nu afin de pouvoir comparer les résultats. Pour avoir une idée complète du comportement du matériau dans les deux cas nous avons tracé le graphe qui représente la variation de la profondeur de l'empreinte en fonction de la charge appliquée (figure 5.10).

##### b) calcul de la valeur moyenne de microdureté du film et du substrat

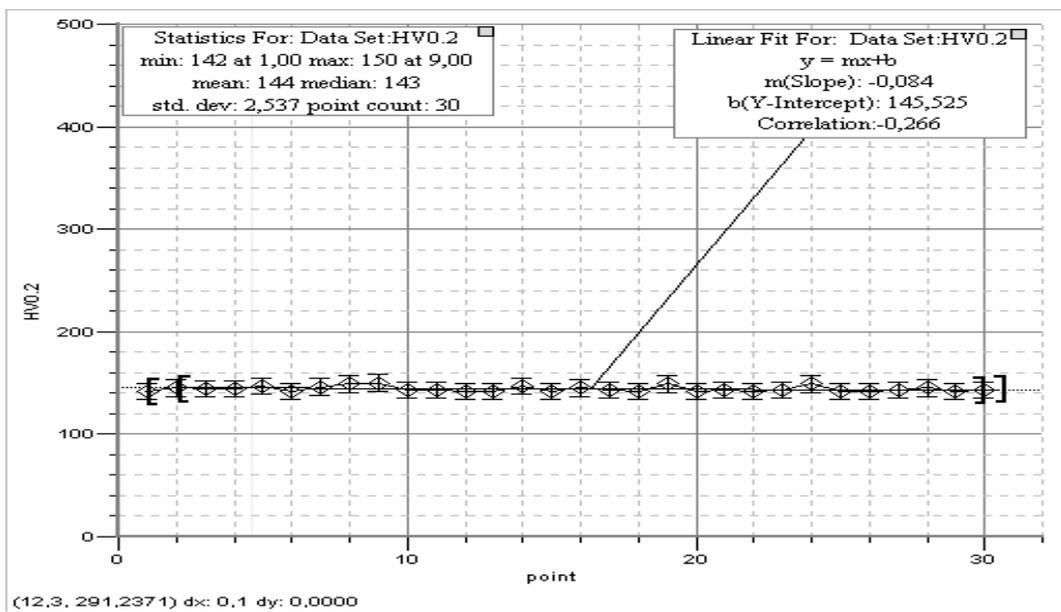
La valeur maximale de microdureté mesurée expérimentalement est considérée comme étant la microdureté du film. Par contre, la valeur minimale est considérée comme étant la microdureté du substrat. Korsunsky *et al* [40] ont proposé un modèle théorique pour la détermination de ces valeurs en traçant le graphe représentatif de la microdureté mesurée en fonction de la profondeur relative  $\beta_0$  qui est le rapport entre la profondeur de l'empreinte et l'épaisseur du film. La microdureté mesurée est donnée donc par la relation:

$$H_C = H_s + \frac{H_f - H_s}{1 + K\beta_0^2} \quad (5.1)$$

avec:  $H_C$ : la microdureté mesurée,  $H_s$ ,  $H_f$ : la microdureté du substrat et du film respectivement,  $\beta_0$ : la profondeur relative et  $K$  une constante.

### 5.3.1.1 Microdureté du substrat nu sous une charge de 200g

D'après la figure (5.8), la courbe de microdureté mesurée sur 30 points en zones différentes de l'échantillon non déformé (substrat nu) montre une homogénéité du matériau. La microdureté moyenne est égale à 144, la valeur minimale est égale à 142 et la valeur maximale à 150 avec une erreur estimée d'environ 6% ce qui est acceptable car l'écart maximal toléré est de 8%.



**Figure 5.8** : Microdureté de l'acier AISI 316L sous une charge de 200 g, 30 points de mesure sont choisis arbitrairement

### 5.3.1.2 Essai de microdureté sous différentes charges.

En première remarque, la courbe de microdureté du substrat nu en fonction de la charge appliquée (figure 5.9) est une droite parallèle à l'axe des abscisses. C'est-à-dire que la microdureté du substrat est constante la valeur moyenne est de 159 HV. Pour des petites charges, on remarque une petite augmentation de la microdureté du substrat nu. La courbe du substrat revêtu présente un maximum de 726 HV puis elle commence à décroître rapidement jusqu'à la charge 150 g où on observe une petite diminution de la microdureté jusqu'à ce qu'elle devienne similaire à celle du substrat nu. La valeur maximale 726 HV représente la microdureté du film. Par contre, les dernières valeurs pour les grandes charges, représentent la microdureté du substrat.

La variation de la microdureté en fonction de la profondeur relative  $\beta_0$  (figure 5.10) est donnée par la fonction de la forme:

$$H_C = A + \frac{B}{1 + K \cdot \beta_0^2} \quad (5.2)$$

où:

$$A=144; B=691 \text{ et } K=1,50$$

Par comparaison de l'équation (5.1) avec l'équation (5.2), on trouve:

Les valeurs de  $H_C$ ,  $\beta_0$  et  $K$  sont:

$$H_S = 144; H_f - H_S = B = 691, \text{ donc, } H_f = B + H_S = 835$$

La valeur de microdureté obtenue du film par le modèle de Korsunsky est supérieure à celle obtenue expérimentalement (figure 5.9). Par contre, la valeur de microdureté du substrat est supérieure, mais on remarque que la valeur calculée par le modèle est égale à celle trouvée expérimentalement (figure 5.8).

La variation de profondeur de l'empreinte en fonction de la charge appliquée est une fonction de la forme:

$$Z = 0.250 \cdot M^{0.619} \quad (5.3)$$

La figure 5.11 montre qu'à partir de la charge de 300 g, la profondeur de l'empreinte sur la face revêtue se confond avec celle de l'empreinte sur la face nue, ce qui est expliquée par la négligence de l'épaisseur du film devant la profondeur de l'empreinte.

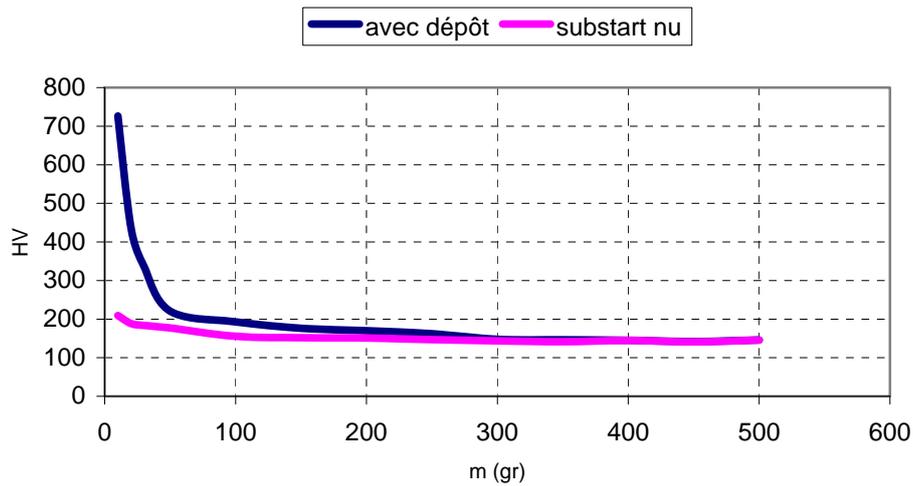


Figure 5.9 : Variation de la microdureté du substrat avec dépôt et substrat nu en fonction de la charge appliquée

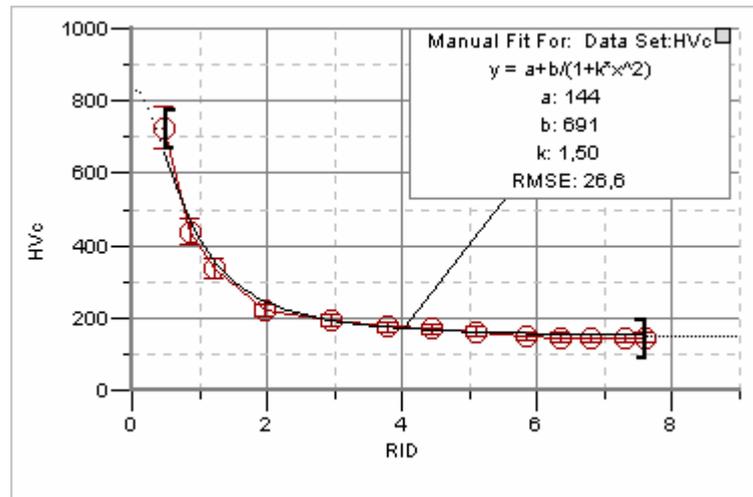
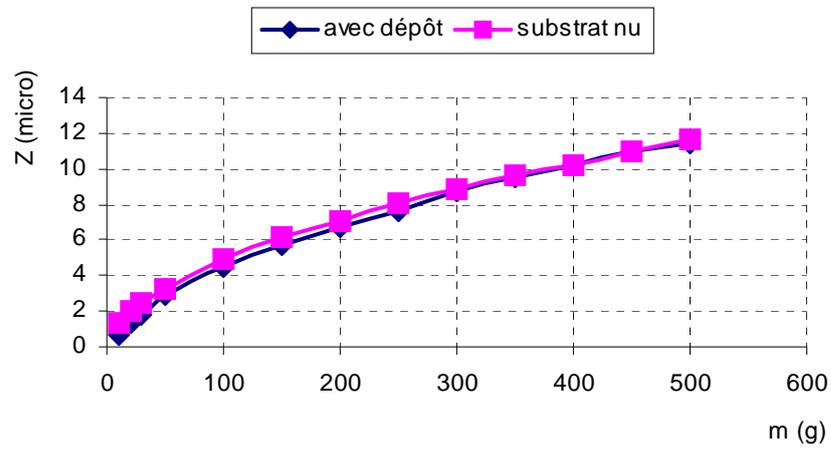


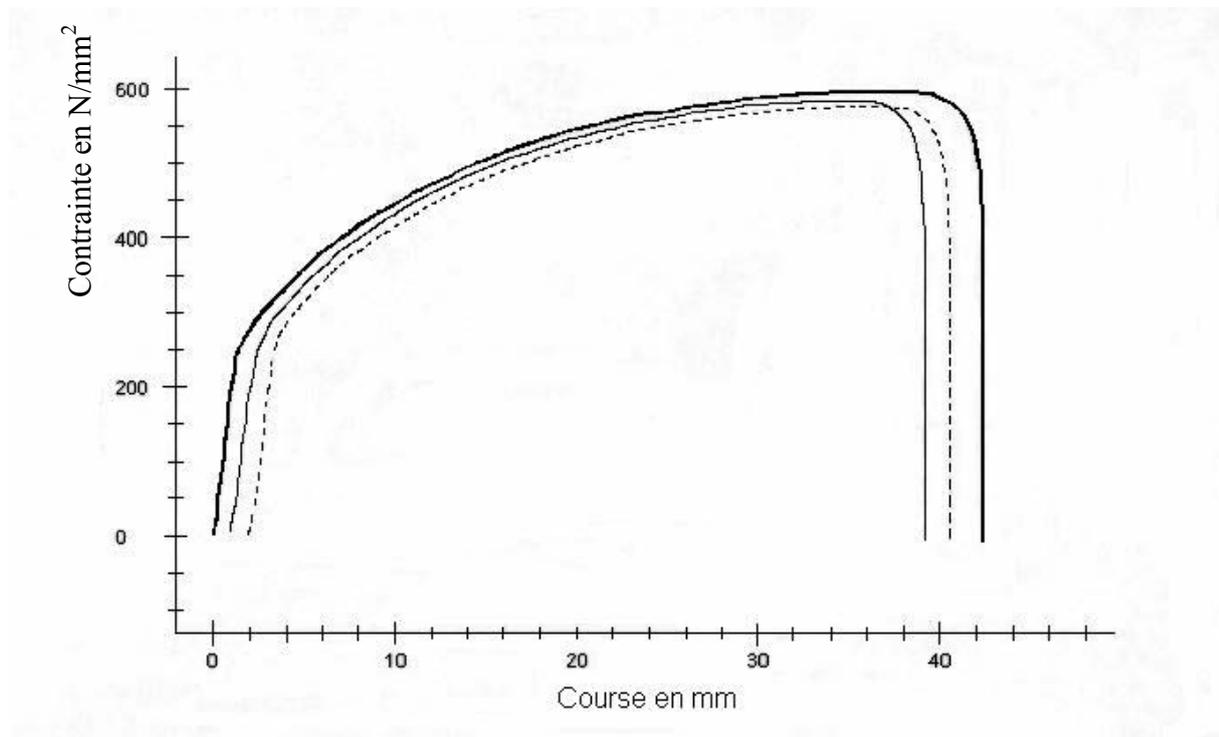
Figure 5.10 : Variation de la microdureté en fonction de la profondeur relative  $\beta_0$  de l'échantillon.



**Figure 5.11 :** Variation de la profondeur  $Z$  de l'empreinte de pénétration en fonction de la charge appliquée (cas du substrat revêtu et substrat nu)

### 5.3.2 Essais de traction.

Les résultats obtenus nous donne une courbe de traction ( résistance- allongement ) qui ne comporte pas la partie instable (bandes de Lüders) de la transition du domaine élastique au domaine plastique. Cependant une grande ductilité mise en évidence sur les courbes de la figure 5.12. Les différentes courbes de traction obtenues pour toutes les éprouvettes sont caractéristiques d'un acier inoxydable austénitique.



