

*République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de L'enseignement Supérieur
et de la Recherche Scientifique*



*Université du 20 Août 1955-Skikda
Faculté des Sciences
Département des sciences de la matière*

Mémoire

Présenté par : Faiza Kaka

Pour l'obtention du diplôme de

Magister

Spécialité : Chimie appliquée

Option : Electrochimie-Corrosion

Thème

*Etude de la biocompatibilité d'un acier inoxydable, type
AISI 316L, destiné à la fabrication des plaques à vis
orthopédiques, en milieu biologique humain simulé*

Soutenu le : 29/05/2014

Devant le Jury :

| | | | |
|---------------------|--------------------|-------------------|--|
| <i>Président :</i> | <i>K. BELMOKRE</i> | <i>Professeur</i> | <i>Université 20Aout 1955 -Skikda</i> |
| <i>Rapporteur :</i> | <i>N.AZZOUZ</i> | <i>Professeur</i> | <i>Université Abdelhak Benhamouda -Jijel</i> |
| <i>Examineur :</i> | <i>M.LEGOURA</i> | <i>Professeur</i> | <i>Université 20Aout 1955 -Skikda</i> |
| <i>Examineur :</i> | <i>B. BOUDJEMA</i> | <i>Professeur</i> | <i>Université 20Aout 1955 -Skikda</i> |
| <i>Invité:</i> | <i>H.BENSABRA</i> | <i>MCB</i> | <i>Université Abdelhak Benhamouda -Jijel</i> |

Remerciements

Avant toute chose, je remercie Dieu le tout puissant de m'avoir donné le courage, la santé, la patience, et la force durant toutes ces années d'étude.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude envers mon promoteur Mr N. Azzouz, professeur à l'université de Jijel, pour sa disponibilité, son soutien et son engagement durant la réalisation de ce travail.

J'exprime ma vive reconnaissance à l'ensemble des membres du jury pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail, à commencer par monsieur K. Belmokre, Professeur à l'université 20 Aout 1955-Skikda, pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant de présider le jury.

Je voudrais remercier infiniment Monsieur M. LÉGOURA, Professeur à l'université du 20 Aout 1955 –Skikda, de m'avoir fait l'honneur de participer à mon jury.

Mes remerciements s'adressent également à Monsieur B. Boudjema Professeur à l'université du 20 Aout 1955 –Skikda, d'avoir bien voulu porter son attention à mon travail et participer au jury de ce mémoire.

Je n'oublie pas de remercier vivement Mr A. Belhani, chef de laboratoire central Arcelor-Mittal Annaba, et l'équipe du laboratoire, de m'avoir aidé pour faire l'analyse de mon échantillon par le spectromètre à émission optique.

J'adresse également mes sincères remerciements à l'ensemble des enseignants qui ont contribué par dévouement et leur compétence à notre formation : Mrs : K. Belmokre, M.Litim, D.Allaloussi, S. Brioua, A.Kibir, A.Guesmia, et M^{mes} : Y. Boudinar, N.Hamouda et S.Zwiti.

Ce travail a été réalisé au laboratoire d'Interaction Matériaux-Environnement (LIME) à l'université de Jijel, où je tiens à remercier le personnel pour tout l'aide qu'ils nous ont apportée, surtout : Mr. H.Bensabra, M^{elles} : L.Bouchama, N.Boukmouche, et l'ingénieur du laboratoire, M^{elle} S.ouka.

Enfin, Je passe mes chaleureux remerciements à mes collègues de la promotion magister électrochimie-corrosion

2011/2012

Dédicace

Je dédie ce modeste travail à :

Ma mère

Mon père

Mon frère et mes sœurs

Mon mari et sa famille

Toute ma grande famille

Tous mes amis et collègues surtout ceux qui

m'ont aidée à réaliser ce travail

K. Faiza

SOMMAIRE

Sommaire :

Introduction générale..... 1

Chapitre I : Les biomatériaux, généralités

Introduction..... 3

I.1. Historique..... 5

I.2. Les biomatériaux 5

I.3. Les champs d'application des biomatériaux 6

I.4. Les directions de recherche 8

I.5. Les matériaux à vocation des biomatériaux 9

I.5.1. Les métaux et alliages métalliques 10

I.6. Les besoins de connaissance en amont des biomatériaux 10

I.6.1. Conception des biomatériaux, propriétés physicochimiques 10

I.7. Réponse biologique de l'organisme à l'introduction d'un biomatériau... 12

I.8. Effets de l'environnement sur le matériau..... 12

I.9. Biocompatibilité..... 13

I.9.1. Définition de la biocompatibilité..... 14

I.9.2 Principes généraux 14

I.9.2.1. Evaluation préclinique de la biocompatibilité 15

| | |
|---|-----------|
| I.10. La corrosion des métaux..... | 16 |
| I.10.1. Eléments complémentaires..... | 17 |
| I.10.2. Différents types de corrosion..... | 17 |
| Conclusion..... | 19 |

Chapitre II : Les aciers inoxydables

| | |
|---|-----------|
| Introduction | 20 |
| II.1. Généralité..... | 20 |
| II.1.1. Les éléments d’addition des aciers inoxydables | 21 |
| II.1.2. Différents types d’aciers inoxydables | 24 |
| II.1.2.1. Les aciers martensitiques..... | 24 |
| II.1.2.2. Les aciers ferritiques..... | 25 |
| II.1.2.3. Les aciers austénitiques..... | 25 |
| II.1.2.4. Les aciers austénoferritiques ou aciers inoxydables duplexes | 27 |
| II.1.2.5. Aciers inoxydables AISI 316L et 316..... | 27 |
| II.2. Propriétés mécaniques des aciers 316 et 316L..... | 28 |
| II.3. Propriétés de surface des aciers 316 et 316L..... | 29 |
| II.3.1. Formation de la couche passive..... | 29 |
| II.3.2. Caractéristiques de la couche passive | 30 |

| | |
|---|-----------|
| II.4. Comportement à la corrosion | 32 |
| II.4.1. Influence de divers milieux | 32 |
| II.4.2. Passivité | 33 |
| II.4.3. Formes de corrosion de l'acier inoxydable..... | 33 |
| II.4.4 Mécanismes de piqûration | 35 |
| II.4.5 Corrosion en milieu biologique | 36 |
| II.4.6. Réponse du milieu biologique | 38 |
| II.4.6.1. Accumulation et transport des produits de corrosion..... | 38 |
| II.4.6.2. Réactions de l'organisme à la présence des produits de corrosion.... | 39 |
| Conclusion | 40 |

| |
|---|
| Chapitre III: Matériaux et techniques de caractérisation |
|---|

| | |
|---|-----------|
| Introduction | 41 |
| III.1. But du travail | 41 |
| III.2. Matériau utilisé | 41 |
| III.3. Préparation d'échantillon..... | 42 |
| III.4. Milieux électrolytiques | 43 |
| III.5. Conditions expérimentales..... | 44 |
| III.5.1 Techniques électrochimiques..... | 44 |
| III.5.2. L'impédance électrochimique | 50 |

| | |
|---|----|
| III.5.3 Essai d'impédances électrochimiques (EIS)..... | 54 |
| III.6 Dispositif d'étude électrochimique | 55 |
| III.7. Caractérisation physicochimique..... | 55 |
| III.7.1. Diffraction des rayons X..... | 55 |
| III.8. Caractérisation mécanique « La micro-dureté Rockwell»..... | 56 |
| III.8.1. Procédure de test..... | 57 |
| III.8.2. Types des tests Rockwell..... | 57 |
| III.8.3. Les échelles Rockwell..... | 57 |

Chapitre IV :Résultats et discussions

| | |
|--|----|
| Introduction..... | 58 |
| IV.1. Caractérisation physicochimique..... | 58 |
| IV.1.1. L'analyse par diffraction des rayons X..... | 58 |
| IV.2. Caractérisation mécanique « micro-dureté Rockwell »..... | 59 |
| IV.3. Etude électrochimique de la corrosion d'un acier inoxydable 316L | 60 |
| IV.3.1. Choix des paramètres expérimentaux | 60 |
| IV.4. Etude de la corrosion d'un acier inoxydable type (AISI 316L) dans le milieu NaCl 3%..... | 61 |
| IV.5. Etude de la corrosion de l'acier inoxydable (AISI 316L) dans le milieu H ₂ O..... | 64 |

| | |
|--|-----------|
| IV.6. Etude de la corrosion d'un acier inoxydable type (AISI 316L) dans le milieu H₂SO₄ 2%..... | 66 |
| IV.7. Etude de la corrosion d'un acier (AISI 316L) dans la solution Ringer..... | 69 |
| IV.8. Comparaison des résultats potentiodynamiques pour l'acier inoxydable (AISI 316L) dans les différents milieux étudiés..... | 72 |
| IV.9. Spectroscopie d'impédance électrochimique | 74 |
| IV.9.1. Courbes d'impédance | 74 |
| IV.9.2. Courbes d'impédance d'un acier inoxydable type (316L) dans la solution de Ringer à 37°C | 74 |
| IV.9.3. Circuits équivalents | 76 |
| Conclusion..... | 79 |
| Conclusion générale | 80 |
| Références bibliographiques..... | 82 |

Liste des figures :

| | |
|--|----|
| Figure II.1: Phénomène de déchromisation au voisinage du joint de grain résultant de la précipitation du carbure de chrome..... | 21 |
| Figure II.2: Diagramme de phase fer-chrome..... | 22 |
| Figure II.3: Coupe du diagramme de phase ternaire Fe-Cr-Ni montrant l'évolution du domaine austénitique en fonction de la teneur en nickel..... | 23 |
| Figure II.4: Formation de la couche passive suivant le mécanisme de "déprotonation de l'eau"..... | 30 |
| Figure II.5: a) modèle bicouche du film passif d'après Cunat (2000), b) Mise en évidence des différentes compositions de la couche passive d'un acier inoxydable..... | 31 |
| Figure II.6: Corrosion par piqûres..... | 34 |
| Figure II.7: la corrosion intergranulaire..... | 35 |
| Figure II.8: la corrosion sous contrainte..... | 35 |
| Figure II.9: Observation de précipités intergranulaires $M_{23}C_6$ par microscopie électronique à transmission..... | 36 |
| Figure III.1: spectromètre d'émission optique model ARL 3460-3845..... | 41 |
| Figure III.2 : plaques à vis utilisées en chirurgie orthopédique..... | 42 |
| Figure III.3: a) Schéma de l'électrode de travail, b) Polisseuse mécanique..... | 43 |
| Figure III.4: suivi de potentiel de corrosion de l'acier inoxydable 316L dans la solution Ringer..... | 45 |
| Figure III.5: Montage expérimental servi à l'étude électrochimique..... | 46 |

| | |
|---|----|
| Figure III.6: Diagramme théorique de la mesure de R_p | 47 |
| Figure III.7: Détermination du courant de corrosion par la méthode de Tafel..... | 49 |
| Figure III.8: Délimitation du plan complexe..... | 52 |
| Figure III.9: diagramme de Nyquist de l'impédance d'un circuit équivalent simple de l'interface électrode-électrolyte..... | 53 |
| Figure III.10: Exemple de diagramme de Nyquist..... | 54 |
| Figure IV.1 : Diffractogramme de diffraction des rayons X..... | 58 |
| Figure IV.2: Essais mécanique : Duromètre Rockwell..... | 60 |
| Figure IV.3: Evolution du potentiel d'équilibre de l'acier inoxydable (AISI 316L) dans une solution NaCl à 3%, en absence et en présence d'agitation..... | 62 |
| Figure IV. 4: Courbes potentiodynamiques de l'acier inoxydable (AISI 316L) dans une solution NaCl à 3%, en absence et en présence d'agitation..... | 63 |
| Figure IV.5: Evolution du potentiel d'équilibre de l'acier inoxydable (AISI 316L) dans une solution d'eau distillé H_2O , en absence et en présence d'agitation..... | 65 |
| Figure IV. 6: Courbes potentiodynamiques de l'acier inoxydable (AISI 316L) dans une solution d'eau distillé H_2O , en absence et en présence d'agitation..... | 65 |
| Figure IV.7: Evolution du potentiel d'équilibre de l'acier inoxydable (AISI 316L) dans une solution H_2SO_4 2%, en absence et en présence d'agitation..... | 67 |
| Figure IV.8: Courbes potentiodynamiques de l'acier inoxydable (AISI 316L) dans une solution H_2SO_4 2%, en absence et en présence d'agitation..... | 68 |
| Figure IV.9: Evolution du potentiel d'équilibre d'un acier inoxydable (type 316L) dans une solution de Ringer, en absence et en présence d'agitation..... | 67 |

| | |
|---|----|
| Figure IV. 10: Courbes potentiodynamiques d'un acier inoxydable (AISI 316L) dans une solution de Ringer, en absence et en présence d'agitation..... | 70 |
| Figure IV.11: Diagramme de Nyquist superposé de l'acier inoxydable 316L à différents temps d'immersion dans la solution de Ringer..... | 74 |
| Figure IV.12 : Circuit équivalent R(QR) (QR) utilisé pour la modélisation de diagramme d'impédance réalisé dans solution de Ringer à T=37C° | 77 |

Liste des tableaux :

| | |
|--|----|
| Tableau II.1: Composition chimique des aciers 316 et 316L..... | 28 |
| Tableau II.2: Propriétés mécaniques des aciers inoxydables 316 et 316L..... | 29 |
| Tableau II.3: Synthèse de la biocompatibilité des produits de corrosion de l'acier inoxydable 316L..... | 39 |
| Tableau III.1: Teneur en % massique des éléments de l'acier inoxydable de type (AISI: 316L, AFNOR: X2CrNiMo17.12)..... | 42 |
| Tableau III.2: milieux électrolytiques utilisés pour l'étude électrochimique | 43 |
| Tableau III.3: La composition chimique de la solution de Ringer..... | 44 |
| Tableau IV.1: Pics de diffraction X de l'échantillon à l'état de réception..... | 58 |
| Tableau IV.2: Résultats de la micro-dureté Rockwell | 59 |
| Tableau IV.3: Résultats potentiodynamiques pour l'acier inoxydable type (316L) dans NaCl 3%..... | 63 |
| Tableau IV.4: Résultats potentiodynamiques pour l'acier inoxydable type (316L) dans H ₂ O..... | 66 |
| Tableau IV.5 : Résultats potentiodynamiques pour l'acier inoxydable type (316L) dans H ₂ SO ₄ 2%..... | 68 |
| Tableau IV.6 : Résultats potentiodynamiques pour l'acier inoxydable type (316L) dans la solution de ringer..... | 71 |
| Tableau IV.7: Résultats potentiodynamiques pour l'acier inoxydable (AISI 316L) dans les différents milieux étudiés..... | 72 |

Tableau IV.8: Les paramètres de circuits équivalents obtenus en ajustant les données d'impédance électrochimique pour l'acier 316L dans la solution de Ringer pour différents temps d'immersion avec une erreur globale 4% 77

Symboles et abréviations :

| | |
|-------------------------------------|--|
| AISI : | Institut Américaine de Sidérurgie. |
| AFNOR : | Association Française de Normalisation. |
| ASTM : | American Society of Testing and Materials. |
| M : | Métal. |
| M ⁿ⁺ : | Forme oxydée du métal. |
| 316L : | 316 Low carbon content. |
| SCS : | Stress-Corrosion-Cracking. |
| E _{corr} : | Potentiel de corrosion. |
| I _{corr} : | Courant de corrosion. |
| V _{corr} : | Vitesse de corrosion. |
| ECS : | Electrode au calomel saturée. |
| ET : | Electrode de travail. |
| ER : | Electrode de reference. |
| CE : | Contre électrode. |
| R _t ou R _{tc} : | Résistance au transfert de charge. |
| R _p : | Résistance de polarisation. |
| η : | Surtection . |
| b _a : | Coefficient des droites de Tafel anodique. |
| b _c : | Coefficient des droites de Tafel cathodique. |
| ω : | Pulsation (Rad. s ⁻¹). |
| Φ : | Déphasage (Rad). |
| f : | Fréquence. |

| | |
|------------|---|
| : | Ohm. |
| C_{dc} : | Capacité de la double couche. |
| CPE : | Elément à phase constant. |
| α : | L'intensité du comportement CPE. |
| Z_{Re} : | Impédance réel ($\Omega \cdot \text{cm}^{-2}$). |
| Z_{Im} : | Impédance imaginaire ($\Omega \cdot \text{cm}^{-2}$). |
| Ppd : | Points par décade. |
| Kgf : | Kilogramme- force. |
| HR : | Hardness Rockwell. |
| HRA : | Dureté Rockwell échelle A |
| n : | Valence. |
| d : | La densité du matériau. |
| SIE : | Spectroscopie d'impédance électrochimique. |

Introduction générale

Introduction générale :

Les biomatériaux ont été développés pour préserver l'intégrité et le confort de vie des personnes souffrant de déficiences fonctionnelles graves ou victimes des blessures ou des brûlures. L'objectif de leur développement est de permettre la fabrication de dispositifs d'assistance corporelle capables de suppléer les fonctions des organes lésés.

Les biomatériaux recouvrent une grande variété d'applications biomédicales puisqu'ils peuvent être à la fois des matériaux de réparation des lésions tissulaires, des matériaux implantables et être constitutifs des systèmes d'assistance extra corporelle. Ils ne se définissent donc pas par une nature particulière mais par l'usage auquel on les destine: ils regroupent aussi bien des matériaux issus du génie de l'homme (métaux, alliages métalliques, céramiques, matières plastiques) que des matériaux d'origine naturelle (collagène et cellulose), mais aussi des matériaux d'un nouveau type associant un des matériaux précités à une matrice biologique.

La chirurgie réparatrice et celle de la suppléance fonctionnelle constituent le domaine d'application le plus important des biomatériaux. D'autres spécialités médicales recourent également à des outils d'investigation ou d'intervention endoscopique impliquant l'emploi de matériaux appelés aussi à être confrontés au milieu biologique. Cette situation de travail sous contrainte biologique est le dénominateur commun à tous les biomatériaux.

Ces variétés d'applications ont conduit la Conférence de Consensus, réunie à Chester (Grande Bretagne) à l'initiative de la Société européenne des Biommatériaux les 3 et 4 mars 1986, à définir un biomatériau comme : "un matériau non vivant utilisé et conçu pour interagir avec des systèmes biologiques " [1].

Un certain nombre d'études sur les biomatériaux (avec publications sur les prothèses utilisées en chirurgie orthopédique) ont été réalisées, les plus récentes s'orientent de plus en plus vers des facteurs en relation avec les propriétés biologiques de ces matériaux: résistance à la dégradation dans le milieu physiologique, incidence des couplages galvaniques, pouvoir cancérogène des produits de corrosion.

La dégradation de ces plaques à vis dans le sang du corps humain est la conséquence de phénomènes de corrosion électrochimique, de dégradation mécanique (contrainte,

abrasion) et d'association de ces éléments (corrosion par fatigue, corrosion sous contrainte).

Dans cette étude, nous avons essayé de faire une comparaison du comportement électrochimique d'une plaque à vis en acier inoxydable de type AISI 316L dans divers milieux.

Notre travail englobe ainsi quatre chapitres :

Dans le chapitre I, l'intérêt portera sur les biomatériaux, le champ d'application des biomatériaux, les métaux et alliages métalliques utilisés en chirurgie orthopédique et la réponse biologique de l'organisme à l'introduction d'un matériau.

Le deuxième chapitre rassemble des généralités sur les aciers inoxydables, les différentes classes des aciers mettant en évidence leur comportement à la corrosion.

Le troisième chapitre est constitué de deux parties. La première partie concerne le matériau étudié et les électrolytes, la deuxième partie présente une description des différentes techniques expérimentales employées.

Enfin, le quatrième est dernier chapitre présente l'ensemble des résultats obtenus accompagnés de leurs interprétations et une corrélation entre les différentes techniques employées.

Chapitre I

Les biomatériaux, généralités

Introduction :

Plusieurs définitions du terme biomatériau existent, mais celle généralement utilisée en biologie, médecine, chimie et en science des matériaux est : « matériau non vivant, utilisé dans un dispositif médical et conçu pour interagir avec des systèmes biologiques, qu'il participe à la constitution d'un appareillage à visée diagnostique ou à celle d'un substitut de tissu ou d'organe, ou encore à celle d'un dispositif de suppléance (ou assistance) fonctionnelle » [2]. Parmi les utilisations des biomatériaux, on trouve :

- Le support ou la transmission de charges, par exemple les prothèses de hanche et de genou, ou les implants dentaires.
- Le contrôle de la circulation de sang ou des humeurs du corps, par exemple les valvules artificielles ou le remplacement de veine.
- La conduction de l'électricité, de la lumière, ou d'ondes acoustiques, par exemple les pacemakers (stimulateur cardiaque à pile).
- La fonction de remblayage, par exemple en chirurgie plastique.

Pour qu'un matériau puisse être utilisé en tant que biomatériau, notamment pour remplacer un organe comme l'os, il doit répondre à certains critères particuliers. Tout d'abord, il faut que ses propriétés mécaniques soient proches de celles des tissus qu'il remplace, et il doit résister à la fatigue, aux différentes sollicitations (compression, frottement, etc.), ainsi qu'à la corrosion. Un autre critère est la biocompatibilité du matériau qui est la propriété de ne pas créer d'effets négatifs (inflammation, coagulation du sang, carcinogénicité ou génotoxicité, etc...) et être bien toléré par le tissu hôte après implantation. Idéalement, un biomatériau peut aider à l'adhésion et la prolifération des cellules afin de promouvoir et accélérer la régénération des tissus. A ce titre, tous les matériaux ne peuvent pas être utilisés en tant que biomatériaux et par conséquent un petit nombre de métaux, céramiques, et polymères sont traditionnellement employés pour fabriquer des dispositifs médicaux [3] :

- L'acier 316L, les alliages de chrome-cobalt et les alliages de titane sont considérés comme les métaux les plus biocompatibles et sont souvent employés en orthopédie.
- L'alumine, la zircone et les céramiques à base de phosphate de calcium telles que l'hydroxyapatite (HAP) et le phosphate tricalcique (TCP) sont utilisés pour réparer ou combler les os ou comme implants dentaires.

➤ Les polymères ont des applications variées par exemple le polyméthacrylate de méthyle est utilisé pour les implants oculaires, le polyéthylène téréphtalate pour remplacer les ligaments ou les vaisseaux sanguins, etc.

Ces matériaux sont généralement élaborés par l'homme, mais il est possible d'utiliser des matériaux d'origine naturelle telle que la cellulose, le corail, ou le collagène mais aussi de pratiquer des greffes et d'utiliser des tissus biologiques.

Les métaux sont généralement utilisés pour remplacer des organes supportant de fortes contraintes mécaniques comme les os ou les articulations. Pour pouvoir résister aux différentes sollicitations (compression, frottement, etc.), les métaux utilisés en tant que prothèses doivent être à la fois ductiles et durs et doivent résister à la fatigue. Cependant, il est nécessaire que le module d'Young de l'implant prothétique soit aussi proche de l'os que possible. En effet, si le métal a un module d'Young plus élevé que l'os, la contrainte est appliquée essentiellement sur la prothèse. L'absence de sollicitation de l'os empêche son remodelage et le fragilise, ce qui peut entraîner de l'ostéoporose sur le long terme. En revanche, si le module d'Young du métal et de l'os sont comparables, les contraintes sont appliquées quasiment uniformément, ce qui oblige l'os à travailler et à se remodeler et limite ainsi les complications et les risques de fracture ou de rejet sur le long terme.

Au-delà du simple critère physique et mécanique, il est nécessaire de tenir compte de la biocompatibilité du matériau choisi. Un organisme va nécessairement réagir à la présence d'un corps étranger et un matériau biocompatible doit induire une réponse « appropriée » de la part de l'hôte et non conduire à une forte réaction immunitaire, voire à un rejet de la prothèse. Pour cela, le matériau doit résister à la corrosion en milieu physiologique à moins que sa dégradation ne laisse place à des produits non-toxiques ou non-cancérogènes pour les cellules. Du fait de ce critère fondamental, les principaux métaux utilisés en orthopédie sont l'acier 316L, les alliages chrome-cobalt, et le titane et ses alliages. D'autres métaux tels que les alliages à mémoire de forme ou les alliages de tantale sont aussi utilisés pour certaines applications spécifiques ou sont étudiés pour créer de nouveaux alliages, mais leur utilisation reste marginale.

I.1. Historique:

Une première génération de biomatériaux comprenait, jusqu'au milieu du XX^{ème} siècle, des métaux et alliages résistants à la corrosion utilisés en chirurgie dentaire et ultérieurement en chirurgie orthopédique. Les tissus ou tricots de polyester ont été utilisés après 1950 comme matériaux de prothèse vasculaire. Tous ces matériaux partagent la même caractéristique de n'avoir pas été produits spécifiquement pour des applications biomédicales. C'est secondairement que les propriétés de résistance à la corrosion, aux contraintes mécaniques et à l'usure, ainsi que leur relative inertie vis-à-vis des tissus vivants, ont été exploitées.

I.2. Les Biomatériaux:

Il ne peut sans doute pas exister une définition totalement satisfaisante des biomatériaux. La Conférence de Chester de la Société Européenne des biomatériaux, dite conférence du consensus, en 1986 retenu la définition suivante : "matériaux non vivants utilisés dans un dispositif médical destiné à interagir avec les systèmes biologiques".

Au-delà de toute définition formelle, la notion de biomatériaux est entièrement contenue dans la nécessaire prise en compte du contact de ces matériaux avec des tissus ou fluides vivants.

Cet aspect de contact, qui est évident dans le cas d'implants, doit être étendu aux contacts qui se réalisent à la surface ou à l'extérieur du corps comme, par exemple, ceux qui se produisent avec le sang dans l'hémodialyse, ou avec la cornée dans les lentilles de contact. A la limite, elle devrait même être étendue aux produits de diagnostic (microplaques, support de culture, ...), et aux matériaux pour biotechnologies, qui sont en contact avec des cellules vivantes. En relation directe avec l'aspect contact, la notion de biocompatibilité est essentielle dans le domaine des biomatériaux. Soit, classiquement, biocompatibilité "négative", définie par les propriétés que le matériau ne doit pas avoir (pas de réaction inflammatoire, pas de toxicité,...), soit, à la suite d'une évolution plus récente, biocompatibilité élargie (et si possible mesurable), définie comme "la capacité d'un matériau à être utilisé avec une réponse de l'hôte appropriée dans une application spécifique". Cette biocompatibilité "élargie" débouche sur la notion très actuelle de "bioactivité", par laquelle l'on souhaite que le matériau ne soit pas nécessairement le plus inerte possible, mais au contraire fasse réagir le tissu vivant. C'est par exemple le cas pour les sutures résorbables, dans lesquelles la réaction inflammatoire participe justement à la résorption ou encore les matériaux ostéoconducteurs qui facilitent la croissance osseuse.

Il faut également prendre en compte la durée du contact avec les tissus vivants, même si cette durée peut varier beaucoup suivant les cas. Pour que l'on puisse parler de biomatériaux, on admet généralement que le contact avec le vivant doit dépasser quelques heures. Ce paramètre de durée permet d'exclure les produits pharmaceutiques du champ des biomatériaux mais laisse encore la place à certaines interprétations multiformes. Ainsi, dans le cas des systèmes de libération contrôlée de médicaments, on pourrait aussi bien parler de biomatériaux que de formes galéniques particulières de médicaments.

Par essence pluridisciplinaire, le domaine des biomatériaux recouvre le champ du handicap sous toutes ses formes. Dans une première vision, "verticale", définie par les pathologies concernées, le domaine inclut les systèmes artificiels, implantables ou au moins au contact d'une muqueuse, visant à suppléer une fonction défaillante.

Mais on peut également concevoir le domaine selon une approche "trans-versale": il recouvre en effet l'ensemble de la recherche et du développement concernant, d'une part, les matériaux et biomatériaux qui sont mis en jeu dans ces systèmes, d'autre part, la fonction de ces systèmes artificiels, envisagée sur le plan biologique (biofonctionnalité).

C'est l'approche transversale, complexe et pluridisciplinaire, qui semble le mieux à même de conduire à la description d'un programme de recherche sur les matériaux susceptibles d'être biocompatibles. Dans la définition d'un tel programme, il convient de sélectionner, d'une part, les catégories de matériaux concernés, et d'autre part, les grandes fonctions et propriétés pouvant intervenir [4].

I.3. Les champs d'application des biomatériaux :

Ce paragraphe rassemble un échantillonnage significatif des domaines médicaux où l'usage des biomatériaux s'est révélé pertinent. Pour chaque domaine, les types de produits nécessaires sont désignés.

