

**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE**

*MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR  
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE*

**UNIVERSITE MENTOURI DE CONSTANTINE  
FACULTE DES SCIENCES EXACTES  
DEPARTEMENT DE PHYSIQUE**

N° d'ordre :  
Série :

**THESE**

Présentée en vue de l'obtention du diplôme de Doctorat en Sciences

**en Physique**

Spécialité : **Sciences des Matériaux**

Option : **Métallurgie**

**THEME**

*Comportement électrochimique et propriétés mécaniques de l'alliage  
de Titane Ti6Al4V. Effet des traitements de surface.*

**par**

**NOUCER EL AMINE**

Soutenue le : 23 / 05 / 2009

Devant le jury :

Président :	A. CHARI	Prof.	Université Mentouri-Constantine
Rapporteur :	M-H. KHIREDINE	M.C.	Université Mentouri-Constantine
Examineurs :	O. EL-KEDIM	Prof.	Université Belfort-Montbéliard (France)
	Z. BOUMERZOUG	Prof.	Université Mohamed Khider-Biskra
	A.H. MENIAI	Prof.	Université Mentouri-Constantine
	H. CHADLI	M.C.	Université Badji Mokhtar-Annaba

# Remerciements

Ce sont pour vous les premières lignes à lire avant bien d'autres. Pour moi, ce sont les dernières à écrire. Celles-ci pour rappeler qu'une thèse n'est pas seulement un mémoire de plus de cent pages mais avant tout un travail qui n'aurait pu être mené à bien sans l'aide de nombreuses personnes.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude envers Monsieur Mohammed Hachemi KHIREDDINE, Maître de Conférences, mon directeur de thèse, pour sa disponibilité, sa rigueur, son soutien et son engagement durant la réalisation de cette thèse.

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 Abdelhamid CHARI, Professeur à l'université de Constantine, pour avoir eu la gentillesse d'accepter de présider ce jury.

J'exprime ma gratitude à monsieur Omar EL KEDIM, Professeur à l'Université de Technologie de Belfort-Montbéliard (France), pour s'être déplacé afin de participer à mon jury de thèse en tant qu'examineur.

Je voudrais remercier Monsieur Abd Elsalam Hacene MENIAI, Chef de Département de Chimie Industrielle de l'Université Mentouri-Constantine, pour sa disponibilité à examiner et à juger ce travail.

J'exprime ma gratitude à monsieur Zakaria BOUMERZOUG, Professeur, Chef de Département de Métallurgie à l'Université de Biskra, pour s'être déplacé afin de participer à mon jury de thèse en tant qu'examineur, malgré ses charges administratives.

J'adresse un remerciement particulier à Monsieur Hacene CHADLI, Maître de Conférences à l'université de Annaba pour sa participation au jury de thèse comme

examineur. Il a été mon encadreur de Magister. C'est en effet lui qui m'a fait découvrir le domaine de la corrosion électrochimique et m'a fourni les échantillons de Titane pour la réalisation de cette thèse.

Je tiens à remercier le Professeur Djamel HAMANA, Directeur du Laboratoire de Transformations de Phases, pour m'avoir accueilli au sein de son Laboratoire, et sa grande disponibilité pour la réalisation de ce travail.

Monsieur Aïssa AMRI, Chef de Département d'Usinage CPG-Constantine a eu l'amabilité de m'apporter son précieux concours dans la préparation des échantillons nitrurés. Qu'il soit ici chaleureusement remercié.

Mes remerciements vont aussi à toutes les personnes du laboratoire, spécialement Madame D. KHIREDINE, Professeur, et Messieurs L. HADJEDJ, Maître de Conférences, R. KOUTCHOUKALI, Chargé de Cours et M. BOUCHEAR, Professeur, pour l'ambiance cordiale qu'ils ont su créer au sein du laboratoire.

Mes remerciements vont également à mes amis YAHIA, HAYOUNE, EUTAMENE, BOUSBA, HAZMOUNE, MECHAALA, HANACHE, TALAB-HACINE, GACI, AOUABDIA, HANINI, FAKHRI, OUMEDOUR, AZIZI, LOULACHI et AMRI pour le soutien moral qu'ils m'ont apporté.

Je ne saurais terminer sans remercier chaleureusement toutes les personnes du département de chimie industrielle et spécialement Fatima-Zohra.