**Figure 5.12:** Courbe conventionnelle de traction (la contrainte en fonction de l'allongement) la courbe épaisse est celle de l'éprouvette Ep01, la courbe fine est celle de l'éprouvette Ep02 et la courbe discontinue est celle de l'éprouvette Ep03

Les différentes propriétés mécaniques obtenues à partir de ces essais de traction sont regroupées dans le tableau 5.2.

**Tableau 5.2 :** résultats de l'essai de traction de l'acier 316L.

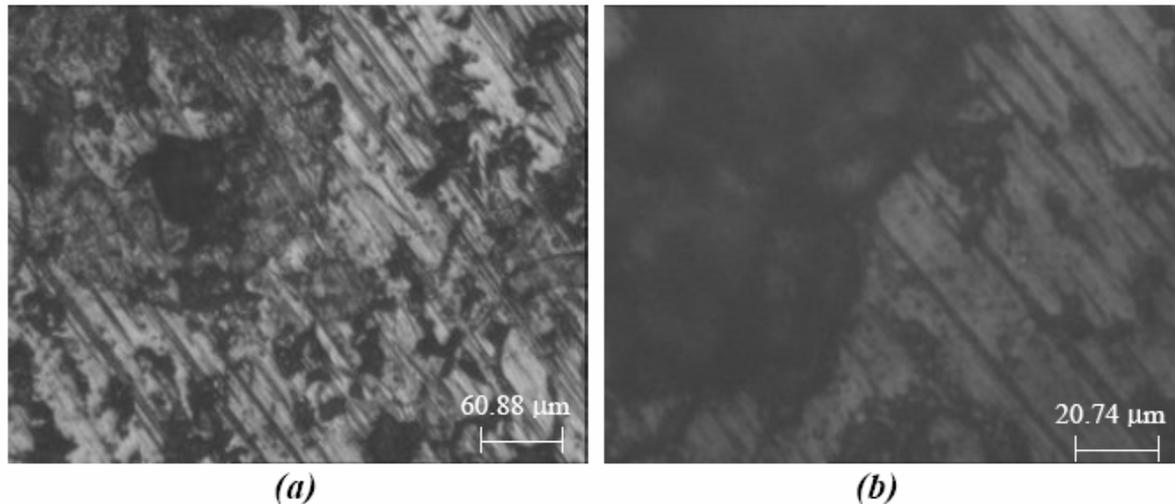
	$R_P$ (N/mm <sup>2</sup> )	$R_T$ (N/mm <sup>2</sup> )	$R_m$ (N/mm <sup>2</sup> )	$A_R$ (%)	Z (%)
Ép01	240	596	415	67	40
Ép02	248	585	396	65	37.5
Ép03	250	580	392	63	36.5
Moy	246	587	401	65	38

D'après les résultats ci-dessus, nous constatons que la résistance moyenne à la traction est voisine de 587 N/mm<sup>2</sup> et l'allongement à la rupture proche de 65% (tableau 5.2). Ce matériau (substrat en acier 316L) présente un bon compromis entre une résistance à la traction suffisante et acceptable accompagnée d'une ductilité (allongement) remarquable. Les valeurs obtenues des différentes caractéristiques mécaniques pour notre matériau utilisé comme substrat rentrent bien dans les fourchettes de propriétés données dans la littérature tableau 1.3 [1].

### 5.3.3 Tests d'arrachement.

D'après les résultats obtenus nous avons constaté que la couleur du dépôt est métallique. Après le test d'arrachement, rien n'est observé à l'œil nu. En utilisant la caméra CCD, on observe des taches de couleur différentes, sombres et claires. La plage claire nous permet l'observation de la continuité du dépôt dans l'arrière plan. Ces taches ne doivent être que le reste de la colle utilisée (figure 5.13). Le test d'arrachement se termine par une séparation de la colle sans rupture du fil. La force maximale atteinte était de l'ordre de 200N. Compte tenu de la section du fil, la contrainte maximale était de l'ordre de 28.32 N/mm<sup>2</sup>.

D'après le tableau [4.3], la rupture est adhésive entre la colle et le dépôt et la force par unité de surface nécessaire pour arracher le dépôt de son substrat, doit être supérieure à 28,32 N/mm<sup>2</sup>.



**Figure 5.13** : micrographie du film déposé sur substrat (AISI316L) après les tests d'arrachement, a) - grossissement 200, b) - grossissement 600

### Discussions des résultats.

Pour les résultats des essais de microdureté et dans le cas des petites charges nous avons constaté que la courbe commence par une valeur maximale du titane, puis diminue rapidement jusqu'à une valeur qui restera constante correspondant au substrat. Etant donné que les courbes représentant l'évolution de la microdureté ont généralement une même allure, cela montre que la microdureté du film de titane n'est significative que pour les petites charges. Cependant pour les grandes charges, la profondeur de l'empreinte 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 substrats avec dépôts montre que même pour les grandes charges, le dépôt reste influant.

Pour les grandes charges, le dépôt peut se trouver dans deux situations différentes. Soit il se casse, soit il subit une déformation plastique. Dans le premier cas on observe un écaillage du dépôt autour de l'empreinte, par contre dans le second cas il prend la forme du pénétrateur et perd ses propriétés mécaniques avec la réduction de son épaisseur.

Afin d'avoir une idée claire sur l'adhérence du dépôt, nous avons au cours des travaux de H.Sedjal [40], dans le cadre de son mémoire de magister, comparer les images microscopiques des empreintes des échantillons étudiés et celles des échantillons provenant de la toute première déposition où peut être les conditions de déposition étaient mal maîtrisées. Il apparaît une différence remarquable entre les deux cas. Les films d'avant la maîtrise des conditions de déposition ont subi un écaillage autour de l'empreinte et nous remarquons une zone déformée sous une charge de 200g. Par contre, les images prises suite à la pénétration des dépôts des échantillons qui font l'objet de notre étude sont caractérisées par l'absence d'écaillage.

Concernant les résultats des tests d'arrachement présentés ci-dessus (figure 5.13 ) nous constatons une bonne adhérence des dépôts ce qui est en bon accord avec les résultats des essais de microdureté.

## 5.4 Caractérisation électrochimique.

### 5.4.1 - Mesure de la densité du courant de corrosion des différents matériaux. Choix des électrolytes

Nous avons utilisé comme électrolyte du sérum physiologique à trois pH différents pour prévoir l'influence d'éventuels changements de pH au niveau de la zone d'implantation. Les pH retenus sont :

- pH = 5.5,
- pH = 6.3,
- pH = 7.5.

Nous avons reporté les courbes de polarisation  $\log |i| = f(E)$  pour

- l'acier inoxydable AISI 316L (figure 5.14),
- le premier dépôt D1 (figure 5.15)
- le deuxième dépôt D2 (figure 5.16)

#### 5.4.1.1- Courbes de polarisation de l'acier inoxydable AISI 316L

Dans le cas de l'acier inoxydable, figure 5.14, la branche cathodique présente une partie linéaire (droite de Tafel) bien nette lorsque le pH de la solution est acide. Il est donc possible de déterminer graphiquement la valeur du courant de corrosion à l'intersection de la droite de Tafel cathodique au potentiel de corrosion. Avec l'augmentation du pH le courant cathodique diminue (en valeur absolue) pour un même potentiel, la vitesse de corrosion va elle aussi diminuer. Il faut noter un déplacement des branches cathodiques entre pH = 5,5 et pH = 6,3 et des valeurs expérimentales comparables entre pH = 6,3 et pH = 7,4.

Les branches anodiques présentent de façon générale un palier de passivation. Le courant de passivation ( $i_{\text{pass}}$ ) diminue lorsque le pH augmente de 5,5 à 6,3 puis reste très voisin lorsque le pH augmente à pH = 7,4. Dans le domaine anodique, il y a une rupture de passivité en présence des ions chlorure. Le potentiel de rupture de passivité augmente lorsque le pH augmente.

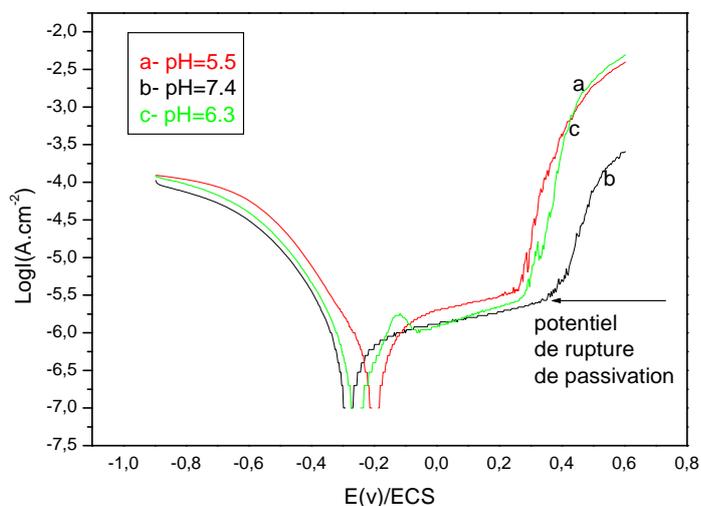


Figure 5.14 : Courbes de polarisation  $\log |i| = f(E)$  de l'acier inoxydable AISI 316L en milieu sérum physiologique à 37°C avec une vitesse de balayage  $1\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$  : a) pH=5.5, b) pH=7.4, c) pH=6.3.

#### 5.4.1.2 – courbes de polarisation du dépôt de titane D1

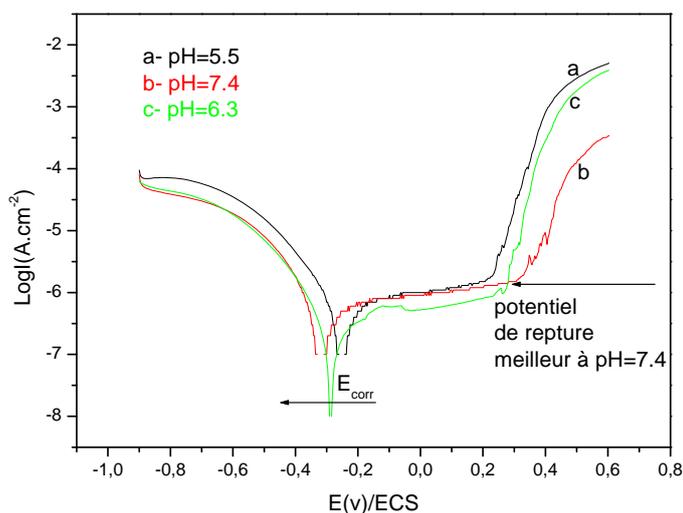


Figure 5.15 : courbes de polarisation  $\log |i| = f(E)$  du dépôt D1 sur l'acier inoxydable AISI 316L en milieu sérum physiologique à 37°C avec une vitesse de balayage  $1\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$  : a) pH=5.5, b) pH=7.4, c) pH=6.3.

Dans le cas du dépôt D1, figure 5.15, les courbes de polarisation obtenues sont analogues à celles du substrat seul. Le courant cathodique (en valeur absolue) est plus important lorsque le pH devient acide. Les branches anodiques sont caractéristiques d'une passivation sur une plage importante de potentiel ainsi que d'une rupture de passivité variable suivant le pH de l'électrolyte. La passivité optimale est observée pour  $\text{pH} = 6,3$  et la meilleure tenue à la rupture de passivité pour  $\text{pH} = 7,4$ .

#### 5.4.1.3 – Courbes de polarisation du dépôt de titane D2

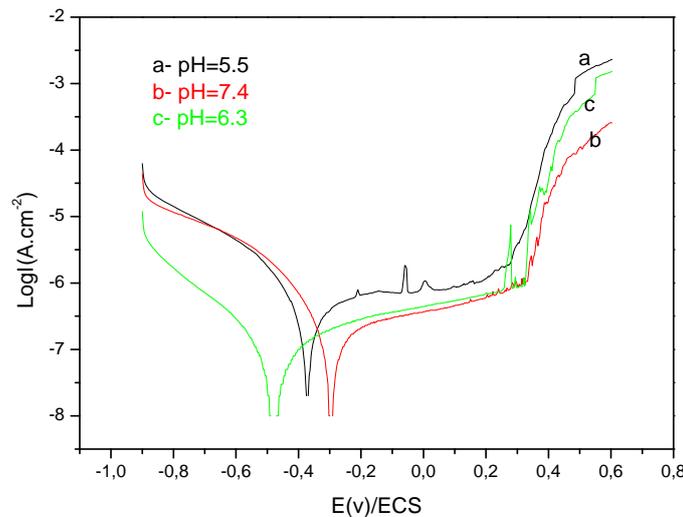


Figure 5.16 : courbes de polarisation  $\log |i| = f(E)$  du dépôt D2 sur l'acier inoxydable AISI 316L en milieu sérum physiologique à  $37^\circ\text{C}$  avec une vitesse de balayage  $1\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$  : a)  $\text{pH}=5,5$ , b)  $\text{pH}=7,4$ , c)  $\text{pH}=6,3$ .

Dans le cas du dépôt D2, figure 5.16, les courbes de polarisation obtenues sont sensibles aux variations du pH. Le courant cathodique (en valeur absolue) est minimal lorsque le  $\text{pH} = 6,3$ . Les branches anodiques sont caractéristiques également d'une passivation sur une plage importante de potentiel ainsi que d'une rupture de passivité variable suivant le pH de l'électrolyte. La passivité optimale est observée pour  $\text{pH} = 6,3$  et la meilleure tenue à la rupture de passivité pour  $\text{pH} = 7,4$ .

Pour les trois matériaux utilisés les courbes potentiodynamiques de polarisation obtenues dans le sérum physiologique,  $\text{pH}=6,3$  se trouvent, toujours intermédiaires, entre celles obtenues dans une solution de NaCl,  $\text{pH}=5,5$  et celles obtenues dans une solution NaCl,  $\text{pH}=7,4$ .

