

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

Ecole Nationale Polytechnique

Département de la Métallurgie



Projet de fin d'études

**En vue de l'obtention du diplôme d'ingénieur
d'état en métallurgie**

Thème :

**Etude de la corrosion en milieu
physiologique des matériaux destinés à
l'usage biomédical**

Proposé et dirigé par :

Pr. M. LARIBI

Etudié par :

Mr. TIOUCHICHINE Mohammed

2011-2012

Ecole Nationale Polytechnique, 10 Av. Hassan Badi, El Harrach, Alger, Algérie

ملخص:

الهدف من هذا العمل هو دراسة سلوك تآكل اثنين من السبائك المستخدمة على نطاق واسع في مجال الطب الحيوي: الفولاذ المقاوم للصدأ الأستيني L 316 و الوائرونيت (Co-Cr). للقيام بذلك ، نقوم بعدة اختبارات الغمر في مختلف البيئات الفسيولوجية والبيئات الحمضية وقمنا بملاحظات مجهرية في أوقات مختلفة من الغمر. اختبار الغمر وحساب معدل التآكل قد كشفت عن أن الفولاذ المقاوم للصدأ L 316 أكثر مقاومة للتآكل في الوسط الفسيولوجي ولكنه أقل متانة في وسط حمضي.

كلمات دليلية : الفولاذ المقاوم للصدأ الأستيني L316 ، الوائرونيت، الوسط الفسيولوجي ، الغمر ، الانسجام البيولوجي ، الغلاف السلبي.

Résumé :

L'objectif du présent travail est d'étudier le comportement vis-à-vis de la corrosion de deux alliages employés à grande échelle dans le domaine biomédical : l'acier inoxydable austénitique 316L et le Wironit (Co-Cr). Pour cela, nous avons fait plusieurs tests d'immersion dans différents milieux physiologiques et milieux acide, et nous avons effectués des observations micrographiques à différents temps d'immersion. Les tests d'immersion et le calcul du taux de corrosion ont révélé que l'acier inoxydable 316L est plus résistant à la corrosion dans un milieu physiologique, mais moins résistant dans un milieu acide.

Mots clés : acier 316L, Wironit, milieu physiologique, immersion, biocompatibilité, corrosion par piquûres, film passif.

Abstract:

The objective of this work is to study the behavior to the corrosion of two alloys used on a large scale in the biomedical field: austenitic stainless steel 316 L and Wironit (Co-Cr). To do this, we do several test immersion in different physiological environments and acidic environments, and we have made micrographic observations at different times of immersion. Test of immersion and the calculation of the rate of corrosion have revealed that stainless steel 316 L is more resistant to corrosion in physiological, but less resistant in an acidic environment.

Key words: Stainless steel 316 L, Wironit, physiological environment, immersion, biocompatibility, corrosion pitting, passive film.

Dédicaces

*Je dédie ce modeste travail, en premier lieu
aux deux êtres les plus chères à mon cœur, mes
parents*

*A mon grand frère Amirouche que j'admire,
et à tous mes frères et sœurs (Amar, Nadja,
Djamila, Zheloudja, M'hend et
Rabeh).*

*A ma grande et chère sœur Fatima, son
mari Mohamed et leurs enfants*

*A tous mes amis (Omar, Zaci, Hakim,
Samir, Nacer, Abdenour, Badi,
Amer...)*

A tous ceux qui comptent pour moi

Remerciements

Je remercie en premier lieu Dieu le tout puissant de m'avoir donné toute la force nécessaire pour accomplir ce modeste travail, J'exprime ma gratitude et ma profonde reconnaissance à mes parents qui m'ont toujours soutenu et encouragé ;

Au terme de ce travail je tiens à remercier vivement Pr M.LARIBI mon encadreur pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail, pour sa disponibilité, ses conseils et son aide précieuse ;

Je tiens à remercier également Mme KECHOUD pour m'avoir honoré en acceptant de présider le jury, Mr ABADLI et Mr YOUSFI d'avoir accepté de juger mon travail ;

Sans oublier tous les enseignants du département de Métallurgie à l'école nationale polytechnique pour m'avoir offert, ainsi qu'à tous mes camarades de la promotion, une bonne formation au bout des trois années.

Liste des tableaux

Tableau I.1 : Principaux alliages métalliques utilisés comme biomatériaux et leurs utilisations	7
Tableau I.2 : Quelques caractéristiques mécaniques et techniques des métaux et alliages utilisés pour la réalisation d'implants chirurgicaux	8
Tableau I.3 : Composition chimique des différents alliages cobalt-chrome	11
Tableau I.4 : Propriétés mécaniques des différents alliages à base de cobalt.....	13
Tableau I.5 : Propriétés physiques du titane	15
Tableau I.6 : Différents grades de titane commercialement pur (Ti Cp).....	16
Tableau I.7 : Composition des alliages de titane utilisé en clinique.....	17
Tableau II.1 : Quelques couples métal-milieu sensibles à la corrosion sous contraintes.....	31
Tableau III.1 : Composition chimique de l'acier AISI 316L	37
Tableau III.2 : Les différentes caractéristiques du Wironit.....	38
Tableau III.3 : Composition chimique du Wironit	38
Tableau III.4 : Paramètres de polissage.....	40
Tableau III.5 : Paramètres d'attaque des trois alliages.....	41
Tableau III.6 : Composition des différentes solutions physiologiques préparées.....	43
Tableau IV.1 : Résultats des calculs du taux de corrosion dans la solution 4 (15 g/l NaCl et 3g/l de sucre)	61
Tableau IV.2 : Résultats de calcul des taux de corrosion dans la solution 4 (20 g/l de NaCl et 4 g/l de sucre)	61
Tableau IV.3 : Résultats de calcul des taux de corrosion dans un milieu d'acide nitrique 1%	62
Tableau IV.4 : Résultats des calculs du taux de corrosion dans un milieu d'acide nitrique 1%	63
Tableau IV.5 : Résultats des essais de la microdureté	65

Liste des figures

Figure II.1 : représentation schématique d'une réaction anodique.....	22
Figure II.2 : représentation schématique d'une réaction cathodique.....	23
Figure II.3 : Echelle galvanique du plus noble au moins noble.....	24
Figure II.4 : diagramme de Pourbaix pour le système Ti-H ₂ O à 37 °C ; les lignes (a) et (b) délimitent le domaine de stabilité thermodynamique de l'eau	25
Figure II.5 : Courbe de polarisation d'un métal présentant trois régimes de corrosion	26
Figure II.6 : Formation de la couche passive suivant le mécanisme de « déprotonation de l'eau ».....	27
Figure II.7 : Signification du pouvoir oxydant d'un milieu corrosif : définition par rapport aux caractéristiques cinétiques des réactions cathodiques présentes	28
Figure II.8 : Réactions partielles dans une piqûre de corrosion	30
Figure II.9 : Corrosion par effet de crevasse	32
Figure III.1 : Forme et dimensions des échantillons en acier inox 316L	40
Figure III.2 : forme et dimensions d'un échantillon en Co-Cr	40
Figure III.3 : échantillons enrobés.....	40
Figure III.4 : polisseuse	41
Figure III.5 : schémas représentatif de l'attaque électrochimique.....	42
Figure III.6 : microscope optique de type « OLYMPUS »	43
Figure III.7 : Exécution et mesures de l'essai de microdureté Vickers.....	46
Figure III.8 : échantillons immergés dans une solution physiologique.....	47
Figure IV.1 : Microstructure de l'acier 316L après attaque chimique.....	48
Figure IV.2 : Microstructure Du Wironit (Co-Cr) après attaque chimique	49
Figure IV.3 : Etat de surface des échantillons après 30 jours d'immersion dans les solutions 1 et 2. a: acier 316L et b: Wironit	50

Figure IV.4 : Etat de surface des échantillons après 18 jours d’immersion dans la solution 3. a: acier 316L et b: Wironit	51
Figure IV.5 : Etat de surface des échantillons après 24 jours d’immersion dans la solution N° 3. a: acier 316L et b: Wironit.....	51
Figure IV.6 : Etat de surface des échantillons après 30 jours d’immersion dans la solution 3. a: acier 316L et b: Wironit	52
Figure IV.7 : Etat de surface des échantillons après 13 jours d’immersion dans la solution 4. a: acier 316L et b: Wironit	53
Figure IV.8 : Etat de surface des échantillons après 19 jours d’immersion dans la solution 3. a: acier 316L et b: Wironit	53
Figure IV.9 : Etat de surface des échantillons après 25 jours d’immersion dans la solution 4. a: acier 316L et b: Wironit.	54
Figure IV.10 : Etat de surface des échantillons après 30 jours d’immersion dans la solution 4. a: acier 316L et b: Wironit.	54
Figure IV.11 : Etat de surface des échantillons après 4 jours d’immersion dans la solution d’acide nitrique à 1%. a: acier 316L et b: Wironit.....	55
Figure IV.12 : Etat de surface des échantillons après 6 jours d’immersion dans la solution d’acide nitrique à 1%. a: acier 316L et b: Wironit.....	55
Figure IV.13 : Etat de surface des échantillons après 8 jours d’immersion dans la solution d’acide nitrique à 1%. a: acier 316L et b: Wironit).....	56
Figure IV.14 : Etat de surface des échantillons après 10 jours d’immersion dans la solution d’acide nitrique à 1%. a: acier 316L et b: Wironit.....	56
Figure IV.15 : Etat de surface des échantillons après 12 jours d’immersion dans la solution d’acide nitrique à 1%. a: acier 316L et b: Wironit.....	57
Figure IV.16 : Etat de surface des échantillons après 4 jours d’immersion dans la solution d’acide chlorhydrique à 1%. a: acier 316L et b: Wironit.....	58
Figure IV.17 : Etat de surface des échantillons après 6 jours d’immersion dans la solution d’acide chlorhydrique à 1%. a: acier 316L et b: Wironit.....	58
Figure IV.18 : Etat de surface des échantillons après 8 jours d’immersion dans la solution d’acide chlorhydrique à 1%. a: acier 316L et b: Wironit.....	59
Figure IV.19 : Etat de surface des échantillons après 10 jours d’immersion dans la solution d’acide chlorhydrique à 1%. a: acier 316L et b: Wironit.....	59

Figure IV.19 : variation du taux de corrosion dans la solution 3 (15 g/l de NaCl et 3g/l de sucre) en fonction du temps	61
Figure IV.20 : Variation du taux de corrosion dans la solution 4 (20 g/l de NaCl et 4 g/l de sucre) en fonction du temps	62
Figure IV.21 : Variation du taux de corrosion en fonction du temps dans une solution d'acide nitrique 1%	63
Figure IV.22 : Variation du taux de corrosion dans une solution d'acide chlorhydrique 1% en fonction du temps	64

Sommaire

Partie théorique

Introduction	1
---------------------------	---

Chapitre I: Les biomatériaux.

I.1	Définition d'un biomatériau:	3
I.2	Critères de sélection :	3
I.2.1	Connaissance du site receveur :	3
I.2.1.1	Sur le plan chimique :	3
I.2.1.2	Sur le plan physique :	4
I.2.1.3	Sur le plan dynamique :	4
I.2.4.1	Notion de biocompatibilité :	5
I.2	Les biomatériaux métalliques :	6
I.2.1	Les aciers inoxydables:.....	8
I.2.1.1	Les aciers inoxydables austénitiques :	8
I.2.1.2	Aciers sans nickel :	9
I.2.1.3	Aciers double phase :	9
I.2.1.4	Superaliage :	10
I.2.2	Alliages à base de cobalt :	11
I.2.2.1	L'alliage Co-Ni-Cr-Mo :	11
I.2.2.2	L'alliage Co-Cr-Mo :	13
I.2.3	Le titane et ces alliages :	14
I.2.3.1	Le titane pur :	16
I.2.3.2	L'alliage Ti-6Al-4V :	17
I.2.4	Les métaux nobles :	18
I.2.4.1	L'or :	18
I.2.4.2	L'argent :	18
I.2.4.3	Le platine :	19
I.3	Les biomatériaux céramiques :	19
I.3.1	Les céramiques bioinertes :	19
I.3.2	Les céramiques bioactifs :	19
I.4	Les biomatériaux polymères :	19

Chapitre II : Biodégradation des biomatériaux par corrosion

II.1	Généralité sur la corrosion :	21
II.1.1	Définition de la corrosion :	21
II.1.2	Nature électrochimique de la corrosion :	21
II.2	Les différentes formes de corrosion des biomatériaux :	29
II.2.1	Corrosion par piqûre	29
II.2.2	Corrosion intergranulaire	30
II.2.3	Corrosion galvanique	30
II.2.4	Corrosion sous contrainte.....	31
II.2.5	Tribocorrosion.....	31
II.2.6	Corrosion caverneuse ou par crevasse	32
II.3	Comportement des biomatériaux métalliques en milieu physiologique	33
II.3.1	Le corps humain comme un environnement corrosif.....	33
II.3.2	Les aciers inoxydables	33
II.3.3	Alliage à base de cobalt	34
II.3.4	Titane et ses alliages	34
II.4	Biocompatibilité et corrosion :	35
II.5	Solutions anticorrosion pour une meilleure biocompatibilité	36
II.5.1	Aciers Inoxydables.....	36
II.5.2	Les alliages à base cobalt :	37
II.5.3	Titane et ces alliages	37

PARTIE PRATIQUE

Chapitre III : Matériels et techniques expérimentales

III.1	Composition chimique des matériaux utilisés	38
III.1.1	L'acier inoxydable austénitique 316L	38
III.1.2	L'alliage Co-Cr	39
III.2	Préparation des échantillons	39
III.2.1	Découpe des échantillons	39

III.2.2	Enrobage et polissage	40
III.3	Attaque chimique et observation microscopique	42
III.4	Préparation des solutions	43
III.4.1	Les solutions physiologiques	43
III.4.2	L'acide nitrique et l'acide chlorhydrique	44
III.5	Détermination de la taille des grains	45
III.5.1	Méthode manuelle par intersection linéaire [hania]	45
III.5.2	Méthode numérique d'analyse et de traitement d'image	46
III.6	Essai mécanique de microdureté	46
III.7	Tests d'immersion	47

Chapitre IV : Résultats et interprétations

IV.1	Observations métallographique :.....	48
IV.1.1	L'acier inoxydable 316L :.....	48
IV.1.2	Le Wironit (Co-Cr) :.....	49
IV.2	Observations de l'état de surface des échantillons après immersion :.....	50
IV.2.1	Immersion dans des milieux physiologiques :.....	50
IV.2.1.1	Immersion dans les solutions physiologiques N° 1(9 g/l NaCl et 1 g/l sucre) et N° 2 (12 g/l NaCl et 2g/l sucre):.....	50
IV.2.1.2	Immersion dans la solution physiologique 3(15g/l NaCl et 3 g/l sucre) :.....	51
IV.2.1.3	Immersion dans la solution 4 (20 g/l NaCl et 4 g/l sucre):.....	53
IV.2.2	Immersion dans une solution d'acide nitrique (HNO ₃) 1% :.....	55
IV.2.3	Immersion dans une solution d'acide chlorhydrique (HCl) 1% :.....	58
IV.4	Calcul du taux de corrosion :.....	60
IV.4.1	Dans la solution 3 (15g/l NaCl et 3 g/l sucre) :.....	60
IV.4.2	Dans la solution 4 (20 g/l de NaCl et 4 g/l de sucre) :.....	61
IV.4.3	Dans l'acide nitrique (HNO ₃) 1% :.....	62
IV.4.3	Dans l'acide chlorhydrique (HCl) 1% :.....	63
IV.5	Résultats des essais de microdureté :.....	64
IV.6	Synthèse sur le taux de corrosion.....	65
	Conclusion générale.....	66
	Références bibliographiques.....	67

INTRODUCTION GENERALE:

Les biomatériaux sont à la base de ce que certains considèrent comme la révolution thérapeutique majeur du dernier tiers du XX^e 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.

Un biomatériau est défini comme un matériau non vivant utilisé et conçu pour interagir avec des systèmes biologiques. Les biomatériaux interviennent essentiellement en orthopédie (prothèses articulaires de hanche, des coudes, de genou et de poignet ; orthèses ; ligaments et tendons artificiels...), en odontologie (matériaux de restauration et comblement dentaire et osseux, implants...), en ophtalmologie (lentilles, implants ...) et dans les systèmes cardiovasculaires (valves cardiaques, cœur artificiel, stimulateurs cardiaques...).

Malheureusement, les matériaux métalliques qui servent d'implants sont sujet à des phénomènes de corrosion dans les fluides corporels, et cela malgré leur grande résistance à la corrosion. Les produits de corrosion libérés par le matériau se diffusent dans les tissus, provoquant ainsi des effets toxiques et des dégradations de la santé de l'hôte.

Notre étude est consacrée à l'étude de la corrosion de deux matériaux utilisés comme implants : l'acier inoxydable austénitique 316L et le Wironit un alliage Co-Cr. Cette étude est basée sur l'observation métallographique de l'état de surface après immersion des deux matériaux.

Dans un premier lieu nous avons utilisé des milieux physiologiques (milieux basiques) qui ont une composition chimique similaire à celle des fluides corporels, puis nous avons essayé de varier la concentration des deux constituants essentiels qui ont un effet corrosif à savoir le sel et le glucose. Pour les limites de résistance de ces matériaux, nous avons ensuite utilisé d'autres milieux (acides) plus agressifs : l'acide nitrique (HNO₃) et l'acide chlorhydrique (HCl) 1%.

Après immersion dans chacun des milieux, l'analyse a été faite grâce à des observations microscopiques à chaque intervalle de temps pour rendre compte de l'état de surface et éventuellement de la dégradation de ces matériaux.

INTRODUCTION GENERALE:

Le document que nous présentons est structuré en deux grandes parties :

- Une partie bibliographique qui, est à son tour divisée en deux chapitres. Dans le premier chapitre nous avons cité quasiment tous les matériaux utilisés dans le domaine biomédical, qu'ils soient métalliques, céramique ou polymères. Le deuxième chapitre comprend les bases essentielles de la corrosion telles les généralités, la notion de biocompatibilité, les différents types de corrosion qui endommagent les biomatériaux et les solutions anticorrosion.
- La deuxième partie représente la partie pratique et est aussi divisée en deux chapitres. Le premier chapitre est consacré aux matériaux et techniques expérimentales utilisés pendant notre travail au laboratoire, tandis que le deuxième chapitre est consacré à tous ce que nous avons constatés comme résultats et observations suivi évidemment de leurs interprétations.

Le travail est finalement clôturé par une conclusion générale et des perspectives.

I.1 Définition d'un biomatériau:

« Biomatériaux » est un terme qui signifie tout matériau constituant des parties d'implants médicaux, d'appareils extracorporels et de dispositifs utilisés dans la médecine, la chirurgie, l'art dentaire, et la médecine vétérinaire. Les Instituts Nationaux de Conférence du Développement du Consensus de Chester (1991) ont défini un biomatériau comme « tout matériau destiné à être en contact avec les tissus vivants et/ou les fluides biologiques pour évaluer, traiter, modifier les formes ou remplacer tout tissu, organe ou 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. Le dénominateur commun dans toutes les définitions qui ont été proposées pour les biomatériaux est la reconnaissance incontestée que les biomatériaux sont distincts d'autres classes de matières à cause des critères de biocompatibilité spéciaux qu'ils doivent rencontrer [1, 2].

I.2 Critères de sélection :

Pour qu'une implantation soit un succès, le biomatériau utilisé doit, d'une part satisfaire à des caractéristiques physicochimiques appropriées au site d'implantation et à la fonction à remplir et d'autre part il faut qu'il soit compatible.

I.2.1 Connaissance du site receveur :

L'étude biologique des biomatériaux consiste, en premier lieu, en l'étude du site receveur sur les plans physique, chimique et biologique en situation statique et dynamique. Il s'en suit une étude de la biocompatibilité et la biofonctionnalité des biomatériaux, afin de déduire les interactions qui peuvent exister entre les implants et les tissus et/ou liquides organiques, dans des conditions normales ou pathologiques. [2]

I.2.1.2 Sur le plan chimique :

L'eau représente 45 à 75% du poids du corps. Elle se répartit en un secteur intracellulaire (69,8%) et un autre extracellulaire qui est représenté par le plasma (8,2%) et la substance fondamentale (22%). L'environnement biologique est essentiellement représenté sur le plan ionique par les ions sodium (Na^+ , 140 mEq/L) et le chlore (Cl^- , 100 mEq/L), soit une concentration de 9 g/l de NaCl. Il existe 6 mEq/L d'acides organiques avec un pH

à 7,4. La pression partielle d'oxygène est de 90 mm de mercure et celle du gaz carbonique de 40 mm de mercure. Il faut aussi être conscient de la complexité des phénomènes enzymatiques cellulaires faisant appel à des processus d'oxydation, de réduction, d'hydrolyse et de l'importance des ions métalliques dans le déroulement des réactions enzymatiques. L'inflammation, la nécrose, ou l'infection vont modifier, ou perturber ces chaînes de réaction, faire prendre des voies anaérobies et éventuellement modifier le pH. A l'échelle moléculaire, le corps humain est constamment en évolution.