Enfin, un grand merci à tous ceux, et ils ont trop nombreux pour être cités, qui par leurs encouragements m'ont permis de finaliser ce travail.

# LISTE DES FIGURES

<i>Figure</i>	<i>Titre</i>	<i>Page</i>
I.1	Structure de la double couche en absence de polarisation électrochimique.	7
I.2	Courbes élémentaires anodique et cathodique et courbe globale de polarisation (échelle linéaire).	10
I.3	Courbe $\log   I   = f(E)$ et droites de Tafel.	11
I.4	Représentation schématique d'un système de corrosion (échelle semi-log).	12
I.5	Interface métal/électrolyte.	13
I.6	Courbe de polarisation anodique caractéristique d'un métal passivable.	13
I.7a	Définitions du potentiel de piqûres et du potentiel de repassivation.	14
I.7b	Courbes intensité-potentiel $I(E)$ avec des réactions cathodiques $K_1$ et $K_2$ aux pouvoirs oxydants différents [10].	15
I.8	Schéma d'un système électrochimique non linéaire soumis à une perturbation sinusoïdale.	22
I.9	Représentation de l'impédance dans le plan complexe (diagramme de Nyquist).	22
I.10	Représentation du module et de la phase de l'impédance en fonction de la fréquence (Diagramme de Bode) correspondant à une interface électrode/solution.	23
I.11	Circuits électrique équivalent de Randles de l'interface électrode/solution avec réaction faradique sans contrôle diffusionnel <b>(a)</b> et sa représentation dans le plan complexe de Nyquist <b>(b)</b> .	25
I.12	Circuit électrique équivalent avec contrôle diffusionnel ( $R_e$ : résistance de l'électrolyte, $R_t$ : résistance de transfert de charges, $C_d$ : capacitance de la double couche, $W$ : impédance de Warburg) <b>(a)</b> , et sa représentation dans le plan de Nyquist <b>(b)</b> .	26
I.13	Circuit électrique équivalent d'une électrode recouverte par un revêtement <b>(a)</b> et sa représentation dans le plan de Nyquist <b>(b)</b> .	27
I.14	Différentes techniques d'analyse de surface [24].	28

<b>II.1</b>	Cristallographie du titane pur en fonction de la température : A : Etat liquide, B : phase $\beta$ cubique centrée ( $a = 3,32 \text{ \AA}$ ), C : Phase $\alpha$ hexagonale compacte ( $a = 2,95 \text{ \AA}$ ; $c = 4,68 \text{ \AA}$ ; $c/a = 1,587$ ).	<b>30</b>
<b>II.2</b>	Diagramme schématique pseudo-binaire du TA6V [45].	<b>32</b>
<b>II.3</b>	Schématization des flux de matière (électrons, ions) et réactions électrochimiques participant au processus de croissance d'un film passif formé sur un métal placé en solution aqueuse à température ambiante [48].	<b>40</b>
<b>II.4</b>	Les différentes formes de $\text{TiO}_2$ [50].	<b>42</b>
<b>II.5</b>	Diagramme de Pourbaix du Titane.	<b>52</b>
<b>II.6</b>	Diagramme d'équilibre Titane-Azote.	<b>64</b>
<b>II.7</b>	Mécanisme de formation des couches nitrurées.	<b>65</b>
<b>III.1</b>	Cellule utilisée : CEC/TH Tacussel.	<b>71</b>
<b>III.2</b>	Montage pour essais électrochimiques.	<b>72</b>
<b>III.3</b>	Microscope métallographique OLYMPUS BX51M.	<b>73</b>
<b>III.4</b>	Diffractomètre: Siemens D8 Advance.	<b>74</b>
<b>III.5</b>	Microduromètre semi automatique de type ZWICK à pénétration Vickers.	<b>75</b>
<b>III.6</b>	Dilatometre différentiel ADAMEL LHOMARGY de type DI24.	<b>75</b>
<b>IV.1</b>	Microstructure du TA6V à l'état initial.	<b>77</b>
<b>IV.2</b>	Diagramme de diffraction des rayons X du $\text{Ti6Al4V}$ à l'état de réception.	<b>78</b>
<b>IV.3</b>	Courbe dilatométrique de l'alliage TA6V du cycle complet.	<b>79</b>
<b>IV.4</b>	Courbe dilatométrique du cycle de chauffage et courbe dérivée du segment de chauffage de l'alliage TA6IV.	<b>80</b>
<b>IV.5</b>	Evolution du potentiel de corrosion avec le temps de l'alliage $\text{Ti6Al4V}$ dans $\text{NaCl}$ à 3%.	<b>81</b>
<b>IV.6</b>	Courbes de polarisation cyclique du système $\text{Ti6Al4V/NaCl}$ 3%. Vitesse de balayage : 5 mV/s.	<b>82</b>
<b>IV.7</b>	Courbes de polarisation cyclique du système $\text{Ti6Al4V/NaCl}$ , 3%. Vitesse de balayage : 1 mV/s.	<b>82</b>
<b>IV.8</b>	Courbes de polarisation cyclique du système $\text{Ti6Al4V/NaCl}$ 3%. Vitesse de balayage : 0,5 mV/s.	<b>83</b>
<b>IV.9</b>	Courbes de polarisation cyclique du système $\text{Ti6Al4V/NaCl}$ , 3%. Vitesse de balayage : 0.25 mV/s.	<b>83</b>