D'après les résultats obtenus représentés par les courbes de polarisation de la figure 5.14 pour l'acier inoxydable AISI 316L, de la figure 5.15 pour le premier dépôt D1 et de la figure 5.16 concernant le deuxième dépôt D2, nous constatons que le comportement électrochimique du dépôt D2 est plus intéressant concernant la résistance à la corrosion que celui de l'acier 316L et du premier dépôt D1. Dans les trois électrolytes utilisés le dépôt D2 possède le plus faible courant de corrosion, un plus large palier de passivation et un plus grand potentiel de piqûration.

L'autre résultat très important est le fait que même dans une solution NaCl à pH=5.5 le dépôt D2 possède un meilleur et large palier de passivation, un faible courant de corrosion et un potentiel de piqûration plus élevé que celui du substrat et du dépôt D1.

Les différents paramètres électrochimiques obtenus par le biais des courbes de polarisation,  $i = f(E)$ , confirment la meilleure résistance à la corrosion du deuxième dépôt D2, comme le montre les résultats de l'évolution de la résistance à la polarisation  $R_p$  et du courant de corrosion (tableaux 5.3, 5.4 et 5.5) obtenus dans les trois électrolytes à différents pH.

D'après les résultats regroupés dans le tableau 5.3 et 5.4, la résistance à la polarisation double en passant de l'acier inoxydable AISI 316L au dépôt D1 (200W/1h30mn). Ce résultat se reproduit aussi en passant du dépôt D1 au dépôt D2 (300W/30mn). Pour certaines valeurs de  $R_p$  nous constatons des écarts importants ce qui peut s'expliquer par l'état de surface qui n'est pas homogène avec la présence de piqûres de corrosion ce qui engendre une importante dispersion de résultats.

Les courbes de polarisation représentées dans la figure 5.17, montrent bien la position du comportement électrochimique des trois matériaux étudiés dans un électrolyte proche du milieu biologique en l'occurrence le sérum physiologique, pH=6.3.

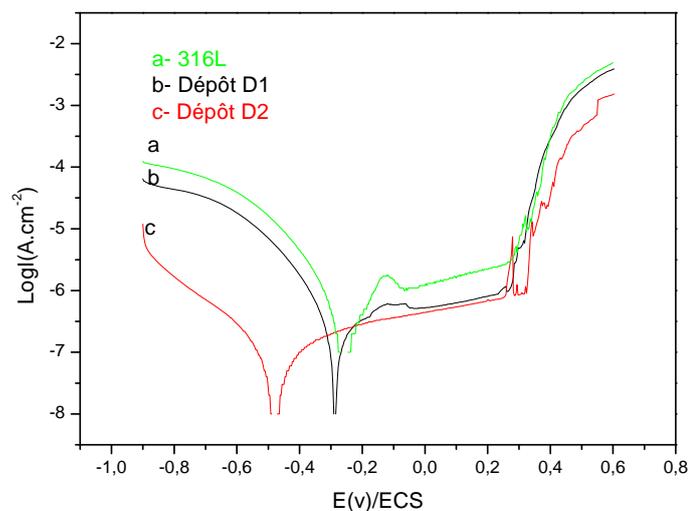


Figure 5.17 : courbes de polarisation  $\log|j|=f(E)$  des trois matériaux obtenues dans une solution de sérum physiologique, pH=6.3 à 37°C avec une vitesse de balayage  $1\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$  : a) acier 316L, b) dépôt D1, c) dépôt D2.

**Tableau 5.3 :** Influence du pH du sérum physiologique sur la résistance de polarisation anodique  $R_{p_a}$  des trois matériaux, acier inoxydable AISI 316L, dépôt D1, dépôt D2 à  $T = 37^\circ\text{C}$  : pH = 5,5 ; pH = 6,3 et pH = 7,4.

Type de matériau	Résistance à la polarisation anodique $R_{p_a}$ ( $\text{K}\Omega.\text{cm}^2$ )		
	pH =5,5	PH= 6,3	pH =7,4
<b>Acier AISi 316L</b>	10 $\pm$ 2	12 $\pm$ 2	13 $\pm$ 2
Dépôt de titane $\underline{D}_1$	12.5 $\pm$ 7	15 $\pm$ 6	18 $\pm$ 10
Dépôt de titane $\underline{D}_2$	20 $\pm$ 10	30 $\pm$ 4	38 $\pm$ 12

**Tableau 5.4 :** Influence du pH du sérum physiologique sur la résistance de polarisation cathodique  $R_{p_c}$  des trois matériaux, acier inoxydable AISI 316L, dépôt D1, dépôt D2 à  $T = 37^\circ\text{C}$  : pH = 5,5 ; pH = 6,3 et pH = 7,4.

Type de matériau	Résistance à la polarisation cathodique $R_{p_c}$ ( $\text{K}\Omega.\text{cm}^2$ )		
	pH= 5,5	pH =6,3	pH =7,4
<b>Acier AISI 316L</b>	10 $\pm$ 2	14 $\pm$ 4	14 $\pm$ 3
Dépôt de titane $\underline{D}_1$	19 $\pm$ 10	21 $\pm$ 10	40 $\pm$ 13
Dépôt de titane $\underline{D}_2$	31 $\pm$ 4	34 $\pm$ 6	55 $\pm$ 16

D'après les résultats regroupés dans le tableau 5.5, le courant de corrosion pour le dépôt D2 dans une solution NaCl, pH=5.5 est plus faible par rapport au courant de corrosion de l'acier AISI 316L dans une solution NaCl, pH=7.4. Un tel comportement

électrochimique du film de titane place ce dernier dans la gamme des matériaux les plus biocompatibles à l'interface os/implant.

**Tableau 5.5** : Courant de corrosion des trois matériaux, acier inoxydable AISI 316L, dépôt D1, dépôt D2 en milieu sérum physiologique à 37°C et aux différents pH 5,5 - 6,3 - 7,4.

Type d'échantillon	Courant de corrosion, $i_{\text{corros}}$ ( $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ )		
	PH= 5,5	pH =6,3	pH =7,4
<b>Acier AISI 316L</b>	1,16 $\pm$ 0.10	1,05 $\pm$ 0.10	0,95 $\pm$ 0.10
Dépôt de titane <u>D<sub>1</sub></u>	0,95 $\pm$ 0.10	0,65 $\pm$ 0.05	0,51 $\pm$ 0.05
Dépôt de titane <u>D<sub>2</sub></u>	0,65 $\pm$ 0.05	0,40 $\pm$ 0.05	0,36 $\pm$ 0.05

Ces premiers résultats obtenus, confirment que le dépôt D2-Ti /Acier AISI 316L résiste bien aux fluctuations de pH, allant de 7.4 à 5.5 par rapport aux deux autres matériaux.

#### 5.4.2 Etude du titane comme témoin

Après avoir confirmé la faible vitesse de corrosion du film de titane déposé sur l'acier inoxydable AISI 316L par PVD, nous nous sommes intéressés à la comparer au titane massif pur pris comme témoin.

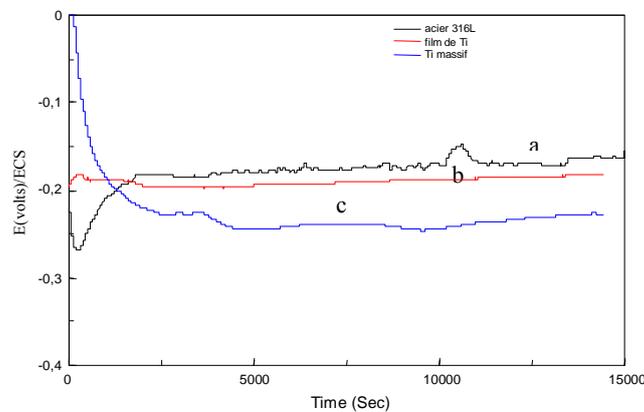
Une telle étude va permettre de suivre l'évolution des trois différents matériaux, dépôt de titane/acier AISI 316L, substrat acier AISI 316L et le titane massif pur en milieu sérum physiologique à 37°C et à pH = 6,3. Pour ce faire nous avons procédé de la façon suivante :

- tracer les courbes de suivi du potentiel de corrosion (OCP) aux temps longs sur plusieurs heures d'immersion.
- tracer les courbes de polarisation en fonction du temps d'immersion dans l'électrolyte et suivre l'évolution du courant de corrosion ainsi que les potentiels de piqûration.
- Analyser les résultats obtenus pour comparer le comportement électrochimique des trois matériaux utilisés.

- effectuer des tests de spectroscopie d'impédance électrochimique pour déterminer les propriétés des couches passives formées pendant l'immersion de longue durée.

#### 5.4.2.4 : Evolution du potentiel de corrosion de l'acier inoxydable, du titane massif pur et du dépôt de titane aux temps courts.

Nous avons reporté figure 5.18 les variations temporelles du potentiel de corrosion de l'acier inoxydable, du titane et du dépôt de titane en milieu, sérum physiologique, NaCl 9g/l à 37°C.



**Figure 5.18** : Evolution du potentiel de corrosion  $E_{\text{corr}}=f(\text{temps})$  de trois matériaux dans du sérum physiologique pH=6,3 à 37°C:

a) acier inoxydable AISI 316L ; b) film mince de titane ; c) titane massif pur,

On remarque clairement que le potentiel d'abandon relatif à l'électrode du dépôt de titane/acier AISI 316 L est un potentiel mixte situé entre celui de l'acier inoxydable 316L et celui du titane massif pur ce qui est en accord avec des données théoriques.

Les résultats donnent un potentiel de corrosion du dépôt de titane voisin de  $-190\text{mV/SCE}$  et pratiquement invariant.

L'acier inoxydable AISI 316 L reste passif dans cet électrolyte,  $E_{\text{corr}}$  est voisin de  $-170\text{ mV/SCE}$ . Le titane massif a son potentiel de corrosion qui décroît dans un premier temps puis se repassive très lentement,  $E_{\text{corr}}$  est voisin de  $-230\text{ mV/SCE}$ .

Ces résultats sont en accord avec les travaux de Zhno Cai et al [47-48] et de la littérature [1, 27].

### 5.4.2.5 - Evolution du Potentiel de corrosion de l'acier inoxydable, du titane massif et du dépôt de titane aux temps longs.

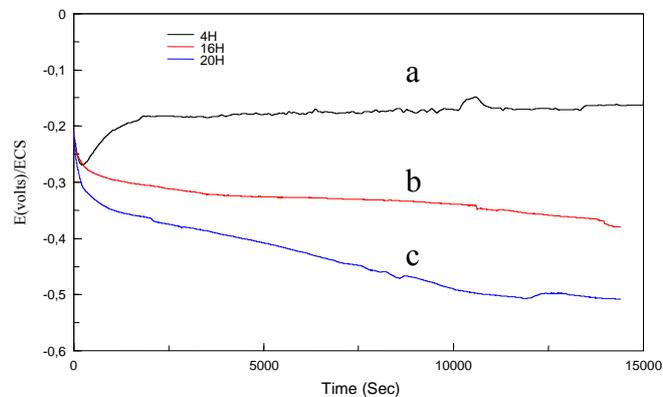
Etant donné que l'une des caractéristiques les plus importantes des implants métalliques exigée par les fabricants est la stabilité des paramètres électrochimiques pendant tout le long du séjour de l'implant dans le corps humain, nous avons jugé utile de suivre l'évolution des potentiels de corrosion en fonction du temps après plusieurs oxydations successives.

Pour comparer le comportement de ces trois matériaux en fonction du temps d'exposition dans NaCl 9g/L, pH=6.3, nous avons reporté (figures 5.19, 5.20 et 5.21) les variations de  $E_{corr}$ , après des temps d'immersion successifs plus importants. Les mesures sont réalisées sur la même électrode.

#### 5.4.2.5.1- acier inoxydable AISI316L

Dans le cas de l'acier inoxydable,  $E_{corr}$  est sensible au temps d'immersion en milieu sérum physiologique.  $E_{corr}$  décroît de  $-180$  mV/SCE après 4 heures d'immersion, à  $-400$  mV/SCE après 16h d'immersion et jusqu'à  $-490$  mV/SCE pour 20 heures d'immersion.

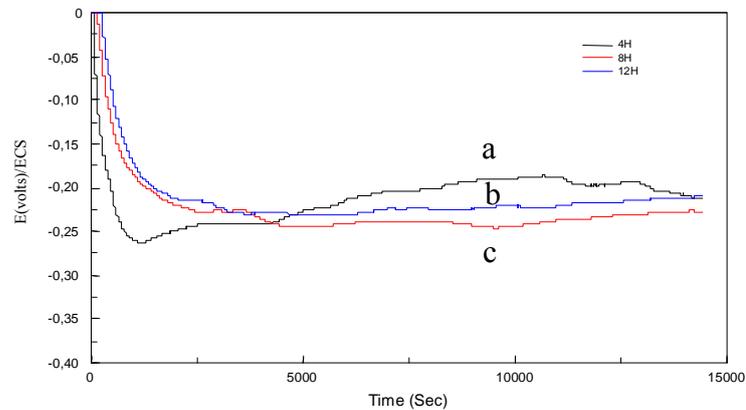
Cette diminution de  $E_{corr}$  devrait correspondre à une diminution de la passivité de l'acier inoxydable en milieu sérum physiologique et à son insuffisance pour limiter la corrosion sur le très long terme.



**Figure 5.19** : Evolution du potentiel de corrosion  $E_{corr}=f(\text{temps})$  de l'acier inoxydable 316L en fonction du temps d'oxydation dans du sérum physiologique (solution de NaCl 9g/l pH=6,3 à 37°C : a) après 4heures, b) après 16heures, c) après 20heures.