OPHTALMOLOGIE :

- Lentilles (souvent exclues du domaine pour cause de brièveté du contact).
- Implants.
- Coussinets de récupération.
- Produits visqueux de chambre postérieure.

ODONTOLOGIE – STOMATOLOGIE :

- Matériaux de restauration et comblement dentaire et osseux.

- Traitements prophylactiques.
- Orthodontie.
- Traitement du parodonte et de la pulpe.
- Implants.
- Reconstruction maxillo-faciale.

CHIRURGIE ORTHOPEDIQUE :

- Prothèses articulaires (hanche, coude, genou, poignet, ...).
- Orthèses.
- Ligaments et tendons artificiels.
- Cartilage.
- Remplacement osseux pour tumeur ou traumatisme.
- Chirurgie du rachis.
- Réparation de fractures (vis, plaques, clous, broches).
- Matériaux de comblement osseux injectable.

CARDIOVASCULAIRE :

- Valves cardiaques
- Matériel pour circulation extra-corporelle (oxygénateurs, tubulures, pompes, ...).
- Cœur artificiel.
- Assistance ventriculaire.
- Stimulateurs cardiaques.
- Prothèses vasculaires.
- Matériels pour angioplastie luminale coronarienne et stents.
- Cathéters endoveineux.

UROLOGIE/ NEPHROLOGIE :

- Dialyseurs.
- Poches, cathéters et tubulures pour dialyse péritonéale.
- Rein artificiel portable.
- Matériaux pour traitement de l'incontinence.

ENDOCRINOLOGIE-CHRONOTHERAPIE :

- Pancréas artificiel.
- Pompes portables et implantables.
- Systèmes de libération contrôlée de médicaments.
- Biocapteurs.

CHIRURGIE ESTHETIQUE :

-Matériaux et implants pour chirurgie esthétique.

CHIRURGIE GENERALE ET DIVERS :

- Drains de chirurgie.
- Colles tissulaires.
- Peau artificielle.
- Produits de contraste.
- Produits pour embolisation.
- Produits pour radiologie interventionnelle [4].

I.4. Les directions de recherche :

On peut, pour simplifier, distinguer la recherche médicale appliquée ou clinique, dans laquelle les médecins praticiens des hôpitaux sont fortement impliqués (développement et mise en œuvre de prothèses, d'organes artificiels, etc...), des recherches fondamentales concernant la biocompatibilité des matériaux, qui sont le fait d'équipes beaucoup plus spécialisées et moins nombreuses. La confusion de langage qui fait utiliser le terme "biomatériau" pour désigner tantôt le matériel et tantôt le matériau ne doit pas conduire à assimiler les recherches sur les matériaux à l'ensemble des recherches sur les matériels, qui comprennent aussi des sujets portant sur l'électronique, la forme des prothèses, l'hospitalisation, les techniques Chirurgicales, etc.

Sur le plan des matériaux eux-mêmes, les principaux thèmes de recherche fondamentale touchent à :

- L'étude des réactions induites au niveau de l'interface système vivant-matériau. Ces études portent à la fois sur les modifications des matériaux et sur les réactions de l'organisme ;
- La création de matériaux possédant un couple de propriétés biofonctionnelle / biocompatibilité meilleur. Pour chaque utilisation, ces contraintes sont différentes et impliquent donc des recherches spécifiques. Reproduire les caractéristiques fonctionnelles du tissu à remplacer est un "challenge" encore incomplètement maîtrisé, quel que soit le matériau.

Ces recherches fondamentales ont des répercussions pratiques sur les techniques et protocoles d'évaluation, pour lesquels des recherches spécifiques ont trait au choix des sites

d'implantation, au choix de la géométrie des implants et de leur état de surface, à la possibilité d'extrapoler les modèles animaux ou cellulaires, etc.

Les domaines de la chirurgie cardiovasculaire et de la chirurgie orthopédique constituent sans doute, par leurs importances, deux exemples à étudier plus particulièrement.

Le domaine cardiovasculaire est marqué essentiellement par le problème de l'hémocompatibilité, c'est-à-dire de la compatibilité du matériau avec le tissu vivant particulier qu'est le sang.

Dans le cas des biomatériaux pour chirurgie orthopédique, on trouve trois grands domaines de recherches complémentaires qui sont:

- Les études de l'interface os/biomatériau, soit *in vitro* (biocompatibilité à l'interface ostéoblaste/matériau ou moelle/matériau, étude des modifications de l'état de surface du matériau, bio-intégration et physiopathologie des cellules osseuses dans le matériau, ...), soit *in vivo* (étude de l'accrochage des biomatériaux à l'os, des caractéristiques viscoélastiques du tissu au contact des matériaux, de la membrane fibreuse qui se crée autour des biomatériaux, etc.);
- La biomécanique cellulaire, notamment l'étude des réactions de cellules endothéliales à des contraintes de cisaillement et des réactions de cellules osseuses à des contraintes contrôlées hydrodynamiques ou de cisaillement, la modélisation des réactions en tenant compte de la déformation du cytosquelette ou encore l'étude de la biologie de l'inflammation en présence des biomatériaux.
- Le développement de matériaux nouveaux : polymères fonctionnels possédant des groupements susceptibles d'interagir sur les ostéoblastes et/ou les fibroblastes, revêtements biofonctionnels pour matériaux inertes tels que les céramiques et les métaux, développement polyglycoliques, polylactiques et polymaléiques, produits à tribologie améliorée pour remplacement articulaire, etc.... [4].

I.5. Les matériaux à vocation des biomatériaux :

On peut dire que quatre grandes catégories de biomatériaux peuvent être envisagées :

- Les métaux et alliages métalliques.
- Les céramiques au sens large.
- Les polymères et la matière "molle".
- Les matériaux d'origine naturelle.

I.5.1. Les métaux et alliages métalliques :

Ce sont en quelque sorte les "ancêtres" des biomatériaux puisque ce sont les premiers à avoir été utilisés pour faire des implants.

Le plus important par les volumes est sans doute l'acier inoxydable, encore largement utilisé en chirurgie orthopédique. L'intérêt de l'acier inoxydable dans ce domaine réside dans ses propriétés mécaniques.

Il faut également mentionner particulièrement le titane, qui est utilisé principalement en chirurgie orthopédique et pour réaliser des implants dentaires. On le trouve également dans les stimulateurs cardiaques et les pompes implantables. L'un des avantages principaux du titane est sa bonne biocompatibilité : l'os adhère spontanément au titane. Les alliages à mémoire de forme sont une variante intéressante de cette catégorie. On utilise également des alliages cobalt, chrome, molybdène, du tantale, etc.

Les principaux problèmes mal résolus avec les métaux et alliages métalliques sont les suivants :

- Corrosion électrochimique et durabilité.
- Mécanismes de dégradation non électrochimiques incluant les interactions protéine/métal.
- Réactions immunitaires et d'hypersensibilité.
- Adaptation des propriétés mécaniques.
- Propriétés de frottements et problèmes de débris [4].

I.6. Les besoins de connaissance en amont des biomatériaux :

Les besoins de connaissance, situés en amont de ces problèmes mal ou non résolus et relevant de la science des matériaux sont extrêmement nombreux et variés. Ils peuvent être regroupés selon deux grands thèmes :

- Problèmes physicochimiques des biomatériaux.
- Problèmes touchant à leur biocompatibilité et biofonctionnalité.

I.6.1. Conception des biomatériaux, propriétés physicochimiques :

- Conception microstructurale de composites dont les propriétés sont compatibles avec celles des contraintes biochimiques du milieu naturel d'implantation.
- Adaptation moléculaire de la composition et des surfaces des matériaux pour répondre aux contraintes biochimiques et biomécaniques, réactions cellulaires ou tissulaires au contact.

- Recherches de matériaux pour revêtement "multifonctions" :
 - Adhésion.
 - Dureté.
 - Frottement.
 - Conductivité.
 - Réactivité chimique.
 - Mouillabilité.

- Traitements de surface :
 - Greffage.
 - Films minces.
 - Gradients de fonctionnalité.
 - Multicouches.
 - Vieillissement.

- Mécanique des contacts :
 - Tribologie, nanotribologie.
 - Contacts matière dure/matière molle.
 - Conditions d'accrochages ou de glissement.

 - Modélisation.

- Propriétés mécaniques des films minces et multicouches :
 - Adhésion.
 - Transfert des contraintes.
 - Relaxation plastique et élastique.
 - Tribologie.
 - Les membranes, modélisation.
 - Vieillissements.

- Fractures des solides et de la matière molle :
 - Rupture des milieux hétérogènes.
 - Rupture des verres.
 - Flambage et froissement.
 - Fissuration aux interfaces.

- Milieux poreux, fissurés et confinés :
 - Préparation.

- Propriétés mécaniques.
 - Transports de matière en milieux poreux, croissance d'une seconde phase dans les pores.
 - Modélisation.
- Synthèse dirigée de matériaux [4].

I.7. Réponse biologique de l'organisme à l'introduction d'un biomatériau :

Quelle que soit sa qualité, un biomatériau reste un corps étranger et son introduction dans l'organisme, entraîne une réaction plus ou moins importante du tissu environnant. La réaction tissulaire constitue une réaction inflammatoire *aminima*, où l'on retrouve les cinq phases classiques de l'inflammation, les trois premières étant généralement faibles et inapparentes : phase initiale d'induction, phase d'hyperhémie et de stase sanguine, phase d'exsudation plasmatique, phase d'infiltration cellulaire et phase de réparation. Cependant ce type de réaction dépend du tissu cible et de la durée de contact avec ce tissu. Au sein d'une cavité naturelle c'est la muqueuse et plus spécifiquement l'épithélium qui joue le rôle d'interface entre l'organisme et le matériau. La phase de réparation peut se faire de trois façons :

- Intégration harmonieuse et colonisation par des tissus vivants.
- Encapsulation par une coque fibreuse et tolérance.
- Élimination spontanée dans des délais variables, notamment en cas d'infection.

Un certain nombre de critères déterminent cette réaction, comme la nature même du matériau, l'état et l'importance de la surface de contact avec l'organisme. Obtenir une réaction d'intégration favorable conduit à définir la biocompatibilité [5].

I.8. Effets de l'environnement sur le matériau :

Le milieu biologique constitue un milieu agressif pour les biomatériaux. Les métaux corrodent, les polymères se dégradent et les céramiques vieillissent. Les mécanismes impliqués sont multiples : la dépolymérisation, l'hydrolyse, la dégradation oxydative, le relargage d'additifs, de polymères, l'oxydation des métaux, le vieillissement ou la dissolution des céramiques.

Cet effet du milieu sur le matériau peut avoir deux types de conséquences :

- **Conséquences sur le matériau** : le milieu biologique peut modifier le matériau jusqu'à le rendre inapte à la fonction pour laquelle il a été mis en place. Ainsi, la corrosion d'un métal peut être à l'origine d'une fragilisation et d'une rupture de l'implant. De même, un polymère peut voir ses qualités mécaniques altérées par une dépolymérisation partielle, par une hydrolyse partielle, ou par une absorption lipidique (silicone).

- **Conséquences sur le tissu** : les phénomènes de dégradation conduisant au relargage des constituants du matériau, ceux-ci peuvent entraîner des réactions d'intolérance : ainsi la corrosion peut aboutir au passage dans le tissu biologique d'ions toxiques (Ni), ou certains additifs nécessaires à la fabrication d'un polymère peuvent se retrouver libérés dans le milieu et être alors sous forme libre toxique pour le tissu. De même, un relargage sous forme particulaire (par exemple : polyéthylène) peut entraîner des réactions néfastes alors que la forme massive du même matériau est bien tolérée.

Un produit devra donc bien sûr être testé sous forme massive, mais ses produits de dégradation (particules, additifs, etc.) doivent faire également l'objet de l'analyse de biocompatibilité [6].

I.9. Biocompatibilité :

Les biomatériaux ont une histoire longue de plus de mille ans. Les premiers matériaux implantés ont été l'or, l'argent et le cuivre, sans aucune notion de *biocompatibilité*, un terme apparu il y a une cinquantaine d'années. Les notions de *biomatériau* et de *biocompatibilité* ont évolué continûment en fonction des connaissances acquises et des performances des matériaux.

En 1982, une première définition a été proposée lors de la Conférence de consensus biomatériaux: « Toute substance (autre qu'un principe actif) ou combinaison de substances d'origine naturelle ou synthétique, pouvant être utilisée en tout temps, comme système à part entière ou partie de système qui traite, accroît ou remplace un tissu, un organe ou une fonction du corps».

En 1986, lors de la même conférence, une définition complémentaire a été proposée : « Un matériau non viable, utilisé dans un dispositif médical pour interagir avec les milieux biologiques » [7].

En 1987, Williams a proposé la définition suivante: "*biocompatibility is the ability of a material to perform with an appropriate host response in a specific application*" [8, 9].

Williams propose en 2008 une définition plus complète: “biocompatibility refers to the ability of a biomaterial to perform its desired functions with respect to a medical therapy, without eliciting any undesirable local or systemic effect in the recipient or beneficiary of that therapy, but generating the most appropriate beneficial cellular or tissue response in that specific situation, and optimizing the clinically relevant performance of that therapy” [10].

I.9.1. Définition de la biocompatibilité :

La biocompatibilité intègre l'ensemble des phénomènes mis en jeu dans un environnement biologique : absence de toxicité du matériau pour l'organisme et absence de dégradation du matériau par l'organisme. Ainsi biocompatible signifie d'une part que le matériau n'est pas à l'origine de phénomènes locaux ou systémiques néfastes pour la santé du receveur (toxicité, carcinogénicité) et d'autre part que les tissus du receveur et les fluides physiologiques (en particulier les urines) ne sont pas susceptibles d'altérer le matériau au détriment de ses qualités intrinsèques ou au risque de générer des produits de dégradation toxiques [11, 12,13]. Plus la relation matériau-tissu doit être maintenue longtemps, plus cette exigence doit être satisfaite. Ceci pourrait être résumé sous le terme : « travail sous contrainte biologique ». La biocompatibilité idéale est toujours très difficile à atteindre et il faut tendre vers un compromis cliniquement acceptable [14].

I.9.2 Principes généraux :

Le choix et l'évaluation de tout matériau, matériel ou dispositif destiné à être utilisé chez l'Homme, exige un programme d'évaluation structuré. Une étude de la biocompatibilité a deux objectifs principaux :

D'une part, prouver l'absence vraisemblable d'effet délétère du matériau ou dispositif considéré, et d'autre part, accumuler des données prédictives du comportement in vivo du matériau ou dispositif.

Dans la stratégie globale d'évaluation de la biocompatibilité, il faut tenir compte non seulement des caractéristiques et des propriétés (physiques, chimiques, mécaniques et morphologiques) des matériaux, mais aussi de la tolérance de ces matériaux. Ces propriétés sont appréhendées au cours de l'évaluation biologique in vitro avant d'envisager les études in vivo chez l'animal.

La biocompatibilité implique non seulement les réponses des deux composants du système biomatériau-tissu (réponses à considérer séparément mais qui peuvent être interdépendantes) mais également les phénomènes aux interfaces.

I.9.2.1. Evaluation préclinique de la biocompatibilité :

Evaluer la biocompatibilité c'est assurer la tolérance et la biofonctionnalité du produit. Il faudra donc évaluer respectivement le retentissement local et général de la mise en place du matériau dans l'organisme, mais aussi le retentissement de l'organisme sur le matériau. La biocompatibilité n'ayant pas de définition absolue, il faut, pour qu'un nouveau matériau soit correctement évalué, le comparer à des témoins dont la compatibilité ou l'intolérance sont connues, il s'agit de matériaux dits de référence (ou contrôles) : en orthopédie ces matériaux de référence peuvent être le polyéthylène, les métaux purs, la céramique d'alumine. Les caractéristiques précises propres à l'implant utilisé comme référence (géométrie, état de surface....) doivent être également connus [6].

- Méthodes d'étude de la biocompatibilité :

Elles font appel tout d'abord à une étape de caractérisation permettant de connaître les caractéristiques intrinsèques du matériau, puis à une étape d'évaluation qui utilisent des techniques très différentes : histologie, biochimie, science des matériaux...

a- Evaluation physicochimique du matériau :

Avant d'implanter un produit, il est nécessaire de le caractériser. C'est la première étape qui conditionne les suivantes.

Les caractéristiques du matériau sous forme massive sont :

- La composition chimique y compris les adjuvants nécessaires à la fabrication, et les impuretés;
- Les propriétés physiques incluant souvent dans ce chapitre les caractéristiques mécaniques.

Lorsqu'il s'agit, par exemple, d'un matériau utilisable en frottement, des tests sur simulateurs de frottement (pion-disque ou disque-disque) ou sur simulateur articulaire sont nécessaires. De cette façon, on peut mesurer les débris libérés, le coefficient de frottement et les éléments de dégradation du produit après plusieurs millions de cycles.

Les propriétés de surface incluent en un terme général des éléments comme la chimie de la surface, les propriétés électriques de la surface et la structure de la surface. Pour connaître les caractéristiques chimiques de la surface des techniques comme la spectroscopie infrarouge ou la mesure de l'angle de contact sont réalisées. La structure de la surface peut être connue par une étude au microscope électronique à balayage, la rugosité peut être calculée, enfin des mesures du potentiel de surface et du potentiel zêta évaluent une partie des propriétés électriques.

b- Evaluation du retentissement du matériau sur l'organisme :

Il s'agit des observations de tumeur au contact de matériau polymérique et de métaux ont été rapportées dans la littérature aussi bien sur les animaux que sur les humains ; les premières publications datent des années 1940. La relation de cause à effet entre la présence du matériau et le développement de la tumeur est difficile à mettre en évidence [6].

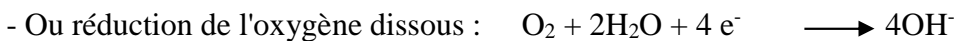
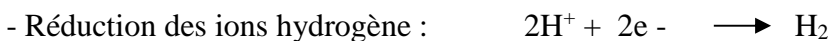
I.10. La corrosion des métaux :

La mise en place d'un métal dans un milieu biologique provoque son attaque le plus souvent oxydative : c'est la corrosion. La corrosion se produit donc en présence :

- D'un matériau métallique sur lequel se produit une réaction anodique d'oxydation selon :



- D solution agressive ou électrolyte où peuvent se produire plusieurs types de réaction de réduction (réaction cathodique) :



L'espèce en solution gagne des électrons et il y a donc transfert de charge électrique entre le métal et la solution. A l'état d'équilibre entre le soluté et le métal (qui correspond au moment où la dissolution du métal s'arrête), il existe une double couche électrisée qui crée une différence de potentiel entre les deux régions qu'elle sépare ; cette différence de potentiel dépend bien sûr du métal et de la composition de la solution. La valeur du potentiel que prend le métal dans la solution quand l'état d'équilibre a été atteint s'appelle le *potentiel d'électrode*. Ce potentiel peut être mesuré dans des conditions définies (température et concentration) comparativement à une électrode standard comme l'électrode à hydrogène : on parle alors de *potentiels normaux*. Plus ce potentiel normal est élevé plus la résistance à la corrosion est grande, plus le potentiel normal est négatif plus la réactivité du métal (c'est-à-dire la quantité de métal dissous dans le milieu) est grande. Les métaux ayant les potentiels normaux les plus élevés sont appelés métaux nobles. Il est habituel de classer les métaux selon une échelle galvanique du plus noble au moins noble. Il n'est pas nécessaire pour que ces réactions aient lieu que l'anode et la cathode soient deux pièces métalliques séparées, à l'intérieur d'une même pièce métallique il existe de multiples zones anodiques ou cathodiques de taille microscopique. Ainsi une différence de potentiel peut exister entre les différentes phases d'un alliage ; de même la présence d'atomes étrangers dans une zone de joint de grains est à l'origine d'inhomogénéités chimiques à l'origine de couples électrochimiques qui peuvent donner lieu à des phénomènes de corrosion intergranulaires.

I.10.1. Eléments complémentaires :

- Rôle du pH :

Le pH a une grande influence sur la corrosion et pour un grand nombre d'alliages et de métaux Pourbaix [15] a établi des diagrammes potentiel-pH qui permettent de prévoir le risque de corrosion dans un milieu donné. Il faut indiquer à cet égard que le pH du milieu intérieur est certes habituellement fixe, il diminue à environ 5,5 après agression chirurgicale et peut monter à 9 en cas d'infection. Grâce au diagramme de Pourbaix on peut établir les zones de potentiel et de pH dans lesquels le métal a tendance à corroder, les zones où la corrosion est nulle et les zones où il existe une tendance à la corrosion mais aussi à la formation d'un film oxydé de surface (passivation) réduisant le taux de dissolution du métal à pratiquement zéro.

- Passivation :

Ce phénomène, constant pour les métaux, correspond à la formation d'une couche d'oxyde à sa surface. La couche oxydée n'a pas les mêmes caractéristiques selon les métaux : les métaux dits de transition (chrome [Cr], nickel [Ni], titane [Ti], aluminium [Al]) se recouvrent d'une couche oxydée homogène (le titane par exemple se recouvre d'une couche de 100 Å de TiO_2) les rendant résistants à la corrosion malgré un potentiel normal fortement négatif ; à l'inverse des métaux comme le fer présentent une couche oxydée inhomogène qui ne protège pas de la corrosion. Cependant cette couche d'oxyde peut être fragile en cas de frottement par exemple, pour le titane on aboutit à des réactions de *passivation/ dépassivation* successives qui libèrent dans le milieu de l'oxyde de titane aux propriétés potentiellement abrasives.

I.10.2 Différents types de corrosion :

La corrosion des implants métalliques dans un milieu biologique n'est pas une corrosion uniforme généralisée mais une corrosion localisée. On distingue :

- *Corrosion galvanique* : elle survient quand deux métaux aux potentiels normaux différents sont mis dans un environnement commun. La valeur des potentiels normaux permet de déterminer quel sera le métal protégé et quel sera le métal attaqué ;

- **Corrosion par piqûre** : 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. Ce type de corrosion touche par nature les métaux passivables ;
- **corrosion en fond de crevasse** : elle se produit dans des piqûres profondes et au niveau des surfaces poreuses. Le phénomène majeur est l'aération différentielle entre la surface et le fond de crevasse. En effet, entre le fond de crevasse pauvre en oxygène et la zone superficielle riche en oxygène il existe une différence de potentiel. La zone riche en oxygène constitue la cathode alors que le fond de la crevasse constitue l'anode ;
- **Corrosion intergranulaire** : les zones de jonction entre les grains du métal ou de l'alliage sont des zones d'hétérogénéité chimique. Dans ces zones, des couples électrochimiques se forment avec le risque de corrosion lié à l'existence même de ces couples ;
- **Corrosion liée à des phénomènes mécaniques** :
- **Corrosion sous contrainte** : il s'agit d'un phénomène où l'environnement corrosif et celui des contraintes mécaniques se combinent pour provoquer dans l'alliage des fissures inter- ou intragranulaires qui ne seraient pas survenues si un seul de ces phénomènes était présent. Ce mode de corrosion peut être à l'origine d'une faillite brutale du matériau ;
- **Corrosion par fatigue** : un matériau soumis à des charges répétées cycliques est susceptible de présenter des fissures. En environnement corrosif, les processus fissuraires et la propagation des fissures sont accélérés. Ce processus s'appelle la corrosion par fatigue ;
- **Corrosion par frottement** : il s'agit de la combinaison d'une dégradation de surface survenant par des mouvements relatifs de faible amplitude des composants. La rupture du film de passivation qui en résulte est à l'origine de la corrosion. La corrosion par « fretting » associée à la précédente une fréquence élevée du déplacement ; elle paraît particulièrement importante dans le cadre des implants orthopédiques [16].

À part, la corrosion par les micro-organismes : la présence de germes modifie l'environnement local comme le pH et le degré d'aération, d'autre part la réaction de défense de l'organisme comprend le relargage d'enzymes protéolytiques : ces phénomènes sont susceptibles de favoriser la corrosion. Certaines bactéries auraient une attraction particulière pour certains métaux pouvant être à l'origine d'une corrosion spécifique [17].

Conclusion :

Pendant de nombreuses années le développement des biomatériaux a été focalisé sur la synthèse ou l'utilisation de produits inertes avec l'objectif principal d'une biotolérance au niveau des sites d'implantation. L'orientation actuelle est de profiter des progrès considérables du génie tissulaire pour concevoir et optimiser des systèmes hybrides, associant des matériaux inertes et des matrices cellulaires vivantes, avec la perspective d'une amélioration fonctionnelle déterminante.

Le suivi de la qualité des relations des nouveaux biomatériaux utilisés en clinique humaine avec leur environnement anatomique devrait être organisé de manière à prévoir l'apparition d'effets indésirables, événements qui doivent être déclarés et documentés dans le cadre de la matériovigilance.

Depuis 1994, la loi rend, en effet, obligatoire la déclaration d'un incident en rapport avec un dispositif médical tel qu'un biomatériau. En cas d'incident grave, la Commission Nationale de matériovigilance, qui dépend du Ministère de la Santé, instruit une enquête afin d'élucider les causes de l'incident et de prendre ensuite des mesures correctives comprenant une modification du dispositif et une meilleure information des utilisateurs [1].

Chapitre II

Les aciers inoxydables

Introduction :

C'est en 1913 que Harry BREARLEY inventa l'acier inoxydable. Il expérimenta un acier contenant du chrome et remarqua que celui-ci était plus résistant. Il contenait 0,24% de carbone et 12,8% de chrome. Pour vérifier sa résistance, il le testa en utilisant des agents agressifs tels que l'acide nitrique, etc., et conclut que ce nouvel acier résistait à l'attaque chimique [18]. La même année, KRUPP (Allemagne), fit expérimenter ce même mélange auquel fut ajouté du nickel. Cet acier était encore plus résistant aux acides, plus souple et plus facile à travailler. A partir de ces deux aciers, furent développées les séries martensitique et austénitique. C'est le successeur de BREARLEY, le Dr W.H HATFIELD qui inventa en 1924 l'acier inoxydable 18/8 (18% de chrome, 8% de Nickel), qui est le mélange le plus connu des inox. Il formula aussi l'acier allié au titane. Les nuances les plus connues aujourd'hui furent inventées entre 1913 et 1935 en Angleterre, Allemagne, Etats-Unis et France. Une fois ces qualités standards acceptées, l'accent fut mis sur une réduction du coût par une production de masse, pour ainsi, populariser l'utilisation de l'inox. Depuis les années 70, de nouveaux aciers inoxydables commencèrent à être développés. Ils ont une meilleure résistance à la corrosion, et sont encore plus solides que les grades développés en 1920. C'est à partir de ce moment que l'utilisation de ce matériau commença à augmenter [19].

II.1. Généralité :

Les aciers résistants à la corrosion contiennent au moins 11% de chrome et sont collectivement connus comme «*Aciers inoxydables*». La caractéristique principale des aciers inoxydables est leur résistance à la corrosion. Cette particularité peut être intensifiée par l'ajout d'éléments d'alliage spécifiques, qui ont également un effet bénéfique sur d'autres caractéristiques, tels que la robustesse et la résistance à l'oxydation. Par exemple, le niobium et le titane augmentent la résistance à la corrosion intergranulaire, car ils ont plus d'affinité pour le carbone et forment des carbures; l'azote augmente la résistance et le soufre permet d'accroître l'usinabilité, car il forme des petits sulfures de manganèse, créant des copeaux courts.

Les aciers inoxydables ont de très nombreux emplois non seulement dans l'industrie chimique mais encore dans tous les domaines de l'industrie « agro-alimentaire » ainsi qu'en « génie biomédical ». Il existe une assez large gamme d'aciers dits inoxydables: les plus alliés peuvent résister à l'attaque par des réactifs très sévères, tels que

les acides chlorhydrique ou nitrique concentrés. Le chrome est l'élément d'alliage essentiel de tous ces aciers et c'est lui qui leur attribue leur caractère inoxydable. D'autres éléments, comme le nickel et le molybdène, agissent sur la structure, tandis que le titane ou le niobium évitent certaines formes particulières d'attaque.

II.1.1. Les éléments d'addition des aciers inoxydables :

- Le chrome :

Les aciers inoxydables sont des alliages fer-chrome ou plus exactement acier-chrome c'est-à-dire fer-carbone-chrome. Conformément à la norme européenne EN 10088-1 [20], un acier est classé acier inoxydable s'il contient au minimum 12 % en masse de chrome et moins de 2 % de carbone.

C'est le chrome qui donne aux aciers inoxydables leur résistance à la corrosion.

-Le carbone :

La teneur en carbone est limitée à un maximum de 1,2 % en masse afin d'éviter la formation de carbures [21], (notamment de carbures de chrome, qui est un composé très stable mais qui n'empêche pas l'oxydation du Fer) qui sont préjudiciables au matériau.