<b>IV.10</b>	Diagrammes de Nyquist du système Ti6Al4V/NaCl 3% à différents potentiels imposés.	<b>86</b>
<b>IV.11</b>	Diagrammes de Bode représentant le module de l'impédance en fonction de la fréquence à différents potentiels imposés pour le système Ti6Al4V/NaCl 3%.	<b>86</b>
<b>IV.12</b>	Diagrammes de Bode représentant le déphasage en fonction de la fréquence à différents potentiels imposés pour le système Ti6Al4V/NaCl 3%.	<b>87</b>
<b>IV.13</b>	Evolution du potentiel de corrosion avec le temps de l'alliage Ti6Al4V dans 0,1 N H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .	<b>89</b>
<b>IV.14</b>	Courbes de polarisation cyclique du système Ti6Al4V/H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . Vitesse de balayage : 5 mV/s.	<b>89</b>
<b>IV.15</b>	Courbes de polarisation cyclique du système Ti6Al4V/H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . Vitesse de balayage : 1 mV/s.	<b>90</b>
<b>IV.16</b>	Courbes de polarisation cyclique du système Ti6Al4V/H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . Vitesse de balayage : 0,5 mV/s.	<b>90</b>
<b>IV.17</b>	Figure IV.17 : Courbes de polarisation cyclique du système Ti6Al4V/H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . Vitesse de balayage : 0,25 mV/s.	<b>91</b>
<b>IV.18</b>	Diagrammes de Nyquist du système Ti6Al4V/H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.1N à différents potentiels imposés.	<b>93</b>
<b>IV.19</b>	Diagrammes de Bode représentant le déphasage en fonction de la fréquence à différents potentiels imposés pour le système Ti6Al4V/H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.1 N.	<b>93</b>
<b>IV.20</b>	Diagrammes de Bode représentant le module de l'impédance en fonction de la fréquence, à différents potentiels imposés pour le système Ti6Al4V/H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.1 N.	<b>94</b>
<b>IV.21</b>	Evolution du potentiel de corrosion avec le temps de l'alliage Ti6Al4V dans SBF.	<b>95</b>
<b>IV.22</b>	Courbes de polarisation cyclique du système Ti6Al4V/milieu biologique SBF. Vitesse de balayage : 5 mV/s.	<b>96</b>
<b>IV.23</b>	Courbes de polarisation cyclique du système Ti6Al4V/milieu biologique SBF. Vitesse de balayage : 1 mV/s.	<b>96</b>
<b>IV.24</b>	Courbes de polarisation cyclique du système Ti6Al4V/milieu biologique SBF. Vitesse de balayage : 0.5 mV/s.	<b>97</b>
<b>IV.25</b>	Courbes de polarisation cyclique du système Ti6Al4V/milieu biologique SBF. Vitesse de balayage : 0,25 mV/s.	<b>97</b>
<b>IV.26</b>	Diagrammes de Nyquist de système Ti6Al4V/SBF à différents potentiels imposés.	<b>99</b>
<b>IV.27</b>	Diagrammes de Bode représentant le module de l'impédance	<b>99</b>

en fonction de la fréquence à différents potentiels imposés pour le système Ti6Al4V/SBF.