La présence d'enzymes (protéines) dans l'organisme, joue un rôle de catalyseur qui influence la vitesse des réactions biochimiques entre les différents éléments constituants (eau, groupement ionique, acides organiques, ...etc.) [2, 3, 4, 5].

- ***Effet du pH sur les métaux :***

L'effet du pH est sensible. Une solution alcaline jusqu'au pH 12 protège les métaux de la corrosion. Un pH acide agit sur la couche d'oxyde qui recouvre le métal. Cette action crée un départ d'oxydes, qui met à nu le métal sous-jacent. Le métal ainsi découvert fait à son tour l'objet d'une oxydation. Ce phénomène initie le phénomène de corrosion. [6]

D'après certains auteurs, les anions et les cations formés par l'hydrolyse sous l'effet de la corrosion, signifient que dans le tissu (électrolyte), se produit un échange de proton H^+ provoquant ainsi le changement de pH, d'où la dénaturation de la matière organique [7, 8].

1.2.1.2 Sur le plan physique :

La caractérisation physique du site receveur est particulièrement importante pour les implants ayant un rôle de substitution fonctionnelle. Les composants du site concerné doivent être étudiés d'abord en statique, en analysant sa composition, son organisation spatiale, cellulaire, tissulaire et anatomique. L'étude physique doit tenir compte également du caractère évolutif du système considéré. Il est avantageux d'utiliser un implant réalisé en un matériau dont les performances mécaniques ne sont pas affectées par les variations de pH.

1.2.1.3 Sur le plan dynamique :

Il est indispensable de connaître certaines caractéristiques mécaniques telles que : la résistance en traction, compression, torsion, flexion, module d'élasticité, limite élastique,

résistance à la fatigue, dureté, coefficient de friction, répartition, direction, importance des forces exercées, ...etc. Tous ces éléments ne sont 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 à long terme, constituera encore pour longtemps un très difficile challenge [2].

I.2.4.1 Notion de biocompatibilité :

La biocompatibilité est la faculté de tolérance à la coexistence entre l'organisme et l'implant. Pour chaque matériau, elle est régie par le degré de corrosion et la toxicité des ions libérés dans les tissus [9, 10].

L'implant dentaire, comme tout matériel placé dans le corps humain, doit présenter des qualités de compatibilité. La compatibilité est un terme qui est utilisé pour couvrir l'interaction mutuelle entre un implant chirurgical et son hôte. Ce terme est utilisé au sens large pour inclure les réactions du tissu et de ce qui l'entoure dans sa proximité et à distance, ainsi que les effets du corps humain sur l'implant lui-même [2].

L'un des phénomènes que le milieu biologique est à même d'initier sur l'implant métallique est le phénomène de corrosion. Ce phénomène est capable d'entraîner un certain nombre de réactions tissulaires, qui sont histologiquement bien codifiées [6].

Le lieu de l'interaction entre un biomatériau et son environnement de travail étant l'interface matériau/tissu, la composition superficielle et l'état de surface d'un biomatériau sont donc des déterminants essentiels de sa biocompatibilité, même si ses propriétés massiques jouent également un rôle très important.

De nombreuses recherches sur les biomatériaux ont donc pour objectif de modifier les caractéristiques de surface de divers biomatériaux, choisis d'abord pour leurs propriétés intrinsèques (mécaniques et physicochimique), afin d'en améliorer la biocompatibilité.

Dans certains cas, on a pu mettre en évidence des corrélations entre les caractéristiques de surface obtenues et les propriétés biologiques d'un matériau traité, comme par exemple son aptitude à immobiliser certaines bactéries. Ainsi, la caractérisation de la surface peut constituer un outil permettant de prévoir certains éléments de la biocompatibilité d'un biomatériau [11].

➤ *Les propriétés requises pour une implantation sont donc de plusieurs types :*

- Physiques :

Les propriétés mécaniques doivent être proches de celles de l'os pour permettre le transfert des contraintes entre l'os et la prothèse (une élasticité traduite par un module d'Young adéquat, une bonne résistance à l'usure etc.). En effet, la densité de l'os est de l'ordre de 0.8 à 1.0 g/cm³ et son module d'Young de l'ordre de 20 GPa. Si le module d'Young du biomatériau est trop différent, il y aura un mauvais transfert de contraintes entre l'os et la prothèse d'où une résorption de l'os [11].

- Chimiques :

La résistance à la corrosion, l'inertie chimique par rapport au milieu (notamment le milieu salivaire pour les implants dentaires) et la biocompatibilité sont des propriétés qui doivent être contrôlées pour conserver l'intégrité du matériau. Pour les implants dentaires les conditions sont encore plus sévères puisque le milieu salivaire contient plus de produits soufrés qui le rendent plus corrosif. Tous ces points doivent être respectés sous peine de devoir remplacer souvent la prothèse ou de constater des réactions qui mettent en danger la santé du patient [11].

I.2 Les biomatériaux métalliques :

Les métaux ont été utilisés comme biomatériaux depuis des siècles, un implant dentaire en fer forgé fut découvert sur un jeune homme qui vivait à l'époque gallo-romaine, mais ce n'est qu'avec la parution de l'asepsie qu'ils sont entrés dans la pratique chirurgicale. De nos jours, les biomatériaux métalliques sont principalement utilisés en orthopédie (clous, vis, plaques, articulations...), en stomatologie (plombage, prothèses, pièces de dentiers...) et en chirurgie (instruments). 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.

Il existe une grande variété de matériaux métalliques utilisés comme biomatériaux, quelques uns sont présentés sur le tableau (I.1).

Tableau I.1 Principaux alliages métalliques utilisés comme biomatériaux et leurs utilisations [2].

Eléments de base	Principaux éléments d'alliages	Nom générique	Applications types
Fer	C + Cr, Ni, Mn, Mo, V	Aciers inoxydables	Matériels d'ostéosynthèse Instruments chirurgicaux
Cobalt	Cr, Mn, Mo, Ni, Nb, Ta	Alliages à base de Chrome	Composants de prothèses articulaires
Titane	Al, V, Fe, Nb, Zr	Alliages à base de Titane	Matériels d'ostéosynthèse Composants de prothèses articulaires Instruments chirurgicaux
Platine	Ir, Pb	Alliages précieux	Electrodes

- **Propriétés des biomatériaux métalliques :**

Les métaux sont des matériaux qui cristallisent généralement sous une structure hexagonale compacte (HC) ou cubique à face centrée (CFC). Les cristaux métalliques possèdent des propriétés spécifiques définies à l'aide de paramètres, fonction de la résistance, de la ductilité, de la conductivité...etc. Ces propriétés sont liées au nombre et au type d'imperfections [12].

Meyrueis et Gotman résumant les caractéristiques et les propriétés que doivent posséder les métaux ou leurs alliages afin de répondre aux critères de biocompatibilité, de résistance à la corrosion et de qualités mécaniques suffisantes pour substituer aux organes défaillants. De nombreux métaux purs ont été utilisés par les chirurgiens mais leurs propriétés étaient parfois insuffisantes :

Le fer ne résiste guère à la corrosion, le plomb est toxique, le cuivre est peu biocompatible et peu résistant mécaniquement comme le platine ou l'or. De ce fait, le titane est le métal pur le plus utilisé. Aujourd'hui, trois grandes familles d'alliages se dégagent et répondent aux critères évoqués précédemment : les aciers inoxydables, les alliages à base de cobalt et les alliages à base de titane. Le corps humain étant un milieu corrosif, les alliages utilisés devront posséder une couche de passivation régénérative, la combinaison de deux types d'alliages pour réaliser un dispositif prothétique devra prendre en compte de la corrosion galvanique. La rigidité (propriété à s'opposer à une déformation), la flexibilité (déformation facile du métal) viennent compléter les critères de choix. L'écrouissage d'un

métal, déformation dans sa zone plastique par forgeage, par étirage, par laminage à froid modifie les propriétés mécaniques. Le réchauffement ou recuit dans une certaine gamme de température permet de restaurer certaines des qualités initiales désirées.

La limite de fatigue appelée aussi limite d’endurance correspond souvent à 50% de la charge de rupture. La réalisation de prothèses articulaires exige des implants avec une charge de rupture élevée car les contraintes qu’ils supportent sont considérables. La rigidité élevée des alliages cobalt-chrome et des aciers inoxydables ne propage pas une grande partie des contraintes exercées par l’os [13].

Tableau I.2 Quelques caractéristiques mécaniques et techniques des métaux et alliages utilisés pour la réalisation d’implants chirurgicaux [2].

matériau	Analyse élémentaire (%)	Module d’élasticité (GPa)	Limite élastique (MPa)	Allongement (%)	Surface
Ti	99	97-116	240-550	>15	Oxyde de Ti
Ti-Al-V	90Ti-6Al-4V	117-130	860-898	>12	Oxyde de Ti
Co-Cr-Mo	66Co-27Cr-7Mo	235	655	>08	Oxyde de Cr
316L	70Fe-18Cr-12Ni	193	480-1000	>30	Oxyde de Cr
Ta	99	150-186	690	11	Oxyde de Ta
Au	99	97	207-310	>30	Au
Pt	99	166	131	40	Pt

I.2.1 Les aciers inoxydables:

I.2.1.1 Les aciers inoxydables austénitiques :

De tous les types d’aciers inoxydables, les **austénitiques** sont ceux qui présentent la meilleure résistance à la corrosion et qui contiennent à la fois du Chrome et du Nickel et ont une structure cristalline austénitique. Les spécifications pour les aciers inoxydables austénitiques chirurgicaux, habituellement appelé 316L, sont typiquement de 17 à 20 % pour le Chrome, de 12 à 14 % de Nickel et de 1,2 à 4 % pour le Molybdène avec un maximum de 0,03 % de carbone. Ils présentent une grande dureté et une ténacité élevée, Quoiqu’ils contiennent du chrome, sa résistance à la corrosion n’est pas très bonne, de ce fait on observe une rupture du film de passivation conduisant à une corrosion importante. Celle-ci peut

compromettre la biocompatibilité et aussi libéré des produits de corrosion ayant des effets nocifs sur les tissus [2].

Afin d'améliorer la résistance à la corrosion, des solutions solides en austénite stable ($Ni > 12$ à 14) sont utilisées. Une concentration du molybdène supérieure à 2% assure une plus haute résistance envers la corrosion perforante alors qu'une faible teneur en carbone qui est inférieur ou égale à 0.03% inhibe la formation de carbures et de martensite de déformation. Par ailleurs, pour les instruments chirurgicaux comme les scalpels, les ciseaux ou les aiguilles, on a souvent recours à des aciers chromés qui supportent des contraintes plus élevées [14].

D'autres modifications peuvent être effectuées sur l'acier pour améliorer ces propriétés mécaniques : l'augmentation de la teneur en chrome, molybdène et en nickel rend le matériau amagnétique ; la réduction de la teneur en manganèse, soufre et en aluminium supprime les inclusions (MnS) et améliore ainsi la résistance à la fatigue et à la corrosion localisée (piqûre) ; la réduction de la teneur en carbone évite la corrosion intergranulaire. On peut aussi intervenir sur la méthode d'élaboration (en utilisant notamment la refusion sous vide, qui améliore la propreté vis-à-vis des oxydes) et au niveau de la méthode de la 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 liée à l'écrouissage hétérogène), enfin le fabricant peut intervenir sur l'état de surface pour éviter toute amorce de fissure, piquûres ...etc.

Les implants faits en acier inoxydable sont utilisés comme implants temporaires pour aider la guérison des os, aussi bien qu'implants fixes comme les joints artificiels. Les applications temporaires typiques sont les plaques, les clous médullaires, les vis et les épingles [15].

1.2.1.2 Aciers sans nickel :

Il s'agit d'acier ferritique à haute teneur en chrome, développé au Japon, qui permet d'éviter la libération ionique du nickel tout en présentant une remarquable résistance à la corrosion par crevasse [2].

1.2.1.3 Aciers double phase :

Ces aciers possèdent des microstructures austénito-ferritiques avec une haute teneur en chrome (22-25 %), molybdène (3-4 %), azote (0.15-0.30 %) et une basse teneur en nickel (4-7

%). Ces aciers présentent de meilleures propriétés mécaniques que les aciers austénitiques avec le même degré de déformation plastique. Une plus haute teneur en azote (0.25-0.30 %) augmente la résistance à la corrosion localisée et améliore l'usinabilité [16].

I.2.1.4 Superalliage :

C'est un acier ferritique qui développe une couche alpha-alumine après traitement thermique à haute température et qui présente une bonne résistance à la corrosion in vitro-in vivo. Cependant il y a des préoccupations quant à l'utilisation des alliages ferritiques qui peuvent être rendus fortement magnétiques par l'action de champs magnétiques, notamment ceux produits par certaines méthodes d'imagerie [2].

I.2.2 Alliages à base de cobalt :

Les alliages cobalt-chrome sont principalement utilisés en chirurgie cardiovasculaire et orthopédique. Ils ont été mis au point par Haynes en 1907 et ils sont connus sous le nom de stellites en raison de leur brillant éclat métallique. Ils ont été utilisés pour la première fois en dentisterie vers le milieu des années 1930 et leur bonne résistance à la corrosion, jointe à leur tolérance par les tissus, ont conduit à leur introduction en chirurgie orthopédique quelques années après. Ces matériaux sont habituellement dénommés alliages cobalt-chrome et il en existe deux types principaux : alliage Co-Cr-Mo, qui est habituellement coulé, l'alliage Co-Ni-Cr-Mo, qui habituellement forgé.

Si la présence de carbone améliore la coulabilité des alliages, elle doit être minimisée dans le cas d'alliages forgés du fait de la formation de carbures qui réduisent la ductilité du matériau. Une teneur en Cr voisine de 25-30% confère aux alliages Co-Cr une bonne résistance à la corrosion du fait de la formation spontanée d'une couche superficielle d'oxyde stable Cr_2O_3 alors que l'addition de 4 à 7.5 % de Mo ou de Ni provoque un durcissement par substitution (dû aux différences des rayons atomiques avec le Co). Toutefois, il a été remarqué, dans les zones d'implants soumises à des frottements, l'arrachement de particules (0.5-35 μ m) contenant des ions toxiques Cr susceptibles de conduire au relâchement spontané des tissus entourant la prothèse [17].

L'*american society for testing and materials* (ASTM) recommande quatre types d'alliages à base de cobalt pour la réalisation d'implants chirurgicaux : l'alliage coulé Co-Cr-Mo (F76) et les alliages forgés Co-Cr-W-Ni (F90), le Co-Ni-Cr-Mo (F562), Co-Ni-Cr-Mo-W-Fe. Leurs compositions chimiques sont résumées dans le tableau (I.3). Les deux éléments de

base des alliages à base de cobalt forment une solution solide contenant jusqu'à 65 % de cobalt et 35 % de chrome, le molybdène est ajouté pour produire des grains plus fins, amenant à une résistance plus élevée après coulage ou forgeage [2].

Tableau I.3 Composition chimique des différents alliages cobalt-chrome [20].

Elément	Composition		
	Co-Cr-Mo alliage coulé	Co-Cr-W-Ni Alliage forgé HS25	Co-Ni-Cr-Mo Alliage forgé MP 35N
Cr	27,0-30,0	19,0-21,0	19,0-21,0
Mo	5,0-7,0	-	9,0-10,5
Ni	< 10	9,0-11,0	33,0-37,0
Fe	< 0,75	< 3,0	< 1,0
C	< 0,35	< 0,4	< 0,15
Si	< 1,0	< 0,4	< 0,15
Mn	< 1,0	1,0-2,0	< 0,15
P	-	< 0,04	< 0,015
S	-	< 0,03	< 0,01
W	-	14,0-16,0	-
Ti	-	-	1,0
Co	complément	complément	complément

Par ailleurs, les deux alliages les plus utilisés sont : Co-Cr-Mo et Co-Ni-Cr-Mo.

I.2.2.1 L'alliage Co-Ni-Cr-Mo :

L'un des alliages forgés les plus prometteurs est l'alliage **Co-Ni-Cr-Mo** appelé MP 35 N, qui contient approximativement 35 % de cobalt et nickel. La dénomination MP fait référence aux multiples phases dans sa microstructure. Cet alliage a un degré élevé de résistance à la corrosion en eau de mer sous contraintes. L'écrouissage peut accroître considérablement la résistance de l'alliage. Cependant, cet écrouissage est particulièrement difficile lors de la réalisation des biomatériels de dimension importante, comme les queues de prothèses de hanche. Seul le forgeage à chaud peut être utilisé pour travailler mécaniquement l'alliage (usinage). Une autre façon d'accroître la résistance fait appel au pressage isostatique

à chaud après atomisation de l'alliage en poudre dans une chambre (métallurgie des poudres). Après tamisage, pour obtenir une taille et une distribution uniforme des poudres, celles-ci sont placées dans une chambre de pressage isostatique. La température de la chambre est inférieure à la température de fusion de l'alliage. La liaison des particules métalliques se produit par diffusion à l'état solide, entraînant la formation de grains fins.

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

Les propriétés à l'usure abrasive de l'alliage forgé Co-Ni-Cr-Mo sont semblables à celles de l'alliage coulé Co-Cr-Mo (0.15 mm/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. La résistance supérieure à la fatigue et à la rupture en traction de l'alliage forgé Co-Ni-Cr-Mo le rend adapté à des applications requérant une longue durée en service sans fracture ou fatigue, c'est le cas des tiges des prothèses de hanche. Le tableau (I.4) montre les propriétés mécaniques de différents alliages à base de cobalt. Comme c'est le cas pour d'autres alliages, l'accroissement de la résistance est accompagné par une diminution de la ductilité.

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

Tableau I.4 Propriétés mécaniques des différents alliages à base de cobalt [20].

Alliage	Etat métallurgique	Resistance à la traction (MPa)	Limite élastique (%)	Limite d'endurance (MPa)
Co-Cr-Mo	Coulé	650-1000	8-25	190-400
	forgé	1175-1600	8-28	500-970
	frité	1275-1380	12-16	620-900
Co-Cr-W-Ni	recuit	900-1220	40-60	280-415
	écroui	1350-1900	10-22	500-590
Co-Ni-Cr-Mo	recuit	800	40-50	330-340
	écroui	1000-1280	10	555
	écroui et vieilli	1793	8	850

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 nickel dans la solution, le taux de libération était à peu près identique après cinq jours pour les deux alliages (3.10^{-10} g/cm²/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.

I.2.2.2 L'alliage Co-Cr-Mo :

Il est particulièrement sensible à l'écrouissage, de sorte que les procédés de travail utilisés avec les autres métaux ne peuvent pas être employés. L'alliage est coulé selon la méthode de la cire perdue. En contrôlant la température du moule, on agit sur la taille des grains : élevée à haute température, ils diminuent la résistance. Cependant, il va résulter une précipitation des carbures avec des distances plus importantes entre elles, entraînant une diminution de la fragilité du matériau. L'alliage est aussi produit par la technique de forgeage à chaud et par métallurgie des poudres (compactage isostatique à chaud), techniques citées précédemment.

Pour accroître sa résistance à la fatigue (10^7 cycles) de l'alliage coulé Co-Cr-Mo, qui est considéré comme plutôt basse par rapport à sa résistance en traction, certains ont proposé l'addition du nickel (4 à 9,5 %) et l'addition d'éléments traces (0,1 %) sous forme d'aluminium, de titane et de bore. Cependant, l'addition d'azote en solution interstitielle

n'améliore pas la résistance à la fatigue pour l'alliage à basse teneur en carbone (0,14 %), bien qu'elle accroisse la résistance tout en maintenant une bonne ductilité. Quant au béryllium, s'il améliore le moulage et les propriétés des métaux de base, il s'avère en revanche sévèrement toxique. Il est toujours susceptible de ségrégation aux joints de grains, même s'il est bien toléré jusqu'à des concentrations de 3 % dans un alliage [2].

I.2.3 Le titane et ces alliages :

Les alliages de titanes sont principalement utilisés dans les industries aéronautiques et automobiles [18], mais ils sont de plus en plus utilisés pour des applications biomédicales, notamment pour la réalisation de prothèses de la hanche. En effet, ces alliages sont de très bons candidats par leur faible masse volumique ($\rho = 4,5 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$) comparées à celles des autres alliages déjà utilisés mais aussi pour leurs propriétés mécaniques (élasticité, résistance mécanique...) très favorables [19]. Le titane, comme ses alliages présente une exceptionnelle tenue à la corrosion dans de nombreux milieux tels que l'eau de mer ou l'organisme humain, sa transformation en demi-produits et en pièces de forme par les techniques usuelles (forgeage, emboutissage, filage, coulée, soudage, usinage...) est raisonnablement aisée ; il est non magnétisable son module d'Young est très proche de celui des structures osseuses.

On trouve aussi toute une succession d'implants tels que des prothèses de hanche, des agrafes osseuses, des vis, des plaques...etc. Le titane a fait aussi une percée importante dans le domaine de l'odontologie. Toujours pour ses compatibilités biologique et mécanique, il sert d'implant dans la gencive pour les supports de couronne ou de prothèse, on le met en œuvre aussi sous forme de fil super-élastique (de composition 50 % Ti - 50 % Ni) pour tendre les prothèses dentaires. Il faut enfin signaler l'apparition d'outillages en titane (TA6V) pour la chirurgie, comme les forets creux refroidis à l'eau. À l'inverse de la référence acier, tout débris d'outil titane pouvant rester dans le corps n'occasionnera pas d'infection postopératoire du fait de sa biocompatibilité [21].