Le carbone, élément fortement gammagène, contribue à stabiliser l'austénite lors de déformations à froid. Par contre, il peut provoquer la formation de carbures de chrome $Cr_{23}C_6$ intergranulaires qui diminuent la résistance à la corrosion intergranulaire [22].

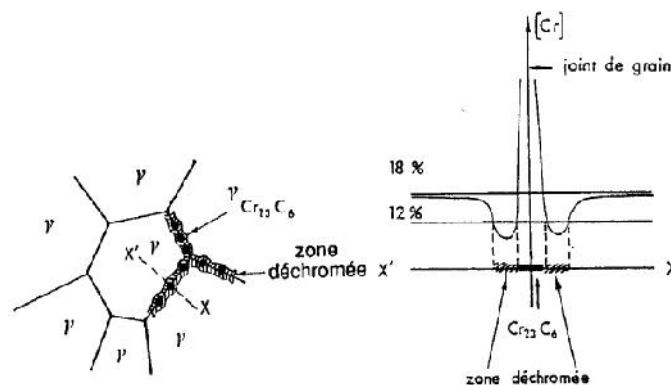


Figure II.1 : Phénomène de déchromisation au voisinage du joint de grain résultant de la précipitation du carbure de chrome [23].

Autres éléments :

- **Le nickel** favorise la formation des structures homogènes de type austénitique, intéressantes pour éviter la corrosion mais à éviter soigneusement dans le domaine du frottement.
- **Le manganèse** est un substitut du nickel. Certaines séries d'alliages austénitiques ont été développées permettant de faire face aux incertitudes d'approvisionnement du nickel [24].
- **Le molybdène** et **le cuivre** améliorent la tenue dans la plupart des milieux corrosifs, en particulier ceux qui sont acides, mais aussi dans les solutions phosphoriques, soufrées, etc. Le molybdène accroît la stabilité des films de passivation.
- **Le tungstène** améliore la tenue aux températures élevées des aciers inoxydables austénitiques.
- **Le titane** doit être utilisé à une teneur qui dépasse le quadruple de la teneur en carbone. Il évite l'altération des structures métallurgiques lors du travail à chaud, en particulier lors des travaux de soudure.
- **Le silicium** joue également un rôle dans la résistance à l'oxydation, notamment vis à vis des acides fortement oxydant (acide nitrique concentré ou acide sulfurique concentré chaud [25].

- **Système fer-chrome :**

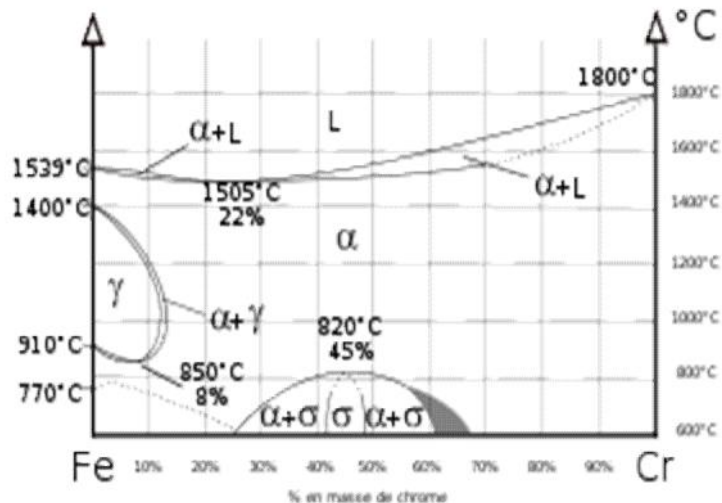


Figure II.2 : Diagramme de phase fer-chrome

Le chrome est un élément dit alphasène. Il favorise fortement la forme ferritique. Sur le diagramme de phase Fe-Cr (figure II.2), le domaine austénitique est assez réduit et est représenté par un domaine limité appelé boucle gamma.

Pour des teneurs supérieures à 11,5% de chrome, l'alliage reste ferritique dans toute la plage de température. Il y a disparition de la transformation allotropique γ - δ . Entre 10,5 et 11,5% de chrome, l'alliage est biphasé ferrite + austénite dans certaines plages de température. Il subit une transformation ferrite/austénite pour des teneurs inférieures à 10,5%.

Pour certaines teneurs de chrome, dans le cadre d'un refroidissement lent, il peut y avoir formation de phase intermétallique sigma (σ) à des températures inférieures à 820°C. Elle précipite au joint de grain ou dans la matrice ferritique entraînant une fragilité [26].

- **Système fer-chrome-nickel :**

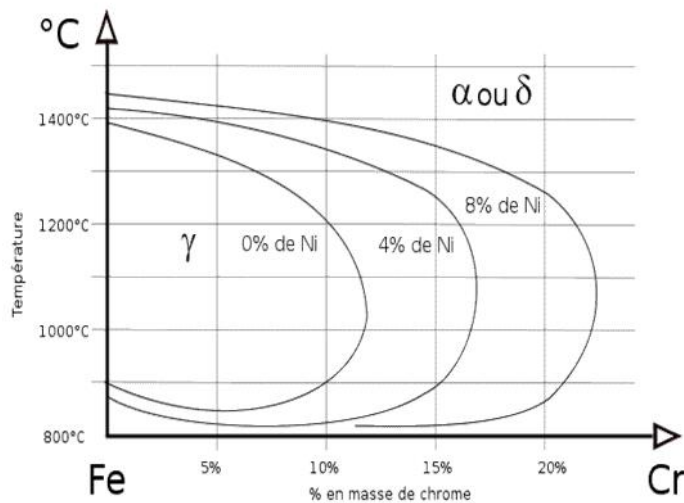


Figure II.3 : Coupe du diagramme de phase ternaire Fe-Cr-Ni montrant l'évolution du domaine austénitique en fonction de la teneur en nickel.

Le nickel est à l'opposé du chrome un élément dit gammagène. Il ouvre le domaine austénitique. Concrètement, l'addition de nickel augmente la taille de la boucle gamma (figure II.3).

II.1.2. Différents types d'aciers inoxydables :

Il y a plus de 150 catégories d'acier inoxydable, dont quinze sont les plus courants. L'AISI (Institut Américain de Sidérurgie) définit, entre autres, les catégories suivantes :

- Série 200 – alliages austénitiques fer-chrome-nickel-manganèse
- Série 300 – alliage austénitique fer-chrome-nickel
 - Type 301** – fortement ductile. Durcit, en outre, rapidement pendant le travail mécanique.
 - Type 303** – version d'usinage du 304 via une addition de soufre.
 - Type 304** – le plus commun ; l'acier inoxydable classique 18/8.
 - Type 316** – une addition de molybdène est allié pour empêcher la formation de corrosion spécifique.
- Série 400 – alliage ferritique et martensitique.

En plus du fer, les aciers inoxydables contiennent au moins 10,5% de chrome et souvent du nickel ainsi que du molybdène à plus faible proportion. L'élément majoritaire reste le fer qui se présente sous différentes variétés allotropiques (fer α , fer β ou fer γ). Les éléments d'addition contenus dans les aciers inoxydables favoriseront une de ces structures au détriment de l'autre, et ce, selon leur concentration. Cette variété de structures permet de diversifier les propriétés physiques, mécaniques et surtout chimiques des aciers inoxydables. Au cœur de ce groupe d'aciers fortement alliés, quatre catégories peuvent être identifiées: les aciers inoxydables martensitiques, ferritiques, austénitiques et austéno-ferritiques. Ces catégories décrivent la microstructure de l'alliage à température ambiante, ce qui est grandement influencé par la composition de l'alliage.

II.1.2.1 Les aciers martensitiques :

Ils contiennent de 12 à 16 % ou de 16 à 20 % de chrome avec addition de 2 à 4 % de nickel. Les teneurs en carbone vont de moins de 0,1 % à 1 %. Comme pour les aciers moins alliés, leur structure se modifie au-delà d'une certaine température et devient alors austénitique. Lors du refroidissement, cette austénite se transforme en martensite: l'acier prend la trempe. Dans cet état, il est plus ou moins dur suivant sa teneur en carbone. Un revenu est généralement fait, après la trempe, pour améliorer la ductilité. Ces aciers ont alors une résistance mécanique (charge de rupture) supérieure à 800 mégapascals.

Ces aciers sont souvent choisis autant pour leurs propriétés mécaniques que pour leur résistance à la corrosion. Ils ne sont pas altérés par un certain nombre de réactifs: eau

et sa vapeur, air, acides faibles, solutions de sels neutres, etc. Au-delà d'un pourcentage de 16 % de chrome (avec du nickel), ils résistent dans l'eau de mer et les atmosphères marines. Ils sont employés, en particulier, dans les aubages de turbines à vapeur, pour des pièces mécaniques en coutellerie et pour les instruments de chirurgie.

II.1.2.2. Les aciers ferritiques :

Ils contiennent de 15 à 30 % de chrome. Compte tenu de sa structure cristallographique (cubique centrée), ce dernier favorise le développement du domaine . Leur structure reste celle du fer à toutes les températures. Ces aciers ne peuvent donc pas devenir martensitiques par chauffage et refroidissement. Leurs caractéristiques mécaniques sont beaucoup moins favorables que celles du groupe précédent. En outre, ils sont sensibles à des "fragilisations" lorsqu'ils sont chauffés dans certaines zones de température. Il en résulte des difficultés de mise en œuvre, en particulier pour le soudage. En revanche, leur résistance à la corrosion est très améliorée. Ils se comportent bien dans l'acide nitrique dilué (2HNO_3 , $3\text{H}_2\text{O}$) jusqu'à 60 à 70°C, dans certains acides organiques, au contact des produits alimentaires, dans les atmosphères rurales et urbaines, dans l'eau de mer non stagnante. Des alliages à 15-18 % de chrome sont employés en particulier pour la décoration et la fabrication des ustensiles ménagers. De leur côté, les aciers à 25-30 % de chrome résistent bien à l'oxydation et à la sulfuration à haute température, ce qui conditionne leurs principaux emplois [27].

II.1.2.3. Les aciers austénitiques :

Ils doivent leur structure à la présence d'au moins 8 % de nickel à côté de 18 à 20 % de chrome. Comme les aciers ferritiques, ils n'ont pas de point de transformation et leurs propriétés mécaniques ne peuvent pas être améliorés par un traitement de trempe. En revanche, ils ne sont pas sensibles aux mêmes phénomènes de fragilisation et sont parfaitement soudables.

Le type le plus courant contient 18 % de chrome avec 10 % de nickel (acier dit 18-10). On distingue trois nuances ayant respectivement des teneurs en carbone inférieures à 0,12, 0,05 et 0,03 %. Des variantes contiennent des additions de titane ou de niobium pour combattre la sensibilité à certains types de corrosion, de soufre ou de sélénium pour faciliter l'usinage [27].

Dérivé du précédent, un acier austénitique contient 18 % de chrome avec 10 à 12 % de nickel et 2 à 3 % de molybdène (acier dit 18-10-Mo). L'addition de ce dernier élément

améliore la résistance à la corrosion, en particulier en présence d'acide sulfurique, de chlorures et d'acides organiques.

On peut encore apporter une amélioration grâce à des quantités plus importantes d'éléments d'alliage. Un type, maintenant assez courant, contient 20 % de chrome, 25 % de nickel, 4,5 % de molybdène et 1,5 % de cuivre avec une très basse teneur en carbone (inférieure à 0,02 %) ou une addition de niobium ou de titane (acier dit 20-25-Mo-Cu). Il en existe, là aussi, plusieurs variantes. Le domaine d'utilisation est très élargi dans les acides sulfurique et chlorhydrique.

Les aciers austénitiques sont les seuls qui répondent à un usage chirurgical. Leur bonne résistance à la corrosion est liée à la présence à la fois de nickel et de chrome et à leur structure cristalline austénitique (système cubique faces centrées). En effet, alors que le fer, élément majoritaire des aciers, se corrode fortement, la présence de chrome lui confère une résistance accrue à la corrosion, assurée par la croissance en surface d'une couche protectrice d'oxyde de chrome. La passivation se produit spontanément à l'air libre et/ou par traitement chimique. Si cette couche passive vient à être rompue, soit mécaniquement, soit chimiquement par des agents très corrosifs, l'acier perd en partie son caractère inoxydable.

La corrosion de ce matériau peut alors entraîner un relargage ionique qui peut provoquer une inflammation chronique. Enfin, contrairement à plusieurs autres, cet acier n'est pas ferromagnétique, ce qui permet à des patients porteurs de ce type de matériau de se soumettre aux examens d'imagerie par résonance magnétique (IRM).

Les spécifications pour les aciers inoxydables chirurgicaux, habituellement appelés 316L, sont typiquement de 17 à 20 % pour le chrome, 12 à 14 % pour le nickel, 2 à 4% pour le molybdène avec un maximum de 0,03 % pour le carbone. L'acier 316L (ASTM F 138, F 139, grade 2) demeure le plus utilisé en pratique. Le L dans sa désignation correspond à sa basse teneur en carbone (*Low carbon content*) qui lui assure une meilleure tenue en corrosion, une teneur supérieure à 0,03 % augmentant le risque de formation de carbure dont la précipitation réduit la formation de la couche protectrice d'oxyde de chrome Cr_2O_3 . Cependant, il est connu depuis de nombreuses années que des ions nickel sont relargués dans le corps humain, et peuvent conduire à des irritations localisées et des infections, même en l'absence de mécanisme de corrosion. La toxicité et le risque de dermatite de contact du nickel et de ses sels ont déjà été bien reportés [28].

Malgré ses inconvénients, l'acier inoxydable reste le matériau le plus utilisé pour les implants temporaires. Il est utilisé comme plaque, vis, clou en chirurgies orthopédique

et cranio-maxillo-faciale. L'acier 316L est actuellement **l'acier orthopédique** le plus courant [27].

II.1.2.4. Les aciers austénoferritiques ou aciers inoxydables duplexes :

Contenant moins de Nickel (4 à 7%) que les aciers inoxydables austénitiques classiques, les aciers duplex sont équilibrés chimiquement pour présenter à la température ambiante une structure mixte composée sensiblement de 50% d'austénite et de 50% de ferrite.

Leur intérêt vient de ce qu'ils possèdent:

- Une forte teneur en Chrome, Molybdène et Azote qui leur confère une excellente résistance à la corrosion dans de nombreux milieux.
- Une dureté élevée qui les rend très résistants aux phénomènes d'abrasion – corrosion,
- Une résistance à la rupture et une limite d'élasticité beaucoup plus élevées que les aciers inoxydables austénitiques (35 à 40 %), ce qui permet de réduire les épaisseurs et donc le coût des constructions.

Les aciers inoxydables austénoferritiques présentent d'excellentes performances (ductilité, ténacité, résistance à la corrosion entre – 40 et 75°C) [27].

II.1.2.5. Aciers inoxydables AISI 316L et 316 :

L'acier inoxydable 18-8 Mo, mieux connu désormais sous l'appellation 316, contient environ 2 % de molybdène, qui en améliore la résistance à la corrosion en milieu salin. Dans les années 50, le taux de carbone dans l'acier 316 est passé de 0.08 % poids à 0.03 % poids pour augmenter sa résistance à la corrosion en milieu chloré en limitant la présence de carbures métalliques. Cet alliage est désormais utilisé sous l'appellation d'acier AISI 316L [29]. Les aciers inoxydables 316 et 316L font partie de la famille des aciers austénitiques de structure cubique à faces centrées et sont non magnétiques [30]. Outre le fer, l'autre élément principal est le chrome, qui confère à l'acier son caractère résistant à la corrosion via la formation en surface d'une couche d'oxyde de chrome (majoritairement sous forme Cr_2O_3) [31]. Le nickel sert à stabiliser la phase austénitique à température ambiante et à augmenter la résistance à la corrosion. La présence de molybdène et de manganèse est utilisée pour augmenter la résistance à la corrosion par piqûres et par crevasses (Tableau II.1).

Tableau II.1 : Composition chimique des aciers 316 et 316L [32].

| | | S | P | C | Si | Mn | Mo | Ni | Cr | Fe |
|--------------------------|-------------|------|-------|-------|------|----|-----|-------------|-----------|---------|
| Composition (% poids) | 316 | 0.01 | 0.025 | <0.08 | 0.75 | 2 | 2-3 | 13- 15.5 | 17- 19 | Balance |
| | 316L | 0.01 | 0.025 | <0.03 | 0.75 | 2 | 2-3 | 13- 15.5 | 17- 19 | Balance |

Parmi l'ensemble des propriétés d'un matériau donné, il faut faire la distinction entre ses propriétés en volume et ses propriétés de surface. Les propriétés en volume confèrent au matériau ses caractéristiques mécaniques, de durabilité et de fonctionnalité. Ses propriétés de surface régissent le type d'interactions entre ce matériau avec son environnement.

II.2. Propriétés mécaniques des aciers 316 et 316L:

L'ensemble des propriétés mécaniques des aciers **316** et **316L** (travaillés à chaud) est regroupé dans le tableau II.2. Étant donné que leurs compositions chimiques sont extrêmement proches, ils sont généralement regroupés sous l'appellation d'aciers de type 316, dont les propriétés mécaniques sont considérées comme similaires. Comme tous les aciers inoxydables, ils sont peu résistants à la rupture par fatigue, lors de l'application de contraintes répétitives et cycliques. Dans le cadre de son utilisation pour les stents, il est intéressant de noter que des analyses par éléments finis ont modélisé la distribution des contraintes sur différentes géométries de stents déployés. Les contraintes sont ainsi principalement localisées aux noeuds du stent, avec des valeurs de 190 à 400 MPa. Elles correspondent effectivement aux contraintes induisant des déformations plastiques pour l'acier dont la limite élastique est 217 MPa [33]. Enfin, la structure des stents en acier est généralement faite de telle façon à supporter des déformations d'au moins 25 % pendant le déploiement [34].

Tableau II.2 : Propriétés mécaniques des aciers inoxydables 316 et 316L [32].

| Propriétés | Valeurs |
|---|---|
| Module de Young | 190 – 200 GPa |
| Coefficient de Poisson | 0.3 |
| Limite élastique | 217 MPa |
| Résistance à la traction | 520 – 645 MPa |
| Allongement à la rupture | 40 -68% |
| Densité | 7.9 |
| Coefficient de dilatation thermique moyen de 20 à 1000°C | 16.5 – 19.5 10 ⁻⁶ /°C |
| Résistivité électrique | 74 μ .cm |
| Dureté | 95HRB 136 HV |
| Conductibilité thermique | 14.6 W.m ⁻¹ .K ⁻¹ |

II.3. Propriétés de surface 316 et 316L:

Les aciers 316 et 316L sont dits inoxydables car ils possèdent en surface une couche passive très adhérente qui les protège de l'environnement extérieur. Elle est principalement formée d'un oxyde de chrome Cr₂O₃ de 1 à 10 nm d'épaisseur et de très faible perméabilité ionique [31, 35, 36, 37]. Plusieurs modèles expliquent la formation de la couche passive et démontrent qu'elle est en fait un milieu dynamique, dont l'équilibre peut être rompu par la présence de contraintes chimiques, thermiques et mécaniques [38].

II.3.1. Formation de la couche passive :

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 [39]. 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.4). 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 [40].

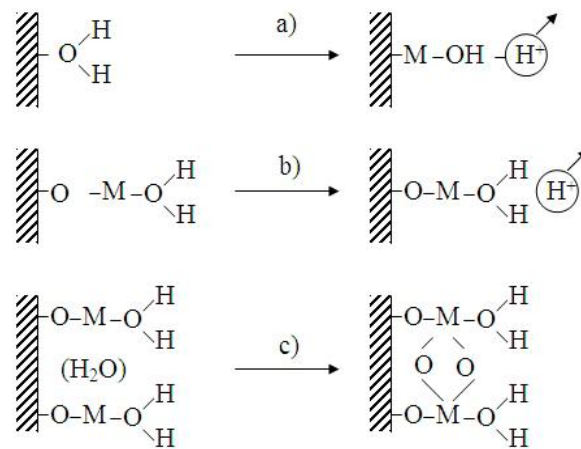


Figure II.4 : Formation de la couche passive suivant le mécanisme de

"déprotonation de l'eau" [39]. (a) Dissolution d'un cation et déprotonation, (b)

répétition du processus et (c) consolidation du film par "pontage" entre sites voisins.

Ce modèle entraîne donc une variation de composition au sein même de l'oxyde, de l'extérieur de la surface vers le cœur du matériau [41].

II.3.2. Caractéristiques de la couche passive :

Le profil de composition chimique de la couche passive peut être modifié par divers traitements de surface [35, 42,43], mais conserve certaines caractéristiques principales schématisées à la figure II.5.

Une couche d'eau est en permanence adsorbée à la surface du matériau. Une couche extrêmement mince d'hydroxydes et de carbonates se trouve en-dessous de cette couche d'eau [44]. Les carbonates, provenant de contaminations extérieures, n'ont pas été considérés dans le modèle phénoménologique décrit précédemment. Sous la couche d'hydroxydes/carbonates, se trouve une couche plus épaisse formée principalement

d'oxydes de chrome, et à un degré moindre de fer, qui constitue la partie principale de la couche passive.

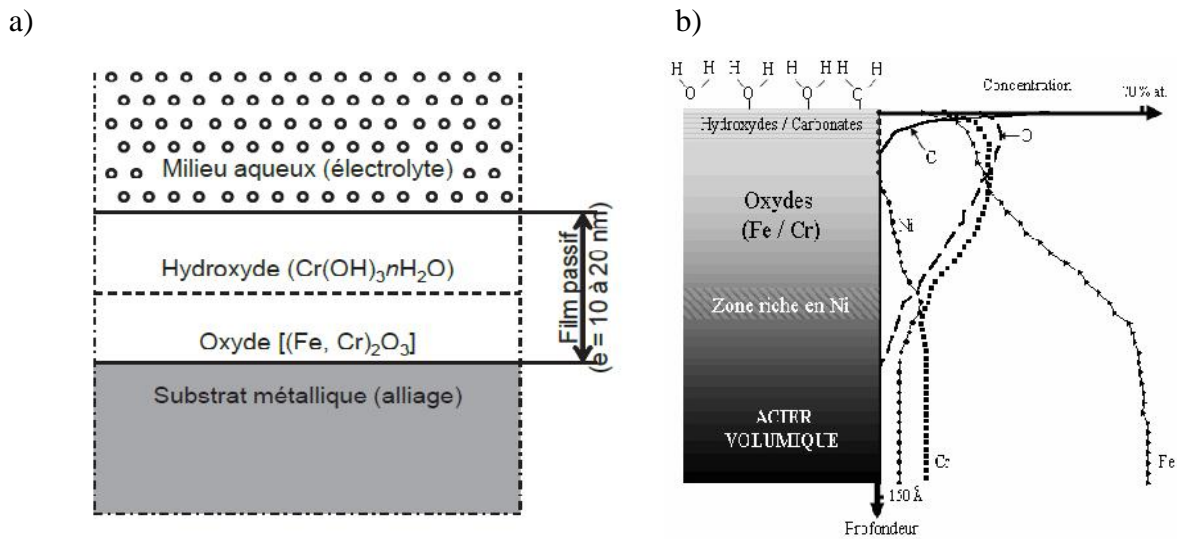


Figure II.5: a) modèle bicouche du film passif d'après Cunat(2000), b) Mise en évidence des différentes compositions de la couche passive d'un acier inoxydable (Échelles qualitatives).

La concentration en chrome dans cette région est supérieure à sa concentration en volume dans l'acier; les atomes de chrome ont donc diffusé du volume vers la surface. En effet leur oxyde est plus stable que celui du fer, avec une énergie libre de formation à température ambiante pour Cr_2O_3 et Fe_2O_3 de 1047 et 739 kJ.mol^{-1} , respectivement [45]. Cette diffusion des atomes de chrome crée une zone de déplétion, dont les lacunes sont comblées par les atomes de nickel qui diffusent à leur tour, formant ainsi une interface oxyde-métal enrichie en nickel [39, 37].

La cinétique de formation de la couche passive exposée à l'air (ou à tout milieu oxydant) a fait l'objet de nombreuses théories [37, 46]. D'une manière générale, la croissance de la couche passive est rapide dans les premières secondes ou minutes d'exposition, puis ralentit [44]. Le réarrangement à longue portée des atomes de la couche est quant à lui un processus beaucoup plus lent qui demande plusieurs heures [44, 37]. Les films d'oxyde ne sont donc pas des milieux inertes. Ils sont le siège permanent de réactions dont l'équilibre dynamique engendre un caractère protecteur au métal, caractère accru par une augmentation de la teneur en chrome dans l'oxyde [43, 47]. Cet équilibre pourra être

rompu selon les conditions auxquelles est exposé le métal: ce sont les phénomènes de corrosion [31].

II.4. Comportement à la corrosion :

Le comportement à la corrosion des aciers inoxydables varie selon le milieu d'étude (acide ou basique) [48].

II.4.1. Influence de divers milieux :

- Eaux industrielles :

L'eau pure est sans effet mais les chlorures (et dans une moindre mesure beaucoup d'autres sels), même à l'état de traces, sont particulièrement néfastes pour les aciers inoxydables ; les nuances contenant du molybdène sont alors les plus indiquées [49].

- Vapeur d'eau :

Normalement sans effet, elle peut toutefois poser des problèmes si elle contient certaines impuretés [50].

- Atmosphères naturelles :

A l'exception des atmosphères marines, elles posent d'autant moins de problèmes que l'acier contient davantage d'éléments nobles et que la surface est mieux polie [51].

- Atmosphères marines et industrielles :

Les aciers au chrome s'altèrent très lentement mais on préfère en général utiliser des aciers au molybdène [51].

- Acide nitrique :

Il attaque la plupart des métaux industriels mais l'acier inoxydable en général lui résiste particulièrement bien, par suite de la passivation de sa surface : le molybdène n'est utilisé que si l'acide contient des impuretés [50].

- Acide sulfurique :

La résistance dépend beaucoup de la concentration et la présence d'impuretés oxydantes améliore la passivation. D'une manière générale, les nuances austénitiques contenant du molybdène sont les meilleures [52- 53].

- Acide chlorhydrique :

La corrosion augmente régulièrement au fur et à mesure que la concentration augmente; l'association est donc à éviter [54].

- Solutions alcalines :

Les solutions froides n'ont pratiquement pas d'action mais il n'en est pas de même pour les solutions concentrées et chaudes [50].

- Solutions salines :

Le comportement est généralement assez bon, sauf en présence de certains sels comme les chlorures; les nitrates au contraire favorisent la passivation et améliorent la tenue [50].

II.4.2. Passivité :

Les aciers inoxydables doivent leur bon comportement à la corrosion à une couche passive [48]. La passivité des aciers inoxydables est liée à la présence d'un film protecteur à l'interface entre l'alliage et le milieu [55]. Les propriétés de ce film sont dues à la présence de chrome dans le métal [56]. Ce film, assez peu stable, est très sensible localement à l'action de l'environnement, à la microstructure de l'acier et aux déformations plastiques [57]. La couche passive d'un acier inoxydable ne peut seulement qu'entraver sa dissolution anodique. Elle ne peut s'opposer à la réduction cathodique d'un agent d'oxydation à la limite de phase acier - électrolyte.

Par conséquent, la surface passivée d'un acier inoxydable peut assumer facilement la fonction de cathode dans un élément de corrosion par exemple lors d'une corrosion locale ou en cas de corrosion par contact.

L'allure d'une courbe courant-potentiel d'un acier inoxydable dépend de différents facteurs concernant le matériau et le milieu:

- L'accroissement de la teneur en chrome diminue la densité de courant de passivation et favorise ainsi la passivation de l'acier [48].

- Les halogènes du Cl^- et F^- augmentent aussi la densité du courant de passivation, particulièrement les fluorures.

- Une augmentation de la valeur du pH conduit à une diminution de la densité de courant de passivation [58].

II.4.3. Formes de corrosion de l'acier inoxydable :

Les aciers inoxydables 316 et 316L, comme la plupart des métaux passivables sont plutôt sensibles aux phénomènes de corrosion localisée. Celle-ci est rendue possible par une rupture locale de l'intégrité de la couche passive sous l'action de contraintes mécaniques et/ou chimiques. Trois types de corrosions localisées sont répertoriés [31].

a) La corrosion **par piqûres** se produit lorsque la couche d'oxyde est endommagée localement en certains points isolés [59]. La vitesse de corrosion après l'apparition des premiers points de piqûres augmente, car la différence de potentiel entre l'environnement passif autour du point et son centre augmente de plus en plus. Les sites privilégiés pour l'initialisation et le développement des points de corrosion sont les zones chimiquement inhomogènes comme les inclusions riches en MnS, non protégées par la couche d'oxyde [60,61]. Ce phénomène est accentué en présence des solutions salines (en particulier d'ions chlorure) qui augmentent le nombre et la taille des points de corrosion [31, 62, 63]. En effet, la plupart des cations métalliques montrent une forte solubilité dans des solutions chlorurées et les anions Cl^- de faible dimension ont un fort pouvoir de diffusion. Pour éviter ce type de corrosion, la surface la plus lisse et la moins sujette aux défauts locaux est privilégiée [61].