<b>IV.28</b>	Diagrammes de Bode représentant le déphasage en fonction de la fréquence à différents potentiels imposés pour le système Ti6Al4V/SBF.	<b>100</b>
<b>IV.29</b>	Influence de la vitesse de balayage sur le potentiel de corrosion dans les trois milieux.	<b>102</b>
<b>IV.30</b>	Influence de la vitesse de balayage sur le courant de corrosion dans les trois milieux.	<b>102</b>
<b>IV.31</b>	Influence de la vitesse de balayage sur le taux de corrosion dans les trois milieux.	<b>103</b>
<b>IV.32</b>	Influence du potentiel imposé sur la résistance de transfert de charges dans les trois milieux.	<b>103</b>
<b>IV.33</b>	Influence du potentiel imposé sur l'épaisseur du film d'oxyde formé à la surface du Ti6Al4V dans les trois milieux.	<b>104</b>
<b>IV.34</b>	Influence du potentiel imposé sur la capacité dans les trois milieux.	<b>104</b>
<b>IV.35</b>	Coupe transversale de l'alliage Ti-6Al-4V nitruré.	<b>106</b>
<b>IV.36</b>	Micrographie de la surface de l'alliage Ti6Al4V nitrurée réalisée au MEB.	<b>107</b>
<b>IV.37</b>	Diagramme de diffraction des rayons X du Ti6Al4V nitruré.	<b>108</b>
<b>IV.38</b>	Profils de microdureté après traitement de nitruration sur l'alliage TA6IV.	<b>109</b>
<b>IV.39</b>	Evolution de la microdureté avec la charge appliquée.	<b>109</b>
<b>IV.40</b>	Evolution du potentiel de corrosion avec le temps de l'alliage Ti6Al4V nitruré dans NaCl 3%.	<b>110</b>
<b>IV.41</b>	Courbes de polarisation cyclique du système Ti6Al4V nitruré /NaCl 3%, après une demi-heure d'immersion.	<b>111</b>
<b>IV.42</b>	Courbes de polarisation cyclique du système Ti6Al4V nitruré /NaCl 3%, après 14 jours d'immersion.	<b>113</b>
<b>IV.43</b>	Représentation dans le plan de Nyquist du diagramme d'impédance du système Ti6Al4V nitruré/NaCl 3% après 5 mn, 30 mn et 1 h d'immersion (milieu aéré).	<b>114</b>
<b>IV.44</b>	Diagrammes de Bode représentant le module de l'impédance en fonction de la fréquence du système Ti6Al4V nitruré/NaCl 3% après 5 mn, 30 mn et 1 h d'immersion.	<b>114</b>
<b>IV.45</b>	Diagrammes de Bode représentant le déphasage en fonction de la fréquence du système Ti6Al4V nitruré/NaCl 3% après 5mn,	<b>115</b>

30 mn et 1 h d'immersion.

<b>IV.46</b>	Représentation dans le plan de Nyquist de l'impédance du système Ti6Al4V nitruré/NaCl 3% après 5, 24 et 30 h d'immersion (milieu aéré).	<b>115</b>
<b>IV.47</b>	Diagrammes de Bode représentant le module de l'impédance en fonction de la fréquence du système Ti6Al4V nitruré/NaCl 3% après 5, 24 et 30 h d'immersion.	<b>116</b>
<b>IV.48</b>	Diagrammes de Bode représentant le déphasage en fonction de la fréquence du système Ti6Al4V nitruré/NaCl 3% après 5, 24 et 30 h d'immersion.	<b>116</b>
<b>IV.49</b>	Représentation dans le plan de Nyquist de l'impédance du système Ti6Al4V nitruré/NaCl 3% après 72, 96 et 168 h d'immersion (en milieu aéré).	<b>117</b>
<b>IV.50</b>	Diagrammes de Bode représentant le module de l'impédance en fonction de la fréquence du système Ti6Al4V nitruré/NaCl 3% après 72, 96 et 168 h d'immersion.	<b>117</b>
<b>IV.51</b>	Diagrammes de Bode représentant le déphasage en fonction de la fréquence du système Ti6Al4V nitruré/NaCl 3% après 72, 96 et 168 h d'immersion.	<b>118</b>
<b>IV.52</b>	Représentation dans le plan de Nyquist de l'impédance du système Ti6Al4V nitruré/NaCl 3% après 250 et 336 h d'immersion (en milieu aéré).	<b>118</b>
<b>IV.53</b>	Diagrammes de Bode représentant le module de l'impédance en fonction de la fréquence du système Ti6Al4V nitruré/NaCl 3% après 250 et 336 h d'immersion.	<b>119</b>
<b>IV.54</b>	Diagrammes de Bode représentant le déphasage en fonction de la fréquence du système Ti6Al4V nitruré/NaCl 3% après 250 et 336 h d'immersion.	<b>119</b>
<b>IV.55</b>	Variation des résistances de transfert de charges et de Warburg en fonction du temps d'immersion.	<b>122</b>
<b>IV.56</b>	Coupe micrographique de l'acier inoxydable 304L à l'état de réception.	<b>126</b>
<b>IV.57</b>	Diagramme de diffraction des rayons X du 304L à l'état de réception.	<b>126</b>
<b>IV.58</b>	Evolution du potentiel de corrosion avec le temps du Ti6Al4V et du 304L dans NaCl à 3%.	<b>127</b>
<b>IV.59</b>	Courbes comparatives de polarisation cyclique du Ti6Al4V et du 304L dans NaCl 3%, avec une vitesse de balayage de 1 mV/s.	<b>128</b>
<b>IV.60</b>	Diagrammes de Nyquist des deux matériaux TA6V et 304L dans	<b>129</b>