Tableau I.5 Propriétés physiques du titane [21].

Propriété	Valeur	Unité
Numéro atomique	22	-
Température de fusion	1 670	°C
Température d'ébullition	3 535	°C
Capacité thermique massique	522,5	J · kg · K ⁻¹
Conductivité thermique	16,7	W · m ⁻¹ · K ⁻¹
Résistivité électrique à 20 °C	47,8 × 10 ⁻⁸	Ω · m
Coefficient de dilatation linéaire à 25 °C	8,5 × 10 ⁻⁵	K ⁻¹
Susceptibilité magnétique	3,2 × 10 ⁻⁶	cm ³ · g ⁻¹
Module d'élasticité	110	GPa
Coefficient de Poisson	0,33	-
Masse atomique	47,9	G
Masse volumique	4,507	g · cm ⁻³
Température de transformation allotropique	882	°C

- *Résistance à la corrosion du titane et de ses alliages :*

Le titane est un métal hautement réactif, qui est relativement instable par rapport à son oxyde, que se soit en présence de l'air ou d'eau. Paradoxalement, c'est cette grande réactivité qui rend le métal si résistant à l'attaque par les environnements aqueux. En effet, ce métal très peu noble en lui-même (potentiel : 1,75 V) est protégé par une couche d'oxyde de titane qui se forme spontanément et se reforme également 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. L'oxyde de titane est semi-conducteur, tandis que celui de l'acier inoxydable est conducteur.

A l'air, à température ambiante, l'épaisseur de la couche d'oxyde après deux jours est d'environ 1,7 nm et, après quarante jours, de l'ordre de 3,5nm, et pouvant atteindre 200 nm en 6 ans (cas de certains implants dentaires). Il est important de savoir que la couche d'oxyde ne se compose pas seulement de dioxyde de titane (TiO₂ ou rutile), mais consiste en plusieurs oxydes : TiO, TiO₂, Ti₂O₃, Ti₃O₄. Au cours du temps, la couche d'oxyde se renforce, cette croissance en épaisseur de la couche d'oxyde est considérablement plus remarquable dans l'os qu'à l'air libre. En raison de cette passivation, le titane montre une meilleure résistance à la corrosion que les autres métaux.

I.2.3.1 Le titane pur :

Le titane pur est un métal de la colonne IVB de la classification périodique des éléments présentant deux structures cristallographiques différentes stables respectivement à basse et à haute température: la phase α et la phase β . La phase α est stable à température ambiante, sa structure cristalline est de type hexagonal compact [22]. La phase β est la phase stable à haute température dans le titane. Elle présente une structure cubique centrée. La température de transition $\alpha \leftrightarrow \beta$ (appelée transus β (T_β)) est de 882 °C dans le cas du titane pur [17].

Tableau I.6 Différents grades de titane commercialement pur (Ti Cp) [1].

Ti Cp selon les normes DIN 17 850	Oxygène (%)	Fer (%)	Résistance à la traction (MPa)
Grade 1	0,12	0,2	250
Grade 2	0,18	0,3	350
Grade 3	0,25	0,3	450
Grade 4	0,35	0,5	550

Dans les premiers temps 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 qualités variables d'oxygène dissous et de fer (tableau I.6), la résistance mécanique est d'autant meilleure que la teneur en

oxygène est élevée. Le titane le plus pur (grade 1) est le plus mou, le plus ductile et le plus fragile. Le titane de grade 4 a une résistance en traction plus importante, que l'écrouissage à froid peut encore améliorer à 800 MPa (qualité utilisée pour les implants dentaires) [2].

Cependant, de meilleures propriétés mécaniques ont pu être obtenues par l'emploi du titane sous forme d'alliages. Les alliages de titane sont d'utilisation plus récente que les aciers inoxydables et les alliages à base de cobalt. Il n'y a aujourd'hui que deux alliages principaux de cette catégorie qui soient d'usage courant ; leur composition est indiquée dans le tableau suivant (tableau I.7).

Tableau I.7 Composition des alliages de titane utilisé en clinique [20].

Elément	Composition (%)	
	Ti-6Al-4V (grade ELI)	Ti-5Al (grade standard)
N2	< 0,05	< 0,05
C	<0,08	< 0,10
H2	<0,0125	< 0,015
Fe	<0,25	0,30
O2	<0,13	0,20
Al	5,50-6,75	5,50-6,75
V	3,50-4,50	3,50-4,50
Ti	complément	complément

ELI: extra-low interstitial.

I.2.3.2 L'alliage Ti-6Al-4V :

Par rapport au titane pur, le F136 plus connu sous le nom de Ti-6Al-4V ou TA6V, présentent l'avantage de la subsistance des deux phases α et β , du fait de la présence de l'aluminium et du vanadium qui stabilisent les deux phases α et β respectivement, et aussi la possibilité d'agir sur leur microstructure par des traitements thermiques ou chimiques qui permettent d'obtenir une large variété de microstructures et de propriétés mécaniques en rapport.

On peut voir que le module d'élasticité de cet alliage (tableau I.2) représente seulement la moitié de celui des alliages à base de cobalt, se rapprochant ainsi de celui de l'os. Cet alliage est aussi caractérisé par une excellente tenue à la corrosion grâce à la formation de

la couche d'oxyde protectrice, une résistance mécanique relativement élevée, une faible ductilité et une très haute résistance électrique en plus de son caractère amagnétique.

L'alliage TA6V est largement utilisé en orthopédie et en chirurgie cardiovasculaire, et la tendance générale est de les préférer de plus en plus aux autres métaux. Il en est de même en chirurgie orale et maxillofaciale, notamment au niveau de nombreux implants dentaires, des attelles porte-greffons dans la reconstruction mandibulaire, des plaques d'ostéosynthèse et de la reconstruction crânienne. Cependant, des préoccupations concernant les effets biologiques du vanadium ont poussés à limiter son utilisation et stimulés le développement d'autres alliages à l'instar de l'alliage Ti-5Al-2,5Fe [2].

I.2.4 Les métaux nobles :

I.2.4.1 L'or :

Il a été utilisé depuis le XVI^e siècle pour la réparation des fentes platines. Sa ductilité est élevée. Mais, bien qu'il soit résistant à l'attaque par l'environnement biologique, ces médiocres propriétés mécaniques et son coût très élevé le font écarter des matériaux destinés à l'implantation [2].

I.2.4.2 L'argent :

Il a été utilisé avec succès dans la fixation des fractures. Il n'est pas toxique pour l'os, mais sa limite élastique n'est pas suffisante. Ses intéressantes propriétés bactéricides ont amené plus récemment à l'incorporer dans des céramiques pour prévenir le risque infectieux en prothèse articulaires.

I.2.4.3 Le platine :

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

I.3 Les biomatériaux céramiques :

Les céramiques les plus utilisés sont les céramiques d'alumine Al_2O_3 et de zirconium ZrO_2 . Aujourd'hui, deux céramiques bioactives à base de phosphate de calcium sont développées : l'hydroxyapatite (HAP) et le phosphate tricalcique (TCP).

I.3.1 Les céramiques bioinertes :

Les céramiques d'alumine ou de zirconium présentent des propriétés mécaniques intéressantes, notamment en compression, couplée à une inertie biologique. De nos jours, les céramiques TZP (tetragonal zirconia polycrystals) sont employées au sein des prothèses totales de hanche. Par ailleurs, des céramiques présentant un gradient de porosité ont été développées afin d'adapter le module d'élasticité de l'implant à celui de l'os [23].

I.3.2 Les céramiques bioactifs :

Développées afin de proposer des matériaux dont la composition chimique se rapproche le plus possible de celle de l'os naturel, les céramiques et les verres à base de phosphore et de calcium ont démontré leur bioactivité. Ainsi, de structure et de rapport Ca/P voisin de la matière osseuse (l'os contient lui-même 60 à 70 % de HAP), les céramiques hydroxyapatite et les phosphates tricalciques, de formule respective $Ca_5(PO_4)_2$ et $Ca_3(PO_4)_2$, sont principalement utilisées comme revêtement ; ce type de revêtement favorise l'incorporation de la prothèse dans les tissus sans adjonction de ciment.

Par ailleurs, leur utilisation en chirurgie reconstructive découle de leur capacité à se résorber, la vitesse de résorption pouvant être maîtrisée en variant le rapport Ca/P, la porosité ou encore la concentration. De même utilisés en revêtement, les verres bioactifs élaborés à partir des oxydes SiO_2 , Na_2O , CaO et P_2O_5 induisent un accrochage fort entre l'os et l'implant [12].

I.4 Les biomatériaux polymères :

En médecine, le spectre d'utilisation des polymères synthétiques s'étend de la chirurgie plastique jusqu'aux artères artificielles (PTFE) et aux file de suture dégradables (polyesters).

Par leur fonction, on distingue les polymères traditionnels, tels que le polyméthylméthacrylate PMMA (lentilles de contact) et les polyéthylènes (PE, HDPE, LDPE, UHMWPE) utilisés dans les cavités des articulaires des prothèses, des nouveaux polymères développés afin de stocker puis diffuser des substances thérapeutiques. Toutefois, quel que soit le polymère, les exigences de biofonctionnalité sont identiques, à savoir : absence de monomères libres toxiques, absence d'impuretés et d'additifs solubles, stabilité mécanique et thermique et possibilité de stérilisation [17].

II.1 Généralité sur la corrosion :

Les surfaces des implants métalliques sont soumises à la corrosion résultant du contact avec l'électrolyte que représente les fluides biologiques, la corrosion change non seulement la nature de la surface, mais aussi la résistance et d'autres propriétés mécaniques. En outre, les produits de corrosion peuvent être libérés dans les tissus environnants, induisant des réactions locales et générales.

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 requiert une réaction cathodique équivalente.

II.1.1 Définition de la corrosion :

Selon le point de vue de l'ingénieur constructeur, *la corrosion est une dégradation du matériau ou de ces propriétés par réaction chimique avec l'environnement*. Selon cette définition, La corrosion est un phénomène nuisible : elle conduit le matériau ou réduit ses propriétés, le rendant inutilisable pour une application prévue.

Parfois, la corrosion est phénomène bienvenu, voir souhaité. Elle détruit et élimine un grand nombre d'objets abandonnés dans la nature. Certains procédés industriels font également appel à la corrosion. Par exemple l'anodisation de l'aluminium est une oxydation de la surface du métal pour former un film d'oxyde décoratif qui protège de la corrosion atmosphérique. Ainsi que le polissage électrochimique, qui permet d'obtenir une surface lisse et brillante. Nous pouvons donc donner une définition plus générale de la corrosion : *la corrosion est une réaction interfaciale irréversible d'un matériau avec son environnement, qui implique une consommation du matériau ou une dissolution dans le matériau d'une composante de l'environnement*, cette définition inclut les effets positifs de la corrosion ainsi que l'absorption d'une composante de l'environnement sans consommation du matériau.

II.1.2 Nature électrochimique de la corrosion :

Il existe trois types de corrosion : la corrosion chimique, la corrosion électrochimique et la corrosion bactérienne. Nous décrirons uniquement la corrosion électrochimique qui intervient de façon très majoritaire dans le domaine biomédical.

Appelée aussi corrosion humide, elle se produit lorsqu'il y a hétérogénéité soit dans le métal ou l'alliage métallique soit dans le milieu. Il y a formation d'une pile avec passage d'un courant.

Anode = électrode où se produit la réaction d'oxydation (dissolution du métal), où le courant passe du métal vers la solution.

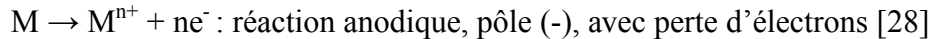
Cathode = électrode où se produit la réaction de réduction (déposition à la surface du métal), où le courant passe de la solution vers le métal.

Elles peuvent :

- prendre naissance simultanément en différents points dans un même métal ou d'un alliage
- être deux métaux ou alliages différents (corrosion galvanique).

Les réactions électrochimiques sont des réactions d'oxydoréduction avec transfert d'électrons. Toute réaction d'oxydoréduction se compose de deux réactions :

✓ **Une réaction d'oxydation**



Les ions métalliques M^{n+} sont des constituants à la fois de la phase métallique et de la phase aqueuse. À l'interface entre les deux phases, ils peuvent donc passer indifféremment d'une phase à l'autre. Ce transfert correspond à un transport de charges électriques, et donc à un courant électrique passant d'une phase à l'autre (figure II.1) [29].

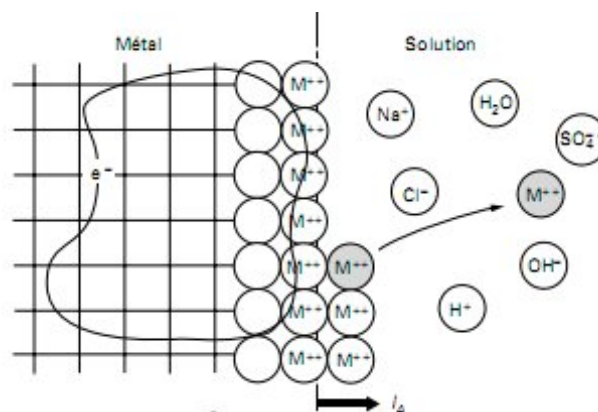


Figure II.1 : représentation schématique d'une réaction anodique.

✓ Une réaction de réduction

$Ox + ne^- \rightarrow Red$: réaction cathodique, pôle (+), avec gain d'électrons

Les électrons libres ne sont pas des constituants de la phase aqueuse. Un électron libre ne peut donc pas passer directement dans cette phase. Il ne peut le faire que s'il est fixé sur une des particules élémentaires de la phase aqueuse. Cette particule verra alors sa charge électrique diminuée d'une charge élémentaire. En termes de chimie, cette opération correspond à une réduction de l'espèce chimique correspondante. Là encore, ce transfert de charges électriques correspond à un courant électrique circulant d'une phase à l'autre (figure II.1) [29].

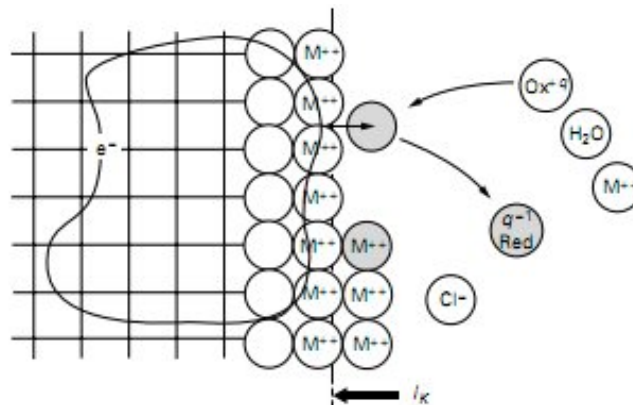


Figure II.2 : représentation schématique d'une réaction cathodique [29].

Les deux réactions se produisent simultanément de sorte que le courant électrique total est en apparence nul : il existe néanmoins réellement. Il est nommé courant de corrosion. Lorsqu'un métal de valence n est plongé dans un milieu conducteur, des ions Mn^+ passent dans la solution tandis que dans le métal apparaissent des charges négatives. Le passage des ions Mn^+ est limité dans le temps car pour quitter le métal ces ions doivent vaincre la répulsion des ions qui sont déjà dans la solution et l'attraction des électrons en excès qui chargent négativement le métal. Le potentiel pris par le métal par rapport à la solution tend donc vers une valeur stationnaire appelée potentiel d'électrode.

Le potentiel d'équilibre est un potentiel à courant nul. C'est le potentiel que prend un métal par rapport à la solution de l'un de ses sels. Il est caractéristique du métal et peut être calculé en utilisant la relation de Nernst :

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \log \frac{(Ox)}{(Red)} \quad (II.1)$$

Le potentiel de corrosion, appelé aussi potentiel libre ou potentiel à l'abandon est le potentiel que prend un métal ou un alliage métallique donné par rapport un électrolyte donné. Il est dépendant des conditions expérimentales et peut être mesurée par rapport à une électrode de référence.

Les électrodes de références sont des électrodes impolarisables. L'électrode de référence dont la tension est choisie égale à zéro à toute température est l'électrode à hydrogène mais cette électrode est longue à préparer et d'un emploi délicat. Celle qui est le plus utilisée est l'électrode au calomel saturé (E.C.S ou S.C.E en version anglo-saxonne). Il peut être établi une classification des métaux et alliages en fonction de la valeur du potentiel de corrosion, on parle alors de série galvanique ou échelle galvanique (Figure II.3). De très nombreux paramètres tels que la composition, la structure cristallographique, la mise en œuvre des matériaux métalliques ont une influence sur les processus de corrosion.

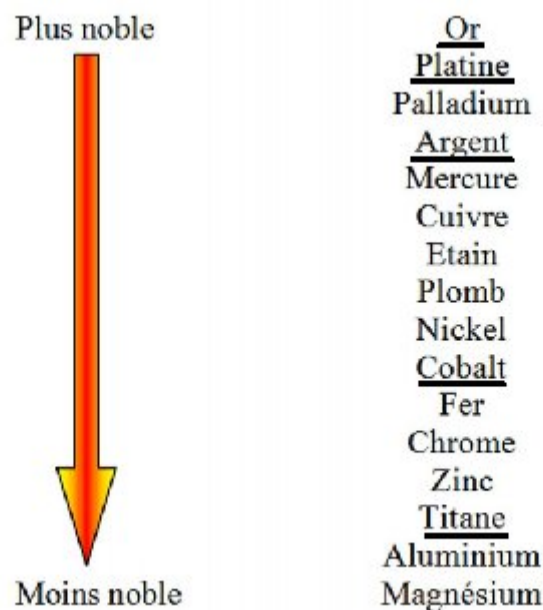


Figure II.3 : Echelle galvanique du plus noble au moins noble [28].

En ce qui concerne les biomatériaux, dans un environnement physiologique hostile, il y a de nombreux ions présents et la surface du métal aura tendance à former des films d'oxyde passivants. Les métaux plus nobles ne s'ionisent pas aussi 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.

- *Diagramme de Pourbaix et courbe de polarisation :*

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 diagrammes de Pourbaix. L'équation de Nernst est utilisée pour les construire; 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 II.4). Pourbaix les a construits pour la plupart des métaux et a envisagé leur application pour les biomatériaux métalliques. 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 [2].

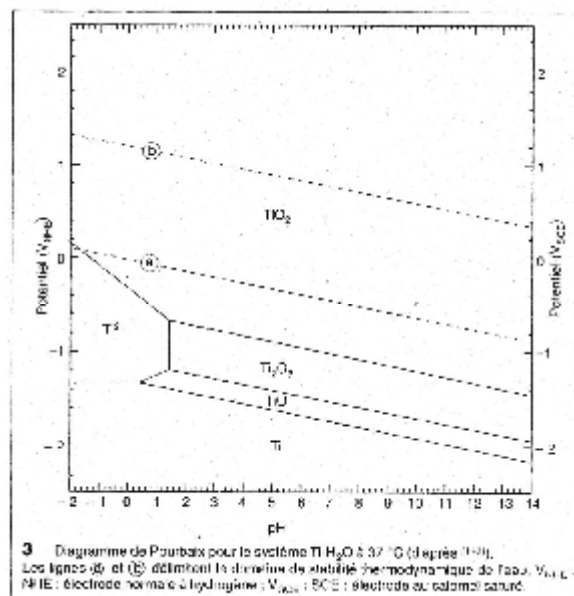


Figure II.4 : diagramme de Pourbaix pour le système $Ti-H_2O$ à $37\text{ }^\circ\text{C}$; les lignes (a) et (b) délimitent le domaine de stabilité thermodynamique de l'eau [2].

C'est pourquoi un autre type de diagramme est souvent utilisé pour déterminer la réactivité d'un métal : il s'agit de la courbe densité de courant- potentiel (figure II.5). 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

l passivation), cette oxydation pouvant se produire spontanément ou être induite artificiellement [2].

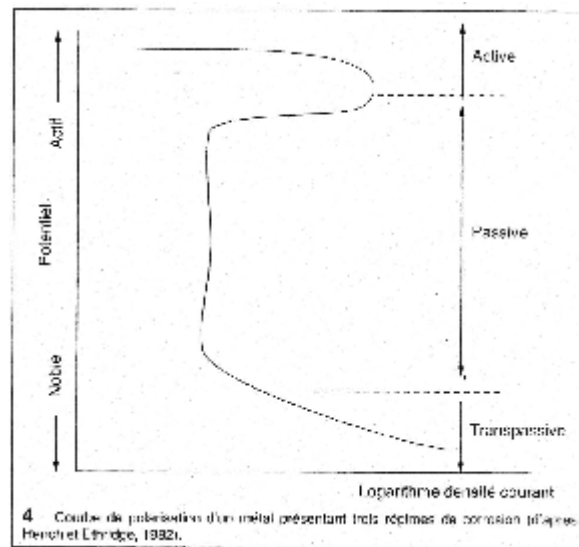


Figure II.5 : Courbe de polarisation d'un métal présentant trois régimes de corrosion [2].