#### 5.4.2.5.2- Titane massif pur.

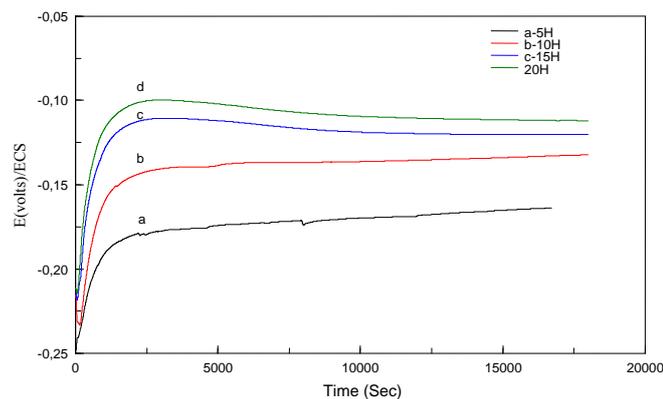
Dans le cas du titane massif, figure 5.20,  $E_{corr}$  se maintient autour de  $-200$  mV/SCE de 4 heures à 12 heures d'immersion. Le titane reste passif sur le long terme en milieu sérum physiologique.



**Figure 5.20** : Evolution du potentiel de corrosion  $E_{corr}=f(\text{temps})$  du titane massif en fonction du temps d'oxydation dans du serum physiologique (solution de NaCl 9g/l )

#### 5.4.2.5.3- Dépôt de titane/AISI316L

Dans le cas du dépôt de titane sur acier inoxydable, les courbes de la figure 5.21, donnent  $E_{corr}$  en fonction du temps d'immersion. Il y a une augmentation continue de  $E_{corr}$  pour des temps d'exposition dans la solution allant de 5heures jusqu'à 20 heures où  $E_{corr}$  atteint  $-100$ mV/SCE.



**Figure 5.21** : Evolution du potentiel de corrosion  $E_{corr}=f(\text{temps})$  du dépôt de titane en fonction du temps d'immersion dans une solution de serum physiologique (solution de NaCl 9g/l) pH=6,3 à 37°C. a) après 5h, b) après 10h, c) après 15h et d) après 20h..

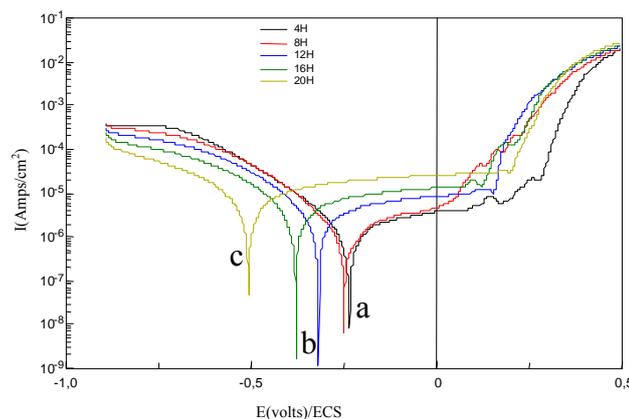
D'après ces résultats nous pouvons dire que le dépôt de titane sur l'acier inoxydable et le titane se passivent et restent passifs en milieu  $\text{Cl}^-$  9g/L,  $\text{pH} = 6.3$ . Dans le cas de l'acier inoxydable AISI 316L la diminution de  $E_{\text{corr}}$  peut avoir comme explication la dépassivation du matériau en milieu chlorure. L'utilisation de l'acier inoxydable dans cet électrolyte sur de longues durées serait risquée à la vue de ces résultats. La présence du titane déposé sur l'acier semble justifiée et devrait améliorer notablement la tenue à la corrosion.

#### 5.4.2.5.4 : Courbes de polarisation après, oxydations successives des trois matériaux utilisés et évolution des différents paramètres électrochimiques aux temps longs.

Afin de comparer les courants de corrosion ( $I_c$ ) et les résistances à la polarisation ( $R_p$ ) des différents matériaux acier inoxydable, titane et dépôt de titane sur acier inoxydable en milieu  $\text{NaCl}$  9g/L  $\text{pH} = 6.3$  nous avons tracé les courbes  $\log I = f(E)$  après différents temps d'immersion successifs.

#### Cas de l'acier inoxydable 316L.

Pour l'acier inoxydable AISI 316 L, figure 5.22,  $E_{\text{corr}}$  diminue jusqu'à atteindre -500mV lorsque le temps d'immersion passe de 4 heures à 20 heures. Ce résultat est conforme aux mesures précédentes. L'acier inoxydable reste passif dans un large domaine de potentiel anodique jusqu'à +100mV/SCE. Le courant de passivation augmente avec le temps d'immersion de l'électrode. La qualité de la couche passive se détériore. De la même façon nous pouvons déterminer que  $I_{\text{corr}}$  augmente et que  $R_p$  diminue en fonction du temps d'immersion (tableau 5.6). L'acier inoxydable AISI 316L est passif en milieu sérum physiologique mais sa tenue à la corrosion sur le long terme évolue très défavorablement.



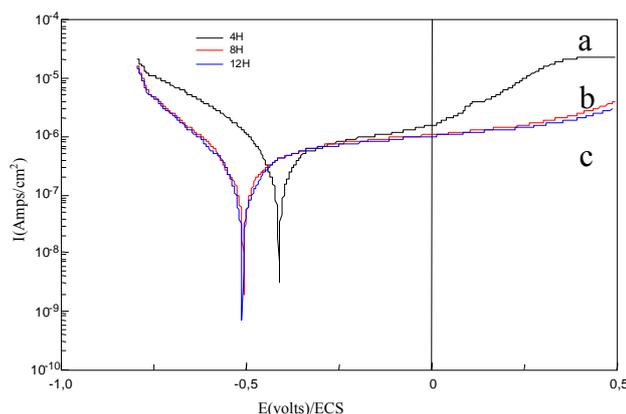
**Figure 5.22 :** Courbes de polarisation  $\log |i| = f(E)$  de l'acier inoxydable AISI 316L en fonction du temps d'immersion dans une solution de sérum physiologique  $\text{pH}=6,3$  à  $37^\circ\text{C}$ . Vitesse de balayage.  $v_b = 1\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$  :a) après  $t = 4\text{h}$  : b) après  $t = 12\text{h}$  : c) après  $t = 20\text{h}$ .

**Tableau 5.6** : Evolution de  $i_{\text{corr}}$ , de  $i_{\text{pass}}$  et de  $R_p$  de l'acier inoxydable AISI 316L en fonction du temps d'immersion en milieu sérum physiologique pH=6,3 à 37°C

Temps d'immersion (h)	$i_{\text{corr}}$	$i_{\text{pass}}$	$R_p$
	( $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ )	( $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ )	( $\text{k}\Omega\cdot\text{cm}^2$ )
4	0.9 $\pm$ 0.1	2.4 $\pm$ 0.3	27.0 $\pm$ 3
8	1.4 $\pm$ 0.1	3.8 $\pm$ 0.4	15.0 $\pm$ 2
16	2.4 $\pm$ 0.2	6.3 $\pm$ 0.6	12.4 $\pm$ 1
20	3.6 $\pm$ 0.3	13 $\pm$ 1.3	7.8 $\pm$ 1

### Cas du titane pur massif.

Pour le titane, figure 5.23,  $E_{\text{corr}}$  semble stabilisé après 8h d'immersion. Ce résultat est en accord avec les mesures précédentes. Le titane reste passif dans un large domaine de potentiel anodique jusqu'à + 250mV/SCE. Le courant de passivation n'évolue pas avec le temps d'immersion de l'électrode. La qualité de la couche passive reste invariante dans le temps. Le décalage du potentiel de corrosion en passant de 4h à 8h s'explique par le fait que l'état de surface n'est pas le même mais on note qu'il y a stabilisation à partir de 8h.



**Figure 5.23**: Courbes de polarisation  $\log |i| = f(E)$  du titane massif pur dans une solution de sérum physiologique pH=6,3 à 37°C. Vitesse de balayage :  $v_b = 1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ : a) après  $t = 4\text{h}$  ; b) après  $t = 8\text{h}$  ; c) après  $t = 20\text{h}$ .

De la même façon nous pouvons déterminer que  $I_{corr}$  et  $R_p$  ne dépendent pas du temps d'immersion (tableau 5.7). La tenue à la corrosion du titane sur le long terme devrait être satisfaisante.

**Tableau 5.7** : Evolution de  $i_{corr}$ , de  $i_{pass}$  et de  $R_p$  du titane en fonction du temps d'immersion en milieu sérum physiologique à  $T = 37^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH} = 6.3$

Temps d'immersion (h)	$i_{corr}$ ( $\mu\text{A.cm}^{-2}$ )	$i_{pass}$ ( $\mu\text{A.cm}^{-2}$ )	$R_p$ ( $\text{k}\Omega.\text{cm}^2$ )
4	0.23 $\pm$ 0,02	0.52 $\pm$ 0,04	112 $\pm$ 15
8	0.16 $\pm$ 0,02	0.50 $\pm$ 0,04	150 $\pm$ 15
16	0.15 $\pm$ 0,01	0.48 $\pm$ 0,04	164 $\pm$ 16
20	0.13 $\pm$ 0,01	1.41 $\pm$ 0,08	180 $\pm$ 18

### Cas du dépôt de titane sur l'acier AISI316L.

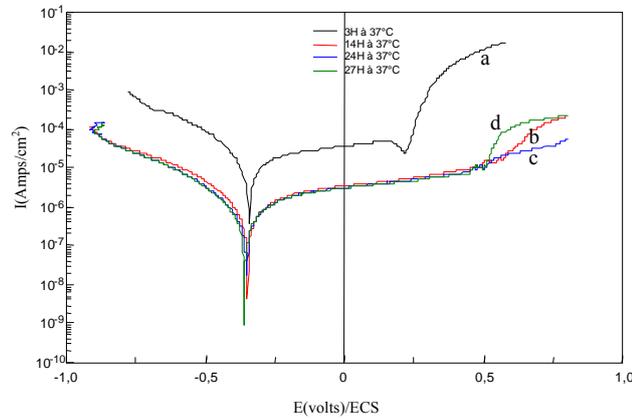
Concernant le dépôt de titane sur acier inoxydable les courbes de polarisation figure 5.24 mettent en évidence, une stabilité de  $E_{corr}$  en fonction du temps d'immersion. Le domaine anodique de passivité du dépôt de titane/acier inoxydable augmente de + 250mV/SCE à + 500 mV/SCE dès que le temps d'immersion atteint 16h.

Le courant de passivation diminue puis se stabilise avec le temps d'immersion de l'électrode. La qualité de la couche passive s'améliore puis reste invariante dès que le temps d'immersion atteint 16h.

Les valeurs de  $I_{corr}$  et  $R_p$  déterminées à l'aide des courbes de la figure 5.24, ne dépendent pas du temps d'immersion dès que le temps d'immersion atteint 16h (tableau 5.8). La tenue à la corrosion du dépôt de titane sur l'acier inoxydable sur le long terme devrait être satisfaisante et faire bénéficier le substrat des propriétés du titane.

**Tableau 5.8** : Evolution de  $i_{corr}$ , de  $i_{pass}$  et de  $R_p$  du dépôt de titane/acier AISI 316L en fonction du temps d'immersion en milieu sérum physiologique à  $T = 37^\circ\text{C}$  et à  $\text{pH} = 6.3$

Temps d'immersion (h)	$i_{corr}$ ( $\mu\text{A.cm}^{-2}$ )	$i_{pass}$ ( $\mu\text{A.cm}^{-2}$ )	$R_p$ ( $\text{k}\Omega.\text{cm}^2$ )
4	0.69 $\pm$ 0,15	1.70 $\pm$ 0,30	28 $\pm$ 3
8	0.46 $\pm$ 0,10	1.55 $\pm$ 0,30	57 $\pm$ 6
16	0.43 $\pm$ 0,10	1.48 $\pm$ 0,30	60 $\pm$ 6
20	0.35 $\pm$ 0,10	1.47 $\pm$ 0,30	74 $\pm$ 7



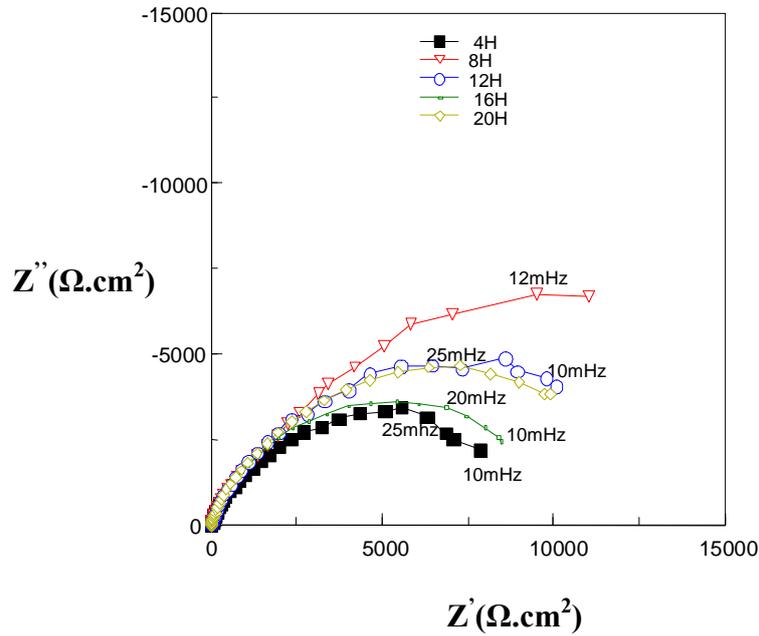
**Figure 5.24:** Courbes de polarisation  $\log |i| = f(E)$  du dépôt de titane sur acier inoxydable AISI 316L dans une solution de sérum physiologique à  $\text{pH}=6,3$  et à  $37^\circ\text{C}$  en fonction du temps d'immersion. Vitesse de balayage  $v_b = 1\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ . a) après 4h , b) après 08h , c) après 16h, d) après 20h.