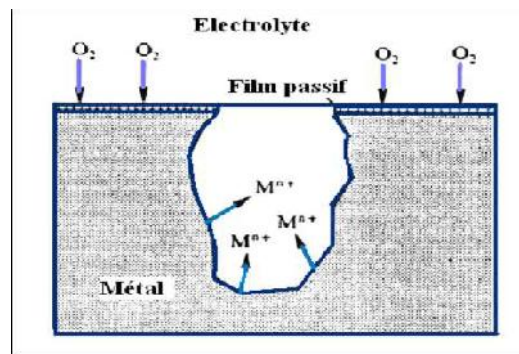


Figure II.6: Corrosion par piqûres [64].

b) La corrosion **intergranulaire**, en cheminant entre les microcristaux du métal, finit par désagréger le métal. Elle est liée à la précipitation de carbure de chrome le long des joints. Pour qu'elle se produise, trois conditions doivent être remplies: au moins 0,035 % de carbone, une sensibilisation par un maintien à une température de 400 à 800°C, un milieu extérieur acide avec un pouvoir oxydant compris entre deux limites bien définies [65].

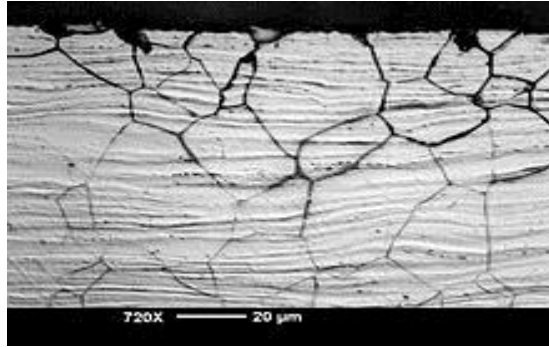


Figure II.7: la corrosion intergranulaire [65].

c) La dernière forme de corrosion est la corrosion **sous contrainte**, connue sous le nom de " *stress-corrosion cracking* " (SCC). Elle survient lorsque sont combinées la présence d'un environnement corrosif à de fortes contraintes mécaniques [66]. Une étude récente montre que la résistance à la corrosion locale de l'acier inoxydable en milieu physiologique est sévèrement affectée sous l'application de contraintes mécaniques [67].

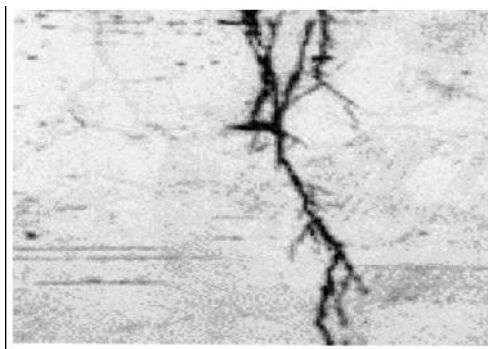


Figure II.8: la corrosion sous contrainte.

II.4.4. Mécanismes de piqûration :

La corrosion par piqûres résulte d'une rupture locale de la couche d'oxydes, amorcée par des ions Cl^- [55]. Plusieurs mécanismes de piqûration ont été proposés. L'amorçage dépend de la stabilité du film d'oxydes, de l'épaisseur du film, de la composition de l'alliage, de l'agressivité du milieu, etc. La propagation de la piqûre s'effectue à partir de la rupture locale du film où le métal actif est exposé au milieu environnant [68]. Expérimentalement, la détermination du potentiel de piqûres est délicate car la dispersion des résultats est importante. C'est pourquoi, l'approche statistique est préconisée. Il a été démontré que le potentiel de piqûres augmente avec le temps d'immersion en eau de mer. Les aciers inoxydables sont particulièrement sensibles à ce type de corrosion. On dénombre trois grands processus responsables de la corrosion [69]:

- La présence de carbures de chrome précipité dans la structure peut les sensibiliser [70].

Ces nuances sont le siège de ségrégation en cours de solidification qui conduit à la formation de carbure de type M_7C_3 ou $M_{23}C_6$. La zone déchromée est plus sensible à la corrosion par piqûres (figure II.9).

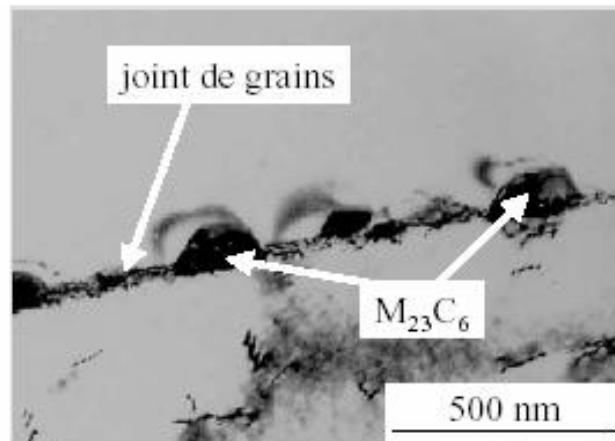


Figure II.9: Observation de précipités intergranulaires $M_{23}C_6$ par microscopie électronique à transmission [70].

- La présence d'inclusions non métalliques en surface d'un acier inoxydable peut être le point d'amorçage de la corrosion par piqûres.
- L'action spécifique de certains ions de la famille des halogénures: chlorure Cl^- , bromure Br^- , fluorure F^- ont un pouvoir dépassivant dans l'électrolyte au contact du métal [55].

II.4.5. Corrosion en milieu biologique :

Malgré la présence protectrice de la couche passive sur l'acier inoxydable, celle-ci ne peut que retarder la corrosion du métal, du fait des conditions particulières d'implantation. Plusieurs facteurs sont à l'origine des processus de corrosion localisée qui se produisent au cours des trois étapes successives suivantes: la fabrication de l'implant, son déploiement au sein du corps humain et son implantation définitive.

a) Lors de la fabrication d'implants, ce sont des facteurs métallurgiques qui peuvent rendre leurs surfaces sensibles à la corrosion. Des hétérogénéités locales de structure deviennent par la suite des sites privilégiés d'amorçage de la corrosion localisée pendant l'implantation [71, 61,72]. Il s'agit d'inclusions non métalliques (comme des oxydes), de

précipités (comme des carbures) et de zones à plus faible teneur en chrome (comme les joints de grains) [73].

b) Lors du déploiement d'un implant dans le corps humain, sa déformation engendre des contraintes qui peuvent provoquer la rupture de la passivité de la surface [74,73]. Cette déformation plastique de l'acier suppose la création en surface de nouvelles marches, dues à l'émergence des plans de glissement des dislocations ainsi activées. L'apparition de ces nouvelles surfaces fissure la couche passive et expose ainsi le métal. Celui-ci, alors très réactif, peut être soit repassivé, soit corrodé, en fonction du milieu environnant [75].

Une fois l'implant définitivement placé, ce sont les facteurs physicochimiques du milieu biologique qui favorisent la corrosion de l'acier en modifiant l'équilibre thermodynamique de la couche passive [76,77]. Dès la mise en contact de l'implant avec le milieu biologique, la première réaction observée est une accumulation de protéines à la surface du matériau, entraînant des processus dits de bio-corrosion [75,78,79]. Ces derniers participent activement à la corrosion de l'alliage, mais leurs mécanismes ne sont pas encore complètement élucidés.

D'autres paramètres, plus "classiques", influencent la corrosion comme le pH, la présence d'oxygène dissout et la teneur en ions chlorure du milieu. La température corporelle de 37 °C ne modifie pas les propriétés de la couche passive. Par la présence même de l'implant, les tissus humains sur le site d'implantation sont inflammés et leur pH s'abaisse à environ 5,2. Il faut alors environ deux semaines avant que le pH ne revienne à sa valeur initiale d'environ 7 [80]. Cette chute de pH produit un milieu acide favorable à la corrosion localisée par une augmentation du nombre de protons à la surface. Ceux-ci déstabilisent la couche passive en freinant la déprotonation de l'eau (suivant le modèle du même nom) et/ou en attaquant la couche passive déjà formée [73, 81]. La vitesse de dissolution de cette dernière est alors supérieure à sa vitesse de reformation, exposant ainsi directement le métal à l'environnement biologique [82].

Dans le cas des stents l'oxygène dissout est un autre facteur à l'origine de la dissolution de la couche passive, car sa concentration dans le sang est élevée (environ le quart de la concentration d'oxygène dans l'air) [83]. De plus, quand l'acier est mis en contact avec le milieu biologique, le système immunitaire s'active à sa surface et donne lieu à un ensemble de réactions en chaîne, qui produit des composés O_2^- et H_2O_2 , nuisibles à la couche passive. Finalement le dernier facteur important, responsable de la corrosion par piqûres de l'acier, est la forte teneur en ions chlorure dans le sang ($[Cl^-] \sim 0.4 \text{ g.dl}^{-1}$)

[71, 84, 40]. Les ions Cl^- sont adsorbés sur la surface puis pénètrent au sein de la couche passive. Ils affaiblissent alors les liaisons métal-oxygène et forment des chlorures métalliques, détériorant ainsi la structure même du film [85]. Cette destruction de la couche se situe préférentiellement sur des défauts de structure (fissures ou dislocations) [73, 86].

Des changements de composition dans le film passif accompagnent les phénomènes de corrosion. De faibles quantités de calcium et de phosphore, provenant des ions du plasma sanguin, s'incorporent dans l'oxyde de surface [77, 79, 87].

II.4.6. Réponse du milieu biologique :

II.4.6.1. Accumulation et transport des produits de corrosion :

La réponse du milieu biologique est un ensemble des réactions induites par la présence des produits de corrosion à base de fer, chrome et nickel principalement [88]. En premier lieu, ces produits de corrosion sont reconnus pour s'accumuler sur le site d'implantation. La présence d'ions nickel ou fer cause l'endommagement des tissus environnants et engendre la formation d'un tissu fibreux. A titre d'exemple, lorsqu'un fil de nickel est implanté sous la peau d'un rat pendant 7 jours, une zone de 5 mm autour de l'implant est inflammé [89]. Une forte concentration de nickel ($\sim 50 \mu\text{g/l}$) sur 1 mm est relevée entraînant une importante nécrose, tandis qu'elle décroissait exponentiellement en s'éloignant de l'implant. Les éléments métalliques non métabolisés pourraient donc jouer un rôle important sur le degré d'inflammation des parois artérielles, et donc pourraient être un des nombreux paramètres intervenant dans le processus de resténose [90].

Les produits de corrosion se retrouvent non seulement dans les tissus entourant l'implant, mais aussi dans le sang (globules sanguines et plasma sanguin) [91] et les urines. Ils migrent donc via le réseau vasculaire vers certains organes vitaux comme le foie, les reins, les poumons et la rate, où ils sont stockés. Ils sont présents sous forme de complexes organométalliques, d'ions métalliques libres (à différents degrés d'oxydation), de sels ou d'oxydes métalliques [92]. De nombreuses études ont été menées pour établir le comportement de chaque type d'ions métalliques dans un milieu biologique: tests *in vitro* à partir de produits de corrosion mis en contact avec un milieu biologique comme le sang, tests *in vivo* en injectant à des animaux ces mêmes produits de corrosion [92, 93] et tests cliniques en relevant les urines et le sang de patients porteurs de prothèses métalliques orthopédiques [94]. Ces études convergent vers les mêmes résultats. Le fer s'accumule en

grande quantité dans la rate. Le molybdène est rejeté dans les urines [93]. Le nickel est transporté via le plasma sanguin et il est majoritairement rejeté dans les urines, même si une faible quantité est stockée dans la rate [37]. Le chrome a une activité biologique qui dépend de son degré d'oxydation. Les ions Cr^{3+} se lient aux protéines du plasma sanguin, alors que les ions Cr^{6+} se lient aux globules rouges et blancs [91]. Ainsi, le chrome n'est pas rejeté hors de l'organisme mais est plutôt stocké dans de nombreux organes vitaux comme les poumons, le foie, la rate et les reins [88,93].

II.4.6.2. Réactions de l'organisme à la présence des produits de corrosion :

Les effets des produits de corrosion sur l'organisme peuvent être divisés en quatre catégories : les allergies, la cytotoxicité, la mutagénicité et le potentiel cancérigène.

Les allergies regroupent "toute modification de l'organisme provoquée par l'introduction, en son sein, d'une substance capable d'induire une augmentation de la sensibilité, traduite par une réponse immunitaire exagérée" [92, 95].

La cytotoxicité est définie comme "la toxicité d'une substance vis-à-vis d'un type de cellules, c'est-à-dire sa capacité à les détruire" ou à en altérer l'activité [95].

La mutagénicité est la capacité d'une substance à induire des modifications du matériel génétique (modification d'un segment plus ou moins étendu de la molécule d'ADN). Le développement d'un cancer est l'étape suivante de la mutagénicité et se produit quand les cellules modifiées génétiquement se multiplient de façon incontrôlée.

Le tableau II.3 résume la biocompatibilité des divers composés métalliques susceptibles d'être relargués suite à la corrosion d'un stent en acier inoxydable. Ils peuvent donc avoir un potentiel d'action sur l'une des quatre réactions citées précédemment.

Tableau II.3 : Synthèse de la biocompatibilité des produits de corrosion de l'acier inoxydable 316L [88,94].

| Composés | Allergies | Cytotoxicité | Mutagénicité Génotoxicite | Cancérinogénicité |
|------------------------------|-----------|--------------|------------------------------|-------------------|
| $\text{Ni}^0/\text{Ni}^{2+}$ | +++ | +++ | +++ | +++ |
| Cr^{6+} | + | +++ | +++ | +++ |
| Cr^{3+} | + | ++ | ++ | ++ |
| Cr^0 | - | + | - | - |

Cas du nickel et du chrome: lorsqu'ils sont très fortement impliqués (+++), fortement impliqués (++) , impliqués (+) et non impliqués (-) dans les diverses réactions de l'organisme.

Conclusion :

Depuis des années, la chirurgie orthopédique a considérablement évolué grâce à l'implantation des prothèses métalliques. La technique étant donc relativement récente, de nombreuses questions subsistent concernant la biocompatibilité à long terme de tels dispositifs. En effet, même si l'acier inoxydable 316L, qui est le matériau le plus fréquemment utilisé, possède en surface un oxyde protecteur, des phénomènes de corrosion dans un environnement aussi agressif que le milieu biologique sont inévitables à long terme. Or, les éléments métalliques qui sont ainsi libérés dans l'organisme, comme le nickel et le chrome, ont un caractère reconnu potentiellement allergène, cytotoxique, mutagène, génotoxique et surtout cancérigène.

Toutes les interactions entre le milieu biologique et le métal se produisent à la surface de ce dernier. Une des solutions envisageables face au relargage nocif d'éléments métalliques consiste donc à modifier la surface de l'acier, sans affecter ses propriétés volumiques qui lui confèrent ses caractéristiques mécaniques.

Les débris métalliques sont les plus dangereux pour le corps humain. Dans l'étude de McGregor et al. 2000, il a été montré que des particules de Co pur et de Ni pur étaient cancérigènes et que la plupart des alliages métalliques à base de Ni, et particulièrement ceux contenant des éléments d'alliages tels que Cr, Fe, Ga, Cu, Al et Mn, pouvaient entraîner des cancers. Cependant, les aciers inoxydables contenant de 13 à 17 % de Cr n'ont pas montré d'effet cancérigène [96].

Chapitre III

Matériaux et techniques de caractérisation

Introduction :

Dans ce chapitre sont exposés les différents aspects expérimentaux de notre travail. La première partie concerne le matériau étudié et les électrolytes utilisés. La deuxième partie présente une description des techniques d'analyse et de caractérisation (ainsi que leur dispositif expérimental) électrochimiques, physicochimique et mécanique à savoir, respectivement: la polarisation, la spectroscopie des impédances électrochimiques, la diffraction des rayons X et la microdureté Rockwell.

III.1. But du travail :

A travers cette approche expérimentale nous avons étudié la biocompatibilité de l'acier inoxydable type 316L dans une solution simulée du sang (solution de Ringer), et testé l'effet d'agitation, l'acidité et le taux des chlorures sur le comportement à la corrosion d'une plaque à vis utilisée en chirurgie orthopédique.

III.2. Matériau utilisé:

Le biomatériau employé dans cette étude est une plaque à vis utilisée régulièrement en chirurgie orthopédique et traumatologique. La teneur massique des éléments chimiques de ce biomatériau étudié (plaques à vis) est présentée dans le tableau III.1.

L'analyse élémentaire de notre échantillon a été effectuée au niveau de laboratoire central ARCELOR-MITTAL Annaba, en utilisant un spectromètre à émission optique model ARC 3460-3845.



Figure III.1 : Spectromètre d'émission optique model ARL 3460-3845.

Tableau III.1 : Teneur en % massique des éléments de l'acier inoxydable de type (AISI : 316L, AFNOR : Z2CrNiMo17.12).

| Elément | C | Mn | Si | Ni | Cr | Cu | Mo | V | Ti |
|------------|------|------|------|-------|-------|------|------|-------|-------|
| % massique | 0,02 | 1,56 | 0,71 | 14,15 | 17,02 | 0,12 | 3,19 | 0,092 | 0,049 |

| Al | Nb | W | Sn | Co | B | Ta | Mg | Fe |
|------|------|------|-------|-------|-------|-------|-------|------|
| 0,14 | 0,15 | 0,25 | 0,023 | 0,037 | 0,009 | 0,041 | 0,021 | 62,4 |

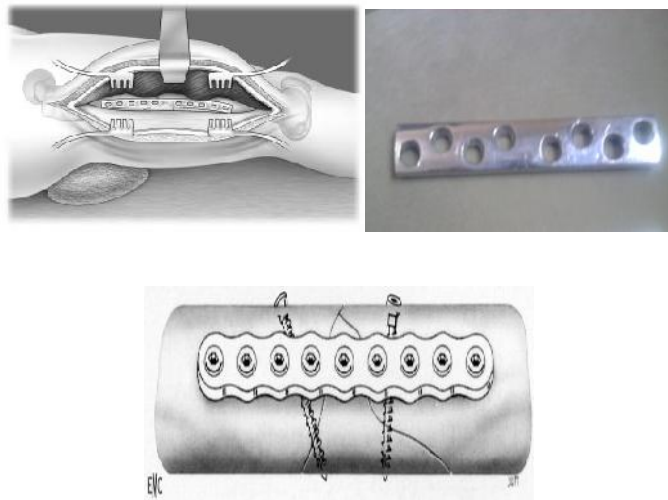


Figure III.2 : Plaques à vis utilisées en chirurgie orthopédique [6].

III.3. Préparation d'échantillon:

L'échantillon utilisé est découpé par un fil électrique au moyen d'un robot fil dans une entreprise mécanique. Afin de mettre en évidence l'effet de l'état de surface de l'échantillon sur son comportement à la corrosion nous avons utilisé un échantillon sous forme cylindrique de diamètre 13 mm (surface =1,32cm²) (figure III.3.a) auquel nous avons fait subir trois opérations successives :

- 1- Un polissage mécanique avec du papier abrasif ayant différents grades: 500, 600, 800, 1200 et 2000 et un finissage à la pâte diamantée de 1µm afin d'obtenir une surface miroir à l'aide d'une polisseuse mécanique (figure III.3.b),
- 2- Un dégraissage à l'acétone suivi d'un rinçage à l'eau distillée,
- 3- Un séchage à l'air chaud.

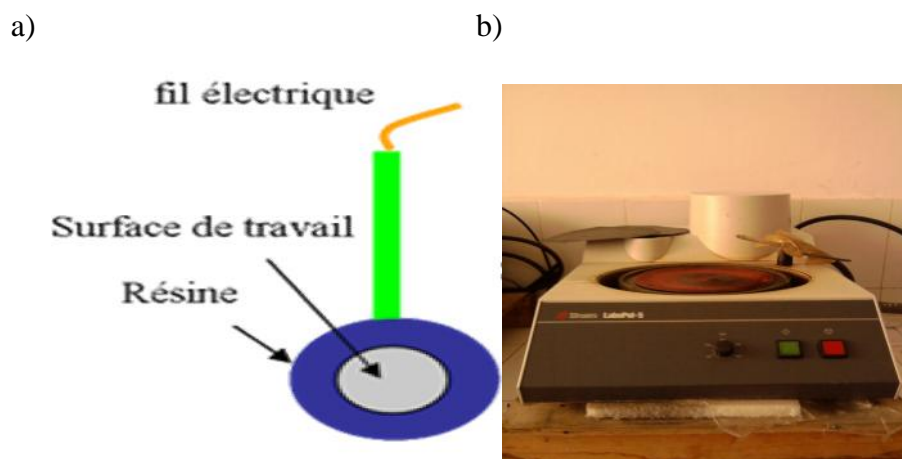


Figure III.3 : a) Schéma de l'électrode de travail.
b) plisseuse mécanique.

III.4. Milieux électrolytiques :

Dans notre étude nous avons utilisé une solution simulée du milieu physiologique du corps humain (sang) (solution de Ringer) et d'autres solutions à différent pH, les milieux étudiés sont regroupés dans le tableau III.2 :

Tableau III.2 : milieux électrolytiques utilisés pour l'étude électrochimique :

| | S1 | S2 | S3 | S4 |
|-------------------|-----------|------------------|-----------------------------------|--------------------|
| Solution | NaCl3% | H ₂ O | H ₂ SO ₄ 2% | Solution de Ringer |
| pH initial | 6.28 | 7.1 | 1.13 | 6.8 |

- La solution de 3% NaCl par exemple est préparée par la dissolution de 30g de NaCl en poudre dans un litre d'eau distillée, puis agitée par un barreau aimanté afin d'avoir une solution homogène.
- Le composé NaCl est le plus dominant dans la solution de Ringer, c'est pourquoi nous avons utilisé une solution agressive de 3% NaCl, pour mettre en évidence l'influence des chlorures sur le comportement à la corrosion du métal immergé dans la solution chlorurée.
- Nous choisissons un milieu acide de pH =1,13, pour tester l'influence de l'acidité.

- La solution utilisée comme milieu agressif est la solution de Ringer ; simulée du milieu physiologique que nous avons préparé à partir des composés donnés dans le tableau III.3:

Tableau III.3 : La composition chimique de la solution de Ringer [97] :

| Composition | Concentrations (g/L) | Concentrations (mol/L) |
|--------------------|-----------------------|-------------------------|
| NaCl | 2.25 | 0.0384 |
| KCl | 0.105 | 0.0014 |
| CaCl ₂ | 0.12 | 0.0010 |
| NaHCO ₃ | 0.05 | 0.0005 |
| H ₂ O | Fliale jaugée 1000 ml | Fliale jaugée 1000 ml |

III.5 Conditions expérimentales :

III.5.1 Techniques électrochimiques :

1- *Suivi du potentiel de corrosion* :

Le potentiel de corrosion E_{corr} est un indicateur qualitatif de l'état de corrosion d'un substrat métallique dans un milieu connu. E_{corr} est relevé en continu à l'aide d'un millivoltmètre électronique à haute impédance d'entrée. L'électrode de référence utilisée pour la mesure de E_{corr} est l'électrode au calomel saturée (ECS).

L'évolution du potentiel d'abandon de l'échantillon étudié en fonction du temps, pour de une durée d'immersion de (15jours), permet de suivre l'établissement du régime stationnaire. Ces mesures permettent aussi de révéler d'éventuelles transitions d'un état actif à un état passif du métal et inversement. Cependant, ces tests ne donnent pas des renseignements sur la cinétique de corrosion.

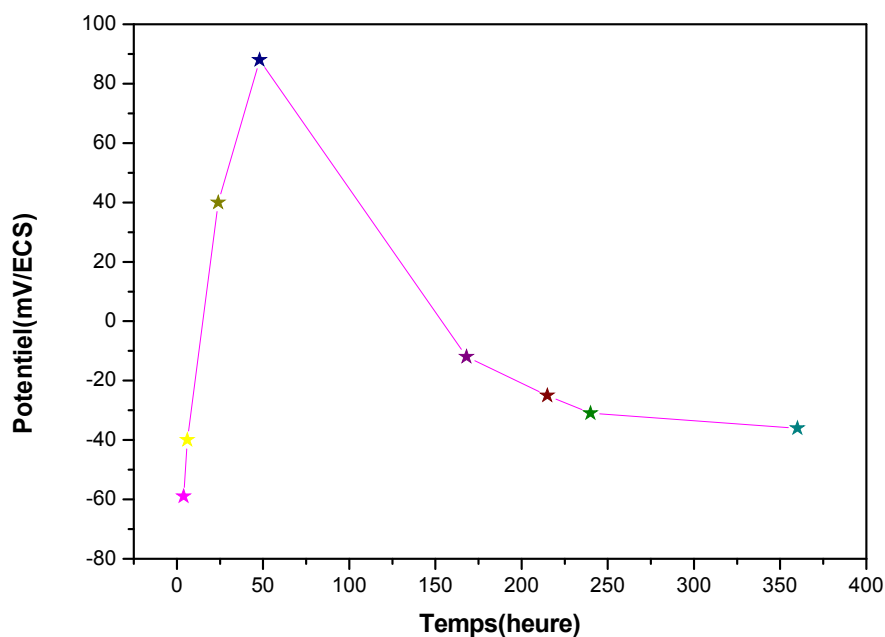


Figure III.4: suivi du potentiel de corrosion de l'acier inoxydable 316L dans la solution Ringer.

2- Essais potentiodynamiques :

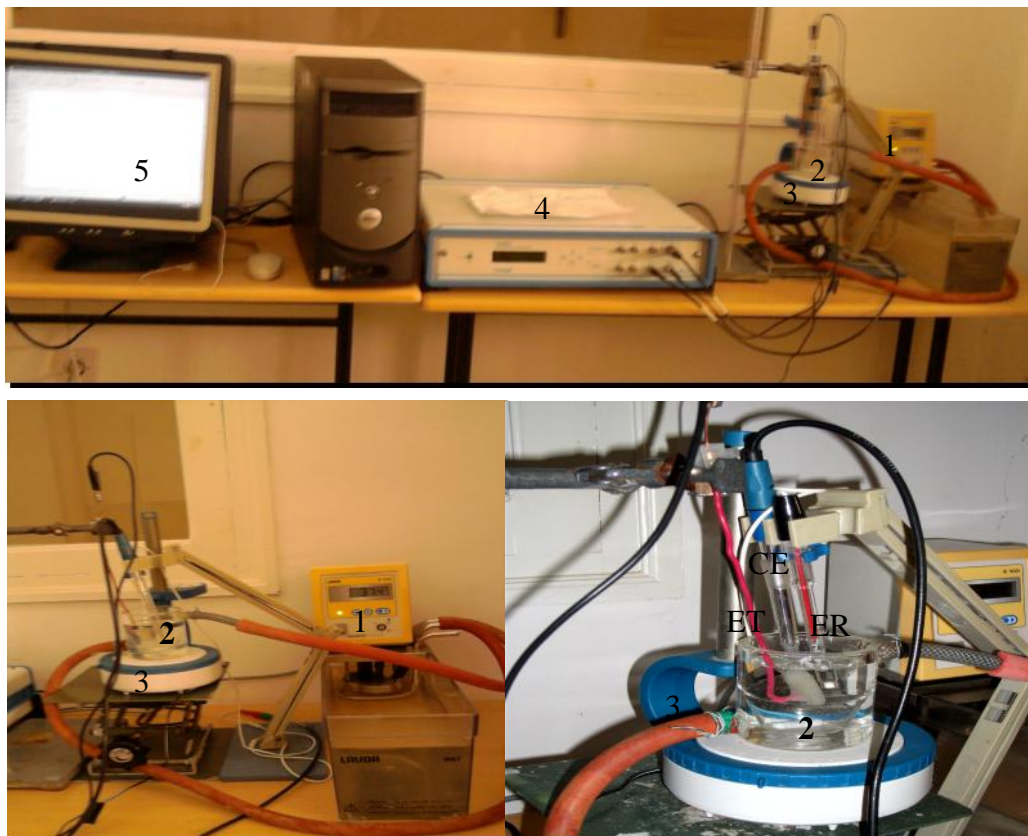
Le montage expérimental servi au traçage des courbes de polarisation et d'impédance électrochimique, est représenté sur la figure III.5 Il est constitué de :

- ✓ Un bain thermostaté permettant la stabilité de la température de l'électrolyte ;
- ✓ une cellule électrochimique à trois électrodes, possédant une double paroi qui permet la circulation d'eau afin de maintenir la température du milieu réactionnel constante à $t = 37^{\circ}\text{C} \pm 0,4^{\circ}\text{C}$;
- ✓ électrode de travail : l'acier inoxydable type 316L ;
- ✓ électrode de référence : électrode au calomel saturé (ECS) ;
- ✓ électrode auxiliaire ou contre électrode : en platine;
- ✓ agitateur magnétique assurant l'homogénéisation de chaque solution ;
- ✓ un potentiostat – galvanostat modèle PGZ 301, piloté par le logiciel VoltaMaster 4 ;
- ✓ l'électrolyte se renouvelle pour chaque manipulation

Concernant les courbes potentiel- temps, nous utilisons le même montage mais à deux électrodes : électrode de travail et électrode de référence.