- **Passivité :**

Dans certains cas, il se trouve que pour un domaine de potentiel plus ou moins large, le métal se recouvre, en cours de corrosion, d'une couche stable, appelée couche passive. Cette couche va alors servir de barrière protectrice entre le métal et le milieu corrosif ; son effet sera donc d'abaisser fortement la vitesse de réaction anodique, c'est-à-dire le courant anodique I_A (figure II.5). Ainsi, apparaît sur la courbe anodique un domaine dit de passivité.

Parmi les modèles phénoménologiques qui ont été définis pour expliquer la formation de la couche passive, le modèle dit de "déprotonation de l'eau" semble être le plus probable. La force motrice assurant la croissance et la stabilité de la couche passive est due à l'existence d'une différence de potentiel entre le métal et l'environnement, provoquant ainsi l'apparition d'un champ électrique élevé à l'interface. La couche se développerait à partir d'un film initial de molécules d'eau et aurait un caractère amorphe plus ou moins marqué. Des cations provenant du substrat métallique diffuseraient à travers ce film sous l'influence de la différence de potentiel, et ce d'autant plus que leur affinité pour l'oxygène est importante. La neutralité électrique serait assurée par l'éjection de protons vers l'extérieur, permettant de passer d'une structure d'eau adsorbée vers celle d'un oxyde, avec tous les intermédiaires possibles (Figure II.6). Les couches internes du film seraient présentes sous

forme d'oxydes ou d'hydroxydes métalliques et les couches externes sous forme d'une structure d'eau liée et/ou d'hydroxydes, conduisant ainsi à une structure d'oxyde hydraté peu organisé [30].

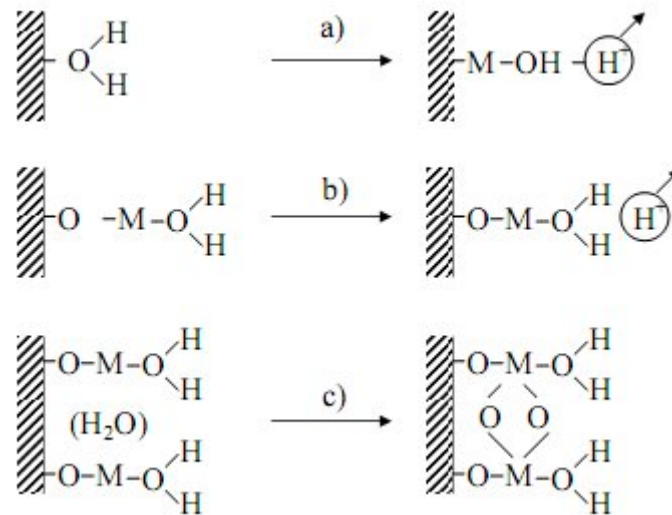


Figure II.6 : Formation de la couche passive suivant le mécanisme de « déprotonation de l'eau » [30].

(a) Dissolution d'un cation et déprotonation, (b) Répartition du processus et (c) consolidation du film par « pontage » entre sites voisins.

- **Polarisation :**

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 (échantillons cylindriques) 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 [2].

- *Notion de pouvoir oxydant :*

Le pouvoir oxydant des milieux corrosifs est un paramètre fondamental pour la corrosion et la lutte contre la corrosion. Il importe donc de bien le définir. Le pouvoir oxydant d'un milieu caractérise l'efficacité des réactions cathodiques présentes dans ce milieu (figure II.4). Le milieu est d'autant plus oxydant que le domaine d'existence de ces réactions est plus vaste, et donc s'étend vers des potentiels plus élevés, ou bien encore que pour un même potentiel, la vitesse de réaction et donc le courant cathodique sont plus grands. La signification de ce pouvoir est donc double, et au total, le pouvoir oxydant d'un milieu augmente lorsque les courbes de polarisation des réactions cathodiques se déplacent dans le sens indiqué à la figure II.7.

Nous en donnerons tout de suite un exemple dans une eau plus ou moins acidulée et plus ou moins aérée, cas fréquent dans de nombreuses industries. Une telle eau comporte pour la corrosion deux espèces oxydantes, d'une part l'oxygène dissous (molécule O_2), et d'autre part les ions H^+ engendrés soit par la dissociation de la molécule d'eau H_2O , soit par la dissociation de molécules d'acides, acides forts (HCl , H_2SO_4), acides organiques faibles, ou gaz acides dissous (CO_2 , H_2S). Les réductions cathodiques de O_2 et H^+ correspondent chacune à une courbe de polarisation individuelle (figure II.7), le courant cathodique total étant à chaque potentiel la somme des courants produits par les réductions respectives de O_2 et H^+ .

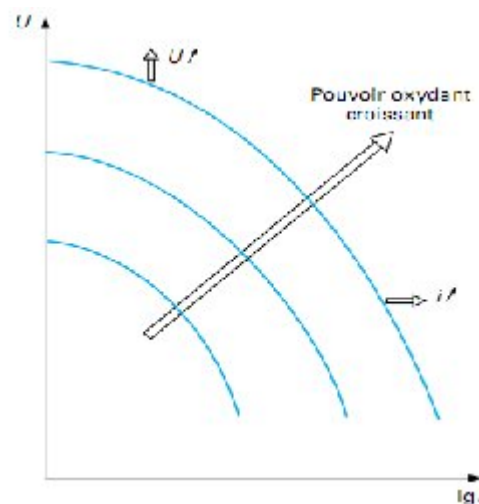


Figure II.7 : Signification du pouvoir oxydant d'un milieu corrosif : définition par rapport aux caractéristiques cinétiques des réactions cathodiques présentes [29].

On constate alors qu'en milieu aéré (point de fonctionnement Ca), la vitesse de corrosion de l'acier est essentiellement due à la réduction d'O₂, alors qu'en milieu désaéré (point Cd), cette même vitesse de corrosion est au contraire liée à la réduction de H⁺. Pour autant, il serait exagéré de parler dans le premier cas de corrosion par l'oxygène, et dans le deuxième cas de corrosion acide. Dans les deux cas, il n'existe qu'un seul et même phénomène, la corrosion générale uniforme de l'acier ordinaire dans l'eau. Seules l'origine et l'importance du pouvoir oxydant du milieu sont ici différentes. En pratique, il importe ainsi dans tous les cas de bien distinguer ce qui est le mécanisme de corrosion, qui est caractérisé par la dissolution anodique du métal, et ce qui est le pouvoir oxydant du milieu, c'est-à-dire la nature des espèces réductibles et leur cinétique de réduction cathodique [29].

II.2 Les différentes formes de corrosion des biomatériaux :

II.2.1 Corrosion par piqûre :

La corrosion par piqûre est une forme de corrosion très localisée, elle se caractérise par des trous dans le métal. Ces trous dans la plupart des cas sont petits. Ils peuvent être éloignés les uns des autres ou très rapprochés et généralement leur diamètre est égale ou plus petit que leur profondeur. Cette forme de corrosion est l'une des plus destructrices et des plus insidieuses car elle entraîne la perte d'un équipement avec seulement une perte de poids relativement faible. De plus les piqûres sont difficiles à déceler à cause de leur dimension réduite et aussi parce qu'elles sont très souvent recouvertes de produits de corrosion. Il est de plus très difficile de les mesurer quantitativement et de les comparer parce qu'elles varient en profondeur et en nombre. Cette condition est très difficile à prévoir par des essais de laboratoire car une piqûre peut demander quelques mois même un an avant d'apparaître [31].

Dans le cas des biomatériaux, ce type de corrosion se traduit par la rupture du film passif qui est due aux ions Cl⁻, et formation de cavités entourées par des surfaces passivées et intactes. Les aciers austénitiques sont plus exposés à la corrosion par piqûre que les alliages à base de cobalt et les alliages à base de titane. Les dégâts de corrosion sont fréquemment observés au niveau des trous des vis après le retrait des plaques temporaires en acier inoxydable (Figure II.8). La résistance à la corrosion par piqûres est dépendante de Cr et Mo contenu, ainsi que sur le contenu des inclusions de MnS, où a lieu l'initiation puis préférentiellement [32].

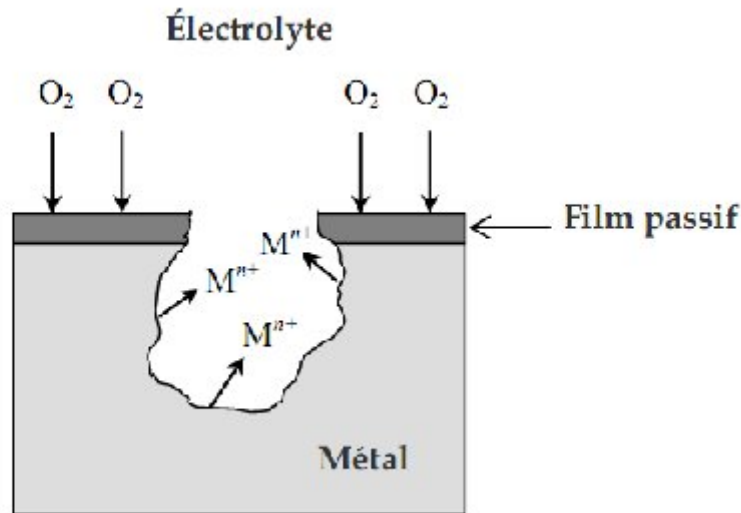


Figure II.8 : Réactions partielles dans une piqûre de corrosion [33].

II.2.2 Corrosion intergranulaire :

Les joints de grains sont des régions chimiquement actives attaqués plus rapidement en milieu corrosif que les grains eux-mêmes. Lorsqu'un métal se corrode, il en résulte une attaque uniforme car les joints de grains ne sont qu'un peu plus actifs que l'ensemble. Cependant, dans certaines conditions les interfaces des grains sont très actives et la corrosion intergranulaire peut apparaître, l'alliage se désintègre avec perte de résistance mécanique.

La corrosion intergranulaire peut être causée par des impuretés, ainsi dans le cas d'une petite quantité d'acier ajouté à l'aluminium, ou la solubilité de l'acier est restreinte, cet acier va aux joints de grains et provoque une corrosion intergranulaire.

En ce qui concerne les aciers inoxydables austénitiques, la théorie presque universelle acceptée est que la corrosion intergranulaire est basée sur l'appauvrissement en chrome aux joints de grains. Le carbure de chrome (Cr_{23}C_6) n'est pas attaqué mais les zones appauvries en chrome près des joints de grains [31].

II.2.3 Corrosion galvanique :

Une différence de potentiel existe entre matériaux immergés dans un milieu corrosif. Si ces deux métaux sont en contact ou unis électriquement, cette différence de potentiel crée un courant d'électrons entraînant la corrosion du métal moins résistant tout en réduisant celle du plus résistant. Généralement dans ce type de corrosion, le métal le moins anodique se

corrode très peu ou pas du tout. Cette forme de corrosion est dite galvanique à cause du courant et des métaux différents [31].

II.2.4 Corrosion sous contrainte :

La corrosion sous contrainte est une fissuration provoquée par l'action conjuguée d'une contrainte de traction ou de cisaillement d'origine externe ou interne et de la corrosion. Les contraintes d'origine externes résultent des conditions d'utilisation et sont relativement faciles à définir. Les contraintes d'origine internes proviennent d'opérations de mise en forme par déformation plastique telle que laminage, emboutissage ..., ou d'opérations thermiques telles que trempe ou soudage.

Des contraintes de traction bien en dessous de la limite élastique du matériau peuvent provoquer une corrosion sous contrainte pourvu qu'un certain nombre de conditions spécifiques au système matériau-milieu soient réunies. Des exemples de couples métal-milieu ou l'on a observé une corrosion sous contrainte sont donnés dans le tableau suivant [27].

Tableau II.1 Quelques couples métal-milieu sensibles à la corrosion sous contraintes.

Alliages	Milieu
Aciers inoxydables austénitiques	$\text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$ $\text{Br}^- + \text{H}_2\text{O}$ $\text{I}^- + \text{H}_2\text{O}$ $\text{OH}^- + \text{H}_2\text{O}$ H_2O pure
Alliages de titane	$\text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$, $\text{Cl}^- + \text{CH}_3\text{OH}$ $\text{Br}^- + \text{H}_2\text{O}$, $\text{Br}^- + \text{CH}_3\text{OH}$ $\text{I}^- + \text{H}_2\text{O}$, $\text{I}^- + \text{CH}_3\text{OH}$ N_2O_4 anhydre

II.2.5 Tribocorrosion :

La tribocorrosion est l'étude des processus conduisant à la dégradation (fissuration, usure ...) d'une surface métallique sous les effets conjugués du frottement et de la corrosion par le milieu environnant.

La tribocorrosion intervient dans des domaines nombreux et variés, depuis l'industrie des machines (pièces de moteurs, pompes, outils de coupe...) jusqu'à l'ingénierie médicale (amalgames et coiffes dentaires, implants en milieu physiologique...).

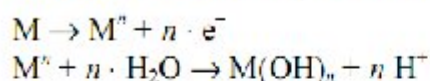
Son étude peut apporter des éléments de réponse en termes de durabilité in situ d'un contact intermétallique, dans la mesure où elle aborde d'une façon pluridisciplinaire le triptyque « surface du matériau – environnement – contact ». Les conséquences du couplage entre le frottement et la corrosion sont complexes à maîtriser. La connaissance du comportement du système tribologique en l'absence du milieu corrosif, et le comportement électrochimique, en l'absence de frottements, des matériaux qui le constituent ne suffisent pas pour déduire le comportement en tribocorrosion d'un système.

Le frottement modifie en effet la sensibilité du matériau à la corrosion et inversement la corrosion modifie les conditions de frottement. Il existe une synergie entre le frottement et la corrosion [34].

II.2.6 Corrosion caverneuse ou par crevasse :

La corrosion caverneuse ou par crevasse est un phénomène d'attaque rapide dans des zones confinées. Pour pouvoir fonctionner comme site de corrosion, une crevasse doit être suffisamment large pour permettre la pénétration des corrodants, mais aussi suffisamment enfermée pour assurer que les corrodants restent dedans [4, 23]. La présence d'un dépôt à l'interface métal/solution peut constituer une zone d'aération différentielle qui entraîne des attaques corrosives localisées sous le dépôt (figure II.9).

Réactions anodiques (zone désaérée)



Réaction cathodique
(zone aérée)

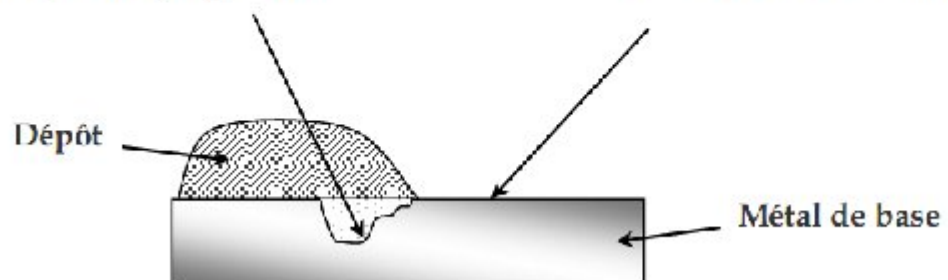
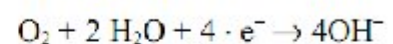


Figure II.9 : Corrosion par effet de crevasse [23].

II.3 Comportement des biomatériaux métalliques en milieu physiologique :

La durée de vie d'un implant chirurgical est souvent limitée par ses propriétés de surface ; dans la plus part des cas, l'endommagement démarre à la surface des pièces. La corrosion des biomatériaux métalliques est donc un problème de première importance, en combinaison avec des contraintes mécaniques (corrosion due à la fatigue et aux frottements). Les conséquences sont multiples comme les embolies, les allergies...etc. afin de prévenir au plus tôt, ces dégradations, les biomatériaux utilisés ont la possibilité de développer un film protecteur de passivation stable dans le milieu agressif plasmatique ou salivaire [34].

II.3.1 Le corps humain comme un environnement corrosif :

L'environnement corrosif des fluides du corps peut être généralement simulé par une solution à 0.9% de NaCl qui contient de petites quantités d'autres sels inorganiques à une température de 37 °C. Le plasma du sang est très agressif pour beaucoup de métaux et alliages, dû surtout à la présence d'une haute concentration d'ions du chlorure et leur capacité d'induire la corrosion localisée. Les autres ions peuvent aussi contribuer au processus de la corrosion, plus comme accélérateurs ou inhibiteurs [2].

II.3.2 Les aciers inoxydables :

Comme il a été déjà précisé, l'acier inoxydable quasiment le seul utilisé est le 316L, cet acier a une raisonnable résistance à la corrosion. Quoiqu'il est enclin à des attaques localisées dans les applications à long terme. Le milieu plasmatique peut évoquer la corrosion par piqûres. Ce type de corrosion est favorisé par le frottement de contact qui entraîne localement une dépassivation de la surface. Les observations montrent que ce sont surtout aux zones de contact que se produit la corrosion.

La micro-analyse de produits de corrosion au voisinage des piqûres indique un enrichissement en molybdène à la surface du métal. Les produits de corrosion incluent également le fer, le chrome et le nickel [34].

II.3.3 Alliage à base de cobalt :

Les alliages coulés de type Co-Cr-Mo sont réputés pour leur résistance à la corrosion, en principe meilleurs que celles des aciers inoxydables, ainsi que pour leur résistance au frottement avec une production de débris moins importante. Ceci est dû à la formation d'une couche de passivation Cr_2O_3 , stable et capable de repassivation spontanée. L'adjonction de molybdène de 4 à 7,5 % donne un durcissement du matériau. Des nuances particulières existent comme les alliages Co-Cr-Mo-W-Ni, l'introduction du nickel permettant d'améliorer la résistance à la fatigue et procurant à l'alliage une facilité de coulée. Comme pour l'acier inoxydable, des produits de corrosion sont libérés. Ce sont essentiellement le cobalt, le chrome et le nickel. Les tests électrochimiques dans des solutions de Ringer et de NaCl donnent des potentiels de piqûration de l'ordre de 400 à 600 mV/_{ENH} [34].

II.3.4 Titane et ses alliages :

Le titane est l'un des métaux les plus compatibles, ce qui le rend inerte vis-à-vis du tissu osseux même si certains auteurs rapportent qu'au voisinage d'un implant, il apparaît une zone réactive du tissu fibreux d'une épaisseur de 1 à 6 mm. Cependant, cette fibrose est plus faible que dans le cas d'autres métaux. Le titane et ces alliages présentent également de bonnes caractéristiques d'ostéointégration ainsi que des propriétés mécaniques excellentes. Sa résistance à la corrosion repose sur l'existence d'un film d'oxyde protecteur. Ce film est un oxyde dur et tenace qui se forme instantanément au contact d'un milieu oxygéné, grâce à la grande affinité du titane avec l'oxygène. Le film consiste en une couche de $\text{Ti}_{1+\delta}\text{O}_2$ amorphe ou pauvrement cristallisé, non stœchiométrique et épais de quelques nanomètres, rapidement régénéré s'il est détruit. La composition du film passif et ses propriétés peuvent changer avec le temps en fonction des environnements in vivo et notons que si la couche de TiO_2 se rapproche de la composition stœchiométrique, alors les phénomènes de corrosion décroissent.

De plus il faut noter que des films de phosphate de calcium se forment naturellement sur les alliages de titane dans un milieu physiologique. Des films de phosphate croissent également communément sur les autres biomatériaux mais sans calcium ou plus tardivement. Des études récentes ont montrées que l'oxyde de titane en surface peut être oxydé par H_2O [34].

II.4 Biocompatibilité et corrosion :

Les ions métalliques sont libérés par la 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 du type capsulaire caractérisées par un tissu fibreux, dense et non vascularisé mais sans cellules mortes ou encore du type « ankylosé ».

La résistance à la corrosion varie approximativement d'un facteur 10 000 entre les éléments favorisant le passage en solution tels que le cobalt, le cuivre, le nickel, le vanadium et les éléments passivants tels que le tantale, le niobium, le titane. La toxicité des éléments contenus dans les alliages est en rapport avec la solubilité de leurs produits de corrosion et les taux de l'élément présent.

Ainsi, à pH neutre, les hydroxydes de cobalt et de nickel ont des solubilités dépassant le seuil de toxicité (en général, inhibition de 50 % de la croissance). Ceci n'est pas le cas pour le fer, le cobalt ou du nickel purs et, de ce fait, les courants de corrosion partiels du cobalt et du nickel sont, en alliage, très inférieurs au courant du cobalt ou du nickel purs. Ceci explique les réactions tissulaires mineures observées avec l'acier inoxydable et les alliages de cobalt. Il a été établi que la solubilité dans les fluides extracellulaires n'est pas en stricte corrélation avec la toxicité et que la taille des particules des produits de corrosion peut jouer un rôle important [2].

Rôles des métaux libérés dans l'organisme :

Il est certain que tous les matériaux libérés (aluminium, chrome, nickel, cobalt, fer ...) ont des rôles biologiques dans l'organisme humain.