### 5.4.3 : Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (SIE).

Nous avons comparé par spectroscopie d'impédance (SIE), les propriétés des couches passives de l'acier inoxydable AISI 316L, du titane et du titane déposé sur l'acier inoxydable. Les diagrammes sont tracés en milieu  $\text{NaCl}$  9g/L,  $\text{pH}=6.3$ ,  $37^\circ\text{C}$  après différents temps d'immersion de l'électrode de travail. Les mesures d'impédance électrochimiques sont réalisées au potentiel positif de  $30\text{V}/E_{\text{corr}}$ .

#### 5.4.3.1- Acier inoxydable 316L.

Les diagrammes d'impédance électrochimique tracé dans le plan Nyquist, concernant l'acier inoxydable pour différents temps d'immersion de l'électrode de travail dans l'électrolyte sont représentés en figure 5.25. Nous obtenons dans tous les cas des boucles capacitives qui évoluent en fonction du temps d'immersion.

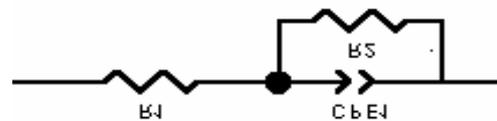


**Figure 5.25** Diagramme d'impédance électrochimique (Nyquist) de l'acier inoxydable 316L obtenu dans du sérum physiologique pH=6.3 en fonction du temps d'oxydation à 37°C.

Le circuit électrique équivalent retenu pour représenter ces diagrammes est présenté sur la figure 5.26. Il est composé d'une résistance de l'électrolyte (R1), suivie d'une résistance de transfert de charge électronique (R2) montée en parallèle avec une capacité de double couche électrochimique non idéale en raison de la présence d'une couche poreuse d'oxyde à la surface de l'électrode.

**Figure 5.26:** Circuit électrique équivalent

R1 : résistance de l'électrolyte  
 R2 : résistance de transfert  
 CPE1 : capacité de la double couche



La limite basse fréquence révélée par ces diagrammes augmente lorsque le temps d'immersion passe de 4h à 8h puis rediminue au-delà. Les résistances des couches d'oxyde au transfert de charge électronique enregistrées sont comprises entre 7 et 20  $k\Omega.cm^2$  (tableau 5.9). Ces résultats sont en accord avec les courbes de polarisation tracées. Selon ces résultats, nous pouvons conclure que la tenue à la corrosion de ce matériau montre des insuffisances aux temps longs.

Les paramètres électrochimiques regroupés dans le tableau 5.9 sont la résistance de l'électrolyte ( $R_e$ ), la résistance de polarisation ( $R_p$ ) donnée par la limite de l'impédance à basse fréquence, la capacité de double couche de l'électrode recouverte par la couche d'oxyde ( $C_d$ ) et l'épaisseur de la couche d'oxyde  $e_{ox}$ . Les fortes valeurs de capacité enregistrées, largement supérieures à celle d'une double couche électrochimique qui est de l'ordre de quelques dizaines de  $\mu F.cm^{-2}$ , sont expliquées par la formation d'une couche de produits de corrosion lors de l'immersion de l'électrode dans le milieu agressif des chlorures.

**Tableau 5.9 :** Evolution de  $R_{\acute{e}l}$ ,  $R_p$ ,  $EPC_{ox}$  et  $e_{ox}$  de l'acier inoxydable AISI 316L en fonction du temps d'immersion en milieu sérum physiologique, pH = 6.3, T= 37°C

Temps d'immersion (h)	$R_{\acute{e}l}$ ( $\Omega.cm^2$ )	$R_p$ ( $k\Omega.cm^2$ )	$EPC_{ox}$ ( $\mu F.cm^{-2}$ )	$e_{ox}$ ( $\mu m$ )
4	5.0 ± 0,5	8.0 ± 1	280 ± 30	28 ± 3
8	4.9 ± 0,5	15.0 ± 2	300 ± 30	27 ± 3
20	5.0 ± 0,5	12.0 ± 2	300 ± 30	27 ± 3

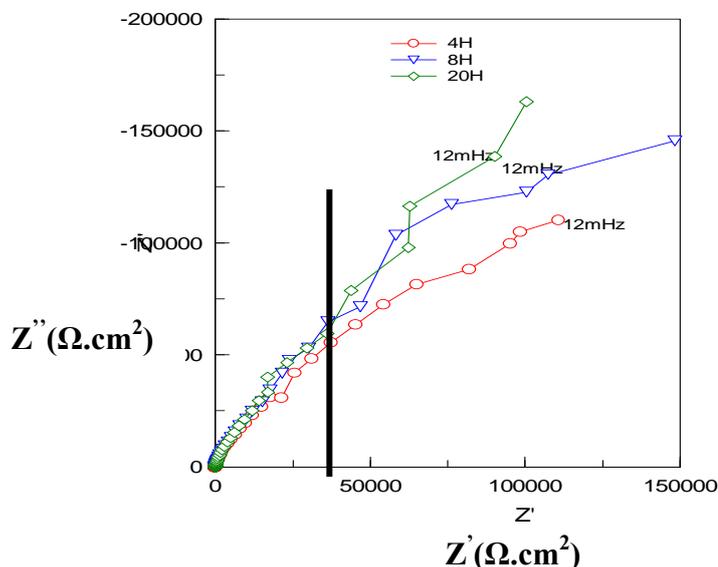
#### 5.4.3.2- Titane massif pur.

Les diagrammes d'impédance électrochimique (Nyquist), concernant le titane à différents temps d'immersion de l'électrode de travail dans l'électrolyte sont représentés sur la figure 5.27. Nous obtenons des boucles capacitives qui n'évoluent pas en fonction du temps d'immersion. Ceci est vraisemblablement dû à l'état de surface du titane qui reste presque inchangé dans le temps en raison de la présence d'une fine couche et homogène de  $TiO_2$ .

Le circuit électrique équivalent retenu pour représenter ces diagrammes reste analogue à celui présenté figure 5.26. Il est composé d'une résistance de l'électrolyte ( $R_1$ ), suivi en parallèle de la capacité de double couche électrochimique  $C_d$  de l'électrode de titane recouverte par son oxyde et de la résistance de la couche passive au transfert de charge électronique ( $R_2$ ).

La limite basse fréquence de ces diagramme est très importante, comparativement au cas précédent de l'acier inoxydable, et ne dépend pas du temps d'immersion (tableau 5.10). Cette limite qui exprime la résistance de la couche d'oxyde de titane avoisine la valeur de 270  $k\Omega.cm^2$ . Ces résultats sont aussi en accord avec les courbes de polarisation précédemment obtenues. Au vu des valeurs élevées de la résistance de polarisation, nous pouvons conclure que la tenue à la corrosion du titane est très

supérieure à celle de l'acier inoxydable. Ce résultat est conforté par la faible capacité de double couche qui avoisine la valeur de  $33 \mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$  révélatrice d'une bonne tenue à la corrosion. Une dispersion à haute fréquence à partir de 25000 mHz est mise en évidence.



**Figure 5.27:** Diagramme d'impédance électrochimique (Nyquist) du titane massif pur obtenu dans une solution de sérum physiologique pH=6.3 en fonction du temps d'oxydation à 37°C.

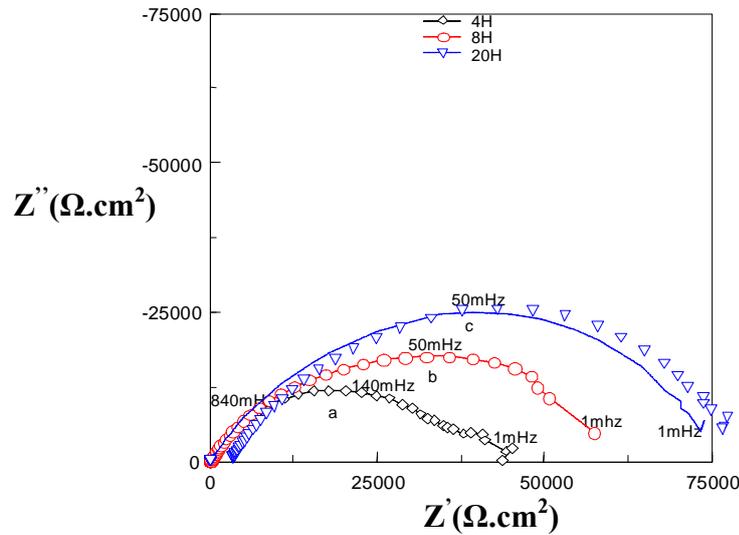
**Tableau 5.10 :** Valeurs de  $R_{\text{él}}$ ,  $R_p$ ,  $\text{EPC}_{\text{ox}}$  et  $e_{\text{ox}}$  du titane en fonction du temps d'immersion en milieu sérum physiologique, pH = 6.3 et T=37°C.

Temps d'immersion (h)	$R_{\text{él}}$ ( $\Omega\cdot\text{cm}^2$ )	$R_p$ ( $\text{k}\Omega\cdot\text{cm}^2$ )	$\text{EPC}_{\text{ox}}$ ( $\mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$ )	$e_{\text{ox}}$ ( $\mu\text{m}$ )
8	$5.0 \pm 1$	$270.0 \pm 30$	$33.1 \pm 5$	$0.28 \pm 0.03$
20	$6.0 \pm 1$	$274.0 \pm 30$	$35 \pm 5$	$0.28 \pm 0.03$

#### 5.4.3.3- Dépôt de titane /AISI316L.

Les diagrammes d'impédance électrochimique (Nyquist), concernant le dépôt de titane sur l'acier inoxydable à différents temps d'immersion dans la solution sont représentés sur la figure 5.28.

Nous obtenons des boucles capacitives dont la taille évolue en fonction du temps d'immersion. A priori ceci s'explique par une évolution de l'état de surface de l'électrode de travail qui serait le résultat d'une attaque par la solution de travail.



**Figure 5.28** : Diagramme d'impédance électrochimique (Nyquist) d'un film de titane obtenu dans du sérum physiologique (solution de NaCl 9g/l) pH=6,3 en fonction du temps d'oxydation à 37°C.

Le circuit électrique équivalent retenu pour représenter ces diagrammes reste analogue à celui présenté en figure 5.26. La limite basse fréquence qui renseigne sur la résistance de polarisation est importante et augmente avec le temps d'immersion (tableau 5.11). Les résistances des couches d'oxyde sont voisines de 30 - 75 kΩ suivant le temps d'immersion. Ces résultats sont en accord avec les courbes de polarisation. Les valeurs relativement élevées à la fois de la capacité de double couche et de la résistance de polarisation indiquent que la surface de notre électrode n'est pas tout à fait insensible à l'attaque des chlorures et que la tenue à la corrosion du dépôt de titane formé sur l'acier inoxydable est de qualité intermédiaire par rapport à celle du titane massif et de l'acier inoxydable.

**Tableau 5.11:** Valeurs de  $R_{\text{él}}$ ,  $R_p$ ,  $EPC_{\text{ox}}$  et  $e_{\text{ox}}$  du dépôt de titane/acier inoxydable AISI 316L en fonction du temps d'immersion en milieu sérum physiologique, pH = 6.3.

Temps d'immersion (h)	$R_{\text{él}}$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	$R_p$ ( $\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	$EPC_{\text{ox}}$ ( $\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$ )	$e_{\text{ox}}$ ( $\mu\text{m}$ )
4	$5.0 \pm 1$	$38.0 \pm 4$	$270 \pm 30$	$0.35 \pm 0.05$
20	$6.0 \pm 1$	$78.0 \pm 8$	$350 \pm 40$	$0.28 \pm 0.03$

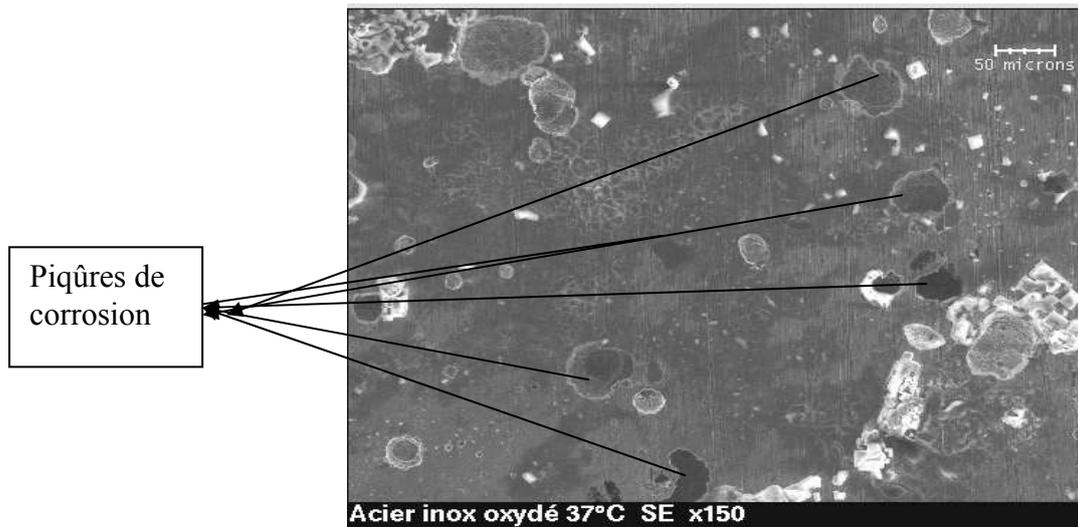
En effet, d'après les résultats portés sur le tableau précédent, nous constatons que la résistance à la polarisation  $R_p$  passe du simple au double (voir comparaison avec les valeurs portées sur les tableaux, 5.9, 5.10 et 5.11) ; il y a une même évolution de la résistance de la couche d'oxyde de titane  $R_{\text{ox}}$ . Ceci montre la grande sensibilité et la bonne durabilité du film d'oxyde de titane par rapport à l'acier inoxydable AISI 316L [49-51]. Ce dernier se dépassive en milieu chloruré aux temps longs. L'amélioration de  $R_p$  et  $R_{\text{ox}}$  accompagnée d'une diminution remarquable du courant de corrosion  $i_{\text{corr}}$  et du courant de passivation  $i_{\text{pass}}$  pour le dépôt de titane, constitue l'une des conditions électrochimiques, déterminante pour la biocompatibilité du matériau [27, 52, 53].