Après 2 heures d'immersion (atteinte de l'état stationnaire), les courbes de polarisation sont tracées pour :

- ✓ un intervalle de surtension [- 400, +400] mV/ECS ;
- ✓ une vitesse de balayage de 0,25 mV. S⁻¹.



1: bain thermostaté ; 2: cellule à double paroi ; 3: agitateur magnétique ; 4: Voltalab 301, ET: électrode de travail ; ER: électrode de référence ; CE: contre électrode.

Figure III.5 : Montage expérimental pour l'étude électrochimique.

3- Courbes de polarisation (courbes intensité - potentiel):

La courbe de polarisation d'une électrode plongée dans une solution est le tracé de la relation courant-tension $I = f(E)$ ou bien $E = f(I)$, où E est le potentiel du métal traversé par le courant I . Une telle courbe nécessite l'utilisation de trois électrodes :

- Electrode de travail (le métal étudié) ;
- Electrode de référence pour la mesure des potentiels ;
- Electrode auxiliaire (contre - électrode) pour le retour du courant ;

En général, on impose au système l'un des deux paramètres I ou E et on mesure l'autre. Si la régulation est statique, elle sera dite intensiostatique (I est constante) ou

potentiostatique (E est constant) (l'ensemble des points nous donne la courbe stationnaire point par point) et on obtient la courbe stationnaire point par point). Si le paramètre imposé varie suivant une loi déterminée (généralement linéaire en fonction du temps), la courbe sera dite intentionnelle ou potentiodynamique [98].

L'appareil de mesure du courant doit être placé dans le circuit de la contre électrode et non celui du métal, pour ne pas introduire de chute de tension supplémentaire qui modifierait le potentiel du métal.

a) Résistance de polarisation :

L'inverse de la pente de la courbe de polarisation stationnaire est la résistance de polarisation R_p , mesurée au potentiel de corrosion, elle permet dans les cas les plus simples de calculer la vitesse de corrosion du métal. Le moyen le plus rapide pour obtenir R_p consiste à imposer des petites variations triangulaires ΔV autour du potentiel de corrosion, et à mesurer les variations ΔI qui en résultent.

Ceci se fait avec un potentiostat et un pilote, ou bien à l'aide d'un appareil spécialement conçu pour cet usage, le « CORROVIT ». Les courbes « aller et retour » présentent une hystérésis.

Cette technique permet également d'évaluer la capacité de la double couche (figure III.6) [98].

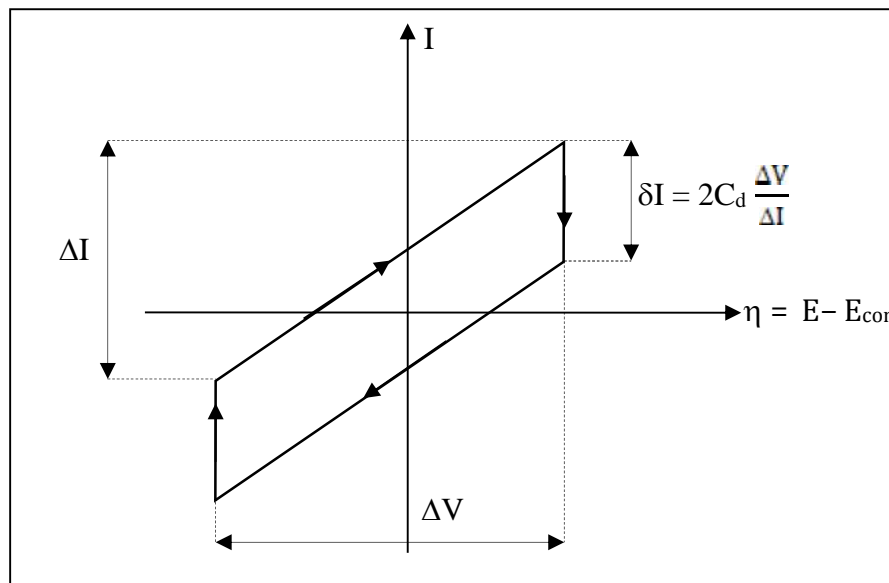


Figure III.6 : Diagramme théorique de la mesure de R_p .

En fait, on peut montrer que ce n'est pas R_p qui est reliée à la vitesse de corrosion, mais un autre terme ohmique, la résistance de transfert R_t . ainsi il faut être prudent en ce qui concerne l'évaluation de la vitesse de corrosion par la mesure de R_p , cette évaluation n'étant bonne que si R_t et R_p sont voisins.

b) Loi empirique de Tafel :

Au début de XX^{ème} siècle, Tafel a cherché à établir une relation expérimentale entre la surtension et le courant observé dans le cas simple d'une réaction électrochimique ne faisant pas intervenir le transfert de masse (électrolyse de l'eau). Cette étude a abouti à la loi empirique de Tafel :

$$\eta = a + b \log |I|$$

Avec :

- a: ordonnée à l'origine dans la représentation de Tafel (V) ;
- b: pente de la droite de Tafel (V);
- I: intensité du courant électrique (A) ;
- η surtension (V).

Cette loi exprime la variation linéaire de la surtension en fonction du logarithme de l'intensité. On peut aussi trouver la densité de courant, i (parfois notée j), dans le terme logarithmique. Tafel avait constaté que pour de nombreux exemples, on trouvait des valeurs des pentes b_a voisines de 120mV, et des valeurs de b_c voisines de - 120 mV.

Dans le cas de la corrosion d'un métal, le potentiel d'abandon (le potentiel de corrosion) est un potentiel mixte E_M faisant intervenir deux couples redox, il est compris entre E_{eq1} et E_{eq2} . Au potentiel de corrosion E_{cor} , le courant total qui s'écoule est nul car les composantes anodique I_{a1} et cathodique I_{c2} se compensent exactement. On appelle courant de corrosion, I_{cor} la valeur commune de I_{a1} et de $|I_{c1}|$ au potentiel de corrosion.

Son expression découle de l'équation suivante:

$$I = I_{01} \exp\left[\frac{n_1 f}{a_1} \right] - I_{02} \exp\left[\frac{n_2 f}{c_2} \right]$$

De type de Butler-Volmer qui s'écrit :

$$I = I_0 \exp\left[\frac{n f}{a_1} \right] - I_0 \exp\left[\frac{n f}{a_2} \right] (*)$$

donc :

$$I_{cor} = I_{01} \exp\left[\frac{n_1 f}{a_1} \right]_{cor1} = I_{02} \exp\left[\frac{n_2 f}{c_2} \right]_{cor2}$$

Dans cette relation, on a introduit les deux surtensions $\eta_{cor i}$:

$$\eta'_{cor i} = E_{cor} - E_{eq i}$$

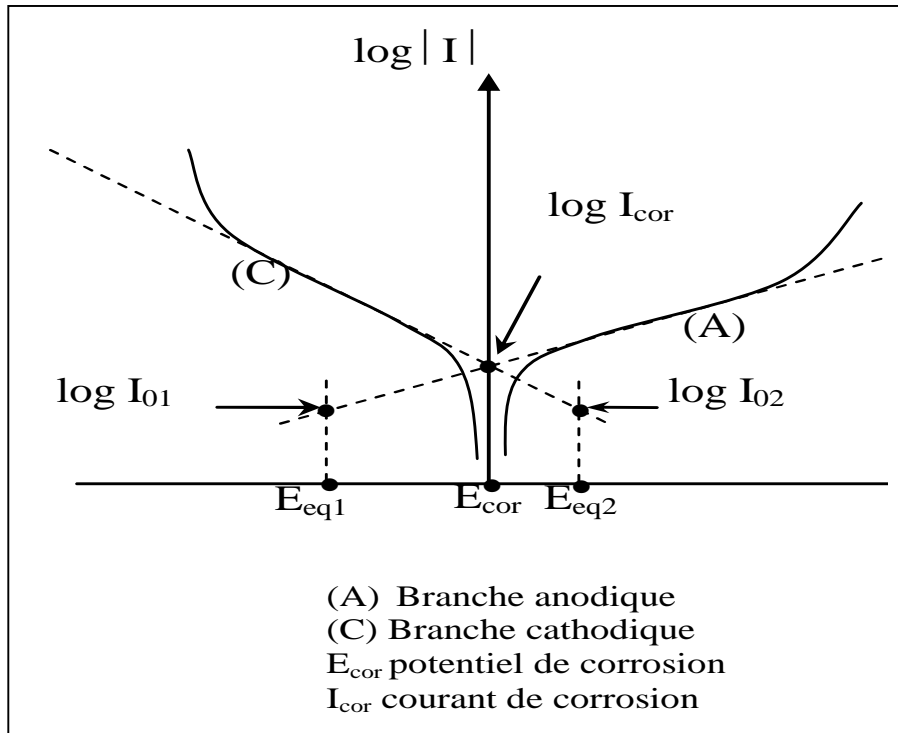


Figure III.7 : Détermination du courant de corrosion par la méthode de Tafel.

On définit la polarisation η par $\eta' = E - E_{cor}$ (on évite le terme surtension qui se réfère à un potentiel d'équilibre) [99].

L'équation de la courbe I-E devient :

$$I = I_{cor} \left[\exp \left[\frac{n_1 f}{a_1} \eta' \right] - \exp \left[- \frac{n_2 f}{c_2} \eta' \right] \right]$$

Cette équation ressemble à la loi de Butler- Volmer (*).

Pour la branche anodique de la courbe, η' peut s'écrire en fonction du logarithme du courant :

$$\eta' = a_{a1} + b_{a1} \log I$$

Avec les coefficients de Tafel suivants :

$$a_{a1} = - \frac{2,3}{n_1 a_1 f} \log I_{01} \text{ et } b_{a1} = \frac{2,3}{n_1 a_1 f}$$

En ce qui concerne la branche cathodique :

$$\eta' = a_{c2} + b_{c2} \log |I|$$

Avec :

$$a_{c2} = \frac{2,3}{n_2 \cdot e_2 f} \log I_{02} \quad \text{et} \quad b_{c2} = -\frac{2,3}{n_2 \cdot e_2 f}$$

La précision des résultats est faible car les courbes I-E obéissent rarement à la loi de Tafel c'est pourquoi la plupart des dispositifs expérimentaux sont basés sur la détermination de la résistance de polarisation R_p [98]. Elle s'exprime en fonction des coefficients de Tafel et du courant de corrosion :

$$R_p = \frac{b_{a1} |b_{c2}|}{2,3 (b_{a1} + |b_{c2}|) I_{cor}}$$

III.5.2. L'impédance électrochimique :

a) Aspect théorique :

La méthode consiste à appliquer entre deux électrodes une faible perturbation de potentiel ΔE (amplitude de la perturbation de potentiel) autour d'une différence de potentiel précise. Par faible perturbation de potentiel on entend qu'elle doit être suffisamment faible pour ne pas induire de réaction irréversible (destruction d'un revêtement par exemple) et tout de même, supérieure au domaine de fluctuation du potentiel continu. Les deux électrodes dont il est question sont l'électrode étudiée (électrode de travail) et l'électrode de référence dont le potentiel reste constant. Dans le montage électrochimique à trois électrodes, l'impédance de la contre électrode est négligeable devant celle du système électrochimique métal-revêtement-solution ; cette condition est assurée quand la contre-électrode présente une grande surface de contact avec l'électrolyte [100].

Cette perturbation est d'expression complexe suivante :

$$E(t) = E_0 + \Delta E \cos(\omega t + j \sin \omega t)$$

Où :

- E_0 est la surtension moyenne imposée;
- ΔE l'amplitude de la perturbation de potentiel autour de E_0 ;
- ω la pulsation du signal exprimée en rad.s^{-1} .

Pour un tel signal imposé, l'intensité électrique associée, et dans le cas général, est également de forme sinusoïdale, à la même fréquence (pulsation) que la perturbation de potentiel, mais présente un décalage [100].

$$I(t) = I + \Delta I [\cos(\omega t + \phi) + j \sin(\omega t + \phi)]$$

est appelé angle de déphasage entre les deux signaux (signal imposé et signal recueilli).

L'expression de la densité de courant est plus pratique :

$$J(t) = \frac{I(t)}{S}, \text{ où } S \text{ est la surface de l'échantillon en contact avec l'électrolyte.}$$

L'expression de la loi d'ohm appliqué aux signaux sinusoïdaux s'écrit ici :

$$E(t) - E_{eq} = R \cdot S \cdot [I(t) - I_{eq}] \text{ où } \dot{R} \text{ est l'impédance du système étudié à la pulsation } \omega,$$

c'est - à - dire à la fréquence $f = \frac{\omega}{2\pi}$.

Le produit $R \cdot S$ de l'impédance (en Ω) par la surface de l'échantillon est appelé improprement, " **impédance électrochimique**" nous la noterons **Z** [98].

$$Z = |Z|(\cos \phi + j \sin \phi)$$

b) Représentation des diagrammes d'impédance électrochimique:

Habituellement, il existe deux modes de représentation des diagrammes d'impédance électrochimique:

- Diagramme de Nyquist, c'est la représentation graphique d'une impédance $Z = Z_{Re} + jZ_{Im}$ dans le plan complexe pour différentes fréquences, dans ce cas on fait placer les valeurs Z_{Re} en abscisse et $-Z_{Im}$ en ordonnée (contrairement aux conventions utilisées en électrotechnique). Pour cette représentation, il est nécessaire d'utiliser des repères orthonormés.
- Le diagramme de Bode par contre, consiste à porter le module et l'angle de déphasage de l'impédance en fonction du logarithme de fréquence [101 ,102].

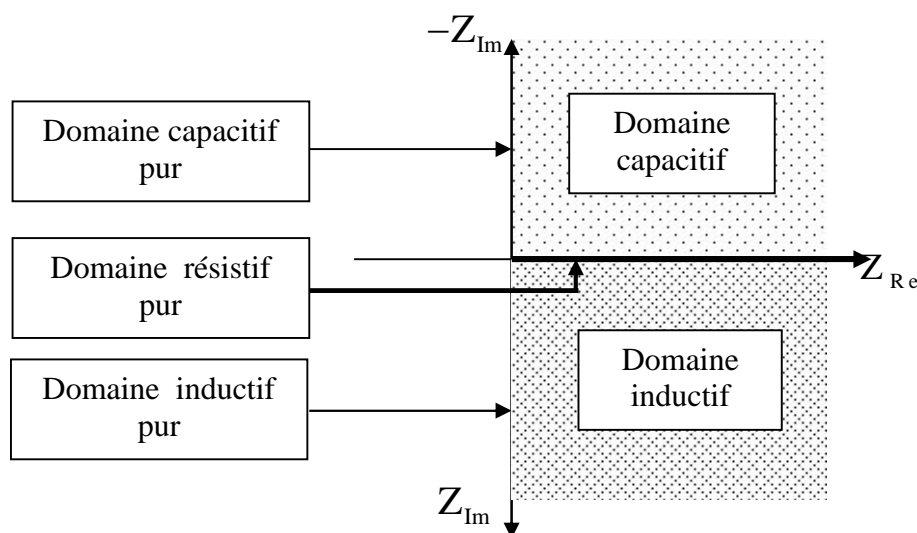


Figure III.8: Délimitation du plan complexe [100].

c) Circuit équivalent d'un système électrochimique:

L'interprétation théorique des mesures d'impédance électrochimique doit s'appuyer sur des modèles réactionnels. Les équations du modèle permettent alors de calculer l'impédance électrochimique en fonction de la fréquence. Une comparaison des impédances théoriques et expérimentales confirme ou infirme un modèle. Dans certain cas l'impédance d'un système électrochimique correspond à celle d'un circuit électrique équivalent composé d'éléments passifs (la résistance R, la capacité C, l'inductance L). Un circuit équivalent ne remplace pourtant pas un modèle physique. Il s'agit plutôt d'un outil pratique qui permet souvent de mieux visualiser le comportement électrique d'une électrode [102].

d) Circuit équivalent de l'interface électrode-électrolyte :

Sous certaines conditions, le circuit équivalent composé d'une capacité C_d et d'une résistance R_t branchées en parallèle, décrit le comportement électrique de l'interface électrode-solution. Lorsqu'un courant passe, il faut ajouter une résistance ohmique R_e en série, qui représente la chute ohmique dans l'électrolyte, entre les électrodes de référence et de travail [102].

$$Z = R_e + \frac{R_t}{1 + j\omega R_t C_d} = j \frac{R_t^2 C_d \omega}{1 + \omega^2 R_t^2 C_d^2}$$

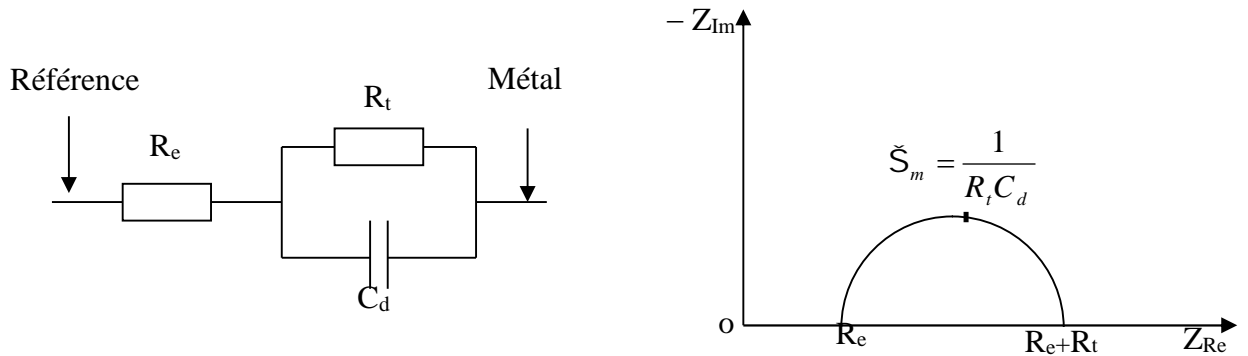


Figure III.9: diagramme de Nyquist de l'impédance d'un circuit équivalent simple de l'interface électrode-électrolyte [100,102]

e) Élément à phases constantes (CPE):

Parfois l'utilisation d'un CPE, s'avère nécessaire dans un circuit électrique équivalent. Ce CPE est caractérisé par deux paramètres : Q le coefficient et α qui traduit l'intensité de la déviation par rapport à un système idéal. En traçant le logarithme de la partie imaginaire en fonction du logarithme de la fréquence, la valeur du paramètre α peut être extraite en mesurant la pente du diagramme dans le domaine de fréquence associée au comportement CPE.

Une autre façon de présenter les diagrammes d'impédance peut s'avérer intéressante. Le tracé du logarithme de Q en fonction du logarithme de la fréquence. Q s'obtient de la manière suivante :

$$Q = \sin\left(\frac{\alpha}{2}\right) \frac{-1}{z_i(2f)}$$

α : représente l'intensité du comportement CPE,

f : la fréquence et Z_{Im} : la partie imaginaire du spectre.

Si $\alpha=1$ alors l'équation se réduit à l'expression :

$$Q_{dc} = C_{dc} = \frac{-1}{z_i(2f)}$$

Dans les deux cas, l'asymptote à la courbe dans le domaine à hautes fréquences donne la valeur du coefficient CPE de double couche Q_{dc} ou de la capacité de double couche C_{dc} dans l'autre cas [101].

Ainsi pour calculer la capacité de la double couche à partir de Q , nous savons que :

$$C_{dc} = \frac{Q_{dc}^{1/\alpha}}{(1/R_e + 1/R_t)^{(1-\alpha)}}$$

III.5.3. Essai d'impédances électrochimiques (EIS) : Les essais d'impédances électrochimiques ont été réalisés au moyen d'un potentiostat de type Radiometer PGZ 301 avec fonction de transfert intégrée.

Les paramètres utilisés sont les suivants :

- ✓ Amplitude du signal imposé : 10mV par rapport au potentiel de corrosion obtenu après une durée d'immersion de 2h,
- ✓ gamme de fréquences : 100KHz à 1mHz,
- ✓ nombre de points par décade : 5 ppd.
- ✓ temps d'intégration de 4 s.

La modulation des diagrammes a été faite par le logiciel Zsimp Win version 3.21.

Tous les spectres ont été tracés dans le plan de Nyquist. Sur la figure III.10 est présenté un exemple type de ce diagramme, dont les principales caractéristiques sont les suivantes :

- la résistance de l'électrolyte R_e donnée par la limite haute fréquence du diagramme,
- la résistance de transfert de charge R_{tc} (ou R_{ct}) définie par le diamètre de la boucle hautes fréquences,
- la résistance de polarisation R_p définie par la limite basse fréquences du diagramme.

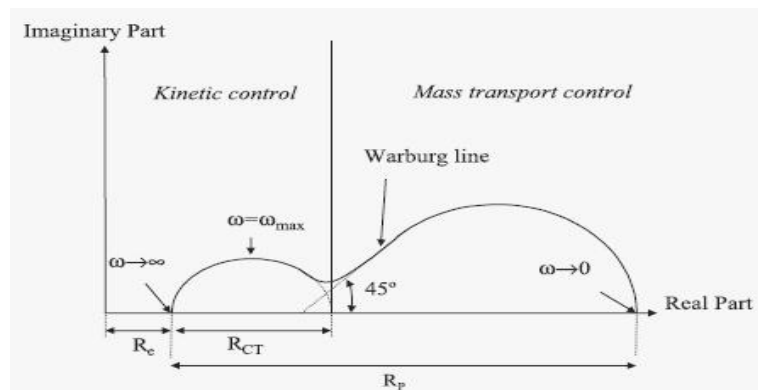


Figure III.10: Exemple de diagramme de Nyquist [103].

III.6. Dispositif d'étude électrochimique :

Les essais électrochimiques réalisés dans ce travail ont pour but la détermination de l'influence des paramètres tels que le milieu électrolytique, le pH et l'agitation sur la résistance du dispositif médical (plaques à vis utilisées en chirurgie orthopédique) servies pour les fractures de l'os.

✓ **Influence du milieu électrolytique :**

Nous avons choisi 4 solutions de pH différents qui sont décrites précédemment.

✓ **Influence de l'agitation :**

L'effet de l'agitation est étudié pour toutes les solutions à différent pH sur le biomatériau utilisé (acier inoxydable type AISI 316L).

Tous les essais électrochimiques sont faits à 37°C (la température du corps humain).

III.7. Caractérisation physicochimique :

Parmi toutes les techniques de caractérisation physique des matériaux, la diffraction des rayons X, fait partie des moyens d'investigation analytiques puissants et fréquemment utilisés lors d'études des matériaux, et permettant de fournir rapidement des informations sur la morphologie et la composition chimique d'un objet solide.

III.7.1. Diffraction des rayons X :

La méthode générale consiste à bombarder l'échantillon avec des rayons X, et à regarder l'intensité de rayons X qui est diffusée selon l'orientation dans l'espace. Les rayons X diffusés interfèrent entre eux, l'intensité présente donc des maxima dans certaines directions ; on parle de phénomène de **diffraction**. On enregistre l'intensité détectée en fonction de l'angle de déviation 2θ du faisceau; la courbe obtenue s'appelle le diffractogramme.

L'échantillon est une poudre homogène isotrope ou bien un solide composé de minuscules cristaux soudés entre eux.

La source de rayons X est un tube sous vide, muni d'un dispositif permettant de ne sélectionner qu'une seule longueur d'onde (filtre, monochromateur) [104].

Du point de vue qualitatif et quantitatif la technique de diffraction des rayons X permet de :

- ✓ Tester la cristallinité du matériau ;
- ✓ Déterminer les phases cristallines existées dans le matériau, en comparant le spectre obtenu avec ceux contenus dans une base de données ;
- ✓ Déceler la présence d'impuretés ;
- ✓ Evaluation des microdistorsions et tailles de cristallites.

Pour l'analyse de notre échantillon, nous avons utilisé un diffractomètre, type : X' Pert PRO PAN de l'université de Biskra, les conditions d'enregistrement sont :

- ✓ Radiation $\text{Cu}_{K\alpha}$, de longueur d'onde $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$;
- ✓ Diagramme de l'échantillon enregistré sur un domaine angulaire de 2θ compris entre : 10 et 90° avec un pas de $0,02$ et un temps par pas de $3,81 \text{ s}$;
- ✓ Fente de divergence fixe $0,5$.

III.8. Caractérisation mécanique « La micro-dureté Rockwell »:

Stanley P. Rockwell a inventé l'essai de dureté Rockwell. Il était un métallurgiste pour une grande entreprise de roulements à billes et il voulait une façon non-destructive rapide pour déterminer si le processus de traitement thermique (qu'ils faisaient sur les chemins de roulement) a réussi. Les seuls essais de dureté dont il disposait au moment étaient Vickers, Brinell et Scleroscope. Le test Vickers consommait trop de temps, tests Brinell étaient trop grands pour ses pièces et le test Scleroscope était difficile à utiliser, surtout sur ses petites pièces.

Pour satisfaire ses besoins, il a inventé la méthode d'essai Rockwell. Cette simple séquence d'application de la force d'essai s'est avérée être une avancée majeure dans le monde de l'essai de dureté. Il a permis à l'utilisateur d'effectuer un test de dureté précise sur une variété de pièces en quelques secondes.

Un test de dureté est la mesure de la capacité d'un des matériaux pour résister à la déformation permanente ou indentation. Un test de dureté est effectué en appuyant sur un pénétrateur d'une géométrie connue sous une force connue, dans la surface de l'essai du matériau. La profondeur de pénétration, ou la taille de l'impression, est la mesure de la dureté du matériau.

III.8.1. Procédure de test:

Un échantillon étalon est placé sur la surface de l'appareil de contrôle de dureté Rockwell. Une charge mineure est appliquée et l'écartement est réglé à zéro. La charge importante est appliquée par le déclenchement d'un levier. Après 15 secondes, la charge principale est supprimée. L'échantillon est autorisé à récupérer pendant 15 secondes, puis la dureté se lit sur le cadran.

Les méthodes d'essai Rockwell sont définies dans les normes suivantes:

- ASTM E18 métaux
- ISO 6508 métaux
- ASTM D785 plastiques

III.8.2. Type des tests Rockwell : Il existe deux types de tests Rockwell

- a- Rockwell : la charge mineure est de 10 kgf, la charge principale est de 60, 100 ou 150 kgf.
- b- Rockwell Superficiel : la charge mineure est 3 kgf, les grandes charges sont de 15, 30 ou 45 kgf.

Dans les deux essais, le pénétrateur peut être soit un cône de diamant ou de carbure de billes en Tungstène, en fonction des caractéristiques du matériau à tester.

III.8.3. Les échelles Rockwell:

Les valeurs de dureté Rockwell sont exprimées comme une combinaison d'un indice de dureté et d'un symbole représentant l'échelle pénétrateur et les charges mineures et majeures. Le numéro de la dureté est exprimée par le symbole HR et la désignation échelle [105].

Chapitre IV

Résultats et discussions

Introduction :

Ce chapitre est consacré à la présentation et la discussion des résultats expérimentaux. Il est dévisé en trois parties, en premier la caractérisation physicochimique, puis l'essai mécanique et on termine par l'analyse électrochimique qui prend la grande partie de cette étude.