Certains sont essentiels, comme le chrome dans le métabolisme des sucres et le cobalt dans la synthèse de la vitamine B₁₂. D'autres sont franchement toxiques comme l'aluminium qui est neurotoxique. Ces effets biologiques peuvent être classés en métaboliques, bactériologiques, immunologiques et oncologiques.

Des exemples des processus métaboliques sont très variés, tous les métaux peuvent être considérés comme jouant un rôle de métabolisme normal à l'état de trace, et comme toxiques dans des situations de surcharge. L'aluminium est en compétition avec le magnésium, catalyseur jouant un rôle dans la polymérisation de la tubuline, l'une des

principales protéines structurales du système nerveux central et périphérique.

En ce qui concerne les processus immunologiques, le chrome, le cobalt et le nickel sont haptènes, capables de se lier avec les protéines pour former des complexes immunologiques [2].

Malheureusement, malgré l'existence de moyens d'appréciation de la biocompatibilité des éléments métalliques, il n'est pas possible de réaliser un alliage métallique qui ne contienne que des éléments biocompatibles et aucun qui soit susceptible d'induire des réactions tissulaires nocives [2].

II.5 Solutions anticorrosion pour une meilleure biocompatibilité :

La biocompatibilité est recherchée sous forme d'un minimum d'interactions des biomatériaux avec les tissus avoisinants ou de réaction de ces derniers, notamment pour les systèmes prothétiques à usage de remplacement définitif. Afin de pallier les phénomènes de dégradations des couches passives des divers matériaux métalliques employés, différents traitements de surface peuvent être pratiqués sur les prothèses. Ils sont généralement classés en deux grandes familles [34]:

- les modifications de surface.
- les revêtements.

Il faut se rappeler que les cinétiques de corrosion des matériaux implantés sont fréquemment accélérées par des processus mécaniques comme l'usure. Il est donc avantageux de procéder à un traitement de surface si celui-ci permet d'améliorer à la fois la résistance à la corrosion et à l'usure. La plupart des traitements de surfaces sont ainsi plutôt destinés à augmenter la résistance à l'usure, donc à diminuer la production de débris qui peuvent être toxiques (non seulement par leur nature chimique mais aussi par leur taille et leur forme) [33].

II.5.1 Aciers Inoxydables :

Pour les aciers inoxydables, on utilise des solutions solide en austénite stable ($Ni > 12$ à 14%). Une faible teneur en carbone ($< 0,03\%$) inhibe la formation de carbures (Cr, Ti, Nb) et de martensite de déformation. Le risque d'endommagement de la couche de passivation est ainsi diminué. Des teneurs en molybdène supérieures à 2% assurent une plus haute résistance envers la corrosion perforante. L'adjonction d'azote, autre moyen qui permet d'accroître la résistance à la corrosion localisée notamment, assure la stabilité du domaine

austénitique et augmente la dureté du matériau. L'implantation ionique est généralement pratiquée mais certains auteurs signalent d'autres procédés admissibles ou en cours d'expérimentation tels [34]:

- des traitements de diffusion thermo-chimique par plasma
- des implantations d'azote par décharge lumineuse
- des projections de revêtement acier inoxydable dopé au carbone
- des nitrurations plasma basse température
- La combinaison de deux techniques. film mince + carbonitruration par implantation ionique; les concentrations en azote peuvent atteindre 32% [34].

II.5.2 Les alliages à base cobalt :

Pour les alliages de cobalt au chrome, l'implantation ionique d'azote est également réalisée et les nouvelles nuances des alliages de cobalt frittés-forgés deviennent de sérieux concurrents pour les alliages de titane [34].

II.5.3 Titane et ces alliages

Les recherches actuelles, notamment en dentisterie sur le titane, s'orientent vers l'élaboration d'alliages possédant les mêmes propriétés biologiques que le titane mais sans vanadium, élément considéré comme nocif, avec des propriétés mécaniques améliorées. Le vanadium est donc remplacé par le niobium, métal considéré bioinerte, qui confère à l'alliage d'excellentes propriétés de résistance à la corrosion, de ductilité et de mise en forme. Des remplacements par le fer sont également réalisés.

Des traitements de surface par implantation ionique de calcium et de phosphore, sont aussi expérimentés», L'implantation ionique d'azote est couramment réalisée sur l'alliage Ti6Al4V (prothèses de hanche et de genou). L'anodisation, la nitruration ionique et la diffusion d'oxygène sont les principales méthodes de modification des surfaces de ces alliages [34].

Afin de mieux comprendre et bien assimiler le phénomène de la corrosion des biomatériaux après leur insertion dans le corps humain, nous avons opté pour une étude de ce phénomène en immergeant ces matériaux dans différents milieux représentatifs des fluides corporels, appelé aussi milieu physiologique ou sérum physiologique, pour cerner le comportement de ces matériaux dans différents états de santé de l'homme (en bonne santé, ou en état pathologique) nous avons varié la concentration des éléments essentiels qui constituent les solutions physiologiques : le NaCl et le sucre. Pour accélérer le phénomène de corrosion, nous avons utilisé des milieux plus agressifs comme l'acide nitrique (HNO₃) et l'acide chlorhydrique (HCl).

Ce chapitre va traiter les techniques et les expériences faites en laboratoire, ainsi que les matériaux et le matériel utilisé pour mener à bien notre étude.

III.1 Composition chimique des matériaux utilisés :

Pour effectuer les tests d'immersion, nous avons utilisé trois types de matériaux utilisés en implantologie, il s'agit :

- D'un acier inoxydable austénitique 316L,
- D'un alliage Cobalt – Chrome

III.1.1 L'acier inoxydable austénitique 316L :

L'alliage dénommé AISI 316L suivant la norme américaine et Z3 CND 17-12-02 selon la norme AFNOR est disponible sous forme de tôle de 1mm d'épaisseur. Les échantillons utilisés sont coupés en petite taille de dimensions approximatives de 1cm x 1cm. Sa composition chimique est présentée dans le tableau III.1

Tableau III.1 Composition chimique de l'acier AISI 316L.

Elément	S	P	C	Si	Mn	Mo	Ni	Cr	Fe
Composition (% massique)	0.01	0.025	<0.03	0.75	2	2-3	13-15.5	17-19	60 - 65

III.1.2 Le Wironit :

C'est un alliage non précieux à base de cobalt et de chrome. Le tableau III.2 nous montre les différentes caractéristiques de cet alliage, sa composition chimique est illustrée dans le tableau III.3. Cet alliage a été fourni sous forme des pastilles cylindriques de diamètre $D = 7 \text{ mm}$ et de longueur $L = 20 \text{ mm}$.

Tableau III.2 Les différentes caractéristiques du Wironit.

Densité [g/cm³]	8.2
Intervalle de fusion [°c]	1320-1350
Température de coulée [°c]	Environ 1460
Allongement à la rupture (A_s)	6.2 %
Résistance à la traction (R_m)	880 Mpa
Limite élastique (R_{p0.2})	600 Mpa
Module d'élasticité [Gpa]	Environ 211 Gpa
Dureté Vickers (HV10)	350

Tableau III.3. Composition chimique du Wironit.

Elément	Co	Cr	Mo	Si	MN	C
Composition (%massique)	64 %	28.6 %	5 %	1 %	< 1 %	< 1 %

III.2 Préparation des échantillons :

III.2.1 Découpe des échantillons :

Pour une manipulation plus aisée, les matériaux sont coupés en petits échantillons. Les deux alliages acier 316L et Co-Cr présentent deux formes différentes en plaque mince et en cylindre respectivement. Ils ont donc été coupés de deux façons différentes.

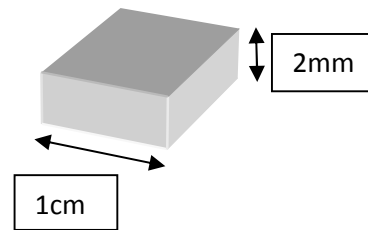


Figure III.1 : Forme et dimensions des échantillons en acier inox 316L.

Les échantillons en acier sont coupés à l'aide d'une microtronçonneuse en petites plaques carrée de 1 cm de coté et de 2 mm d'épaisseur, ceux de Co-Cr, sont coupés à l'aide d'une microtronçonneuse en petits cylindres de 5mm de diamètre et de longueur.

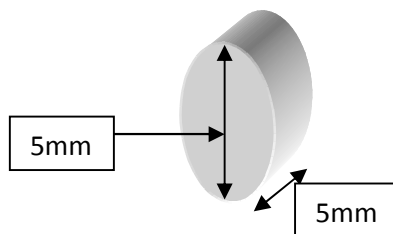


Figure III.2 : forme et dimensions d'un échantillon en Co-Cr.

III.2.2 Enrobage et polissage :

Pour une manipulation plus aisée des échantillons, ces derniers sont enrobés à froid. L'enrobage à froid consiste à mettre les échantillons dans des petits moules, puis remplir ces moules par une résine polymère. Après solidification, on obtient des échantillons sous une forme facile à manier. Nous avons utilisé l'enrobage à froid pour éviter tout changement structural du matériau.



Figure III.3: échantillons enrobés.

Le polissage est une étape indispensable qui consiste à rendre la surface du matériau la plus polie possible. On doit passer par deux étapes essentielles : le polissage avec des papiers

abrasifs et de l'eau comme lubrifiant, qui est le synonyme d'enlèvement de matière par abrasion jusqu'à l'obtention d'une surface plane avec des rayures moins profondes possibles. Puis, un polissage de finition avec du papier feutre et de l'alumine comme lubrifiant, qui sert à enlever toutes les rayures laissés par le polissage. Les paramètres que nous avons utilisés sont représentés dans le tableau suivant.



Figure III.4 : polisseuse.

Tableau III.4 Paramètres de polissage.

Etape	Type de papier utilisé	lubrifiant	Vitesse de rotation tours/mn	
Polissage	Papier abrasif	120	350	
		240		
		400		
		600		
		800	Eau	300
		100		
		1200		
	2000	Eau	250	
Finition	Papier feutre	Alumine (Al ₂ O ₃)	150 - 200	

III.3 Attaque chimique et observation microscopique :

Après préparation des échantillons, vient l’observation microscopique. C’est une étape primordiale dans la détermination de certaines propriétés des matériaux utilisés comme le type de structure (types de grains, et la façon dont ils sont disposés) et tout ce qui est défaut (inclusion, précipité, pore ...). Pour cela, il faut faire une attaque chimique ou électrochimique (figure III.5) pour mettre en évidence les joints de grains et les défauts, les trois matériaux sont tous attaqués de façon propre. (Tableau III.6).

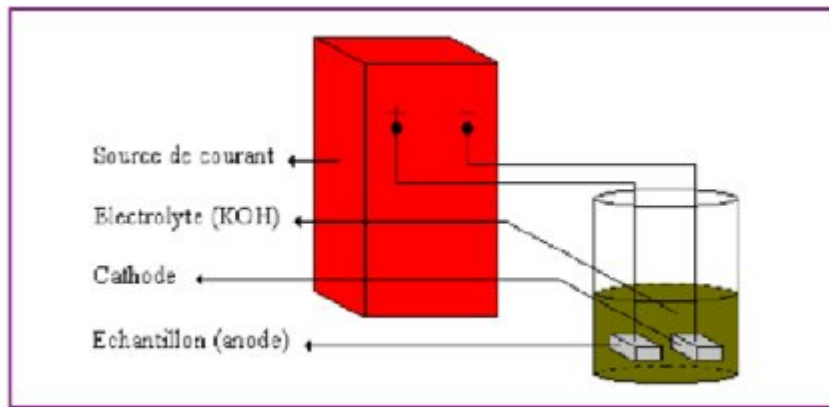


Figure III.5 : schémas représentatif de l’attaque électrochimique.

Tableau III.5 Paramètres d’attaque des trois alliages.

Matériau	Type d’attaque	Milieu	Voltage (V)	Temps
Acier 316L	Electrochimique	60 ml HNO3 + 40 ml H2O	1	30 à 90 s
Co-Cr				

Nous avons effectué des observations microscopiques de tous les matériaux utilisés, dans un premier lieu, pour voir la structure, ensuite, voir l’état de surface des échantillons après immersion dans les différents sérums physiologiques à l’aide d’un microscope optique (figure III.6). Ce dernier est relié à un ordinateur qui permet de prendre des photos et de faire une analyse d’images.

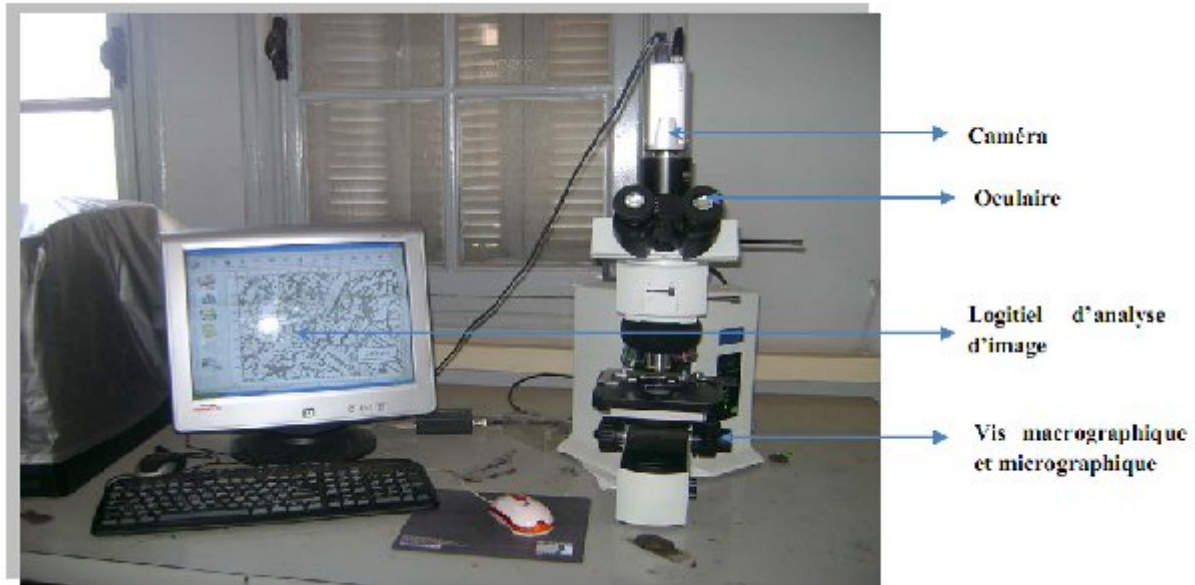


Figure III.6 : microscope optique de type « OLYMPUS ».

III.4 Préparation des solutions :

Afin de simuler le comportement à la corrosion des biomatériaux dans le corps humain, nous avons décidé de les immerger dans des solutions contenant du NaCl et du sucre. Ces deux éléments essentiels composent les fluides corporels et qui ont un rôle important dans la corrosion. Pour voir les limites de résistance de ces matériaux, nous les avons également immergés dans deux milieux plus agressifs qui sont l'acide nitrique (HNO_3) et l'acide chlorhydrique (HCl).

III.4.1 Les solutions physiologiques :

Les fluides corporels contiennent pratiquement 9 g/l de NaCl et 1 g/l de glucose à jeun. Ces valeurs varient en fonction de l'état de santé de l'homme et du type et la quantité des aliments ingérés. De ce fait, plusieurs solutions ont été préparées à différentes concentrations en sel et en sucre (tableau III.5), dans le but de diversifier les différentes compositions sanguines des êtres humains et d'embrasser les différentes compositions qu'on peut trouver chez les cas sains et pathologiques.

Les masses de sel et de sucre sont pesées à l'aide d'une balance électronique de précision de 10^{-3} . Ces masses sont ensuite dissoutes dans de l'eau minérale, puis ces solutions sont mises dans des fioles jaugées étiquetées.

Tableau III.6 Composition des différentes solutions physiologiques préparées.

Solution	Composition chimique (g/l)							
	NaCl	Sucre	Ca	Mg	K	bicarbonates	Sulfates	Nitrates, Nitrites et silices
Solution 1	9	1	0.058	0.016	< 0.01	0.21	0.03	< 0.01
Solution 2	12	2	0.058	0.016	< 0.01	0.21	0.03	< 0.01
Solution 3	15	3	0.058	0.016	< 0.01	0.21	0.03	< 0.01
Solution 4	20	4	0.058	0.016	< 0.01	0.21	0.03	< 0.01

III.4.2 L'acide nitrique et l'acide chlorhydrique :

L'acide nitrique et l'acide chlorhydrique sont disponibles dans des flacons de concentration de 60% et 37% respectivement, ils sont dilués à une concentration de 1% de la façon suivante :

$$N_1 \cdot V_1 = N_2 \cdot V_2; \quad V_2 = \frac{N_1 \cdot V_1}{N_2} \quad (III.1)$$

AN :

✓ Le HNO₃:

$$V_2 = \frac{300 \cdot 60}{1}$$

$V_2 = 300 \text{ ml}$

✓ Le HCl :

$$V_2 = \frac{185 \cdot 37}{1}$$

$V_2 = 185 \text{ ml}$

III.5 Détermination de la taille des grains :

III.5.1 Méthode manuelle par intersection linéaire :

La méthode du segment linéaire intercepté repose sur le principe de comptage sur une photographie d'un champ représentatif. La grille de mesure est constituée de 4 portions de droites de longueur totale égale à 150mm. Le grossissement de la microstructure est choisi de sorte que le nombre de grain dans la grille soit supérieur à 50.

Dans le cas où l'on dénombre les intersections, si la ligne de mesure se termine à l'intérieur d'un grain, le segment correspondant est compté comme 1 ; on compte $\frac{1}{2}$ lorsque l'extrémité de la ligne touche exactement un joint de grains et $\frac{3}{2}$ lorsqu'une ligne coupe un point triple. Ainsi, on détermine le nombre de grains par segment : N.

En répétant trois fois les mesures du nombre d'intersection sur des champs différents et en utilisant un grossissement 100, il est possible de déduire la valeur moyenne du nombre d'intersection N_L par l'équation (III.2) si L est la longueur de la ligne de mesure :

$$N_L = N / L \quad (III.2)$$

La longueur moyenne du segment intercepté, exprimé en mm est :

$$L = 1 / N_L \quad (III.3)$$

A partir de l'indice conventionnel AFNOR de grosseur de grain G calculé par (4.3) :

$$G = 10,2876 - 6,6438 \parallel L \parallel \quad (III.3)$$

On calcule le nombre de grains par unité d'aire correspondant :

$$m = 8 \times 2^G \quad (III.4)$$

Le diamètre moyen de grain (dm) sera donc déterminé par :

$$d_m = \sqrt{\quad} \quad (III.5)$$

III.5.2 Méthode numérique d'analyse et de traitement d'image :

Le logiciel de traitement d'image utilisé est « Image j » ; c'est un logiciel libre de traitement et d'analyse d'images. Le « J » indique que le programme a été écrit en Java, ce qui en fait un logiciel utilisable sur différents systèmes d'exploitation. Image j permet de dénombrer des particules, de mesurer diverses grandeurs (distances, surfaces), d'extraire des coordonnées de contours. Dans notre cas on utilise ce logiciel pour avoir le taux surfacique de la corrosion.

III.6 Essai mécanique de microdureté :

A l'inverse des essais de dureté usuels, les essais de microdureté sont destinés à définir les propriétés à l'intérieur des grains, soit de la matrice, soit de ses divers constituants. L'essai décrit sur la figure III.7, utilise un pénétrateur de type Vickers en diamant. Le diamant laisse une empreinte carrée et l'on mesure la longueur de la moyenne des deux diagonales de l'empreinte

Les mesures de la microdureté moyenne Vickers ont été effectuées sur la surface des échantillons traités, polis mécaniquement et attaqués. On applique une charge normale comprise entre 49 N et 981 N pour les aciers durant 10 à 15 secondes. La microdureté Vickers HV est liée à la diagonale moyenne (d) de l'empreinte mesurée en µm et à la charge pondérale appliquée (F) en grammes ; elle se calcule par la relation (III.6) suivante :

$$HV = \frac{F}{d^2} \times 1854,4 \quad (III.6)$$

$$\text{Avec : } d = \frac{d_1 + d_2}{2} \quad (III.7)$$

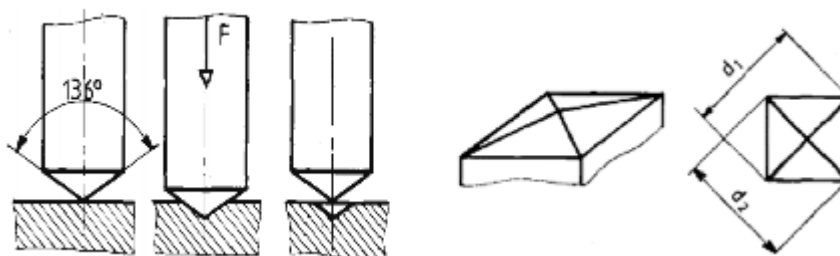


Figure III.7 : Exécution et mesures de l'essai de microdureté Vickers.

L'appareil utilisé est un microduromètre SIMADZU HMV-M muni d'un microenduteur de type Vickers et équipé d'un microscope aux grossissements 100 et 400. On utilise une charge pondérale de 25gr sur l'acier 316L brut et une charge de 100gr sur les échantillons traités ; la durée de l'exécution de la charge est de 15 secondes. Les valeurs de dureté obtenues sont la résultante de la moyenne de sept essais réalisés par échantillon.