Cette évolution positive des caractéristiques électrochimiques peut, avoir comme explication, les propriétés remarquables de l'oxyde  $\text{TiO}_2$  du film de titane ( stabilité et durabilité ), contrairement au film d'oxyde de l'acier inoxydable qui se fragilise après des durées d'immersion prolongées dans l'électrolyte utilisé [1, 19, 54].

### 5.5 - Observation des surfaces de l'acier AISI 316L et du dépôt de Ti/acier AISI 316L après immersion et oxydation successives.

L'observation au microscope électronique à balayage (MEB), de la surface, de l'électrode après les tests d'impédance électrochimique montre :

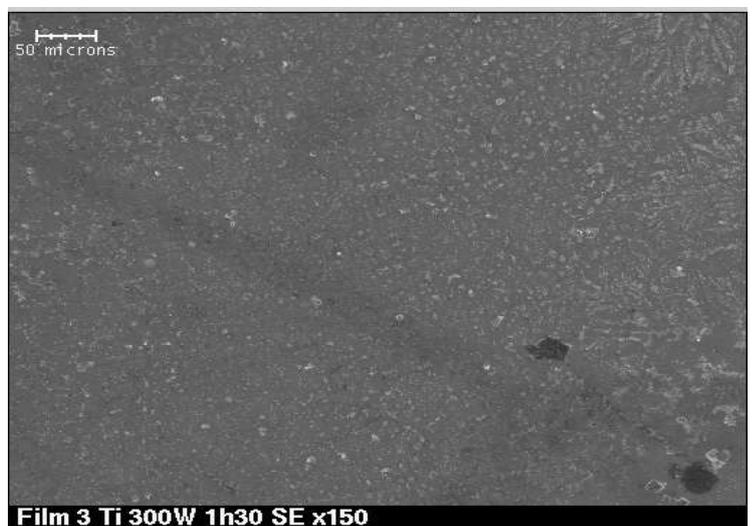
- a- une surface caractérisée par la présence de piqûres de corrosion concernant le substrat (acier AISI 316L) après 20 heures d'oxydation, figure 5.29.

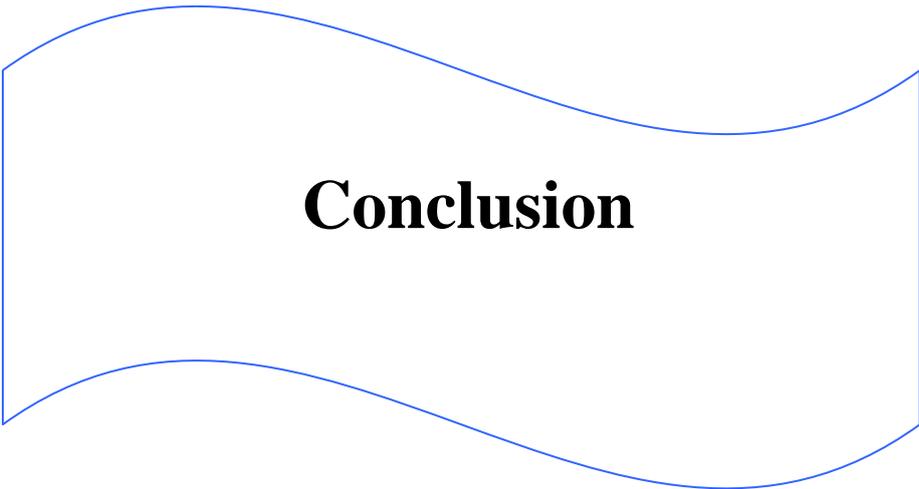


**Figure 5.29.** Vue générale de l'acier inoxydable (AISI 316L) après un temps d'oxydation de 20H dans une solution de sérum physiologique pH=6.3 à 37°C

- b- Absence de piqûres de corrosion pour l'électrode recouverte d'un film mince de titane après un temps d'oxydation de 20 heures figure 5.30.

**Figure 5.30.** Vue générale du dépôt de titane/acier inoxydable après un temps d'oxydation de 20H dans une solution de sérum physiologique pH=6.3 à 37° observée au MEB.





**Conclusion**

## Conclusion

Dans notre étude nous avons procédé à la caractérisation métallurgique, mécanique et électrochimique, d'un dépôt de titane sur l'acier inoxydable AISI 316L obtenu par PVD (pulvérisation cathodique) en utilisant plusieurs techniques expérimentales d'investigation. Les résultats obtenus sont comparés à ceux du substrat caractérisé dans les mêmes conditions tout en prenant le titane massif pur comme témoin.

Pour le comportement mécanique, les résultats obtenus après les différents essais (microdureté, traction, test d'arrachement) montrent que les valeurs des caractéristiques mécaniques pour le matériau utilisé comme substrat (AISI 316L) rentrent bien dans la fourchette des propriétés données par la littérature [1, 4].

- la résistance moyenne à la traction voisine de  $587 \text{ N/mm}^2$  et l'allongement à la rupture proche de 65% (tableau 5.2) de l'acier inoxydable 316L sont caractéristiques d'un acier inoxydable austénitique et présentent ainsi un compromis acceptable entre la résistance et la plasticité.
- Un tel compromis ne risque pas d'être altéré après un dépôt d'un film mince de titane qui ne dépasse pas  $1.5 \mu\text{m}$  d'épaisseur.
- Les courbes représentant l'évolution de la microdureté montrent que la microdureté du film de titane n'est significative que pour les petites charges. Le cas des grandes charges, la microdureté de l'acier recouvert de titane devient graduellement comparable à celle du substrat.
- L'écart entre les valeurs de la microdureté du substrat nu et celle de l'acier 316L avec dépôt de titane montre que même pour les grandes charges, le dépôt reste influant.
- Les tests d'arrachement montrent que la rupture est adhésive entre la colle et le dépôt et la force par unité de surface nécessaire pour arracher le film de son substrat, doit être supérieure à  $28.32 \text{ N/mm}^2$ . La bonne adhérence du dépôt de titane confirme les résultats des essais de microdureté.

Du point de vue électrochimique, le dépôt de titane obtenu par PVD sur l'acier inoxydable AISI316L doit répondre aux conditions d'utilisation d'un biomatériau. La tenue à la corrosion en milieu sérum physiologique (NaCl 9g/L) et à  $37^\circ\text{C}$  doit être satisfaisante sur de très longues durées.

Les comparaisons entre l'acier inoxydable AISI 316, le titane et le dépôt de titane sur acier inoxydable permettent d'indiquer que :

- la passivité de l'acier inoxydable AISI 316 L seul (qui représente le substrat) peut être insuffisante au temps longs. Le courant de corrosion augmente au cours du temps en milieu chlorure. Cette modification de la passivation, peut provoquer des changements du pH du milieu tissulaire ce qui n'est pas souhaitable en implantologie.

- la passivité du titane est très satisfaisante et s'améliore au cours du temps.
- la présence du dépôt de titane sur l'acier inoxydable améliore la passivité totale de la surface et cette passivation reste stable au cours du temps.

le film mince de titane possède :

- un large domaine de passivation,
- un haut potentiel de piqûration
- un faible courant de corrosion,
- une résistance de polarisation importante,
- une passivation prolongée avec le temps d'immersion dans la solution.
- une bonne biocompatibilité.

La spectroscopie d'impédance électrochimique confirme la même évolution concernant les propriétés de la couche passive.

Le bon comportement mécanique et électrochimique du couple film de titane/AISI 316L obtenu par PVD ( pulvérisation cathodique ) répond d'une manière générale aux conditions minimales exigées par les fabricants pour son utilisation en implantologie.

D'après ces résultats nous pouvons confirmer que le film mince de titane en contact avec un milieu biologique assure une meilleure biocompatibilité que l'acier inoxydable AISI 316L.

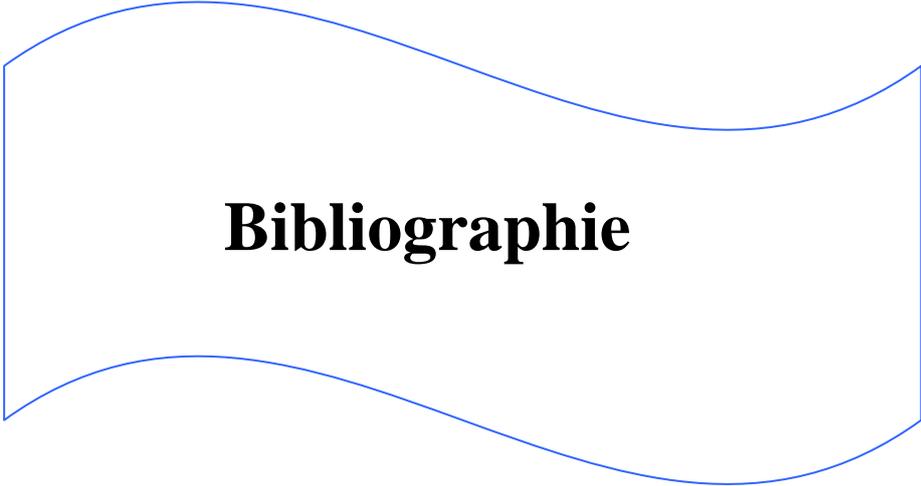
Cette étude peut être complétée par d'autres travaux de recherche comme :

**-l'amélioration de la biocompatibilité par phosphatation.**

**-l'étude de la durabilité du dépôt de Ti ( vieillissement à long terme)**

**-la modélisation FEM et prédiction de la tenue à la corrosion.**





# **Bibliographie**

## Références

- [1] : D.Muster. Biomatériaux et biomateriels en chirurgie osseuse et dentaire (1<sup>er</sup> partie). Editions Techniques-Encyclopédie Médico-Chirurgicale (Paris-France) 22-014-F-101-14 (1993) .
- [2] : Y. Okazaki, Raos, Y. Ito, T. Tateishi. Corrosion resistance mechanical properties, corrosion fatigue strength and cyto-compatibility of new Ti alloys without Al and V. Biomaterials; 19: 1197-1215, (1998).
- [3] : D.Muster. Biomaterials, 1 ; 73-93 (1987).
- [4] : J.Y Moraux: Les aciers inoxydables utilisés dans l'industrie médicale : implants et instruments chirurgicaux. La Technique, 329, 25-32 (2001).
- [5] : D.Muster, M.Champy. Actualités Odonto-stomatologiques, 121,109-116 (1978).
- [6] : B.Grosogeat, J.Brugirard. Les essais de corrosion des biomatériaux. Leurs usages, leurs limites, leurs fondements. Matériaux et techniques; 5-6 : 15-28 (2001).
- [7] V. Comte, « Etude in vitro des fibroblastes gingivaux sur l'alliage nickeltitane, influence des états de surfaces », Mémoire de l'Ecole Pratique des HautesEtudes, Grenoble, (2003).
- [8] : M. Browne, P.J.Gregson, R.H.West.Journal of Materials Science: Materials in Medecine. 7 ; 323- 329 (1996).
- [9] : Moyen B, Comtet JJ. Les biomatériaux en chirurgie orthopédique : exigences et caractérisation. Actes des journées du GRECO, Arc et Senans, 20-22; pp 25-30 ; avril (1979) .
- [10].J. Levesque, D. Montovani,« Principales qualités des biomatériaux métalliques: résistance à la corrosion », Le médecin de Québec, Vol. 38, N°8, août (2003).
- [11] : D.Muster, M.Champy. Actualités Odonto-stomatologiques, 121,109-116 (1978).
- [12] : M.Merle, M.Gantois. Les biomatériaux métalliques : aspects chirurgicaux, mécaniques et métallurgiques. La Technique, 311 ; 53-56 (1998).
- [13] : Park JB, Lakes RS. Biomaterials: an introduction. Plenum Press. New York; 394p (1992).
- [14] : Barenberg SA. Abridged report of the committee to survey the needs and opportunities for the biomaterials industry. J Biomed Mat Res ; 22 : 1267-1291(1988).

[15] : Williams DF. Tissue-biomaterial interactions. J Mater Sc ; 22 : 3421-3445 (1987).

[16] : Chevalier GM. L'avenir radiex des biomatériels. Le Le courrier du CNRS ; 58 : 61-62 (1985).

[17] : B.D.Rater, A.S.Hoffman, F.J.Schoen, J.E.Lemons. Biomaterials science : An introduction to medecine, Academic Press, San Diego p2, (1996).

[18] : Michel Colombié et coll. Matériaux Industriels-Matériaux Métalliques. Dunod, Paris ;193-204 (2000).