IV.1. Caractérisation physicochimique :

IV.1.1. L'analyse par diffraction des rayons X :

Le diagramme de DRX de l'échantillon d'acier inoxydable type AISI 316L obtenu après le polissage (à l'état brut) est le suivant :

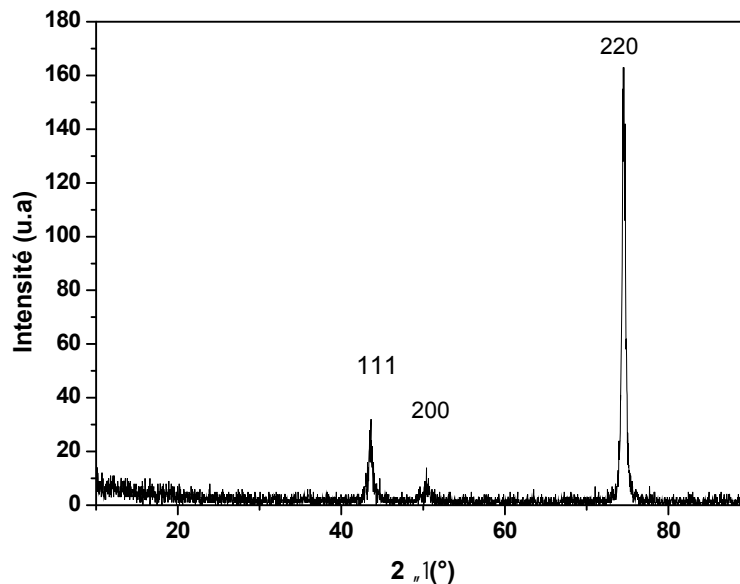


Figure IV.1 : Diffractogramme de diffraction des rayons X.

Le spectre de diffraction des rayons X de l'échantillon à l'état de réception présenté sur la figure IV.1, montre la présence de la phase γ dont les pics les plus intenses et les plans (hkl) correspondants sont précisés sur le tableau IV.1.

Tableau IV.1 : Pics de diffraction X de l'échantillon à l'état de réception :

| | | | |
|-----------------------------|-------|-------|-------|
| 2θ | 43,50 | 50,57 | 74,73 |
| Hkl | 111 | 200 | 220 |

2θ : angle d'incidence des rayons X sur la surface du matériau étudié (angle de Bragg).

Après dépouillement des résultats du tableau ci-dessus, nous avons constaté que la structure est cubique à faces centrées (CFC), de paramètre de maille: $a = b = c = 3,591 \text{ \AA}$.

Nous avons donc effectué des analyses par diffraction des rayons X (DRX) sur l'échantillon à l'état de réception pour connaître la nature des phases présentes. Le résultat donne le diffractogramme représenté sur la figure IV.1 (l'indexation du diffractogramme est effectuée par la méthode de Bragg avec l'utilisation des fiches ASTM : 33-0397).

Ce dernier complète les observations métallographiques et met en évidence l'existence de la seule et unique présence de la phase austénite (réseau cristallin CFC, groupe d'espace $Fm\bar{3}m(225)$ avec $a=b=c= 3,591\text{\AA}$, et les raies considérées 111-200-220), avec la présence de quelques traces de précipités.

La présence de ces précipités n'a pas pu être mise en évidence du fait que la masse de l'austénite est plus importante par rapport aux précipités. En conséquence les rayons (X) ne sont pas adaptés à l'identification des traces de précipités.

IV.2. Caractérisation mécanique « micro-dureté Rockwell » :

Les tests de la micro-dureté sont réalisés à l'aide d'un duromètre: **OTTO Wolpert-Werke**, Type: **Dia Testor 2Rc** (Allemagne) (pénétrateur cône avec un angle au sommet de $P=120^\circ$ et une charge $F=60\text{kgf}$).

Nous avons réalisé trois essais (trois zones différentes de l'échantillon) après un étalonnage de l'instrument ($HRA=73,7$), Les résultats de l'essai sont mentionnés dans le tableau IV.2 :

Tableau IV.2: Résultats de la micro-dureté Rockwell :

| Essais | 1 | 2 | 3 |
|-----------------|----|------|----|
| La micro-dureté | 65 | 65,4 | 66 |

La valeur moyenne de la micro-dureté est :

$$\mathbf{HRA= 65, 46}$$

H: Hardness, **R:** Rockwell, **A:** échelle A

Nous remarquons que la dureté de l'acier (AISI 316L) est élevée.

Selon I.[32], le résultat de la dureté Rockwell de l'acier 316L (haute teneur en chrome, faible teneur en carbone) atteint 67 HRA. Donc la dureté de notre échantillon correspond globalement à celle donnée dans la littérature pour ce type de matériau.

Il est bien connu que les aciers « inoxydables » ont généralement des teneurs élevées en chrome et des teneurs très faibles en carbone. Pour un acier de type 316L, leur teneur en chrome est suffisante pour assurer une bonne résistance à la corrosion.

Le numéro de la dureté se trouve être un paramètre important pour caractériser l'os-plaque et peut s'avérer utile pour la détermination quantitative de la qualité clinique "implant orthopédique" sur le vieillissement d'un point de vue physique biomédicale et médicale [106].



Figure IV.2: Essais mécaniques: Duromètre Rockwell.

Les mesures de la micro-dureté ont été faites au niveau du laboratoire central des essais mécaniques ARCELOR-MITTAL -Annaba.

IV.3. Etude électrochimique de la corrosion d'un acier inoxydable 316L :

Pour ce faire, nous avons réalisé plusieurs essais potentiodynamiques qui nous ont permis de choisir les conditions expérimentales les plus adéquates. Ceci avant de procéder à l'établissement des courbes potentiel-temps et courant-potentiel.

IV.3.1. Choix des paramètres expérimentaux :

Les réactions de corrosion comportent au moins une réaction partielle anodique et une réaction partielle cathodique, impliquant chacune plusieurs étapes. Leurs vitesses sont limitées par la réaction partielle la plus lente.

Le choix de la vitesse de balayage dans une étude électrochimique est très important, et c'est la raison pour laquelle, on fixe notre vitesse de balayage à $0,25\text{mV}\cdot\text{S}^{-1}$.

L'effet de l'agitation ou la diffusion de l'oxygène dans la solution est un facteur qui intervient souvent dans les études de corrosion car favorisant le mouvement des espèces chargées vers l'interface et aussi la formation des films passifs sur la surface métallique.

Dans notre étude, nous avons réalisé des courbes potentiel-temps, courant-potential en absence et en présence d'agitation, avec une vitesse de balayage de $0,25\text{mV}\cdot\text{S}^{-1}$ dans un intervalle de potentiel $[-400\text{mV}, +400\text{mV}]$, à température 37C° .

IV.4. Etude de la corrosion d'un acier inoxydable type (AISI 316L) dans le milieu NaCl3% :

IV.4.1 Courbes Potentiel -Temps :

L'évolution du potentiel en fonction du temps permet de déterminer le degré de stabilité du matériau, lié à l'évolution de l'état de surface. En principe, un état stationnaire est atteint. L'examen des courbes $E=f(t)$ (Figure IV.3) rend compte de l'évolution dans le temps du potentiel en circuit ouvert de l'acier inoxydable 316L dans la solution à 3% de NaCl.

Plusieurs informations peuvent être tirées de ces courbes:

En absence d'agitation, le potentiel d'abandon se stabilise au bout de 67 min d'immersion avec une valeur de $-111\text{mV}/\text{ECS}$.

En présence d'agitation il se stabilise au bout de 82 min pour $-111\text{mV}/\text{ECS}$. Alors, l'agitation n'a aucun effet sur la stabilisation du potentiel. L'écart entre le potentiel d'abandon après la stabilisation est négligeable.

Nous remarquons que le potentiel est plus stable en absence d'agitation, par contre, en cas d'agitation, il prend du temps pour se stabiliser.

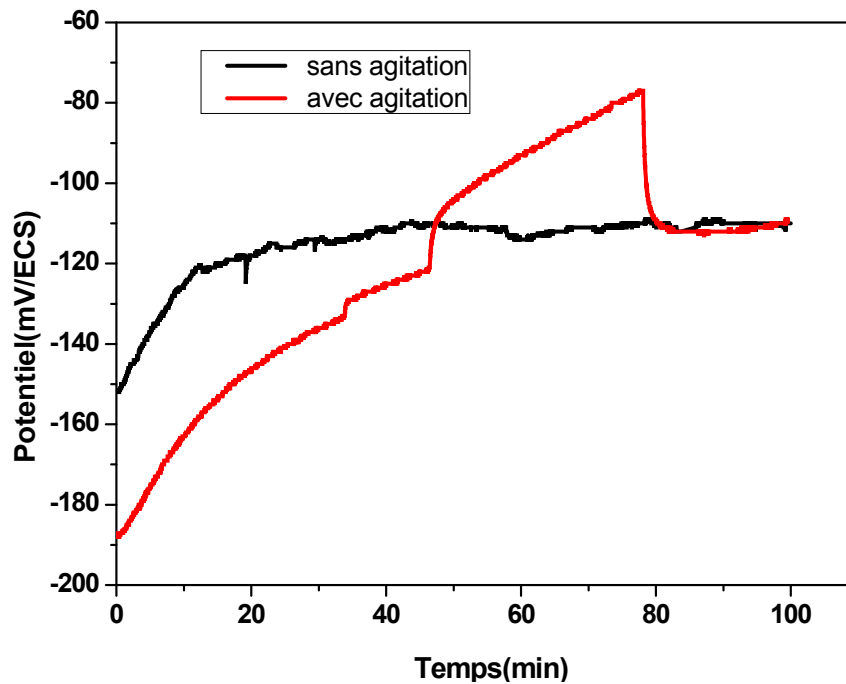


Figure IV.3: Evolution du potentiel de corrosion de l'acier inoxydable (AISI 316L) dans une solution NaCl à 3%, en absence et en présence d'agitation.

IV.4.2. Courbes potentiodynamiques $\log(I) = f(E)$:

Nous avons tracé la courbe de polarisation $\log(I) = f(E)$ pour notre matériau. Nous avons fixé, pour le domaine de balayage en potentiel, une vitesse de $0,25 \text{ mV} \cdot \text{S}^{-1}$.

La détermination de la densité i_{corr} et du potentiel de corrosion E_{corr} est effectuée en extrapolant les droites de Tafel anodique et cathodique vers le potentiel de corrosion E_{corr} . Le point d'intersection nous donne directement $\log i_{corr}$ (d'où i_{corr}) et E_{corr} .

La vitesse de corrosion V_{corr} exprimée en $(\text{mm} \cdot \text{an}^{-1})$ est calculée en appliquant la relation suivante :

$$V_{corr} = \frac{(i_{corr} \cdot t \cdot M \cdot 10)}{n \cdot F \cdot d} \quad [107]$$

Où :

i_{corr} : la densité de courant de corrosion ($\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$).

t : le temps qui correspond à une année (s).

M : la masse atomique moyenne de l'alliage étudié.

n : la valence.

d : la densité du matériau.

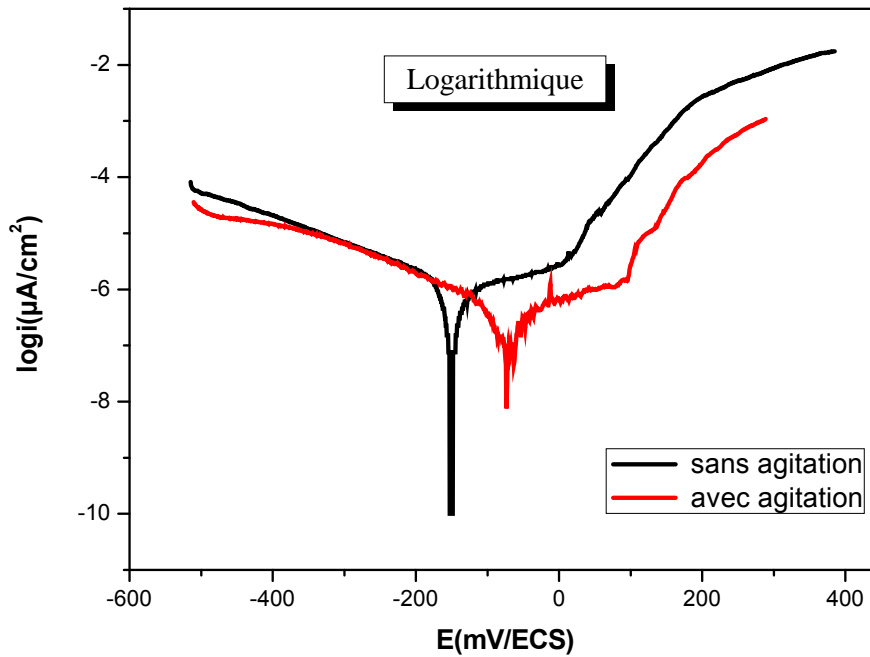


Figure IV. 4 : Courbes potentiodynamiques de l'acier inoxydable (AISI 316L) dans une solution NaCl à 3%, en absence et en présence d'agitation.

Les valeurs des potentiels et de la résistance de polarisation tirées de l'application de la loi de Tafel, sont regroupées dans le tableau suivant:

Tableau IV.3: Résultats potentiodynamiques pour l'acier inoxydable type (AISI 316L) dans NaCl3%:

| <i>Paramètre de corrosion</i> | E_{corr} (mV/ECS) | i_{corr} ($\mu A.cm^{-2}$) | V_{corr} (mm.an ⁻¹) | R_p (K $\Omega.cm^2$) |
|-------------------------------|---------------------|--------------------------------|-----------------------------------|--------------------------|
| Sans agitation | -152,1 | 1,0901 | 12,75 | 39,88 |
| Avec agitation | -76,2 | 0,6306 | 7,37 | 139,44 |

Les valeurs du potentiel de corrosion et la résistance de polarisation de notre échantillon dans une solution de NaCl 3% en absence d'agitation [$E_{corr} = -152,1$ mV/ECS et $R_p = 39,88$ K $\Omega.cm^2$] sont plus élevées que celles obtenues en présence d'agitation [$E_{corr} = -76,2$ mV/ECS et $R_p = 139,44$ K $\Omega.cm^2$] ainsi que le courant et la vitesse de corrosion.

D'après ces résultats, on peut dire que l'agitation empêche les chlorures (Cl^-) qui se trouvent dans la solution, d'attaquer la surface du métal (ou ralentie la vitesse de corrosion par piqûres), donc le potentiel devient plus noble et le courant de corrosion diminue ce qui assure une bonne résistance à la corrosion.

IV.5. Etude de la corrosion de l'acier inoxydable (AISI 316L) dans le milieu H_2O :

IV.5.1 Courbes Potentiel-temps :

L'examen des courbes $E=f(t)$ (figure IV.5) rend compte de l'évolution dans le temps du potentiel en circuit ouvert de l'acier inoxydable 316L dans l'eau distillée H_2O .

Plusieurs informations peuvent être tirées de ces courbes:

En absence d'agitation, l'évolution de la courbe $E(t)$ montre que le potentiel d'interface métal/solution augmente. Il tend vers des valeurs plus positives, puis tend vers la stabilité relative à 40 min (-46 mV/ECS).

Par contre, l'effet de l'agitation entraîne l'ennoblissement du matériau, le potentiel est plus noble, il devient de plus en plus positif jusqu'à la stabilité au bout de 2h et 25min à 10mV/ECS.

L'effet de l'agitation et l'écart entre le potentiel d'abandon sont plus significatifs que dans le milieu $\text{NaCl}3\%$, ce qui signifie que l'agressivité de l'eau distillée vis-à-vis du matériau est plus importante (à cause de son déficit en ions dissous et aussi sa teneur en oxygène dissous) en absence comme en présence d'agitation. De même, la figure montre que le potentiel devient plus noble après 60 minutes d'immersion, pour le cas de l'agitation, ce qui s'explique par le fait que le film d'oxyde de chrome (Cr_2O_3) devient de plus en plus étanche dans le cas de l'agitation par un apport plus important d'oxygène.

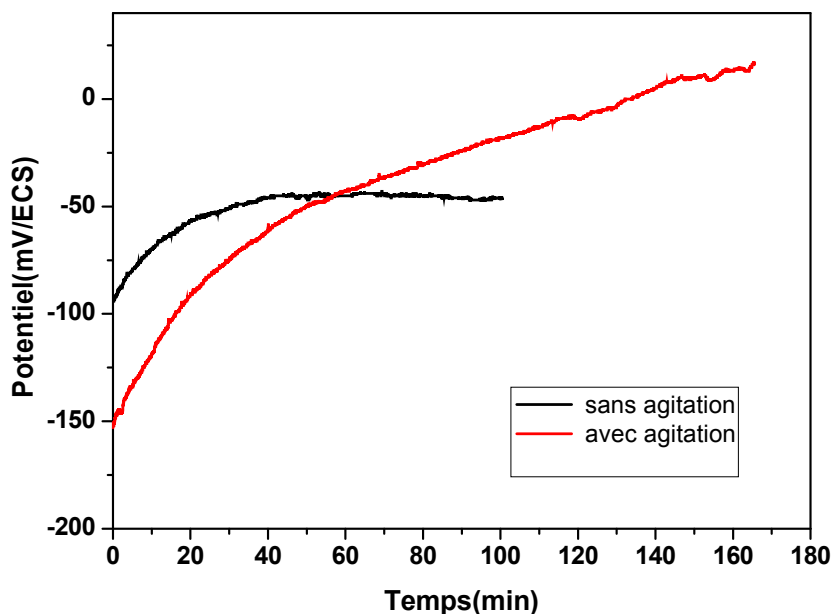


Figure IV.5: Evolution du potentiel de corrosion de l'acier inoxydable (AISI 316L) dans l'eau distillé H₂O, en absence et en présence d'agitation.

IV.5.2. Courbes potentiodynamiques $\log(I) = f(E)$:

L'examen de la courbe de polarisation $I=f(E)$ de la figure IV.6 montre l'évolution du courant en fonction du potentiel de l'acier 316L en absence et en présence d'agitation.

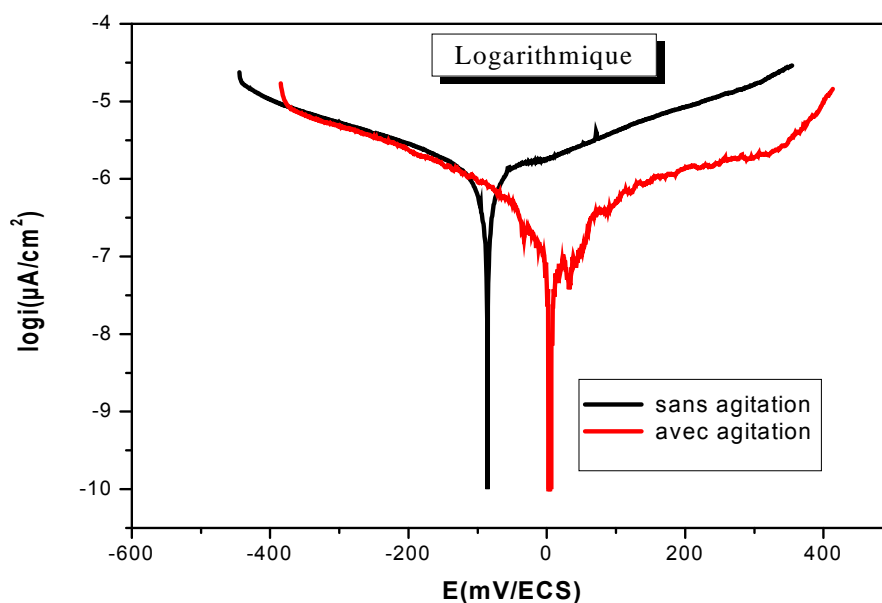


Figure IV. 6: Courbes potentiodynamiques de l'acier inoxydable (AISI 316L) dans une solution d'eau distillé H₂O, en absence et en présence d'agitation.

Par les mesures de potentiel de corrosion et la résistance de polarisation ainsi que l'extrapolation des droites de Tafel, nous avons tiré les paramètres électrochimiques présentés dans le tableau ci-dessous.

Tableau IV.4 : Résultats potentiodynamiques pour l'acier inoxydable type (AISI 316L) dans H₂O:

| <i>Paramètre de corrosion</i> | E_{corr} (mV/ECS) | i_{corr} ($\mu A.cm^{-2}$) | V_{corr} (mm.an ⁻¹) | R_p (Kh.cm ²) |
|-------------------------------|---------------------|--------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------|
| Sans agitation | -87,6 | 1,6569 | $19,37. 10^{-3}$ | 21,59 |
| Avec agitation | 3,6 | 0,1755 | $2,05. 10^{-3}$ | 139,24 |

D'après le tableau IV.4 :

- Le potentiel de corrosion de l'acier inoxydable 316L dans une solution agitée est plus noble que celui dans une solution non agitée.
- La résistance de polarisation de l'acier inoxydable 316L dans le cas d'agitation est six fois plus grande que celle sans agitation.
- La densité de courant de l'acier 316L en milieu agité est plus faible que celle dans le milieu non agité ainsi que la vitesse de corrosion.

IV.6. Etude de la corrosion d'un acier inoxydable (AISI 316L) dans le milieu H₂SO₄ 2%:

IV.6.1 Courbes Potentiel-temps :

L'examen des courbes $E=f(t)$ (Figure IV.7) rend compte de l'évolution dans le temps du potentiel en circuit ouvert de l'acier inoxydable 316L dans la solution H₂SO₄ 2%. Plusieurs informations peuvent être tirées de ces courbes:

En absence d'agitation, le potentiel d'abandon tend vers des valeurs négatives durant 12 minutes d'immersion, au-delà de ce temps il se stabilise à -162 mV/ECS durant 22 minutes puis il amorce une augmentation (ennoblissement) pour se stabiliser à -108 mV/ECS à partir de 58 minutes d'immersion. Cette diminution puis augmentation du potentiel libre s'explique successivement par la dissolution d'une couche d'oxyde préformée à l'air puis reformation dans l'acide sulfurique d'un film de Cr₂O₃ plus adhérent.

En présence d'agitation, l'allure montre qu'il y a des perturbations de potentiel, il tend vers les valeurs moins nobles à partir du début d'immersion dans la solution acide, puis il devient plus noble jusqu'à une valeur de 42 mV/ECS pour un temps très court (9 min) après il décroît jusqu'à la stabilisation.

L'écart entre les potentiels d'abandon, après stabilisation, n'est plus significatif.

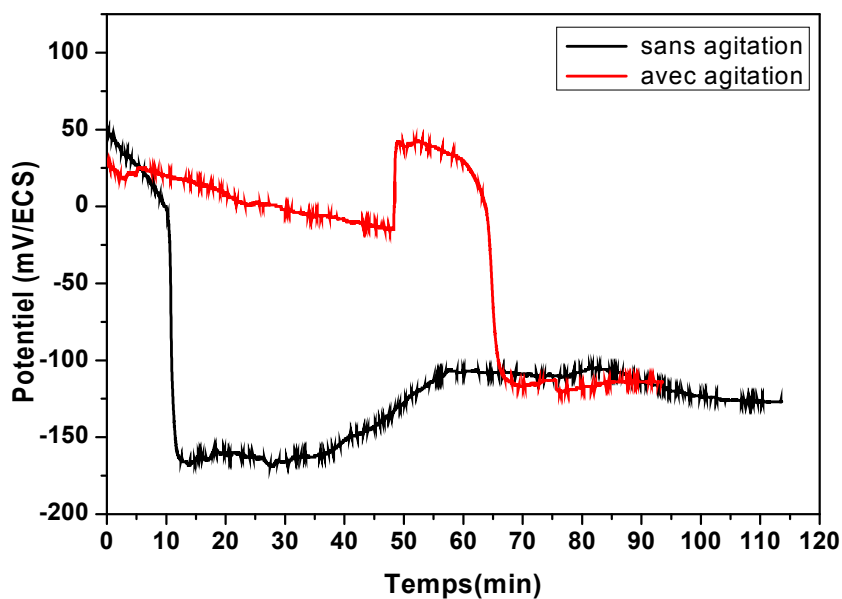


Figure IV.7: Evolution du potentiel de corrosion de l'acier inoxydable (AISI 316L) dans une solution de H₂SO₄ 2%, en absence et en présence d'agitation.

IV.6.2. Courbes potentiodynamiques $\log(I) = f(E)$:

La figure IV.8 montre l'évolution du logarithme de la densité de courant en fonction du potentiel de l'acier 316L dans une solution d'acide sulfurique 2% en absence et en présence d'agitation.

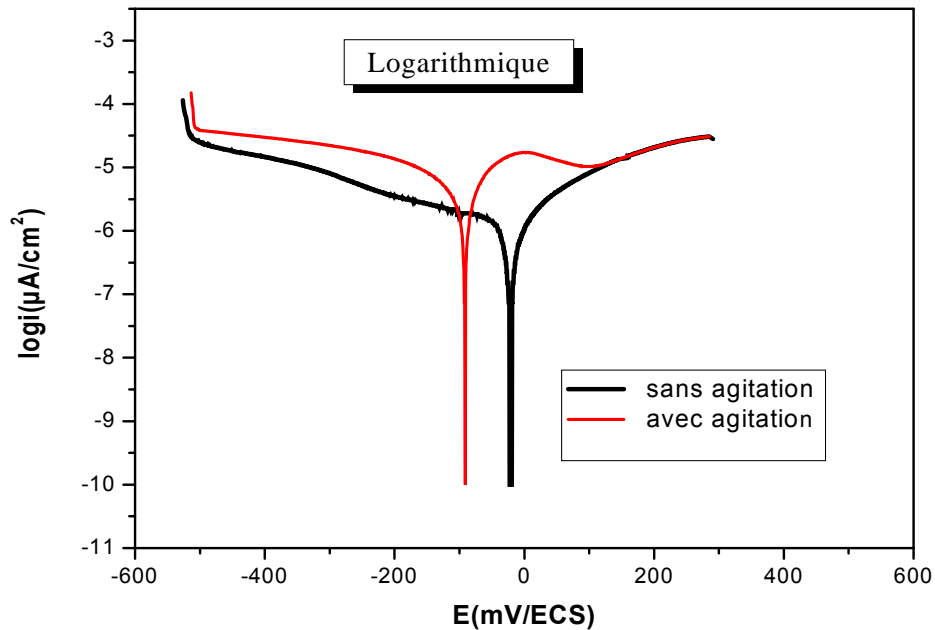


Figure IV.8 : Courbes potentiodynamiques de l'acier inoxydable (AISI 316L) dans une solution H_2SO_4 2%, en absence et en présence d'agitation.

Par la mesure de potentiel de corrosion et la résistance de polarisation et l'extrapolation des droites de Tafel, nous avons tiré les paramètres électrochimiques présentés dans le tableau IV.5:

Tableau IV.5 : Résultats potentiodynamiques pour l'acier inoxydable type (AISI 316L) dans H_2SO_4 2%:

| <i>Paramètre de corrosion</i> | E_{corr} (mV/ECS) | i_{corr} ($\mu A.cm^{-2}$) | V_{corr} ($mm.an^{-1}$) | R_p ($K\Omega.cm^2$) |
|-------------------------------|---------------------|--------------------------------|-----------------------------|--------------------------|
| Sans agitation | -23 | 1,6071 | $18,79 \cdot 10^{-3}$ | 23,67 |
| Avec agitation | -93,4 | 5,5096 | $64,44 \cdot 10^{-3}$ | 5,05 |

D'après le tableau IV.5, nous remarquons que:

- Le potentiel de corrosion de l'acier inoxydable 316L dans une solution non agitée est plus noble que celui dans une solution agitée.

- La résistance de polarisation de l'acier inoxydable 316L dans le cas d'une solution non agitée est quatre fois plus grande que celle agitée. Ceci peut être expliqué par le fait que lors de la formation de la couche passive, l'agitation influe sur la formation de cette couche par dispersion d'une partie de l'oxyde vers le sein de la solution, ce qui rend le film de passivation moins épais et/ou plus poreux.

- la densité de courant de corrosion de l'acier 316L en milieu agité est plus grande que celle dans le milieu non agité ainsi que la vitesse de corrosion. Ceci est la conséquence de ce que nous avons expliqué ci-dessus.

Les données de la littérature [108,109] révèlent que les nuances de l'acier inoxydable contenant du molybdène comme élément mineur (nuance 316L) sont en mesure de former spontanément une couche passive dans un acide non oxydant.

Peled et Itzhak [110] ont rapporté que l'existence de molybdène dans le film passif stable indique son rôle important dans la détermination du comportement environnemental des aciers inoxydables dans l'environnement (H_2SO_4). Ils ont constaté que le molybdène, l'un des éléments nobles d'alliage inoxydable austénitique, présente un comportement amélioré de passivation lorsqu'il est exposé à une solution de H_2SO_4 .

IV.7. Etude de la corrosion d'un acier inoxydable (AISI 316L) dans la solution Ringer :

IV.7.1 Courbes Potentiel-temps :

La méthode potentiel-temps consiste à suivre l'évolution du potentiel libre en fonction du temps, des alliages considérés (316L) dans la solution de Ringer.

Cette méthode nous a permis, selon l'évolution du potentiel d'abandon, de prédire le type de comportement mis en jeu à l'interface métal/solution et oxyde /solution.