III.7 Tests d'immersion :

Le test d'immersion (figure III.8) est la méthode la plus appropriée pour constater les effets (corrosion) d'un milieu sur un matériau tout en variant deux paramètres qui sont *le temps d'immersion et la concentration du milieu*. Ce test nous permet de voir l'évolution de la corrosion dans des intervalles de temps déterminés expérimentalement lors d'essais préliminaires. On a procédé par une vérification de l'état de surface des échantillons à intervalles de temps répétés d'heure en heure puis pour des intervalles plus longs jusqu'à l'apparition des premiers signes de corrosion. C'est ainsi que les temps d'immersion et les intervalles proposés ont été choisis jusqu'à la manifestation de plus en plus grande de la corrosion.

Nous disposons de plus de trente échantillons de différents types (acier inox 316L, Co-Cr, Ni-Fe-Cr) qui sont immergés dans six milieux différents. Tous les échantillons sont pesés avant immersion. A chaque intervalle de temps, les échantillons sont extraits du milieu, nettoyés, repesés, puis des photographies sont prises sur toute la surface de l'échantillon, et particulièrement dans des zones intéressantes qui ont subit des effets importants de corrosion.



Figure III.8 : échantillons immergés dans une solution physiologique.

Dans ce chapitre nous présenterons les résultats des observations par microscopie optique pendant différents temps d'immersion et dans différents milieux tout en variant leur concentration. Nous discuterons aussi les résultats d'analyse des images prises par un microscope optique, ainsi que les résultats des essais de microdureté.

IV.1 Observations métallographique :

IV.1.1 L'acier inoxydable 316L :

La figure IV.1 représente la microstructure de l'acier inoxydable 316L que nous avons utilisé. La microstructure est polygonale après le traitement de recristallisation qu'a subi la tôle d'acier brut après laminage à froid. Les joints de grains austénitiques prennent une nuance de gris plus foncée due à une probable présence d'inclusions. De nombreux agglomérés de précipités sombres sont répandus sur l'étendue de la surface de la photographie dont certains sont repérés par des flèches. Ils correspondent à des inclusions d'oxydes ou de sulfures résultant d'une éventuelle précipitation lors de l'élaboration du matériau. Les résultats de calcul de la taille moyenne des grains à donné une taille de 13 μm .

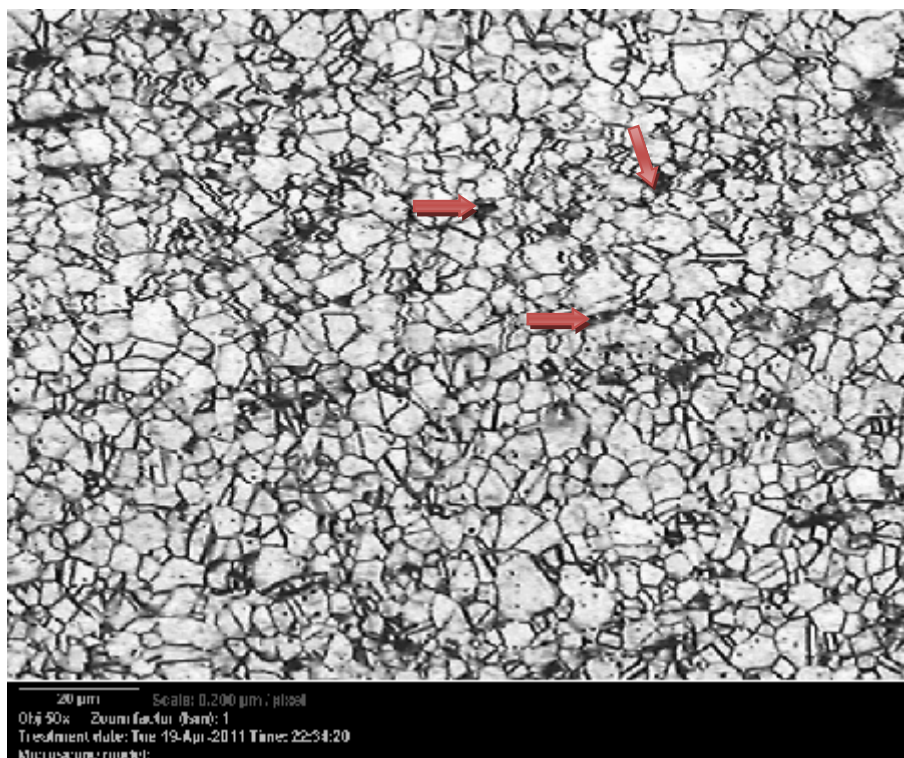


Figure IV.1 : Microstructure de l'acier 316L après attaque chimique.

IV.1.2 Le Wironit (Co-Cr) :

Après attaque chimique, La figure IV.2 représente la microstructure du (Co-Cr) Wironit. Le type de structure est dendritique.

La surface attaquée du Wironit (Figure IV.2) révèle une structure dendritique biphasée. Selon des ressources bibliographiques, L'analyse EDS montre que les compositions chimiques de la phase dendritique et les régions interdendritiques sont proches. Cependant, les régions dendritiques sont légèrement riches en Cr et pauvre en Co. l'analyse DRX suggère que les régions dendritique et interdendritiques correspondent à des structures HC et CFC.

La transformation allotropique élémentaire du cobalt de la phase α (CFC), formée à haute température, vers la phase ϵ (HC) se produit à approximativement à 420 °C. Les éléments d'alliage tels que Fe et Ni peuvent stabiliser la phase α ; le Cr et le Mo ont tendance à stabiliser la structure ϵ [35].



Figure IV.2 : Microstructure Du Wironit (Co-Cr) après attaque chimique.

IV.2 Observations de l'état de surface des échantillons après immersion :

Dans cette partie, nous présenterons toutes les photographies des échantillons qui représentent l'évolution de la corrosion dans milieux différents et dans des intervalles de temps successifs.

IV.2.1 Immersion dans des milieux physiologiques :

Rappelons que nous avons utilisé quatre types de solutions physiologiques selon les taux de glucose et de sel présents et qui sont présentés sur le tableau III.5 dans le chapitre précédent (III):

IV.2.1.1 Immersion dans les solutions physiologiques N° 1(9 g/l NaCl et 1 g/l sucre) et N° 2 (12 g/l NaCl et 2g/l sucre):

Pour les solutions 1 et 2 constituées respectivement de 9 g/l de sel + 1 g/l de glucose et de 12 g/l de sel + 2 g/l de glucose, nous n'avons observé aucune forme de corrosion même jusqu'à 30 jours d'immersion. Nous avons constaté que la surface est restée parfaitement saine. Ce résultat montre que les deux alliages ont une bonne résistance à la corrosion dans les milieux physiologiques 1 et 2 à cause de la faiblesse de la concentration en ions Cl^- qui est l'élément essentiel pour amorcer la corrosion par piqûres.

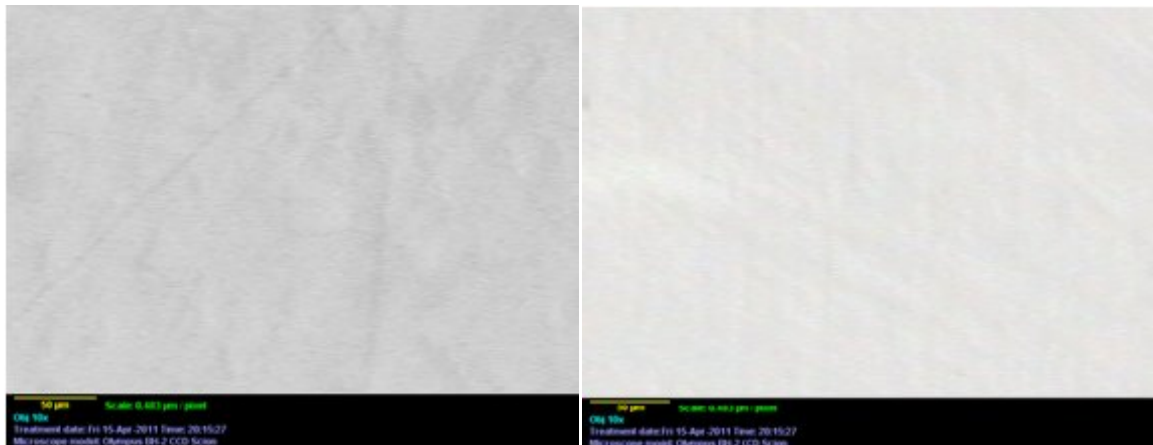


Figure IV.3 : Etat de surface des échantillons après 30 jours d'immersion dans les solutions 1 et 2. a: acier 316L et b: Wironit.

IV.2.1.2 Immersion dans la solution physiologique 3(15g/l NaCl et 3 g/l sucre) :

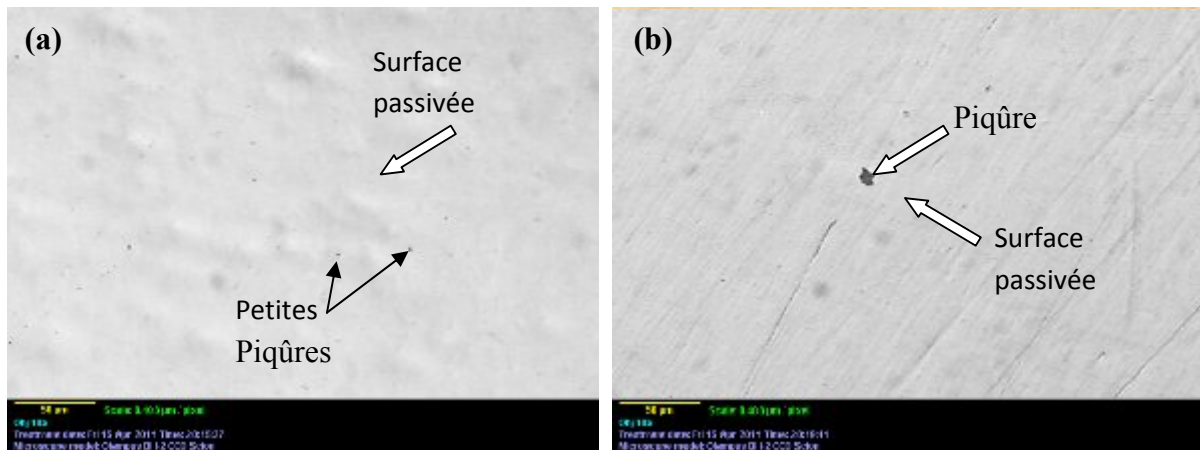


Figure IV.4 : Etat de surface des échantillons après 18 jours d’immersion dans la solution 3. a: acier 316L et b: Wironit.

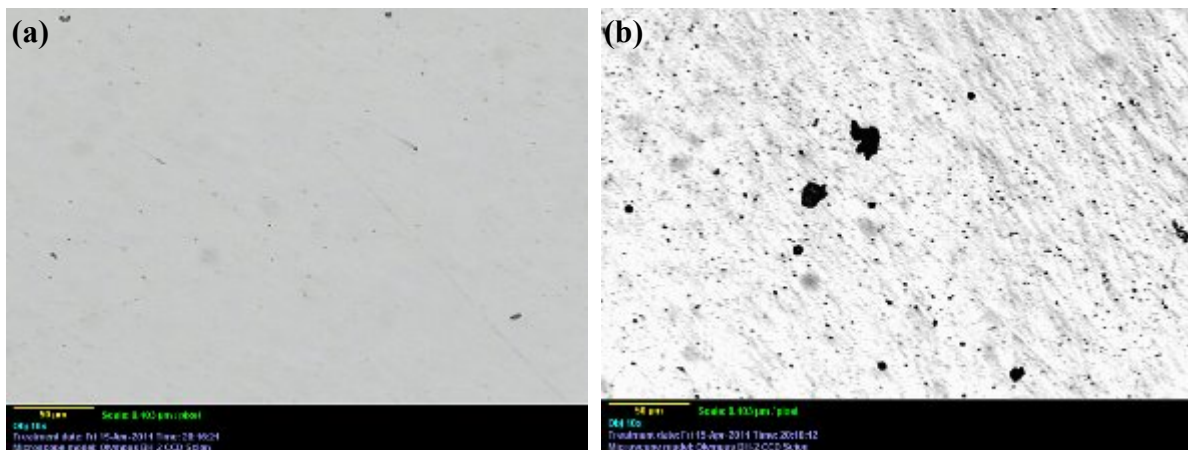


Figure IV.5 : Etat de surface des échantillons après 24 jours d’immersion dans la solution N° 3. a: acier 316L et b: Wironit.

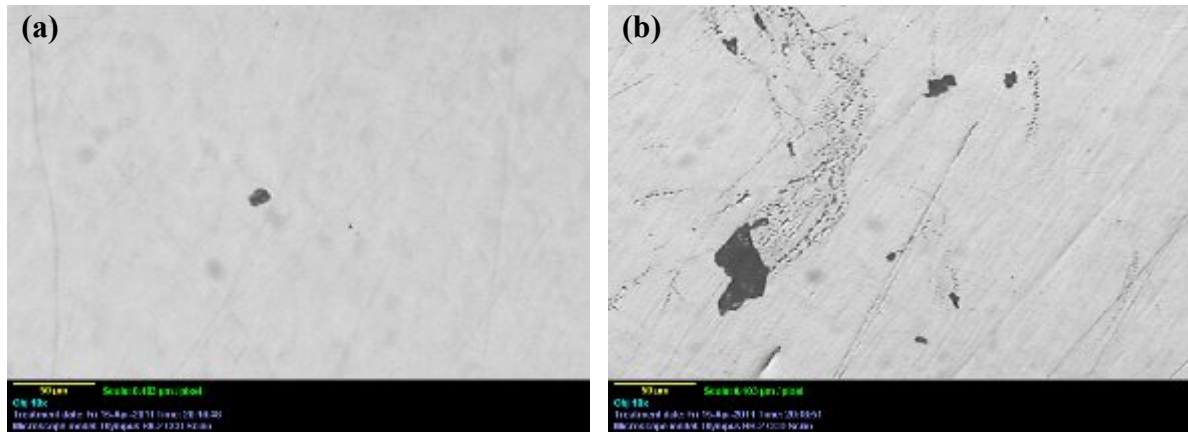


Figure IV.6 : Etat de surface des échantillons après 30 jours d'immersion dans la solution 3. a: acier 316L et b: Wironit.

Nous n'avons observé aucune forme de corrosion jusqu'à 18 jours d'immersion. Après quoi, nous voyons apparaître des petites piqûres répartis aléatoirement sur la surface de l'acier 316L. Sur la surface de l'alliage Wironit, on observe des piqûres relativement plus grandes mais en nombre moins important (figure III.4).

Au bout de 25 jours d'immersion, nous constatons une augmentation très importante du taux de corrosion dans le cas du Wironit, qui se traduit par une augmentation de la taille des piqûres et formation d'autres piqûres. Par contre dans le cas de l'acier 316L l'augmentation observée n'est pas très importante (figure III.5).

Après trente jours d'immersion, le Wironit a subi une dégradation considérable, les piqûres sont d'une taille importante et recouvrent une grande surface. Dans le cas de l'acier 316L, on voit apparaître des piqûres de petite taille et très éloignées les unes des autres (figure III.6).

IV.2.1.3 Immersion dans la solution 4 (20 g/l NaCl et 4 g/l sucre):

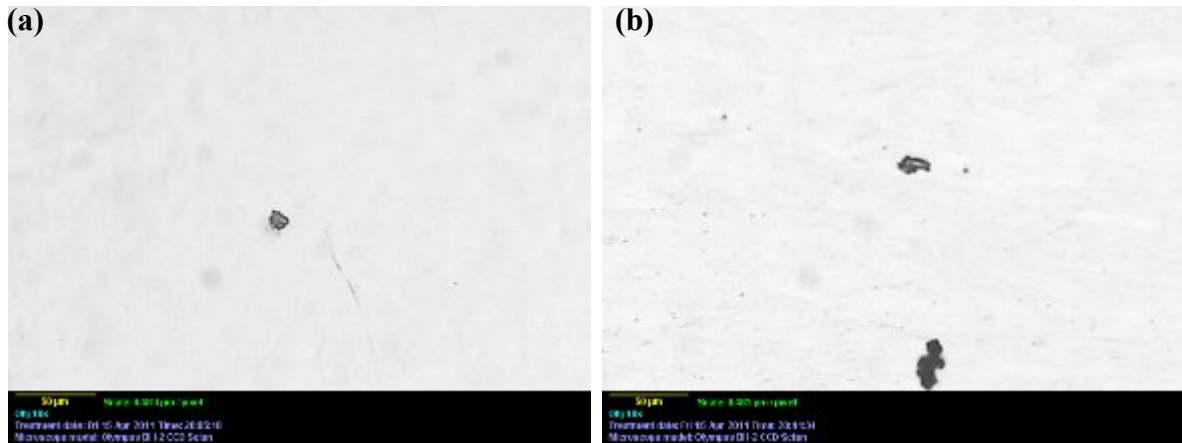


Figure IV.7 : Etat de surface des échantillons après 13 jours d’immersion dans la solution 4. a: acier 316L et b: Wironit.

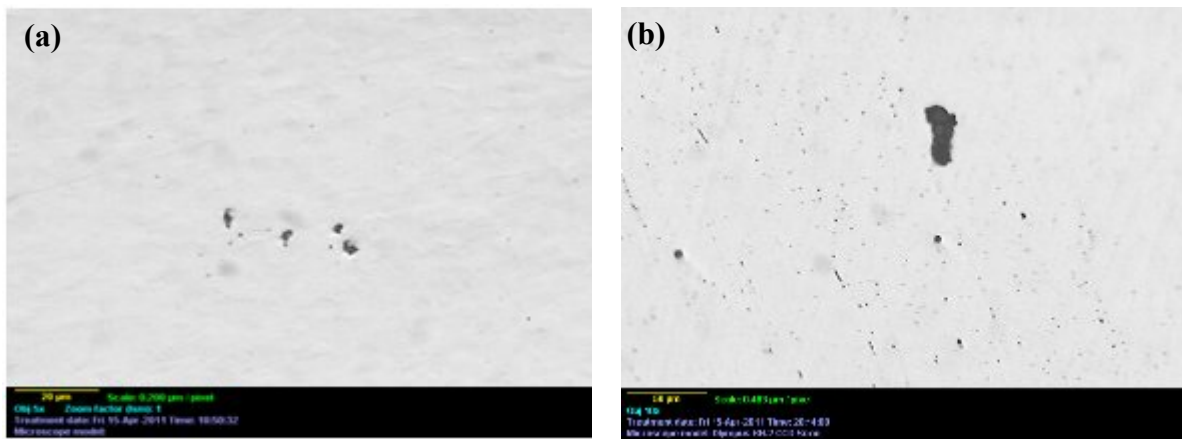


Figure IV.8 : Etat de surface des échantillons après 19 jours d’immersion dans la solution 3. a: acier 316L et b: Wironit.

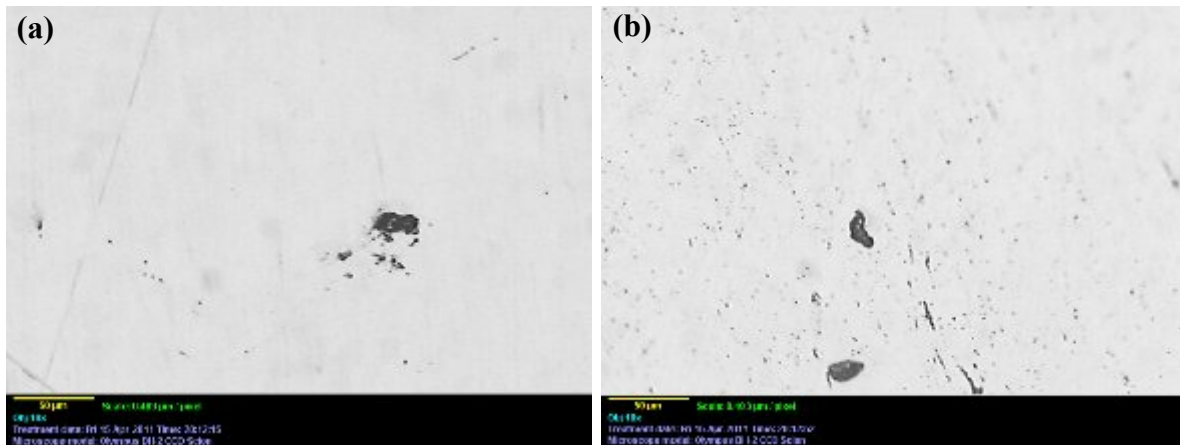


Figure IV.9 : Etat de surface des échantillons après 25 jours d'immersion dans la solution 4. a: acier 316L et b: Wironit.