[19] : Rainer Schmidt. « Comportement des matériaux dans les milieux biologiques ». Traité des matériaux, Tome 7. Ed Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, Lausanne, CH, 279-304 (1999).

[20] : M. Pourbaix. Atlas d'équilibres électrochimiques à 25°C. EdGauthier Vilars .Paris, Fr 213-221(1963).

[21] : B.D.Ratner, A.S.Hoffman, F.J.Schoen, J.E.Lemons: « Biomaterials sciences: An introduction to materials in Medicine », Academic Press, San Diego P2; (1996).

[22] : F.Guilmot : « Etude métallurgique de Titane pour applications biomédicales », Thèse de Doctorat, Université de Rennes, Décembre (2000).

[23] : M.F.Lopez, A.Gutiérrez, T.A.Jiménez. Surface characterization of new non-toxic titanium alloys for use as biomaterials. Surface Science 482-485 300-305 (2001).

[24] : B.Gelas, M.Armand, L.Seraphin, R.Tricot : « Titane et alliages de Titane », Revue Technique de l'Ingénieur, M557, (1990).

[25] : F.Prima : « Etude métallurgique d'un nouvel alliage de Titane  $\beta$  métastable », Thèse de Doctorat en Sciences des Matériaux Option métallurgie, INSA Rennes (2000).

[26] R.Leveque : « Traitements thermiques des alliages de Titane », Revue Technique de l'Ingénieur Vol M1135, (1990).

[27] : D. Landolt. Corrosion et chimie de surfaces des matériaux. Traité des Matériaux, Tome 12. Ed Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, Lausanne, CH 166-205 (1999).

[28] : R. Eloy : Mécanismes et conséquences de la corrosion de l'acier AISI 316L constitutif d'ensembles vis-plaques. BIOMATH S.A. Société NUMIDIC, Décembre (1998).

[29] L.Sedel, C.Janot : « Biomatériaux », Rapport de l'Inter commission N°1 de l'INSERM, Faculté de Médecine Lariboisière Paris (2000).

[30] : A. J. Sedricks, « Corrosion of stainless steel », Edition John Wiley & Son, (1996).

[31] : S. Audisio, M. Caillet, A. Galerie, H. Mazille. Revêtements et traitements de surface. Fonctionnalité, durabilité, procédés. Ed Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, Lausanne, CH 335-354 (1999).

[32] : Lech. Pawlowski. Dépôt Physiques. Techniques, microstructures et propriétés. Presses Polytechniques et Universitaires Romande. CH-1015 Lausanne 35-54 (2003).

[33] : R.Lévêque. Les différents procédés de réalisation de dépôts. Dossier revêtement et traitement thermique ». PYC Edition - N°305, 1-2 25-32 (1998).

[34] Y.M.Jiang : « Pulvérisation cathodique assistée par ordinateur », Thèse de Doctorat, Université Paris Sud centre d'Orsay P4-12, (1992).

[35] : J.Rech, « Contribution à la compréhension des modes d'actions tribologiques et thermiques des revêtements en usinage », thèse de doctorat, ENSAM, décembre, (2002).

[36] : A.Richard, A. M. Durand, « Le vide, les couches minces, les couches dures ». Editions de physique, (1973).

[37] : N.Djelit, « Caractérisation de dépôts PVD de Titane sur Inox »,DEA, Mécanique-Matériaux-Structures-Procédés Metz, juillet (2003).

[38] : B. Agius, M. Froment. Surfaces, interfaces et films minces. Observations et analyses. Ed Dunod, Paris, Fr ; 66-88 (1990).

[39] : J-P. Eberhart : Analyse structurale et chimique des matériaux. Ed Dunod, Paris, France (1989).

[40] : 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).

[41] : G. MURRY, Techniques d'ingénieur M 121, p 01(1988).

[42] : Traité des matériaux : introduction à la science des matériaux ; Wilfried Kurz et Jean P Mercier Gérard Zembelli, romandes, p 238 (1987).

[43] : Norme française AFNOR NF S 94-072, Matériaux pour implants chirurgicaux « Détermination de l'adhérence en traction des revêtements phosphocalciques pour applications biomédicales ». ISSN 0335- 3931, Novembre (1998).

[44] : J P. Diard, B le Gorrec , C Montella.Cinétique Electrochimique, Edition Hermann, (1996).

[45] : A J.Bard, L R. Faulkner. Electrochimie , Principales Méthodes et applications. Edition Masson.

[46] : M.Boinet, « Etude de la passivation du nickel en milieu borate », DEA Electrochimie LEPMI, INPGrenoble, Juillet (2001).

[47] : Z. Cai , T. Shafer, I. Watanabe, M. E. Nunn, T. Okabé. Biomaterials 24; 213-218 (2003).

[48] : M. Koike, Z. Cai, H. Fujii, M. Brezner, T. Okabe. Biomaterials 24 (2003) 4541-4549 (2003).

[49] : T. Hanawa and M. Ota. Characterization of surface film formed on titanium in electrolyte using XPS. Applied Surface Science 55 ;269-276 (1992).

[50] : D. S. Sutherland , P.D. Forshaw, G.C.allen, I.T. Brown and K.R.Williams. Surface analysis of titanium implants. Biomaterials , vol.14N°12, 896-899 (1993).

[51] H.C.Liu and S.P. Murarka, « Oxidation induced stresses and some effects on the behavior of oxide films », J.Appl. Phys.,72 (8), pp. 3458 – 3463 (1992).

[52] :M.P.Casaletto, G.M.Ingo, S.Kacialis, G.Mattogno. Surface studies of in vitro biocompatibility of titanium oxide coatings. Applied Surface science 172;167-177 (2001).

[53] : D.Krupa, J.Baszkiewicz, J.w.Sobczak. Influence of anodic oxidation on the bioactivity and corrosion resistance of phosphorus-ion implanted titanium. Vacuum 70 109-113 (2003).

[54] : B. Feng, J.Weng, B.C. Yang, S.X.Qu, X.D.Zhang, Biomaterials 24 4663-4670 (2003).

# ***ANNEXES***

## Liste des figures

<b>Chapitre I : Les Biomatériaux.....</b>	<b>06</b>
<b>Figure 1.1 :</b> Schématisation de la réponse tissulaire aux métaux implantés [1].....	14
<b>Figure 1.2 :</b> Interfaces os-titane [1].....	22
<b>Chapitre II : Corrosion Des Biomatériaux Métalliques.....</b>	<b>23</b>
<b>Figure 2.1 :</b> Diagramme de Pourbaix pour le Fer metal ( d'après Hench et Ethridge, 1982).....	25
<b>Figure 2.2 :</b> Courbes de polarisation d'un métal présentant 3 régimes de corrosion ( d'après Hench et Ethridge, 1982 ).....	26
<b>Figure 2.3 :</b> Les résistances de polarisation, globalement proportionnelles à la résistance à la corrosion, sont groupées selon le type de réaction [1].....	31
<b>Figure 2.4 :</b> Les différents types de protection contre la corrosion.....	33
<b>Figure 2.5 :</b> Diagramme I-U pour une protection cathodique contre la corrosion par adsorption de particules étrangères (a) et par utilisation d'une anode réactive (b) : $K_p$ = direction de polarisation à la cathode ; Ox = partie anodique ( oxydation ) [19].....	34
<b>Figure 2.6 :</b> Courbes stationnaires densité de courant-potentiel d'un métal pouvant être revêtu d'une couche de passivation(1) d'un métal naturellement passif (2). Influence d'éléments d'alliages sur la courbe de passivation (anode).....	35
<b>CHAPITRE III : Les Techniques de Dépôts Physiques en Phase Vapeur ( PVD ).....</b>	<b>38</b>
<b>Figure3.1 :</b> Schéma d'un procédé typique de dépôt [32].....	38
<b>Figure 3.2 :</b> Schéma d'une installation de pulvérisation cathodique d'un système à diode à courant continu ( la cible est la cathode et le substrat-anode) [32].....	40
<b>Figure 3.3 :</b> Une collision élastique entre projectile et une cible immobile [32].....	41
<b>Figure 3.4 :</b> Comparaison des distributions de vitesses des atomes de cuivre évaporés et pulvérisés par les ions de $Hg^+$ , d'énergie $E_p = 600$ eV [32].....	42
<b>Figure 3.5 :</b> Procédé diode plane[33].....	43

<b>Chapitre IV : Matériaux et Méthodes Expérimentales.....</b>	<b>47</b>
<b>Figure 4.1 :</b> Schéma d'une pastille en acier inoxydable 316L.....	47
<b>Figure 4.2 :</b> Schéma du principe de déposition ( pulvérisation cathodique[34].....	48
<b>Figure 4.3:</b> Photographie MEB obtenue avec le détecteur d'électrons rétrodiffusés de l'acier inoxydable AISI 316L [37].....	49
<b>Figure 4.4 :</b> Schéma représentant les différentes surfaces testées en microdureté.....	52
<b>Figure 4.5 :</b> a) Schéma de l'essai de dureté Vickers; b) image microscopique de son empreinte.....	53
<b>Figure 4.6 -</b> Schéma de principe du test d'arrachement.....	54
<b>Figure 4.7 :</b> Embout d'électrode tournante pour disque amovible, a)- schéma, b)- photographie.....	56
<b>Figure 4.8 :</b> courbe schématique de polarisation montrant des droites deTafel Cathodique du substrat (acier 316L), dans une solution 09% NaCl, à 37°C.....	58
<b>Figure 4.9 :</b> Installation utilisée pour l'étude électrochimique.....	60
<b>Figure 4.10 :</b> Schéma de la cellule électrochimique.....	61
<b>Figure 4.12 :</b> Electrode à disque tournant.....	62
<b>Figure 4.13 :</b> Ecoulement laminaire de l'électrolyte près d'une électrode à disque tournant[27].....	62
<b>CHAPITRE V : Résultats et Discussion.....</b>	<b>63</b>
<b>Figure 5.1:</b> vue générale de la surface du substrat (316L) observée au microscope électronique a balayage.....	63
<b>Figure 5.2 :</b> spectre d'analyse globale de l'électrode en acier inoxydable 316L (substrat) observé au microscope électronique a balayage.....	63
<b>Figure 5.3-a :</b> vue générale de la surface du dépôt de titane/ AISI316L, obtenu par pulvérisation cathodique observée au microscope électronique à balayage.....	64
<b>Figure 5.3-b:</b> micrographie en coupe du couple dépôt de titane /AISI 316LSEM observée au Microscope Electronique à Balayage.....	65

<b>Figure 5.4 :</b> spectre d'analyse globale d'une électrode tournante recouverte d'un film de titane par PVD (pulvérisation cathodique) observé au microscope électronique à balayage.....	65
<b>Figure 5.6 :</b> Spectre de diffraction à rayons-x du substrat (acier AISI 316L).....	66
<b>Figure 5.7 :</b> spectre de diffraction à rayons-x du film de titane obtenu sur l'acier inoxydable AISI 316L par PVD.....	67
<b>Figure 5.8:</b> Microdureté de l'acier 316L sous une charge de 200 g, 30 points de mesure sont choisis arbitrairement.....	69
<b>Figure 5.9 :</b> Variation de la microdureté du substrat avec dépôt et substrat nu en fonction de la charge appliquée.....	71
<b>Figure 5.10 :</b> Variation de la microdureté en fonction de la profondeur relative $\beta_0$ de l'échantillon .....	71
<b>Figure 5.11 :</b> Variation de la profondeur de l'empreinte de pénétration en fonction de la charge appliquée (cas du substrat revêtu et substrat nu).....	72
<b>Figure 5.12 :</b> Courbe conventionnelle de traction la courbe épaisse est celle de l'éprouvette Ep01, la courbe fine est celle de l'éprouvette Ep02 et la courbe discontinue est celle de l'éprouvette Ep03.....	73
<b>Figure 5.13 :</b> Photographie du film déposé sur substrat (AISI316L) après les tests d'arrachement, a)- grossissement 200, b)- grossissement 600.....	75
<b>Figure 5.14 :</b> Courbes de polarisation $\log  i  = f(E)$ de l'acier inoxydable AISI 316L en milieu sérum physiologique à 37°C avec une vitesse de balayage $1\text{mV.s}^{-1}$ : a) pH=5.5, b) pH=7.4, c) pH=6.3.....	77
<b>Figure 5.15 :</b> courbes de polarisation $\log  i  = f(E)$ du dépôt D1 sur l'acier inoxydable AISI 316L en milieu sérum physiologique à 37°C avec une vitesse de balayage $1\text{mV.s}^{-1}$ : a) pH=5.5, b) pH=7.4, c) pH=6.3.....	77
<b>Figure 5.16 :</b> courbes de polarisation $\log  i  = f(E)$ du dépôt D2 sur l'acier inoxydable AISI 316L en milieu sérum physiologique à 37°C avec une vitesse de balayage $1\text{mV.s}^{-1}$ : a) pH=5.5, b) pH=7.4, c) pH=6.3.....	78
<b>Figure 5.17 :</b> courbes de polarisation $\log  j  = f(E)$ des trois matériaux obtenues dans une solution de sérum physiologique, pH=6.3 à 37°C avec une vitesse de balayage $1\text{mV.s}^{-1}$ : a) acier 316L, b) dépôt D1, c) dépôt D2.....	79
<b>Figure 5.18 :</b> Evolution du potentiel de corrosion $E_{\text{corr}} = f(\text{temps})$ de trois matériaux dans du sérum physiologique pH=6,3 à 37°C: a) acier inoxydable AISI 316L ; b) film mince de titane ; c) titane massif pur.....	82

**Figure 5.19 :** Evolution du potentiel de corrosion  $E_{corr}=f(\text{temps})$  de l'acier inoxydable 316L en fonction du temps d'oxydation dans du sérum physiologique (solution de NaCl 9g/l pH=6,3 à 37°C : a) après 4heures, b) après 16heures, c) après 20heures.