Dans le test des courbes potentiel-temps nous observons que le potentiel libre se stabilise au bout de 105 minutes avec une valeur de -28 mV/ECS en absence d'agitation, et avec un temps de stabilisation avoisinant 110 minutes avec une valeur de 60 mV/ECS en présence d'agitation.

La comparaison des valeurs de potentiel d'abandon, dans les deux cas (sans et avec agitation), nous a permis de conclure que l'acier (316L) possède un potentiel plus noble dans le cas où il y a l'agitation de la solution. Par contre, en absence d'agitation, la présence des pics apparaissant sur la courbe peut être interprétée par l'attaque du métal (l'effet de l'oxygène et des agents oxydants).

L'écart entre les potentiels d'abandon est plus significatif dans la solution de Ringer que dans les solutions précédentes (NaCl3%, H₂O, H₂SO₄2%) et l'effet de l'agitation entraîne l'ennoblissement du matériau.

D'après la forme des courbes, l'évolution de la courbe E(t) montre que, d'une manière générale, le potentiel d'interface métal/solution s'ennoblit (l'évolution du potentiel d'abandon tend vers des valeurs plus positives). Cela signifie qu'il y a une formation spontanée d'une couche d'oxyde protectrice. Les perturbations dans la courbe E(t) en solution non agitée dénotent de la présence d'un phénomène de compétition entre la passivation et la dépassivation du métal dans cette condition.

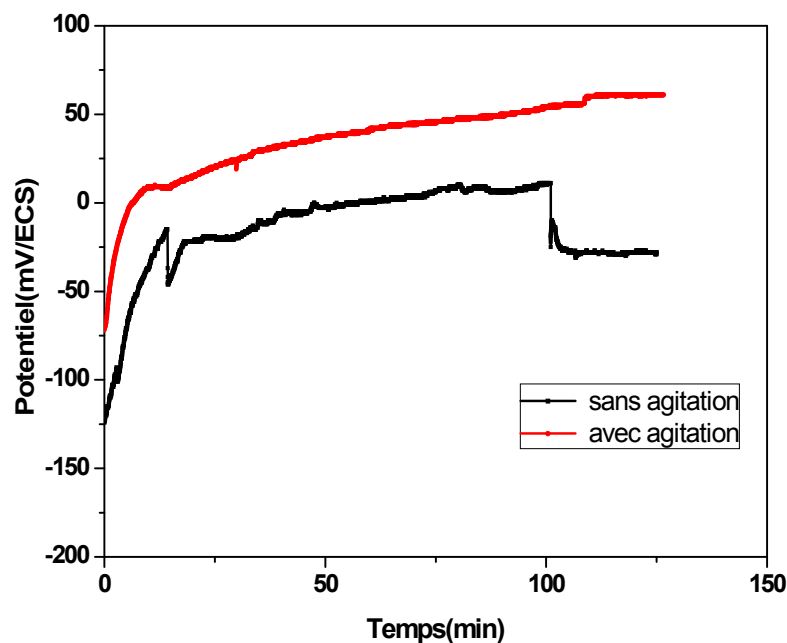


Figure IV.9: Evolution du potentiel de corrosion d'un acier inoxydable (AISI 316L) dans une solution de Ringer, en absence et en présence d'agitation.

IV.7.2. Courbes potentiodynamiques $\log(I) = f(E)$:

L'examen de la courbe de polarisation $I=f(E)$ de la figure IV.10 montre l'évolution du courant en fonction du potentiel d'un acier 316L dans une solution de Ringer en absence d'agitation de la même manière qu'en présence d'agitation.

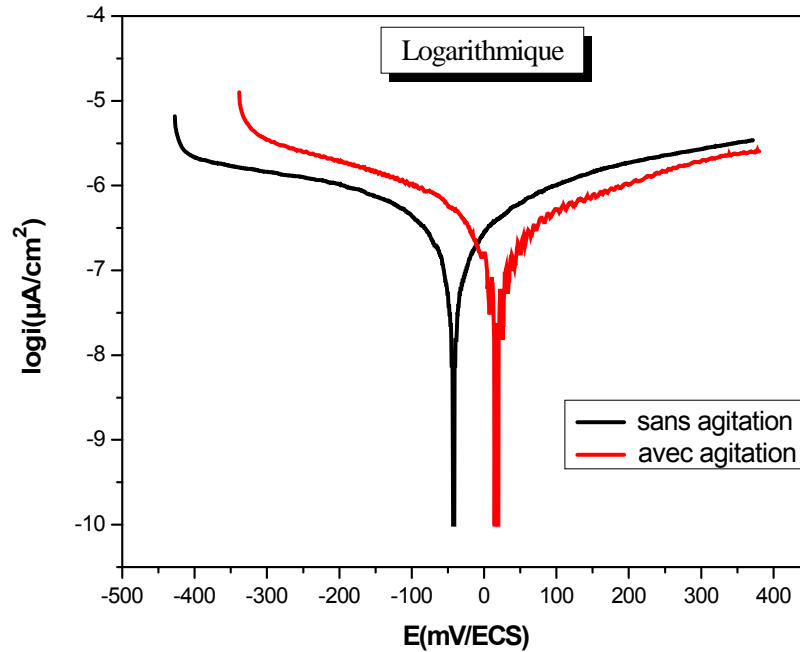


Figure IV. 10 : Courbes potentiodynamiques d'un acier inoxydable type 316L dans une solution de Ringer, en absence et en présence d'agitation.

Les valeurs des potentiels et de la résistance de polarisation tirées de l'application de la loi de Tafel, sont regroupées dans le tableau suivant :

Tableau IV.6 : Résultats issus des courbes potentiodynamiques pour l'acier inoxydable type (AISI 316L) dans la solution de Ringer :

| <i>Paramètre de corrosion</i> | E_{corr} (mV/ECS) | i_{corr} ($\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$) | V_{corr} ($\text{mm}\cdot\text{an}^{-1}$) | R_p ($\text{K}\Omega\cdot\text{cm}^2$) |
|-------------------------------|---------------------|---|---|--|
| Sans agitation | -43,9 | 0,5693 | $6,658 \cdot 10^{-3}$ | 170,79 |
| Avec agitation | 15,5 | 0,0974 | $1,139 \cdot 10^{-3}$ | 310,59 |

D'après les résultats obtenus dans la solution de Ringer (simulée au milieu physiologique) (tableau IV.6), pour les deux cas (en absence et en présence d'agitation), une comparaison fait apparaître les différences notables quant aux valeurs des caractéristiques électrochimiques :

- L'acier inoxydable 316L, en présence d'agitation, dispose d'un potentiel plus noble que celui dans une solution non agitée.

- La valeur de courant de corrosion de l'acier inoxydable 316L en milieu agité est plus faible en présence d'agitation (pratiquement six fois plus petite que le courant de corrosion de l'acier inoxydable 316L en absence d'agitation), ainsi que la vitesse de corrosion.

- La résistance de polarisation de l'acier inoxydable 316L dans le cas d'agitation est deux fois plus grande que celle où il n'y a pas d'agitation.

- La vitesse de corrosion pour l'acier inoxydable 316L dans la solution de Ringer (avec agitation) est de $1,139 \mu\text{m}\cdot\text{an}^{-1}$. Cette vitesse est acceptable dans le domaine de corrosion et montre un meilleur comportement de l'acier 316L vis-à-vis de la corrosion dans une solution de Ringer agitée par rapport à celui en absence d'agitation.

L'ensemble des résultats obtenus sont relatifs aux paramètres électrochimiques mesurés ; et ils sont aussi parfaitement corrélables entre eux et ceci pour chacune des solutions étudiées.

IV.8. Comparaison des résultats potentiodynamiques pour l'acier inoxydable type (AISI 316L) dans les différents milieux étudiés :

Le tableau IV.7 résume les différentes valeurs des paramètres électrochimiques tirés à partir des courbes de polarisation pour les milieux étudiés :

Tableau IV. 7 : Résultats potentiodynamiques pour l'acier inoxydable (AISI 316L) :

| | | NaCl 3% | H ₂ O | H ₂ SO ₄ 2% | Solution de Ringer |
|-----------------------|----------------------------|---------|-----------------------|-----------------------------------|-----------------------|
| <i>Sans agitation</i> | $E_{corr} (mV/ECS)$ | -152,1 | -87,6 | -23 | -43,9 |
| | $i_{corr} (\mu A.cm^{-2})$ | 1,0901 | 1,6569 | 1,6071 | 0,5693 |
| | $R_p (Kh.cm^2)$ | 39,88 | 21,59 | 23,67 | 170,79 |
| | $V_{corr} (mm.an^{-1})$ | 12,75 | $19,37 \cdot 10^{-3}$ | $18,79 \cdot 10^{-3}$ | $6,658 \cdot 10^{-3}$ |
| <i>Avec agitation</i> | $E_{corr} (mV/ECS)$ | -76,2 | 3,6 | -93,4 | 15,5 |
| | $i_{corr} (\mu A.cm^{-2})$ | 0,6306 | 0,1755 | 5,5096 | 0,0974 |
| | $R_p (Kh.cm^2)$ | 139,44 | 139,24 | 5,05 | 310,59 |
| | $V_{corr} (mm.an^{-1})$ | 7,37 | $2,05 \cdot 10^{-3}$ | $64,44 \cdot 10^{-3}$ | $1,139 \cdot 10^{-3}$ |

D'après le tableau IV.7 regroupant les paramètres électrochimiques mesurés à partir de l'ensemble des courbes de polarisation obtenues dans les différentes solutions de cette étude, nous remarquons que:

- La solution de Ringer présente les meilleures grandeurs électrochimiques.
- L'échantillon traité dans une cellule électrochimique contenant une solution simulée du milieu physiologique du corps humain (solution de Ringer) présente la plus faible densité de courant de corrosion en absence et en présence d'agitation ($0,5693 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$, $0,0974 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$) respectivement, et par conséquent il présente la plus faible vitesse de corrosion sans et avec agitation ($6,658 \mu\text{m}\cdot\text{an}^{-1}$, $1,139 \mu\text{m}\cdot\text{an}^{-1}$) respectivement.
- Aussi, l'acier 316L dans une solution de Ringer agitée présente une grande résistance de polarisation $310,59 \text{ K}\Omega\cdot\text{cm}^2$ due à la formation d'une couche passive qui protège le matériau et diminue la vitesse de corrosion.
- Le potentiel le plus noble correspond au système: 316L/solution de Ringer suivi par le système 316L / H_2O , 316L / $\text{H}_2\text{SO}_4 2\%$ et 316L / $\text{NaCl} 3\%$.

Ces résultats donnent quelques informations sur l'interaction entre l'acier inoxydable (AISI 316L) et les milieux acides, neutres, chlorurés.

La variation de la valeur du potentiel avec le temps d'immersion (sans et avec agitation) peut être expliquée par la réaction électrochimique qui commence à avoir lieu entre le milieu et la surface exposée du substrat métallique, plus ou moins adhérent, provoquant une stabilité relative du potentiel d'abandon.

Les aciers inoxydables sont des matériaux passivables sensibles à la corrosion par piqûres en présence d'espèces agressives spécifiques. Ce sont les plus souvent les ions chlorures (Cl^-), qui sont les plus agressifs et qui jouent un rôle important dans le mécanisme d'amorçage et de développement de la piqûration.

La corrosion par piqûres est liée aux attaques très localisées d'hétérogénéités dans le film et qui aboutissent à la détérioration locale de la couche passive mettant ainsi à nu le métal sur une surface très faible (zone anodique) par rapport aux zones restant protégées (zones cathodiques). Ce processus de détérioration du matériau conduit généralement à un phénomène de corrosion généralisée pour les aciers ordinaires.

IV.9. Spectroscopie d'impédance électrochimique :

IV.9.1. Courbes d'impédance :

Les courbes d'impédance sont toutes tracées en représentation de Nyquist après un temps d'immersion de 15 jours.

Pour le calcul de la capacité de la double couche nous avons utilisé la méthode décrite dans le chapitre III. Ainsi, pour la détermination de la résistance de transfert de charge nous avons utilisé les résultats de l'ajustement à l'aide du logiciel Zsimp Win version 3.21.

IV.9.2. Courbes d'impédance d'un acier inoxydable type (AISI 316L) dans la solution de Ringer à 37°C :

Les spectres d'impédance, traduisant le comportement électrochimique de l'acier en fonction du temps d'immersion dans la solution Ringer (simulant le milieu physiologique) à 37°C, sont représentés sur la figure IV.11.

Afin de mieux comprendre les phénomènes qui se déroulent lors de l'immersion, nous avons tracé les diagrammes d'impédance après différents temps d'immersion.

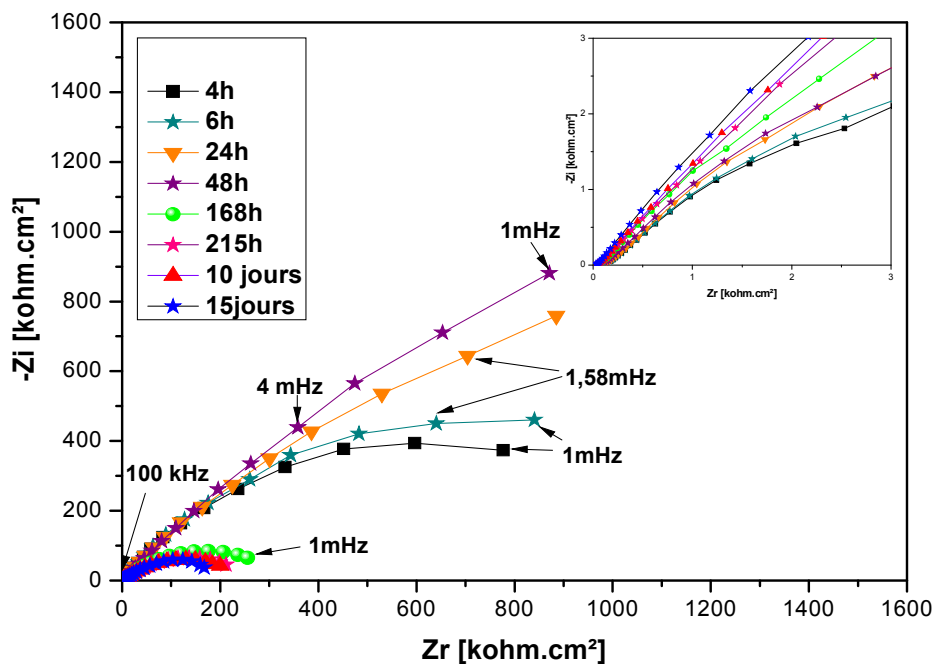


Figure IV.11 : Diagrammes de Nyquist superposés de l'acier inoxydable 316L tracés à différents temps d'immersion dans la solution de Ringer.

L'évolution des diagrammes de Nyquist (figure IV .11) à partir de 4 heures d'immersion montre que la boucle capacitive continue à s'agrandir jusqu'à 48 heures d'immersion indiquant un développement en continue de la couche de l'oxyde de chrome montrant que le film d'oxyde est de plus en plus étanche vis-à-vis de la pénétration de la solution jusqu'au métal de base. L'augmentation de la boucle capacitive au cours de l'immersion suggère que la couche d'oxyde se forme continument. (L'extrapolation de la boucle sur l'axe des réels est de plus en plus grande spécifiant des R_p de plus en plus grande).

Cependant, après une durée d'immersion qui dépasse les 48 heures, on remarque une diminution remarquable de la hauteur des boucles, cela est dû au vieillissement de la couche d'oxyde formée (hydratation de l'oxyde entraînant son ramollissement) et par suite, la réaction faradique prend de plus en plus d'ampleur avec le temps jusqu'à 15 jours d'immersion (dissolution du métal dû à l'effet des agents oxydants). De ce fait, la résistance de transfert de charge et la résistance de polarisation ont sensiblement diminué.

En terme de résistance à la corrosion, plus la hauteur de ces boucles est grande plus le métal résiste mieux à la corrosion.

La résistance à la corrosion de l'acier 316L est due à la formation en surface d'une couche passive apparaissant naturellement à l'air et elle est constituée essentiellement de Cr_2O_3 . Ce type d'acier doit être utilisé dans les conditions où ils doivent conserver sa passivité. La dégradation de la couche conduit inévitablement à une corrosion localisée en présence d'éléments agressifs particulièrement les chlorures.

L'allure générale des courbes obtenues est pratiquement la même. L'ensemble présente deux boucles capacitives: une à hautes fréquences (HF) et l'autre à basses fréquences (BF): **la boucle à hautes fréquences** est généralement attribuée au phénomène de transfert de charges au niveau de l'interface métal/solution, alors que **la boucle à basses fréquences** est attribuée à la formation et la croissance d'un film d'oxyde et d'hydroxyde à la surface métallique.

La réponse de système aux variations de fréquences imposées, peut être représentée par un circuit électrique équivalent qui met en jeu différentes contributions correspondant aux diverses gammes de fréquence. Ainsi, le circuit envisagé tient compte, aux hautes fréquences, d'une part, de la résistance de l'électrolyte R_e , et d'autre part, de l'impédance faradique qui englobe la résistance de transfert de charge R_{tc} et les capacités de double couche C_{dc} ou Q_{dc} [111,112]. Le symbole Q signifie la possibilité d'une représentativité par

une capacité traduisant un système non-idéal, appelée élément à phase constante (CPE), dont l'impédance est définie comme :

$$Z_{CPE} = [Y_0 (j \omega)^{-\gamma}]^{-1}, \text{ où :}$$

Y_0 : est la capacité ($F \text{ sec}^{\gamma-1} \text{ m}^{-2}$),

ω : est la fréquence angulaire (rd. s^{-1}).

γ : est une constante empirique qui représente le degré de déviation de Q à partir d'un condensateur pur. Pour $\gamma=1$, Q est un condensateur idéal, tandis que pour $\gamma < 1$, Q correspond à un condensateur non idéal.

La déviation du comportement du condensateur est liée à la rugosité de surface et manque d'homogénéité de l'électrode [113,114].

IV.9.3. Circuits équivalents :

Tous les systèmes physiques ou chimiques peuvent se modéliser par des circuits électriques constitués de résistance, condensateurs, inductance, sources de courant, source de tension, ainsi une cellule électrochimique peut être considérée comme un dipôle électrique d'impédance Z .

L'impédance d'un système électrochimique, peut être assimilée par analogie à une impédance électrique. Chaque phénomène physicochimique se déroule à l'interface électrode de travail / électrolyte peut être modélisé par un composant électrique (résistance, condensateur, bobine), placé en série ou en parallèle avec d'autres composants, constituant un circuit électrique équivalent.

Ces circuits permettent d'ajuster les spectres d'impédance expérimentaux et d'extraire des paramètres électriques (résistance R , Capacité C , inductance L) associé aux phénomènes physico-chimiques. L'analyse de ces paramètres électrique est particulièrement utile dans la compréhension du système étudié et de son évolution avec le temps, l'analyse sera faite à l'aide d'un logiciel qui permet de déterminer les paramètres des différents élément constituant le circuit utilisé et qui ajustent au mieux la courbe expérimentale.

Le circuit électrique équivalent qui donne le meilleur ajustement avec les courbes expérimentales à 37°C est représenté sur la figure suivante IV.12 :

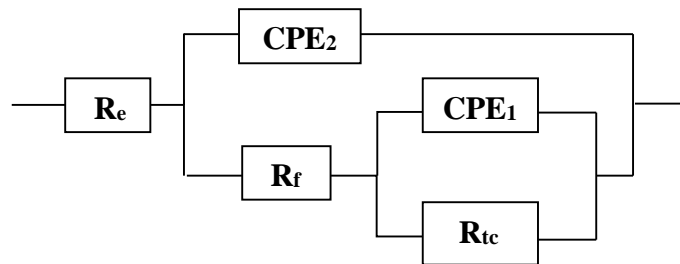


Figure IV.12 : Circuit équivalent $R(QR)$ (QR) utilisé pour la modélisation de diagramme d'impédance réalisé dans solution de Ringer à $T=37C^\circ$.

Où:

R_e : résistance de l'électrolyte,

CPE_2 (Q_f, Γ_2): élément à phase constante (interface film/solution)

R_f : résistance du film passif.

CPE_1 (Q_{dc}, Γ_1): élément à phase constante (interface substrat/film)

R_{tc} : résistance de transfert de charge

Les valeurs de $R_e, \Gamma_1, Q_{dc}, R_{tc}$ et R_f, Q_f, Γ_2 sont présentés dans le tableau suivant :

Tableau IV.8 : Paramètres du circuit équivalent obtenus en ajustant les données d'impédance électrochimique pour l'acier 316L dans la solution de Ringer pour différents temps d'immersion avec une erreur globale 4% :

| Temps d'immersion | R_e ($\Omega \text{ cm}^2$) | CPE ₁ | | R_{tc} ($\Omega \text{ cm}^2$) | CPE ₂ | | R_f ($\Omega \text{ cm}^2$) |
|-------------------|------------------------------------|---|------------|---------------------------------------|---|------------|------------------------------------|
| | | Q_{dc} ($\text{s}^{-1} \text{S}^n \text{cm}^{-2}$) | Γ_1 | | Q_f ($\text{s}^{-1} \text{S}^n \text{cm}^2$) | Γ_2 | |
| 4 heures | 139,4 | $1,32 \cdot 10^{-5}$ | 0,785 | $15,14 \cdot 10^5$ | $0,96 \cdot 10^{-5}$ | 0,585 | $0,827 \cdot 10^4$ |
| 6 heures | 136,3 | $1,12 \cdot 10^{-5}$ | 0,787 | $19,37 \cdot 10^5$ | $0,92 \cdot 10^{-5}$ | 0,581 | $0,939 \cdot 10^4$ |
| 24 heures | 123,9 | $0,53 \cdot 10^{-5}$ | 0,806 | $39,89 \cdot 10^5$ | $1,04 \cdot 10^{-5}$ | 0,565 | $1,828 \cdot 10^4$ |
| 48 heures | 100,2 | $0,78 \cdot 10^{-5}$ | 0,722 | $56,33 \cdot 10^5$ | $0,95 \cdot 10^{-5}$ | 0,577 | $1,586 \cdot 10^4$ |
| 168 heures | 58,64 | $1,35 \cdot 10^{-5}$ | 0,655 | $2,996 \cdot 10^5$ | $1,45 \cdot 10^{-5}$ | 0,586 | $2,864 \cdot 10^4$ |
| 215 heures | 44,81 | $1,56 \cdot 10^{-5}$ | 0,685 | $1,984 \cdot 10^5$ | $1,66 \cdot 10^{-5}$ | 0,584 | $5,842 \cdot 10^4$ |
| 10 jours | 43,59 | $2,02 \cdot 10^{-5}$ | 0,658 | $1,784 \cdot 10^5$ | $1,60 \cdot 10^{-5}$ | 0,603 | $5,979 \cdot 10^4$ |
| 15 jours | 30,75 | $3,62 \cdot 10^{-5}$ | 0,674 | $1,643 \cdot 10^5$ | $1,89 \cdot 10^{-5}$ | 0,633 | $47,7 \cdot 10^4$ |

D'après le tableau IV.8, on remarque que :

Les valeurs de r_1 et r_2 sont inférieures à l'unité, ce qui indique que l'élément de phase constant (Q_{dc} et Q_f), correspond à des condensateurs non idéaux.

Pour les premiers temps d'immersion (**4, 6, 24, 48**) heures : la valeur R_{tc} a augmenté avec le temps, elle atteint la valeur de $56,33.10^5 \text{ cm}^2$ à 48h d'immersion, tandis que les valeurs de capacité des Q_{dc} diminuent légèrement au cours du temps d'immersion. Ceci indique une augmentation dans l'épaisseur et/ou l'étanchéité de la couche passive, ce qui conduit à la stabilité électrochimique du système immergé.

A des temps d'immersion (**168h, 215h, 10jours et 15 jours**), la valeur R_{tc} diminue (une différence significative que les premiers temps d'immersion), et les valeurs de capacité Q_{dc} augmentent avec le temps, ce qui confère un vieillissement de la couche d'oxydes formée, se traduisant par l'instabilité du film passif (à cause des ions Cl^- ou d'autres agents oxydants).

Il est également très intéressant de noter que la valeur R_f change avec le temps atteignant une valeur maximale à 15 jours d'immersion (de l'ordre de $47,7.10^4 \text{ cm}^2$), ce qui est également une indication de l'instabilité de la couche d'oxyde formée.

De la littérature :

Dans le cas de l'acier 316L, la couche d'oxyde formée est une couche d'oxyde de chrome d'épaisseur comprise entre 2 et 2,5 nm [115,116] :



L'enrichissement de la couche d'oxyde formée sur la surface métallique en chrome peut s'expliquer par une dissolution préférentielle du fer dans la solution [117,118] et par la faible mobilité du chrome [119]. Des structures plus complexes de type spinelle contenant $Cr_2O_3 / Fe_2O_4 / Fe_2O_3$ sont également évoquées [120].

Bien que la teneur en molybdène n'influe pas sur l'épaisseur du film, elle joue un rôle important dans la composition de la couche interne des oxydes riches en chrome. Le molybdène contribue à augmenter la quantité de chrome dans la partie interne du film, améliorant de ce fait la résistance à la corrosion [120].

Le travail expérimental réalisé a permis d'aboutir aux conclusions suivantes :

Les chlorures ont un effet néfaste sur le comportement à la corrosion de l'acier quel que soit son état de surface. Cet effet est traduit par: un déplacement du potentiel de corrosion et de dépassivation vers des valeurs moins nobles ainsi que l'augmentation de la densité du courant de corrosion.

La présence des oxydes à la surface de l'acier à une action bénéfique sur le comportement électrochimique de l'acier dans la solution non chlorurée. Cependant, en présence des chlorures les oxydes contribuent à l'action néfaste des chlorures.

Conclusion :

D'après cette étude, nous remarquons que notre échantillon (plaques à vis orthopédique en 316L) présent un meilleur comportement à la corrosion dans la solution Ringer par rapport aux autres milieux étudiés.

Les grandeurs électrochimiques obtenues lors les essais électrochimiques confirment que notre métal est plus résistant à la corrosion dans la solution de Ringer en présence d'agitation, où nous avons trouvé une grande résistance à la corrosion avec une faible densité de courant.

La présence des ions carbonates dans la solution de Ringer jouent le rôle d'inhibiteur de corrosion par piqûres [121].

La résistance à la corrosion de l'acier inoxydable 316L est due à la formation en surface d'une couche passive apparaissant naturellement à l'air et constituée essentiellement de Cr_2O_3 . Ce type d'acier doit être utilisé dans les conditions où il doit conserver sa passivité. La dégradation de la couche conduit inévitablement à une corrosion localisée en présence d'éléments agressifs particulièrement les chlorures.

La basse teneur en carbone dans l'acier inoxydable 316L permet d'éviter la formation de carbures dans les joints des grains (notamment de carbures de chrome Cr_{23}C_6 , qui est un composé très stable mais qui n'empêche pas l'oxydation du fer et favorise la corrosion intergranulaire).

Une bonne utilisation des aciers inoxydables nécessite donc un métal d'une très grande homogénéité pour éviter des corrosions locales et un passage de l'état actif à l'état passif en tous les points de la surface exposée.

Plusieurs facteurs peuvent influencer sur le transport des ions à travers le film, tel que: la composition chimique, la structure, l'épaisseur du film, et la présence des défauts.

Principalement, la nature et la stabilité d'un film passif sur un métal ou un alliage particulier dépendra des conditions d'environnement, telles que la composition de l'électrolyte, les conditions redox, l'exposition, le temps et la température [122].

Conclusion générale

Conclusion générale :

Ce travail a été consacré à l'étude de la biocompatibilité d'un acier inoxydable de type 316L destiné à la fabrication des plaques à vis utilisées en chirurgie orthopédique. Tout d'abord, nous avons commencé par la préparation d'échantillon sous forme cylindrique (surface de $1,32\text{cm}^2$). Cet échantillon a été caractérisé par l'analyse spectrale pour l'identification de la composition chimique.

Aussi des caractérisations; mécaniques (la micro-dureté Rockwell), physicochimiques (diffraction par les rayons X), et électrochimiques (étude de l'évolution du potentiel libre, réalisation des courbes de polarisation et la spectroscopie d'impédance électrochimique) sont réalisées.

Par l'analyse spectral, nous avons mis en évidence l'existence de chrome qui confère au matériau une résistance à la corrosion par la formation d'un film d'oxyde ainsi que l'existence du molybdène qui contribue à augmenter la quantité de chrome dans la partie interne du film, améliorant de ce fait la résistance à la corrosion, et enfin une faible teneur en carbone évitant ainsi la formation des carbures de chrome aux joints de grains responsables de la corrosion intergranulaire.