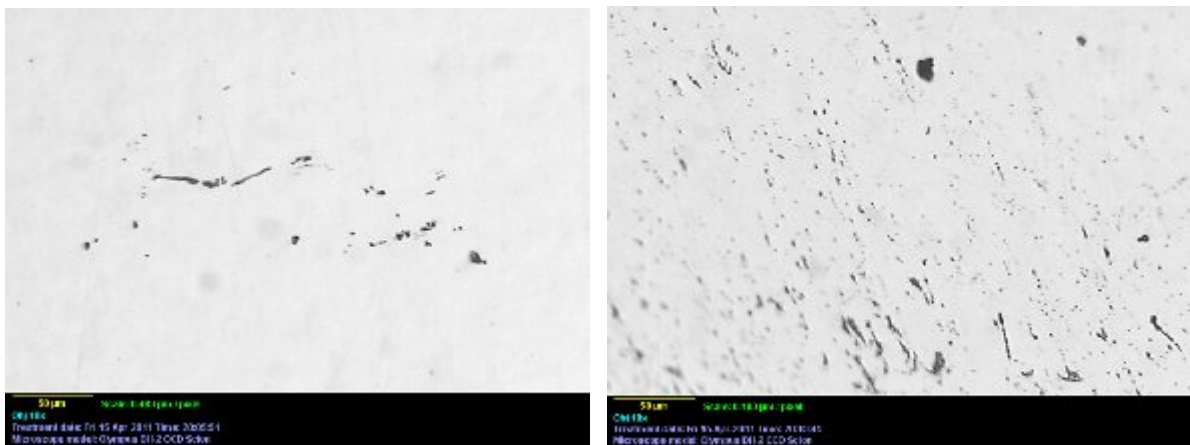


Figure IV.10 : Etat de surface des échantillons après 30 jours d'immersion dans la solution 4. a: acier 316L et b: Wironit.

Au bout de 13 jours d'immersion, nous avons observé un début de corrosion dans les deux alliages. Le nombre, la taille des piqûres, ainsi que la surface recouverte par les piqûres est plus importante sur le Wironit que sur l'acier 316L (figure III.7).

Après 25 jours et 30 jours d'immersion, nous avons constatés une augmentation de la taille et du nombre des piqûres dans les deux alliages, la surface atteinte par la corrosion est plus importante dans le cas du Wironit que dans le cas de l'acier (figures IV.9 et IV.10).

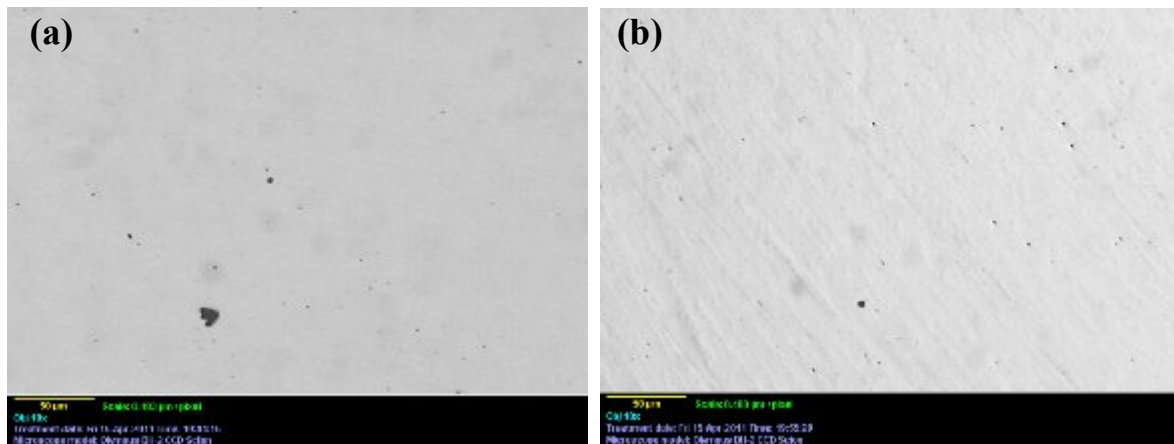
IV.2.2 Immersion dans une solution d'acide nitrique (HNO_3) 1% :

Figure IV.11 : Etat de surface des échantillons après 4 jours d'immersion dans la solution d'acide nitrique à 1%. a: acier 316L et b: Wironit.

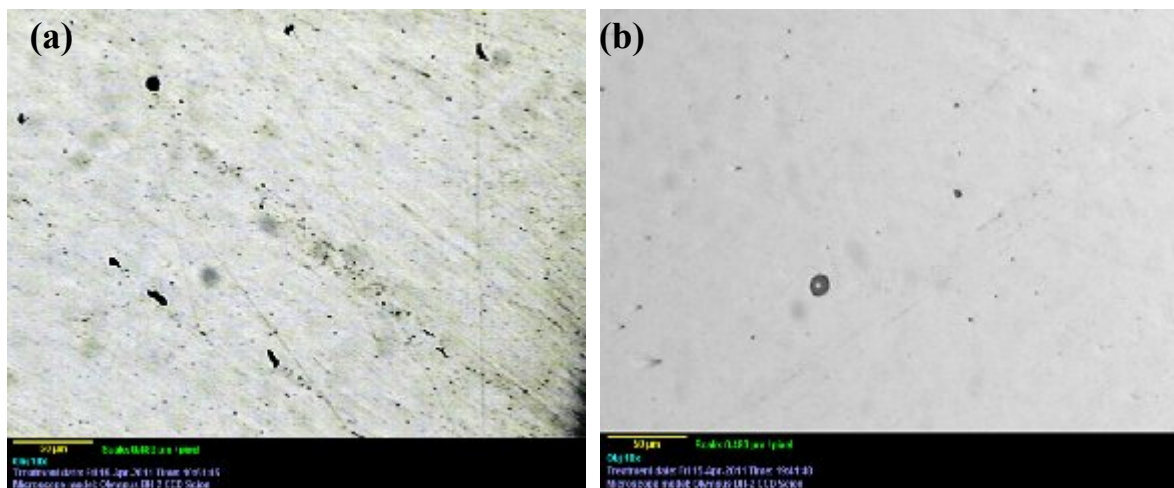


Figure IV.12 : Etat de surface des échantillons après 6 jours d'immersion dans la solution d'acide nitrique à 1%. a: acier 316L et b: Wironit.

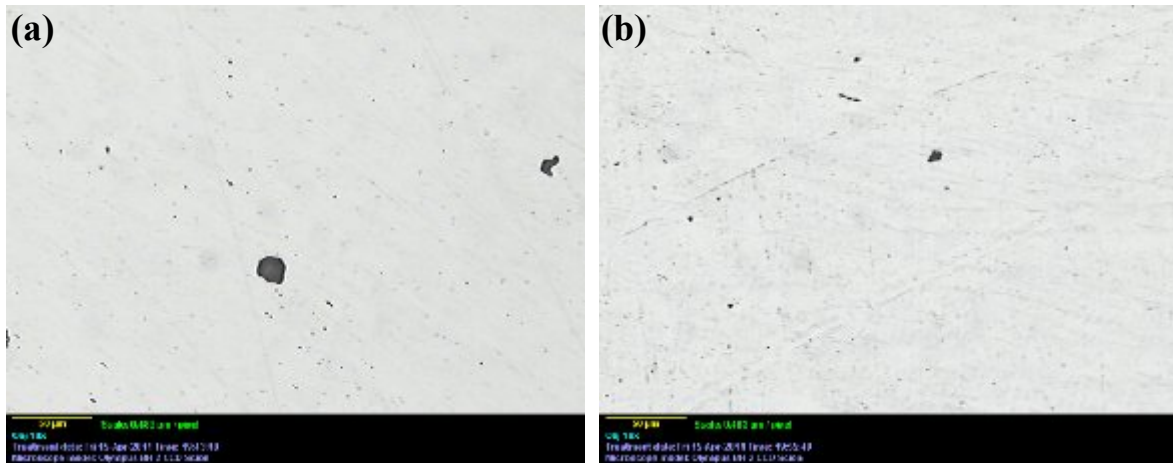


Figure IV.13 : Etat de surface des échantillons après 8 jours d’immersion dans la solution d’acide nitrique à 1%. a: acier 316L et b: Wironit).

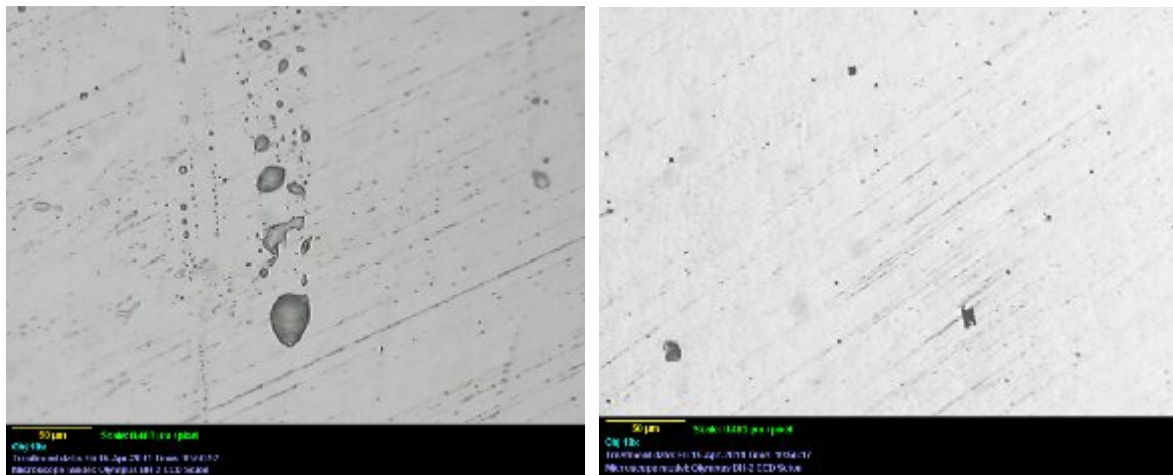


Figure IV.14 : Etat de surface des échantillons après 10 jours d’immersion dans la solution d’acide nitrique à 1%. a: acier 316L et b: Wironit.

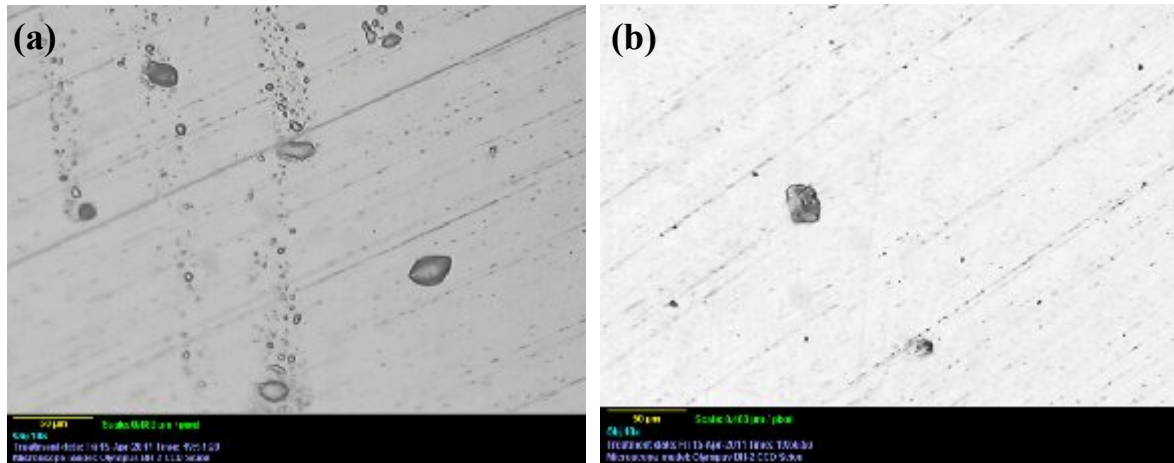


Figure IV.15 : Etat de surface des échantillons après 12 jours d’immersion dans la solution d’acide nitrique à 1%. a: acier 316L et b: Wironit.

En ce qui concerne l’immersion dans l’acide nitrique à 1%, nous avons observé les premiers signes de corrosion au bout de quatre jours (figure IV.10). La forme de corrosion observée est la corrosion par piqûres. Le développement de la corrosion au fur et à mesure que le temps d’immersion augmente (figures III.11, III.12, III.13, III.14, III.15) se traduit par une augmentation du nombre et de la taille des piqûres.

Nous remarquons que dans ce cas (immersion dans l’acide nitrique 1%), la dégradation (taille et nombre de piqûres) de l’acier 316L est la plus importante comparativement à l’alliage Wironit. Au bout de 30 jours, nous avons observé une plus forte corrosion (dégradation) de la surface de l’acier 316L (figure III.14).

IV.2.3 Immersion dans une solution d'acide chlorhydrique (HCl) 1% :

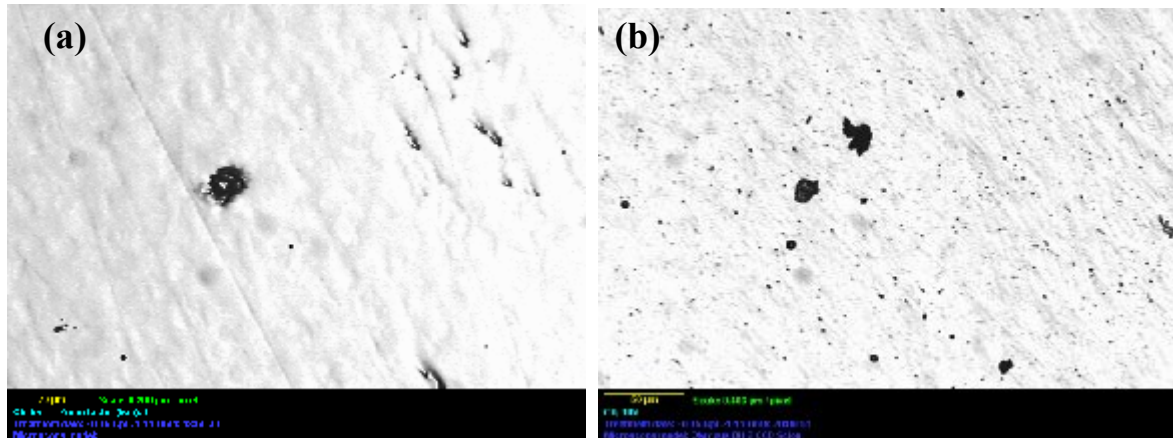


Figure IV.16 : Etat de surface des échantillons après 4 jours d'immersion dans la solution d'acide chlorhydrique à 1%. a: acier 316L et b: Wironit.

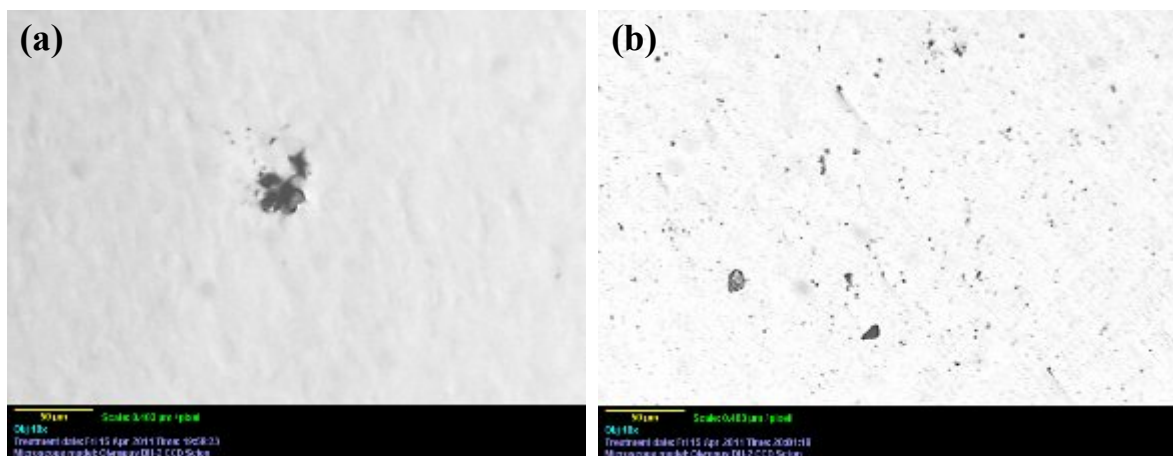


Figure IV.17 : Etat de surface des échantillons après 6 jours d'immersion dans la solution d'acide chlorhydrique à 1%. a: acier 316L et b: Wironit.

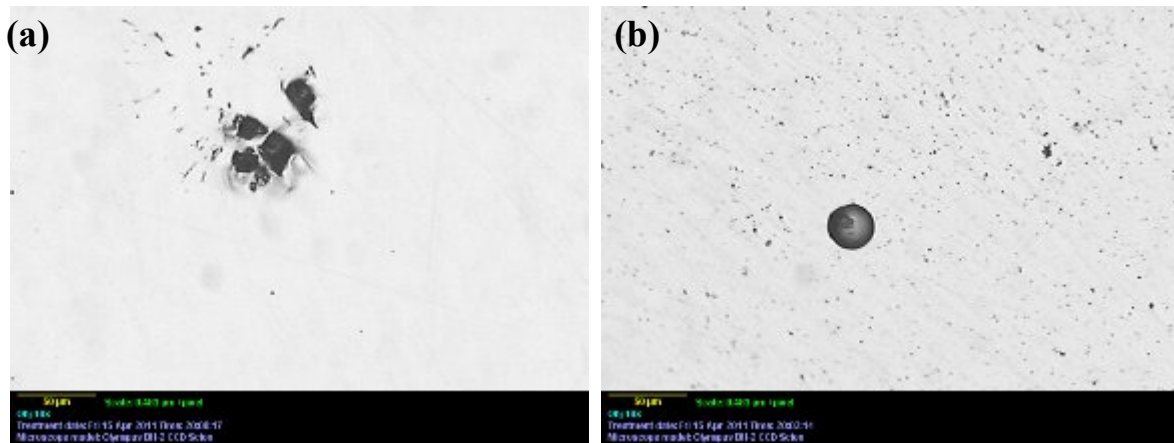


Figure IV.18 : Etat de surface des échantillons après 8 jours d'immersion dans la solution d'acide chlorhydrique à 1%. a: acier 316L et b: Wironit.

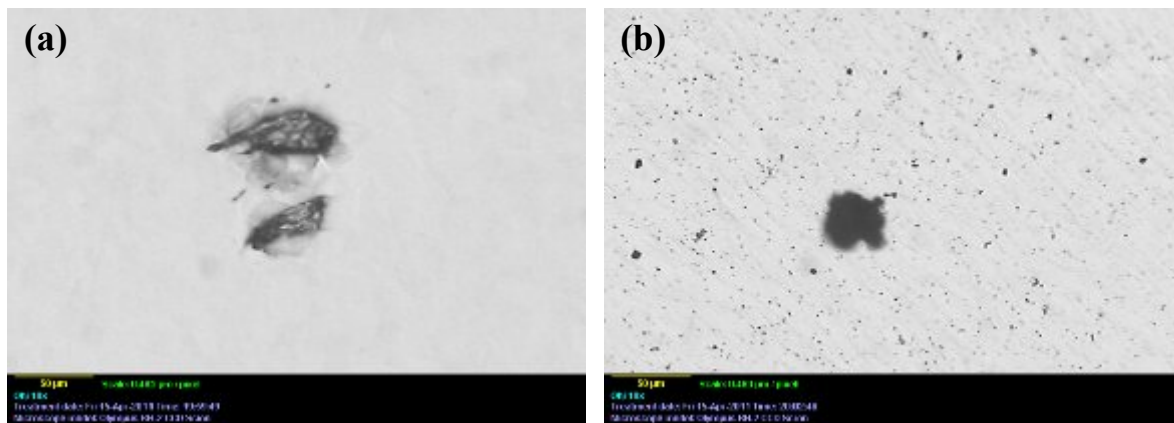


Figure IV.19 : Etat de surface des échantillons après 10 jours d'immersion dans la solution d'acide chlorhydrique à 1%. a: acier 316L et b: Wironit.

Dans le cas de l'immersion dans l'acide chlorhydrique, nous avons constaté les premiers signes de corrosion au bout de quatre jours (figure 10). La seule forme de corrosion observée est la corrosion par piqûres. Le nombre et la taille des piqûres augmentent au fur et à mesure que le temps passe (figures III.16, III.17, III.18, III.19). Comme dans le cas d'immersion dans l'acide nitrique 1%, la dégradation (taille et nombre de piqûres) de l'acier 316L est la plus importante à tout moment par rapport à l'alliage Wironit..

IV.3 Synthèse sur les essais d'immersion:

L'analyse métallographique réalisée sur les surfaces des échantillons après immersion dans les différentes solutions représentant différents sérums physiologiques montre une très bonne tenue à la corrosion. Dans la solution physiologique N° 3 (15 g/l de NaCl et 3g/l de

sucre), nous n'avons remarqué aucun signe de corrosion qu'au bout de 18 jours alors que pour la solution N° 4 (20 g/l de NaCl et 4 g/l de sucre), nous avons remarqué des petites piqûres après 13 jours.

Les 2 matériaux étudiés sont plutôt vulnérables dans l'acide chlorhydrique HCl et dans l'acide nitrique HNO₃. Nous avons remarqué les débuts d'attaque par piqûres de la surface au bout de 4 jours d'immersion. Ce phénomène commence par la formation de petites piqûres de quelques microns, et au fur et à mesure que le temps d'immersion augmente, ces piqûres croissent et d'autres piqûres se forment.