.....83

**Figure 5.20 :** Evolution du potentiel de corrosion  $E_{corr}=f(\text{temps})$  du titane massif en fonction du temps d'oxydation dans du serum physiologique (solution de NaCl 9g/l )

.....84

**Figure 5.21 :** Evolution du potentiel de corrosion  $E_{corr}=f(\text{temps})$  du dépôt de titane en fonction du temps d'immersion dans une solution de sérum physiologique (solution de NaCl 9g/l) pH=6,3 à 37°C. a) après 5h, b) après 10h, c) après 15h et d) après 20h.....84

**Figure 5.22 :** Courbes de polarisation  $\log |i| =f(E)$  de l'acier inoxydable AISI 316L en fonction du temps d'immersion dans une solution de sérum physiologique pH=6,3 à 37°C. Vitesse de balayage.  $v_b = 1\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$  : a)après t = 4h ; b) après t = 12h ; c) après t = 20h.....85

**Figure 5.23:** Courbes de polarisation  $\log |i| =f(E)$  du titane massif pur dans une solution de sérum physiologique pH=6,3 à 37°C. Vitesse de balayage :  $v_b = 1\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$  : a) après t = 4h ; b) après t = 8h ; c) après t = 20h.....86

**Figure 5.24:** Courbes de polarisation  $\log |i| =f(E)$  du dépôt de titane sur acier inoxydable AISI 316L dans une solution de sérum physiologique à pH=6,3 et à 37°C en fonction du temps d'immersion. Vitesse de balayage.  $v_b = 1\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ . a) après 4h, b) après 08h, c) après 16h, d) après 20h.....88

**Figure 5.25** Diagramme d'impédance électrochimique (Nyquist) de l'acier inoxydable 316L obtenu dans du sérum physiologique pH=6.3 en fonction du temps d'oxydation à 37°C.....89

**Figure 5.26:** Circuit électrique équivalent .....89

**Figure 5.27:** Diagramme d'impédance électrochimique (Nyquist) du titane massif pur obtenu dans une solution de sérum physiologique pH=6.3 en fonction du temps d'oxydation à 37°C.....90

**Figure 5.28 :** Diagramme d'impédance électrochimique (Nyquist) d'un film de titane obtenu dans du sérum physiologique(solution de NaCl 9g/l) pH=6,3 en fonction du temps d'oxydation a 37°C.....91

**Figure 5.29.** Photographie MEB de l'acier AISI 316L après un temps d'oxydation de 20H dans une solution de sérum physiologique pH=6.3 à 37°C .....93

**Figure 5.30.** Photographie MEB du dépôt de titane/acier AISI 316L après un temps d'oxydation de 20H dans une solution de sérum physiologique pH=6.3 à 37° .....93

## Liste des tableaux

### **Chapitre I : Les Biomatériaux.....06**

**Tableau 1.1** : Eléments de la classification périodique intéressants pour la réalisation de biomatériaux métalliques ( d'après Black, [14] ).....11

**Tableau 1.2** : Principaux alliages métalliques [1].....15

**Tableau 1.3** : Quelques propriétés mécaniques des aciers inoxydables [1].....17

**Tableau 1.4** : Quelques propriétés mécaniques du titane et alliages de titane [1].....20

### **Chapitre II : Corrosion Des Biomatériaux Métalliques.....23**

**Tableau 2.1** : Série galvanique en environnement biologique simulé pour quelques métaux et alliages intéressants comme biomatériaux (d'après Hench et Ethridge, 1982) [1].....24

**Tableau 2.2** : Potentiels de piquûre  $E_p$  de différents alliages biomédicaux[28].....29

**Tableau 2.3** : composition en espèces ioniques d'un fluide extracellulaire ( m Mol/l ) [28].....30

### **CHAPITRE III : Les Techniques de Dépôts Physiques en Phase Vapeur ( PVD ).....38**

**Tableau (3.1)** : Rendement de pulvérisation pour les ions  $Ar^+$  d'énergie  $E_b = 500$  EV [32]..42

**Tableau 3.2** : Les avantages et les inconvénients de la pulvérisation cathodique [32-33].

**Tableau (4.1)** –analyse EDX de l'acier inoxydable AISI 316L.....44

### **Chapitre IV : Matériaux et Méthodes Expérimentales.....47**

**Tableau 4.1** : Analyse EDX de l'acier AISI 316L.....47

**Tableau 4.2** : Types d'essais Vickers pour les aciers [41, 42].....52

**Tableau 4.3** : Tableau récapitulatif des différentes ruptures pouvant avoir lieu lors d'un essai d'arrachement.....55

**Tableau 4.4** : Dimensions des éprouvettes de traction.....55

..

## CHAPITRE V : Résultats et Discussion.....63

**Tableau 5.2 :** Résultats de l'essai de traction de l'acier 316L.....74

**Tableau 5.3 :** Influence du pH du sérum physiologique sur la résistance de polarisation anodique  $R_{p_a}$  des trois matériaux, acier inoxydable AISI 316L, dépôt D1, dépôt D2 à  $T = 37^\circ\text{C}$  : pH = 5,5 ; pH = 6,3 et pH = 7,4.....80

**Tableau 5.4 :** Influence du pH du sérum physiologique sur la résistance de polarisation cathodique  $R_{p_c}$  des trois matériaux, acier inoxydable AISI 316L, dépôt D1, dépôt D2 à  $T = 37^\circ\text{C}$  : pH = 5,5 ; pH = 6,3 et pH = 7,4.....80

**Tableau 5.5 :** Courant de corrosion des trois matériaux, acier inoxydable AISI 316L, dépôt D1, dépôt D2 en milieu sérum physiologique à  $37^\circ\text{C}$  et aux différents pH 5,5 - 6,3 - 7,4.....81

**Tableau 5.6 :** Evolution de  $i_{\text{corr}}$ , de  $i_{\text{pass}}$  et de  $R_p$  de l'acier inoxydable AISI 316L en fonction du temps d'immersion en milieu NaCl 9g/L, pH = 6.3.....86

**Tableau 5.7 :** Evolution de  $i_{\text{corr}}$ , de  $i_{\text{pass}}$  et de  $R_p$  du titane en fonction du temps d'immersion en milieu NaCl 9g/L, pH = 6.3.....87

**Tableau 5.8 :** Evolution de  $i_{\text{corr}}$ , de  $i_{\text{pass}}$  et de  $R_p$  du dépôt de titane/acier AISI 316L en fonction du temps d'immersion en milieu NaCl 9g/L, pH = 6.3.....87

**Tableau 5.9 :** Evolution de  $R_e$ ,  $R_{\text{ox}}$ ,  $C_{\text{ox}}$  et  $e_{\text{ox}}$  de l'acier inoxydable en fonction du temps d'immersion en milieu NaCl 9g/L, pH = 6.3.....90

**Tableau 5.10 :** Evolution de  $R_e$ ,  $R_{\text{ox}}$ ,  $C_{\text{ox}}$  et  $e_{\text{ox}}$  du titane en fonction du temps d'immersion en milieu NaCl 9g/L, pH = 6.3.....91

**Tableau 5.11 :** Evolution de  $R_e$ ,  $R_{\text{ox}}$ ,  $C_{\text{ox}}$  et  $e_{\text{ox}}$  du dépôt de titane/ acier inoxydable en fonction du temps d'immersion en milieu NaCl 9g/L, pH = 6.3.....92

## Fiche TiO2 Anatase :

21-1272	Quality: *	Ti O2
CAS Number:		Titanium Oxide
Molecular Weight: 79.90		Ref: Natl. Bur. Stand. (U.S.) Monogr. 25, 7, 82 (1969)
Volume[CD]: 136.31		
Dx: 3.893 Dm:		
S.G.: 141/amd (141)		
Cell Parameters:		
a 3.785 b c 9.513		
$\alpha$ $\beta$ $\gamma$		
SS/FDM: F30=74(.0116, 35)		
I/lor: 3.3		
Rad:		
Lambda:		
Filter:		
d-sp:		
Mineral Name:		
Anatase, syn		

2θ	int-f	h	k	l	2θ	int-f	h	k	l	2θ	int-f	h	k	l
25.281	100	1	0	1	76.017	4	3	0	1	112.83	<2	3	0	7
36.946	10	1	0	3	80.725	<2	0	0	8	113.85	2	3	2	5
37.800	20	0	0	4	82.136	2	3	0	3	114.90	2	4	1	1
38.575	10	1	1	2	82.659	6	2	2	4	118.43	4	2	1	9
48.049	35	2	0	0	83.147	4	3	1	2	120.09	2	2	2	8
53.890	20	1	0	5	93.217	2	2	1	7	121.72	<2	4	1	3
55.060	20	2	1	1	94.178	4	3	0	5	122.33	2	4	0	4
62.119	4	2	1	3	95.139	4	3	2	1	131.02	2	4	2	0
62.688	14	2	0	4	98.315	2	1	0	9	135.99	<2	3	2	7
68.760	6	1	1	6	99.801	2	2	0	8	137.38	4	4	1	5
70.309	6	2	2	0	101.21	2	3	2	3	143.87	2	3	0	9
74.029	<2	1	0	7	107.44	4	3	1	6	150.02	4	4	2	4
75.029	10	2	1	5	108.95	4	4	0	0	152.62	2	0	0	12

## PHASE BROOKITE DE TiO2

29-1360	Quality: *	Ti O2
CAS Number:		Titanium Oxide
Molecular Weight: 79.90		Ref: Natl. Bur. Stand. (U.S.) Monogr. 25, 3, 57 (1964)
Volume[CD]: 257.63		
Dx: 4.120 Dm: 4.140		
S.G.: Pcab (61)		
Cell Parameters:		
a 5.455 b 9.181 c 5.142		
$\alpha$ $\beta$ $\gamma$		
SS/FDM: F30=58(.0116, 45)		
I/lor:		
Rad: CuKa1		
Lambda: 1.54056		
Filter: Ni		
d-sp:		
Mineral Name:		
Brookite		

2θ	int-f	h	k	l	2θ	int-f	h	k	l	2θ	int-f	h	k	l
25.339	100	1	2	0	52.011	3	2	4	0	71.488	3	4	0	1
25.689	80	1	1	1	54.203	20	3	2	0	71.929	2	2	3	3
30.807	90	1	2	1	55.233	30	2	4	1	73.646	2	0	0	4
32.790	4	2	0	0	55.710	5	1	5	1	76.946	10	0	2	4
36.251	25	0	1	2	57.174	13	1	1	3	79.022	2	4	3	1
37.296	18	2	0	1	57.683	2	2	3	2	79.281	1	1	2	4
37.933	6	1	3	1	59.990	7	1	2	3	83.640	4	3	3	3
38.370	4	2	2	0	62.064	10	0	5	2	84.285	2	0	8	0
38.575	4	2	1	1	63.063	4	1	6	0	84.721	2	4	4	1
39.204	5	0	4	0	63.414	9	3	1	2	86.740	4	0	4	4
39.966	8	1	1	2	63.642	12	2	5	1	95.586	3	5	2	1
40.151	18	0	2	2	64.103	12	2	0	3	95.586	3	4	2	3
42.339	16	2	2	1	64.601	6	1	3	3	95.989	2	2	8	1
46.071	16	0	3	2	65.001	10	2	1	3	97.606	4	3	2	4
48.011	30	2	3	1	65.874	9	1	6	1	102.55	2	1	2	5
49.171	18	1	3	2	68.766	5	4	0	0	103.19	4	3	7	2
49.692	3	2	1	2	70.430	8	3	3	2	103.19	4	2	5	4

# Phase Rutile de TiO<sub>2</sub>

21-1276	Quality: *	TiO <sub>2</sub>															
CAS Number:		Titanium Oxide															
Molecular Weight: 79.90		Ref: Natl. Bur. Stand. (U.S.) Monogr. 25, 7, 83 (1969)															
Volume[CD]: 62.43																	
Dx: 4.250 Dm: 4.230																	
S.G.: P4 <sub>2</sub> /mnm (136)																	
Cell Parameters:																	
a 4.593 b c 2.959																	
α β γ																	
SS/FOM: F30=107(.0088, 32)																	
I/lor: 3.40																	
Rad: CuKα1																	
Lambda: 1.54056																	
Filter:		2θ	int-f	h	k	l	2θ	int-f	h	k	l	2θ	int-f	h	k	l	
d-sp:		27.446	100	1	1	0	74.409	1	[	3	2	0]	106.01	2	1	0	3
Mineral Name:		36.085	50	1	0	1	76.508	4	2	0	2	109.40	2	1	1	3	
Rutile, syn		39.187	8	2	0	0	79.819	2	2	1	2	116.22	4	4	0	2	
		41.225	25	1	1	1	82.333	6	3	2	1	117.52	4	5	1	0	
		44.050	10	2	1	0	84.258	4	4	0	0	120.05	8	2	1	3	
		54.322	60	2	1	1	87.461	2	4	1	0	122.78	8	4	3	1	
		56.640	20	2	2	0	89.555	8	2	2	2	123.65	8	3	3	2	
		62.740	10	0	0	2	90.705	4	3	3	0	131.84	6	4	2	2	
		64.038	10	3	1	0	95.272	6	4	1	1	136.54	8	3	0	3	
		65.478	2	2	2	1	96.014	6	3	1	2	140.04	12	5	2	1	
		69.008	20	3	0	1	97.173	4	4	2	0	143.10	2	4	4	0	
		69.788	12	1	1	2	98.511	<1	[	3	3	1]	155.85	2	5	3	0
		72.408	2	3	1	1	105.09	2	4	2	1						