L'essai mécanique montre que l'acier 316L a la plus grande dureté.

L'analyse par diffraction des rayons X sur l'échantillon à l'état de réception, confirme les constatations métallographiques et mettent en évidence l'existence de la seule et unique présence de la phase austénite (réseau cristallin CFC (cubique à faces centrées), paramètres cristallins $a = 3,599\text{Å}$, et les raies considérées 111-200-220), avec la présence de quelques traces de précipités.

L'étude électrochimique, portant sur l'influence de l'agitation et des milieux électrolytiques de pH différents (NaCl 3%, H_2O , H_2SO_4 2%, le milieu simulé du sang (solution Ringer)) sur la corrosion de l'acier 316L, montre que :

- ✓ l'effet d'agitation s'accompagne d'un anoblissement du potentiel de corrosion ;
- ✓ le changement du milieu électrolytique influe considérablement sur l'évolution du potentiel de corrosion qui est plus stable dans la solution de Ringer agitée ;
- ✓ Dans la solution de Ringer, l'acier à une meilleure résistance à la corrosion ;
- ✓ le processus faradique atteint sa vitesse de corrosion maximale dans le milieu NaCl 3%.

- ✓ La solution d'acide sulfurique à 2%, ayant la faible valeur de pH, est la solution la plus agressive, la densité de courant de corrosion atteignant une valeur maximale de $5,5096 \mu A/cm^2$.

Ce travail offre plusieurs perspectives, à savoir:

- ✓ l'identification des produits de corrosion résultants de la dégradation de l'acier 316L dans les différents milieux étudiés,
- ✓ traçage des courbes d'impédance successif pour bien comprendre le mécanisme de corrosion de la plaque à vis en acier 316L,
- ✓ la connaissance de la composition chimique des couches passives,
- ✓ l'étude du couplage galvanique de la plaque et les vis utilisé pour des différents fractures de l'os, de l'acier 316L avec des autres métaux et alliages utilisées dans le domaine de biomatériaux,
- ✓ l'influence d'autres paramètres comme l'effet de la température,
- ✓ application des revêtements pour améliorer la résistance des plaques à vis,
- ✓ la modification de la composition chimiques par modification des éléments d'aditions en vue d'améliorer la résistance et diminuer les effets secondaires telle que l'allergie au Ni.

Résumé

Références bibliographiques :

- [1] : Norbert PASSUTI; Biomatériaux en orthopédie, laboratoire de recherche sur les biomatériaux en orthopédie, université de Nantes.
- [2] : Société Européenne des biomatériaux, seconde conférences du consensus de Chester, Royaume-Uni, 1988.
- [3] : L.SEDEL, C.JANOT, « Biomatériaux », Cahiers de synthèse pour une stratégie du CNRS en science et Génie des Matériaux, 1997, p107-151.
- [4] : Christian JANOT, professeur à l'université Joseph Fourier-ILL- Grenoble : «Biomatériaux », Rapport rédigé sous la coresponsabilité de Lauren SEDEL, Président de l'intercommission n 01 de l'INSERM - Faculté de Médecin Lariboisière- Paris..
- [5] : -Louis PARIENTE, Laurence BORDENAVE, Pierre CONORT; TEXF-PU-2005-00150887 Jean.
- [6] : R.Nizard, P. Bizot, L.Sedel, L.Kerboull, Biomatériaux orthopédiques, Orthopédie - Traumatologie : 44-003 (1996).
- [7] : S.C.Mendes, R.L.Reis, Y.P.Bovell, A.M.Cunha, C.A.Van Blitterswijk, et J.D. De Bruijn (2001). Biocompatibility testing of novel starch-based materials with potential application in orthopedic surgery: a preliminary study. *Biomaterials* 22: 2057-2064.
- [8]: T.P. Kunzler, T. Drobek, M. Schuler, N.D. Spencer, Systematic study of osteoblast and fibroblast response to roughness by means of surface-morphology gradients. *Biomaterials* 2007. 28: 2175-2182.
- [9]: A.L. Rosa, M.M. Beloti, Effect of cp Ti Surface Roughness on Human Bone Marrow Cell Attachment, Proliferation, and Differentiation. *Braz Dent J* 2003. 14(1): 16-21.
- [10]: S.K. Sastry, K.B., Focal adhesions: a nexus for intracellular signaling and cytoskeletal dynamics. *Exp. Cell. Res*, 2000. 261: 25-36.
- [11]: M.TALJA: Rat peritoneal implantation test. *Br. J. Urol*, 1985, 57: 329-333.
- [12]: M.TALJA, M.RUUTU, L.C.ANDERSON, O.ALFTHAN: Urinary catheter structure and testing methods in relation to tissue toxicity. *Br. J.Urol*, 1986, p. 58: 443.
- [13]: P.F.UPHILL, D.H. CHRISTOPHER; Developing a positive control for cytotoxicity testing of medical device materials. *Medical Device Technology*, 1990, Nov, 24-27.

- [14]: http://www.urofrance.org/fileadmin/documents/data/PU/2005/PU-2005-00150887-5/TEXF-PU-2005-00150887_5.PDF.
- [15]: M.POURBAIX. Electrochemical corrosion of metallic biomaterials. Biomaterials 1984.
- [16]: JT.SCALES, GD.WINTER; Corrosion of orthopaedic implants. Screws, plates and femoral nailplates. J Bone Joint Surg 1959 ; 41B : p810-819.
- [17]: AG.GRISTINA; Biomaterial-centered infection : microbial adhesion versus tissue intégration. Science 1987 ; 237 : p. 1588-1595.
- [18]: F. Cardarelli, thèse Docteur de l'université de Paul Sabatier-Toulouse, (1996).
- [19]: Corrosion dans l'industrie alimentaire et agricole, Centre Français de la Corrosion, 4 (1980).
- [20]: EN 10088-1 : Aciers inoxydables. - Partie 1 : liste des aciers inoxydables.
- [21]: M. Dupeux ; Aide mémoire sciences des matériaux, éditions Dunod, Paris, 2004, ISBN 2-10-005458-9, p. 212.
- [22] : a b c, J. Barralis, G. Maeder, Métallurgie, élaboration, structures-propriétés, normalisation, collection « les précis AFNOR/Nathan, 2005, ISBN 2-09-179582-8, p103.
- [23] : G.BÉRANGER, J-C.CHARBONNIER, V.CIPAL ; Corrosion intergranulaire liée à la précipitation d'une seconde phase .In & Corrosion Localisée ed. Par DABOSI F. BÉRANGER G. BAROU B. Les Ulis & Les éditions de physique 1994, 302-320.
- [24] : P. Cunat, Aciers inoxydables, critères de choix et structures, Techniques de l'ingénieur, traité Matériaux métalliques, M4540-3, 03/2000.
- [25] : P. Cunat, Aciers inoxydables, résistance à la corrosion, Techniques de l'ingénieur, traité Matériaux métalliques, M4541-6, 06/2000.
- [26] : J. Barralis, G.Maeder - Métallurgie, élaboration, structures-propriétés, normalisation, collection « les précis AFNOR/Nathan, 2005, ISBN 2-09-179582-8, p. 102.
- [27] : Ch. Bonnet, le Soudage, Métallurgie et Produits, Air Liquide /CTAS 2001.
- [28]: W. Helen, JE. Gough. Cell viability, proliferation and extracellular matrix production of human annulus fibrosus cells cultured within PDLLA/Bioglass® composite foam scaffolds in vitro. Acta Biomaterialia 2008, 4: p 230-243.

- [29]: Y.V. Murty, Use of stainless steels in medical applications, in: Materials and processes for medical devices conference, Anaheim, Calif. USA, p. 289-293.
- [30]: J.R. Davis, Metal Handbook , Eds. 1990, p741-761.
- [31]: J.H. Qiu, Passivity and its breakdown on stainless steels and alloys, Surf. Interface Anal, **3**, 2002, p 830-833.
- [32]: I.Gotman, Characteristics of metals used in implants, J. Endourol, 1997, p 383-389.
- [33] : F. Etave, G. Finet, M. Boivin, J.C. Boyer, G. Trioufol et al, Mechanical properties of coronary stents determined by using finite element analysis, J. Biomech, 200, p.1065-1075.
- [34]: C. Trépanier, A.R. Pelton, Effect of strain on the corrosion resistance of Nitinol and stainless steel in simulated physiological environment , in: Materials and processes for medical devices conference, Anaheim, Calif. USA, p.176-179.
- [35]: D. Jenkinson, Stainless steel: The importance of being smooth and passive, Corros. Mater, 2002, p. 10-13.
- [36] : B. Baroux, G. Béranger, C. Lemaitre, Les aciers inoxydables, Eds P. Lacombe, B. Baroux, and G. Béranger, Les Ulis, France: Editions de physique, 1990, p.163-182.
- [37] : C-O.A. Olsson, D. Landolt, Passive films on stainless steels - Chemistry, structure and growth, Electrochem. Acta, 2003.
- [38]: J.L. Gilbert, Z. Bai, j. Bearinger, S. Megremis, The dynamics of oxide films on metallic biomaterials, in: Materials and processes for medical devices conference, Anaheim, Calif. USA, 2004, p.139-143.
- [39] : P. Lacombe, B. Baroux, G. Béranger, Les aciers inoxydables, Eds Les Ulis: Editions de physique, France, 1990.
- [40]: V.S. Muralidharan, Role of anions in the dissolution, passivation and pitting of metals, a review, Corr. Rev, 2003, p. 327-347.
- [41] : J.C. Joud, J.P. Petit, M. Mantel, Caractérisations électrochimiques de l'acido-basicité des surfaces métalliques passivables: application aux aciers inoxydables, La revue de Métallurgie-CIT, 1997, p. 643-654.

- [42] : L.J. Oblonsky, M.P. Ryan, H.S. Isaacs, In situ determination of the composition of surface films formed on Fe-Cr alloys, *J. Electrochem. Soc.*, 1998, p.1922-1932.
- [43]: M. Seo, N. Sato, Surface characterization of stainless steel prepared with various surface treatments, *Trans. Jpn. Inst. Met.*, 21, 1980, p. 805-810.
- [44]: R.O. Adams, A review of the stainless steel surface, *J. Vac. Sci. Technol.*, **1**, 1983, p.12-18
- [45] : S. Jin, A. Atrens, ESCA-Studies of the structure and composition of the passive film formed on stainless steels by various immersion times in 0.1M NaCl solution, *Appl. Phys.*, 42, 1987, p. 149-165.
- [46]: D.B. Macdonald, Passivity-the key to our metals-based civilization. *Pure Appl. Chem.*, 1999, p. 951-978.
- [47]: D. Wallinder, J. Pan, C. Leygraf, A. Delblanc-Bauer, EIS and XPS study of surface modification of 316LVM stainless steel after passivation, *Corros. Sci.*, 1999, p 275-289.
- [48] : G. David, Les aciers inoxydables, propriété, mise en oeuvre, emploi, *Technique et Documentation-Lavoisier*, p. 43- 47 (1990).
- [49] : C. R. Alentejano, I. V. Aoki, *Electrochimica Acta* 49 (2004) p. 2779 – 2785.
- [50] : S. Payan, Thèse Doctorat, de l'université de Bordeaux (2001).
- [51] : S. Brunet, H. Coriou, L. Grall, C. Mahieu, M. Pelras, *desalination*, 3(1967) p118-124.
- [52]: M. Abdallah, *Materials Chemistry and Physics* 82 (2003) p. 786–792.
- [53]: D. Sazou, M. Kourouzidou, E. Pavlidou, *Electrochimica Acta* 52 (2007) p. 4385–4397.
- [54]: K.M. Perkins, M.R. Bache, *International Journal of Fatigue* 27 (2005) p. 1499–1508.
- [55] : L. Hamadou, M. Oulladj, A. Kadri, *Laboratoire des matériaux, électrochimie et corrosion (université Mouloud Mammeri, Algérie)*, *Matériaux* (2002).
- [56]: A.A. Hermas, M. Nakayama, K. Ogura, *Electrochimica Acta* 50 (2005) p. 3640–3647.
- [57]: G. Béranger, C. Lemaître., *Université Technologie, Compiègne, France*, 2006.
- [58]: S.A.M. Refaey, F. Taha, A.M. Abd El-Malak, *Applied Surface Science* 236 (2004) p. 175–185.

- [59]: G.S. Frankel, Pitting corrosion of metals, J. Electrochem. Soc, 1998, p196.
- [60]: D.E. Williams, Studies of initiation of pitting corrosion on stainless steels, J. Electroanal. Chem, 1984, p. 549-564.
- [61] : S. Jin, A. Atrens, Passive films on stainless steels in aqueous media, Appl. Phys, 1990, p. 287-300.
- [62] : A. Rossi, B. Elsemer, G. Hähner, M. Textor, N.D. Spencer, XPS, AES and ToF-SIMS investigation of surface films and the role of inclusions on pitting corrosion in austenitic stainless steel, Surf. Interface Anal, 2000, p. 460-467.
- [63]: T. Suter, H. Bohni, A new microelectrochemical method to study pit initiation on stainless steels, Electrochemi. Acta, 1997, p. 3275.
- [64] : G. Rauwel, F. Durand, J. Criquelion, Corrosion des aciers de l'instrumentation chirurgicale (1999).
- [65] : M. Haidopoulos, Thèse docteur de l'université de Laval (2005).
- [66]: K.J. Bundy, V.H. Desai, Corrosion and degradation of implant materials, Eds A.C. Fraker and C.D. Griffin, American Society for testing and materials, Philadelphia, 1985, p. 73-90
- [67]: C. Trépanier, A.R. Pelton, Effect of strain on the corrosion resistance of Nitinol and stainless steel in simulated physiological environment, in: Materials and processes for medical devices conference, Anaheim, Calif. USA, 2004, p. 176-179
- [68]: N.J.Laycock , J.S. Noh,S.P.White , D.P. Krouse, Corrosion Science 47 (2005) 3140–3177.
- [69] : P-Fievet, Thèse de docteur, INP Toulouse (1992).
- [70] : A-F Gourgues-Lorenzon, Chapitre XXV : Durabilité et effets d'environnement.
- [71]: K.J. Bundy, Corrosion and other electrochemical aspects of biomaterials, Crit. Rev. Biomed. Eng. Field, 1994, p. 139.
- [72]: G.E. Coates, Effect of some surface treatments on corrosion on stainless steel, A review. Mater. Performance, 1990, p.61-65.

- [73]: P. Lacombe, B. Baroux, G. Béranger, Les aciers inoxydables Eds Les Ulis: Editions de physique, France, 1990.
- [74]: R.O. Adams, A review of the stainless steel surface, *J. Vac. Sci. Technol*, **1**, 1983, 12-18.
- [75]: J.C. Palmaz, S. Bailey, D. Marton, E.A. Sprague, Influence of stent design and material composition on procedure outcome, *J. Vasc. Surg*, 2002, p. 1031-1039 .
- [76]: N. Istephaneous, Z. Bai, J.L. Gilbert, K. Rohly, A. Belu et al, Oxide films on metallic biomaterials: Myths, facts and opportunities, *Mater. Sci. Forum*, 2003, p. 3157-3164.
- [77]: T. Hanawa, S. Hiromoto, A. Yamamoto, D. Kuroda, K. Asami, XPS characterization of the surface oxide film of 316L stainless steel samples that were located in quasi-biological environments, *Mater. Trans*, 2002, p. 3088-3092.
- [78]: T.A. Horbett, Principles underlying the role of adsorbed plasma proteins in blood interactions with foreign materials, *Cardiovasc. Pathol*, 1993, p. 137S-148S.
- [79]: M. Vinnichenko, T. Chevolleau, M.T. Pham, L. Poperenko, M.F. Maitz, Spectroellipsometry, AFM and XPS probing of stainless steel surfaces subjected to biological influences, *Appl. Surf. Sci*, 2002, p. 41-50.
- [80]: T. Hanawa, Evaluation techniques of metallic biomaterials in vitro, *Sci. Technol. Adv. Mater*, 2002, p. 289-295.
- [81]: M. Aziz-Kerrzo, K.G. Conroy, A.M. Fenelon, S.T. Farrell, C.B. Breslin, Electrochemical studies on the stability and corrosion resistance of titanium-based implant materials, *Biomaterials*, 2001, p. 1531-1539.
- [82]: S. Haupt, H.-H. Strehblow, A combined surface analytical and electrochemical study of the formation of passive layers on Fe/Cr alloys in 0.5 M H₂SO₄, *Corros. Sci*, 1995, p. 43-54
- [83]: T. Hanawa, Reconstruction and regeneration of surface oxide film on metallic materials in biological environments, *Corros. Rev*, 2003, p. 161-181.
- [84]: R. Schmidt, Comportement des matériaux dans les milieux biologiques, Eds P.P.e.u. romandes, Springer-Verlag, Berlin, 1999, p. 21-58.
- [85]: V.S. Muralidharan, Role of anions in the dissolution, passivation and pitting of metals, a review, *Corr. Rev*, 2003, p. 327.
- [86]: H-H. Strehblow, Breakdown of passivity and localized corrosion: Theoretical concepts and fundamental experimental results. *Werkst. Korr*, 1984, p.437- 448.

- [87]: J.-E. Sundgren, P. Bodo, I. Lundstrom, A. Berggren, S. Hellem, Auger electron spectroscopic studies of stainless-steel implants, *J. Biomed. Mater. Res*, 1985, p. 663-671.
- [88]: M.L. Pereira, A.M. Abreu, J.P. Sousa, G.S. Carvalho, Chromium accumulation and ultrastructural changes in the mouse liver caused by stainless steel corrosion products, *J. Mater. Sci.-Mater. Med*, 6, 1995, p. 523-527.
- [89]: J.C. Wataha, N.L. O'Dell, B.B. Singh, M. gahazi, G.M. Whitford et al. , Relating nickel-induced tissue inflammation to nickel release in vivo, *J. Biomed. Mater. Res*, 2001, p. 537-544
- [90]: A. Gershlick, J. Baron, Dealing with in-stent restenosi. *Heart*, 1998, p. 319-323.
- [91]: K. Merritt, S.A. Brown, N.A. Sharkey, Blood distribution of nickel, cobalt, and chromium following intramuscular injection into hamsters, *J. Biomed. Mater.Res*, 1984, p. 991-1004.
- [92]: N. Hallab, J.J. Jacobs, J. Black, Hypersensitivity to metallic biomaterials: A review of leukocyte migration inhibition assays, *Biomaterials*.
- [93]: S.A. Brown, K. Zhang, K. Merritt, J.H. Payer, In vivo transport and excretion of corrosion products from accelerated anodic corrosion of porous coated F75 alloy, *J. Biomed. Mater. Res*, 1993, p. 1007-1017.
- [94]: A. Bartolozzi, J. Black, Chromium concentrations in serum, blood clot and urine from patients following total hip arthroplasty, *Biomaterials*, 1985, p. 2-8.
- [95]: M. Garnier, J. Delamar, *Dictionnaire des termes techniques de médecine*, Eds 19eme, Paris, 1974.
- [96]: M. Haïdopoulos, F. El Feninat, D. Mantovani, M.Eds. "Encyclopedia of Biomaterials and Biomedical Engineering", Dekker, New York. 2004, p.1340-1347.
- [97]: EG. Gongalez, Mirza-Rosca.JC.Study of the corrosion behavior of titanium and some of its alloys for biomedical and dental implant applications. *Chem* 1999.p. 471-109.
- [98]: M. Jerome, *Techniques électrochimiques et appareillages utilisés en corrosion*, Ecole centale de Paris/ Chatenay Malabry, 1982.
- [99]: Didier Devilliers, *Cinétique électrochimique dans les systèmes inorganiques*, K830v2, Technique d'ingénieur.
- [100]: Professeur J.Bernard, *Quelques généralités sur le mesures d'impédance électrochimique*, Université de franche-comté, 1990.

- [101]: Jean-Baptiste Jorcin , Spectroscopie d'impédance électrochimique locale: caractérisation de la délamination des peintures et de la corrosion des alliages Al-Cu, thèse de doctorat, L'institut national polytechnique de Toulouse 2007.
- [102] : D. Landolt, Corrosion et Chimie de Surface des Métaux, 1st Edition, Alden Press, Oxford 1993
- [103] : DERRIEN, La corrosion des matériaux métalliques dans le bâtiment. Edition. Centre scientifique et Technique du Bâtiment, 1990.
- [104]: K.M. Perkins, M.R. Bache, International Journal of Fatigue 27 (2005) p. 1499–1508.
- [105]: Wilson, Copyright 2011 by Wilson Hardness on Instron Company.
- [106]: Dr.Ashis Kumar Kar, Kuntal Mukherjee , Soumen Sardar ,Tapas Kumar Maity, Srikanta De , Surajit Majumdar. Failure analysis of 316L stainless steel orthopedic implants on aging induced with sports physiology: A biomechanical study.
- [107] : C. Rochaix, Electrochimie thermodynamique-cinetique, Edition, France 1996.
- [108]: A. Higgisson, R.C. Newman, R.P.M. Procter, Corros. Sci. 29 (1989) p. 1293.
- [109]: P. Baradlai, J.H. Potgieter, W.O. Bernard, L. Tomcsanyi, K. Varga, Mater. Sci. Forum 185–188 (1995) p. 759.
- [110] : P. Peled, D. Itzhak, Corros. Sci. 32 (1991) p. 83.
- [111] : Johanna MULLER, Etude électrochimique et caractérisation des produits de corrosion formés à la surface des bronzes Cu-Sn en milieu sulfate, thèse de doctorat, université Paris Est – Créteil, 2010.
- [112]: Christopher M.A. Brett, Florin Trandafir, The corrosion of dental amalgam in artificial salivas: an electrochemical impedance study, Journal of Electroanalytical Chemistry 572, 2004.
- [113]: W.H. Mulder, J.H. Sluyters, Electrochim. Acta 25 (1995) p. 187.
- [114] : E. Navarro-Flores, Z. Chong, S. Omanovic, J. Mol. Catal. A Chem. 226 (2005) p. 179.
- [115]: N.E.Hakiki, M.Da Cunha Belo, A.M.P. Simoes, M.G.S.Ferreira, Journal of Electrochemical Society, 1989: p. 1328.
- [116]: I.Milosev, H-H. Strehlow, Biomedical Materials Research, 2000: p. 404.
- [117]: N.Ramasubramanian; N.Preocanin; Davidson R. D. J. Electrochem. Soc. 1985, p. 132, 793.

[118]: I.Olefjord; B.Brox; Jelvestam, U. J. Electrochem. Soc. 1985,p. 132, 2854.

[119]: R. Kirchheim; B.Heine; H.Fischmeister; S.Hofmann; H.Knote; U.Stolz. Corrosion Science 1989, p. 29, 899.

[120]: M. F.Montemor; A. M. P. Simões ; M.G.S. Ferreira; M. Da Cunha Belo; Corrosion Science 1999, p. 41, 17.

[121]: Feth-Allah Setta , Anne Neville, Institute of Engineering Thermofluids, Surfaces and Interfaces, School of Mechanical Engineering, University of Leeds, Leeds, LS2 9JT, UK. Efficiency assessment of inhibitors on CaCO₃ precipitation kinetics in the bulk and deposition on a stainless steel surface (316 L).

[122] : S. Virtanen a, I. Milos̆ev b,c, E. Gomez-Barrena d, R. Trebs̆e c, J. Salo e, Y.T. Kontinen f,g,h , Special modes of corrosion under physiological and simulated physiological conditions, Acta Biomaterialia 4 (2008) p. 468–476.

Résumé :

L'acier chirurgical inoxydable de type 316L est l'un des matériaux qui sont largement utilisés comme implants dans la chirurgie orthopédique. Le but de ce travail est d'étudier la biocompatibilité de l'acier 316L, destiné à la fabrication des plaques à vis, de haute teneur en chrome et basse teneur en carbone, dans un milieu simulé du sang.

L'échantillon sous forme cylindrique de surface $1,32 \text{ cm}^2$, a été caractérisé par l'analyse spectrale pour l'identification de la composition chimique, la caractérisation mécanique (la micro-dureté Rockwell), aussi physicochimique (diffraction par les rayons X), et enfin par des mesures électrochimiques (étude de l'évolution du potentiel libre, réalisation des courbes de polarisation et la spectroscopie d'impédance électrochimique), ceci, en étudiant l'influence de l'agitation et du milieu électrolytique de différent pH.

La résistance à la corrosion de l'acier inoxydable 316L a été étudiée dans les différentes solutions suivantes: NaCl 3%, H₂O, H₂SO₄ 2% et la solution de Ringer, ainsi que l'effet de la diffusion de l'oxygène.

Les résultats de cette étude peuvent se résumer comme suit:

- Le potentiel le plus noble correspond au système : 316L / solution de Ringer suivi par les systèmes : 316L/ H₂O, 316L/H₂SO₄2% et 316L / NaCl3%.
- L'agitation de la solution, au cours de l'essai, modifie le potentiel de corrosion, suggérant une nette évolution de la nature du film passif.
- Le processus faradique atteint sa vitesse de corrosion maximale dans le milieu NaCl 3%.
- La solution d'acide sulfurique à 2%, ayant la plus faible valeur de pH, est la solution la plus agressive, la densité de courant de corrosion atteint une valeur maximale.

Cette étude a ainsi démontré que la meilleure tenue à la corrosion intéresse la solution de Ringer, milieu simulant le sang humain.

Mots clés : acier inoxydable 316L, chirurgie orthopédique, biocompatibilité, corrosion, solution de ringer.

Abstract:

Stainless steel surgical quality (316L stainless steel) is one of the materials that are widely used as implants in orthopedic surgery. The aim of this work is to study the biocompatibility of 316L stainless steel, for the manufacture of screw plates having high chromium and low carbon contents, in a simulated blood medium.

The specimen having a cylindrical shape with a surface of $1,32\text{cm}^2$, has been characterized by a spectral analysis for the identification of the chemical composition, a mechanical characterization (hardness Rockwell), physicochemical (X-ray diffraction), and finally electrochemical measurements (monitoring the free potential evolution, plots of polarization curves and electrochemical impedance spectroscopy measurements), taking into account the influence of agitation and the different pH of the medium.

The corrosion resistance of stainless steel 316L has been studied under the following different solutions: NaCl 3%, H₂O, H₂SO₄ 2 % and Ringer's solution, with the effect of the oxygen diffusion.

The results of this study can be resumed as:

- The noblest potential corresponds to the system: 316L / Ringer's solution followed by 316L / H₂O, 316L / H₂SO₄ and 316L / NaCl 3%.
- Stirring the solution during the test changes the corrosion potential, suggesting a significant change in the nature of the passive film.
- The faradic process reaches its maximum rate of corrosion in the NaCl 3 % medium.
- The solution of 2% sulfuric acid, having the lowest pH value, is the most aggressive solution; the corrosion current density reaches a maximum value.

The electrochemical study reveals the best corrosion resistance of 316L stainless steel in Ringer's solution

Keywords: Stainless steel surgical, orthopedic surgery, biocompatibility, corrosion, Ringer's solution.

:

يعتبر الفولاذ (316 L) من بين الحياة لعينة فولاذ 316L الهـ هذا هو .
نسبة معتبرة من الكروم ونسبة ضئيلة من الكربون والمستعمل لتصنيع ير في وسط محضر له نفس

العينة لديها سطحه 1,32 2 حيث تم فحص العينات باستعمال: التحليل الطيفي
لتحديد التركيب الكيميائي، الميكانيكية (قياس الصلابة) ، الفيزيوكيميائية (حيود السينية)
الكهروكيميائية (تغير كمون التآكل، منحنيات القطبية، مطيافية الممانعة الكهروكيميائية) أين تم دراسة تأثير
الأكسجين و وسط التحلل الكهربائي .

الفولاذ الغير قابل للصدأ 316L المحاليل التالية: H_2SO_4 H_2O $NaCl$ 3%
التركيز 2% محلول محضر له نفس خصائص الدم، بالإضافة إلى تأثير الأكسجين .

هذه :

- توتر التآكل الفولاذ الغير قابل للصدأ 316 L في المحلول المصنع الذي له نفس خصائص الدم أكثر ايجابية
من توتره في المحاليل التالية : H_2SO_4 2% H_2O $NaCl$ 3% .

- الأكسجين يؤثر طبيعة سيد .

- التآكل أقصى قيمة لها في محلول 3% $NaCl$.

- الكبريتيك ذو التركيز 2 هو عدوانية، حيث يصل تيار قيمة .

تظهر الكهروكيميائية 316 L
الخصائص المشابهة لخصائص الدم .

المفتاحية : (316 L) ، الانسجام الحيوي، التآكل، .