La corrosion par piqûre est la seule forme de corrosion que nous avons observé. Les deux alliages que nous avons utilisés ont la faculté de développer une couche superficielle de quelques microns appelée film passif qui a une caractéristique très importante qui est la grande résistance à la corrosion.

L'apparition de cette forme de corrosion est due aux milieux utilisés, étant donné qu'ils contiennent des ions Cl⁻ qui attaquent directement cette couche en provoquant une interruption dans la couche oxydée. Ceci va induire une dissolution du métal à cet endroit qui devient l'anode. Ces zones piqûrées seront entourées de surface passivée. Du fait de l'accumulation d'ions Cl⁻ dans ces régions, les chances de repassivation sont faibles, malgré la présence du molybdène qui a le rôle de repassivant. Ce type de corrosion touche par nature les métaux passivables.

IV.4 Calcul du taux de corrosion :

Pour une interprétation plus valable des micrographies prises après immersion, nous avons calculé le taux de corrosion à l'aide du logiciel « image J ». cette détermination a concerné les deux matériaux et à chaque variation des paramètres que ce soit le milieu et sa concentration ainsi que le temps d'immersion.

IV.4.1 Dans la solution 3 (15g/l NaCl et 3 g/l sucre) :

Tableau IV.1 Résultats des calculs du taux de corrosion dans la solution 4 (15 g/l NaCl et 3g/l de sucre).

	18 jours	24 jours	30 jours
316L	0.06	0.13	0.15
Co-Cr	0.07	0.97	3.06

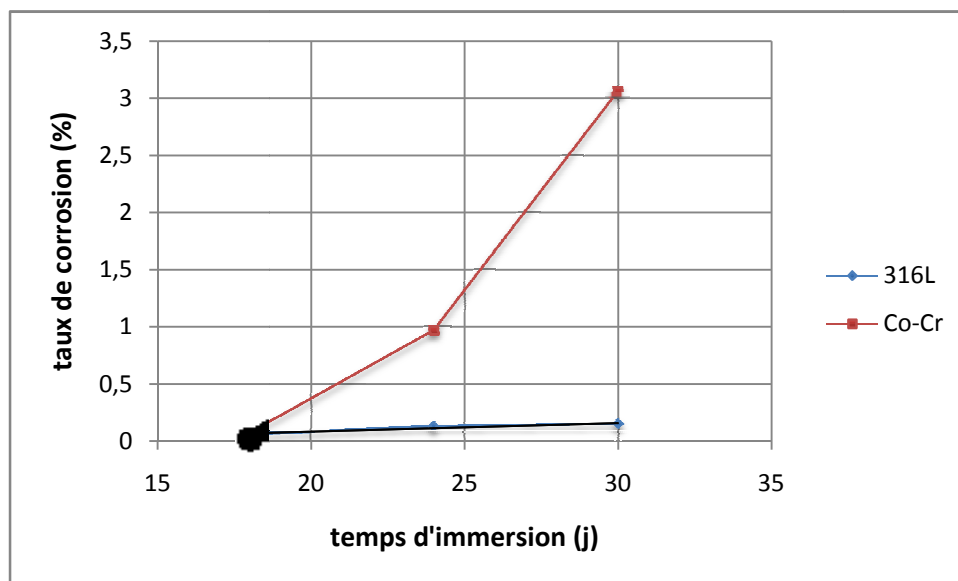


Figure IV.20 : variation du taux de corrosion dans la solution 3 (15 g/l de NaCl et 3g/l de sucre) en fonction du temps.

IV.4.2 Dans la solution 4 (20 g/l de NaCl et 4 g/l de sucre) :

Tableau IV.2 Résultats de calcul des taux de corrosion dans la solution 4 (20 g/l de NaCl et 4 g/l de sucre).

	13 jours	19 jours	25 jours	30 jours
316L	0.15	0.21	0.36	0.48
Co-Cr	0.5	0.75	1.19	2.37

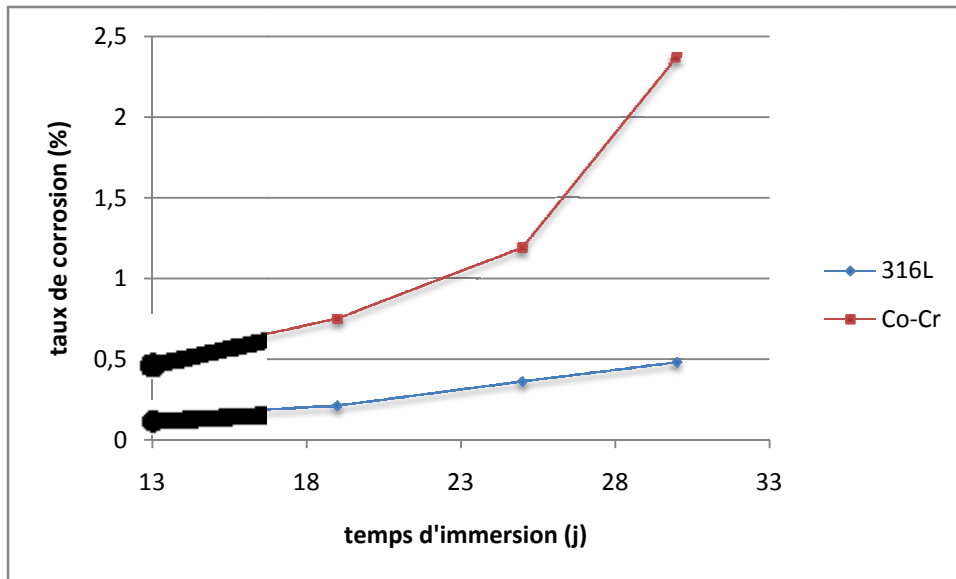


Figure IV.21 : Variation du taux de corrosion dans la solution 4 (20 g/l de NaCl et 4 g/l de sucre) en fonction du temps.

Nous remarquons d’après les deux figures IV.20 et IV.21 que la vitesse d’augmentation du taux de corrosion du Co-Cr est très élevée, tandis que celle de l’acier 316L est très faible, ce qui veut dire que le Co-Cr se corrode nettement plus que l’acier 316L dans une solution physiologique.

IV.4.3 Dans l’acide nitrique (HNO₃) 1% :

Tableau IV.3 Résultats de calcul des taux de corrosion dans un milieu d’acide nitrique 1%.

	4 jours	6 jours	8 jours	10 jours	12 jours
316L	0.15	0.23	0.5	3.38	3.69
Co-Cr	0.15	0.30	0.42	0.64	1.06

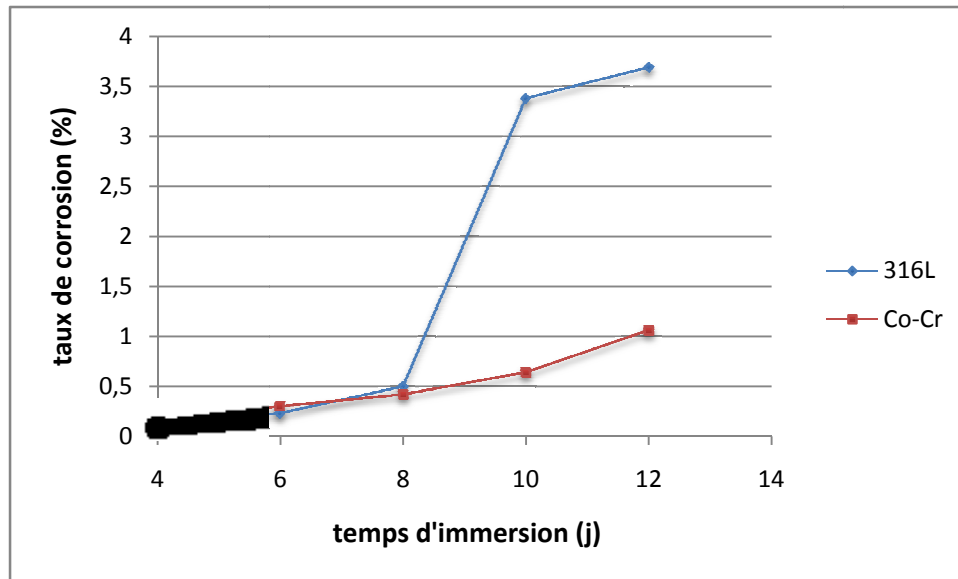


Figure IV.22 : Variation du taux de corrosion en fonction du temps dans une solution d'acide nitrique 1%.

IV.4.3 Dans l'acide chlorhydrique (HCl) 1% :

Tableau IV.4 Résultats des calculs du taux de corrosion dans un milieu d'acide nitrique 1%.

	4 jours	6 jours	8 jours	10 jours
316L	0.72	0.76	1.40	3.22
Co-Cr	0.92	1.15	1.66	2.49

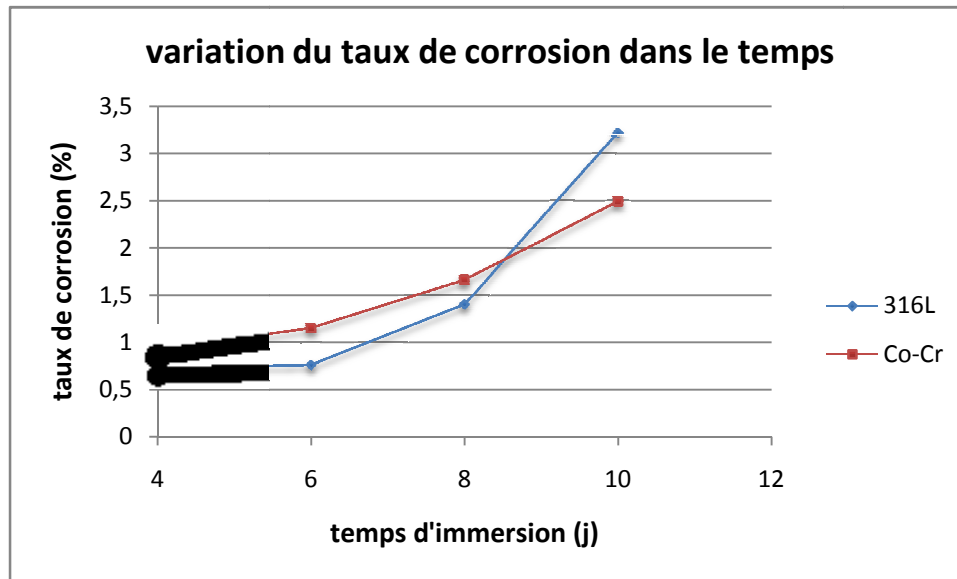


Figure IV.23 : Variation du taux de corrosion dans une solution d'acide chlorhydrique 1% en fonction du temps.

Sur la figure IV.23, nous pouvons constater que le taux de corrosion de l'acier 316 est plus important et augmente plus rapidement que celui du Co-Cr. Sur la figure IV.22, nous remarquons que dans les premiers temps d'immersion (avant 9 jours), le taux de corrosion du Co-Cr est plus important que celui de l'acier 316L mais la vitesse de corrosion est pratiquement la même. Mais au-delà de 9 jours, nous avons constaté l'inverse : le taux de corrosion de l'alliage Wironit est plus important avec une augmentation plus grande. Cela veut dire que l'acier 316L se dégrade plus rapidement que le Co-Cr dans un acide.

IV.5 Résultats des essais de microdureté :

Pour avoir la dureté des deux alliages, nous avons fait six empreintes à différents endroits de la surface des échantillons avec une charge de 200 g. Les résultats sont représentés sur le tableau IV.5. La moyenne des six essais nous donne une valeur de 171,2 pour l'acier inoxydable 316L et 387,3 pour le Wironit. Ceci veut dire, mécaniquement parlant, que le Wironit est largement plus dur que l'acier 316L.

Tableau IV.5 Résultats des essais de la microdureté.

Matériau	Dureté Hv						moyenne
	Emp. 1	Emp. 2	Emp. 3	Emp. 4	Emp. 5	Emp. 6	
L'acier 316L	170,1	163,7	176	170,8	174,5	172,3	171,2
Le Wironit (Co-Cr)	343,5	355,9	343,5	363,5	341	366,2	352,2

IV.6 Synthèse sur le taux de corrosion

Le calcul des taux de corrosion réalisé après les tests d'immersion des 2 matériaux ont révélé des résultats que nous pouvons résumer comme suit :

- La seule forme de corrosion apparue sur les surfaces des deux alliages est la corrosion par piqûres.
- Les deux alliages se corrodent plus dans des acides à 1% que dans les milieux physiologiques (basiques).
- Dans un milieu physiologique, la vitesse de corrosion du Wironit est plus importante que celle de L'acier 316L.
- Dans un acide nitrique ou un acide chlorhydrique, la vitesse de corrosion de L'acier 316L est plus importante que celle du Wironit.

Une interruption dans la couche oxydée quel qu'en soit le mécanisme provoque une dissolution du métal à cet endroit qui devient l'anode. Du fait de l'accumulation d'ions Cl⁻ dans ces régions, les chances de repassivation sont faibles.

CONCLUSION GENERALE

Les biomatériaux sont indispensables dans les pratiques chirurgicales et offrent des choix multiples d'implantation. Toutefois, pour qu'une implantation soit un succès, l'implant doit être parfaitement biocompatible avec l'organisme, c.-à-d. que le matériau ne doit causer aucun effet négatif sur l'hôte.

Les Biomatériaux implantés posent le problème de leur sécurité, de leur devenir dans l'organisme, la corrosion est le problème le plus urgent auquel il faut y remédier, étant donné que les produits de corrosion sont transportés par diffusion dans l'organisme en provoquant des effets toxiques.

L'observation métallographique des surfaces des échantillons après immersion à différents temps dans les milieux physiologiques à faible concentration en NaCl a donné un résultat plutôt satisfaisant. En effet, nous n'avons observé aucune dégradation notable même pour les temps les plus longs.

Dans les milieux acides et les milieux à grande concentration en NaCl, nous avons observé des piqûres microscopiques, qui croissent en taille et en nombre avec l'augmentation du temps d'immersion mais de façon différente pour les deux matériaux.

Les résultats que nous avons constaté pendant l'immersion dans un milieu physiologique ont été positifs (aucune corrosion observée). Il faut toutefois signaler que les tests d'immersion n'ont duré que 30 jours. Cependant, nous ne pouvons pas affirmer la résistance de ces deux matériaux à la corrosion à long terme. Pour cela, il serait intéressant de prévoir une étude pour des temps d'immersion plus importants couplée à une étude électrochimique de ces deux matériaux.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] BIOMATERIAUX, rapport rédigé sous la co-responsabilité de Laurent SEDEL, Président de l'Intercommission n°1 de l'INSERM - Faculté de Médecine Lariboisière Paris et Christian JANOT, Professeur à l'Université Joseph Fourier - ILL Grenoble.
- [2] MUSTER D, VOUILLOTV JL et DUBRUILLE JH. « Biomatériaux, biomatériels et bio-ingénierie en chirurgie orale et maxillofaciale (I) ». Encyclopédie médico-chirurgicale Stomatologie/Odontologie, 22-014-F-10, Elsevier, Paris, (1999).
- [3] F.GREMY et F.LETTERIER « Eléments de biophysique ». Flammarion Médecine-Science Paris, (1975)
- [4] C. MAURIQUAND. « Histologie ». Les tissus (II). Armand Colin Paris, 7033.
- [5] Atlas du corps humain Graficas Estella, Espagne (1985).
- [6] Dr J. PERISSE, Dr P.MISSUD, Dr J.M.ROUGE, Dr J.ANSELMETTI, Dr F.CARPENTIER, « Tolérance tissulaire vis-à-vis des implants : la biocompatibilité» Volume 1, numéro 5, Centre de recherche implantaire Atoll, (1998).
- [7] S.G.STEINEMANN « Tissu compatibility of metals for physicochemical principales in Kovacs», Istiphanous NF, ed. Compatibility of biomedical implants-corrosin and organic on biological electrochemistry divisions. Proc. Vol 94-15 Pennigton, NJ: Electrochemical society, (1994).
- [8] A.WISBEY, P.J. GREGSON, L.M. PETER and M.TUBE. « Biomaterials» 12 (1991), p 470-473.
- [9] I. ROÏTT. Immunologie N° 60227. Nov. Médecine-Science, Paris. 1985.
- [10] J-F BACH, P. LESAVRE. Immunologie Flammarion Médecine-Science, Paris. (1993).
- [11] S.INGRACHEN. «Elaboration d un biomatériau (Co, Cr, W) par métallurgie des poudres et traitement de surface par plasma ionique ». Thèse : Ecole Nationale Polytechnique d'Alger, Algérie, 76 pages (2007).
- [12] G.GUIBERT. « Etude par des méthodes nucléaires et physicochimique de la contamination des tissus situés autour de biomatériaux métallique implantés. Mesure de la contribution a la toxicité par la radioactivité résiduelle de plusieurs biomatériaux ». Thèse : Ecole doctorale des sciences fondamentales de l'université de BLAISE PASCAL, France (2004).
- [13] J.-P. MEYRUEIS. les métaux utilisés en chirurgir orthopédique. Cahiers d'enseignement de la SOFCOT 25 : biomatériaux en chirurgie orthopédique, (1985).

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [14] F.GUILLEMOT. Etude métallurgique des alliages de Titane pour application biomédicale. Thèse : Institut National des Sciences Appliquées de Rennes, France (2000).
- [15] SWIONTKOWSKI MF, AGEL J, SCHWAPPACH J,MCNAIR P, WELCH M. Cutaneous metal sensitivity in patients with orthopaedic injuries . J Orthop Trauma, (2001).
- [16] CIGADA A, DE SANTIS G, GATTI AM, ROOS A, ZAFFE D; in vivo behavior of a high performance duplex stainless steel. J Appl biomater, (1993).
- [17] G. TEXIER. « Elaborations et caractérisations micro et nanostructurales d'alliages à base de titane à destination biomédicale ». Thèse : l'Institut National des Sciences Appliquées de Rennes, France (2005).
- [18] R. R. BOYER, Materials Science and Engineering A, Vol 213, 1-2, (1996), p. 103.
- [19] B. GELAS, M. ARMAND, L. SERAPHIN, R. TRICOT, Titane et alliages de titane, Techniques de l'Ingénieur, M 557, (1976)
- [20] WINTERMANTEL E, HA SW. BIODKOMPATIBLE WERKSTOFFE UND BAUWEISEN. Implantate für medizin und Umwel. Berlin, springer-verlag, (1996).
- [21] YVES COMBRES. Propriétés du titane et de ces alliages. Techniques de l'ingénieur, fasc. M557, (2003).
- [22] L. SERAPHIN. Réponse des alliages de titane aux traitements thermiques. Mémoires scientifiques, Rev. Métallurgique, 62, n°4, (1965), p. 291.
- [23] C. PICONI ET G.MACCAURO. Zirconia as a ceramic biomaterial. Biomaterial 20, (1999).
- [24] L. LU. La formation osseuse lors de l'implantation de biocéramiques poreuses. Thèse de doctorat en sciences médicales (chirurgie), université de paris VII, (1997).
- [25] P. DUCHEYNE ET Q. QIU. Bioactive ceramics: effect of reactivity on bone formation and bone cell function. Biomaterials 20, (1999).
- [26] D. R. BLOYER, J.M. GOMEZ-VEGA, E.SAIZ, J.M. MANANEY, R.M. CANNON ET A.P. Tomsia. Fabrication and characterization of bioactive glass coating on titanium implant alloys. Acta mater. 47, (1999).
- [27] D. LANDOLT. Traité des matériaux. Corrosion et chimie de surfaces des matériaux. Presse polytechnique et universitaire romande, (1997).
- [28] B. GROSGOGEAT, P. COLON. La Corrosion. Société Francophone de Biomateriaux Dentaires, (2009/2010).

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [29] J-L. CROLET, G. BERANGER. Corrosion en milieu aqueux des métaux et alliages. Technique de l'ingénieur, fasc. M 150 (2003).
- [30] M.HAÏDOPOULOS. Etude expérimentale d'optimisation de procédés de modifications de surface de l'acier inoxydable 316 pour application aux dispositifs endovasculaires. Thèse doctorat, faculté des sciences et génie université laval, québec (2005).
- [31] Technologie de l'anticorrosion. Service structure et mécanique. Direction projets de centrales génie, (1972).
- [32] S.VIRTANEN, I.MILOSEV, E.GOMEZ-BARRENA, R.TREBSE, J.SALO, Y.T.KONTTINEN. Special modes of corrosion under physiological and simulated physiological conditions. Science direct, Acta biomaterialia 4 (2008) 468–476.
- [33] LANDOLT. Corrosion and Surface Chemistry of Metals, EPFL Press (2007).
- [34] B ; NORMAND, N. PÉBÈRE, C. RICHARD, M. WERY. Prévention et lutte contre la corrosion, une approche scientifique et technique. Presse polytechnique et universitaire romand, CH_1015 (2004).
- [35] V. S. SAJI, H. C. CHOE. Electrochemical behavior of Co-Cr and Ni-Cr dental cast alloys. Science Direct, Trans. Nonferrous Met. Soc. China 19 (2009) 785-790.