NaCl 3% à leurs potentiels d'équilibre respectifs.

- |              |   |            |
|--------------|---|------------|
| <b>IV.61</b> | Diagrammes de Bode représentant le déphasage en fonction de la fréquence des deux matériaux TA6V et 304L dans NaCl 3% à leurs potentiels d'équilibre respectifs.              | <b>129</b> |
| <b>IV.62</b> | Diagrammes de Bode représentant le module de l'impédance en fonction de la fréquence, des deux matériaux TA6V et 304L dans NaCl 3% à leurs potentiels d'équilibre respectifs. | <b>130</b> |

# LISTE DES TABLEAUX

<i>Tableau</i>	<i>Titre</i>	<i>Page</i>
I.1	Impédances des composants électriques élémentaires.	24
II.1	Classification des éléments d'alliage selon leur influence sur les phases $\alpha$ et $\beta$ .	31
II.2	Propriétés physiques du titane comparé à d'autres matériaux.	35
II.3	Potentiers normaux $E^\circ$ à 25°C/ ECS [48].	38
II.4	Composition de milieux quasi-physiologiques d'après Leinenbach [84].	48
II.5	Composition chimique de la solution biologique de Hank's d'après Lakshimi [85].	49
II.6	Différentes compositions chimiques de la solution tampon de phosphate.	49
III.1	Composition de l'alliage Ti6Al4V (% massique).	67
III.2	Composition du milieu SBF utilisé.	68
III.3	Composition des bains non activés.	68
III.4	Composition des bains activés.	70
IV.1	Résultats de polarisation cyclique à différentes vitesses de balayage dans NaCl à 3%.	85
IV.2	Résultats obtenus $C$ , $n$ et $\theta_{\max}$ pour différents potentiels choisis sur le palier de passivation pour le système Ti6Al4V/NaCl 3%.	88
IV.3	Résultats de polarisation cyclique à différentes vitesses de balayage dans H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.1N.	92
IV.4	Résultats obtenus $C$ , $n$ et $\theta_{\max}$ pour différents potentiels choisis sur le palier de passivation pour le système Ti6Al4V/H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.1N.	94
IV.5	Résultats de polarisation cyclique à différentes vitesses de balayage dans SBF.	98
IV.6	Résultats obtenus $C$ , $n$ et $\theta_{\max}$ pour différents potentiels choisis sur le palier de passivation pour le système Ti6Al4V/SBF.	100

<b>IV.7</b>	Résultats de polarisation cyclique appliquée à TA6V nitruré, pendant 30 minutes d'immersion dans NaCl 3%.	<b>112</b>
<b>IV.8</b>	Résultats de polarisation cyclique appliquée à TA6V nitruré, pendant 14 jours d'immersion dans NaCl 3%.	<b>113</b>
<b>IV.9</b>	Les différents paramètres d'impédance relatifs au matériau nitruré en fonction du temps d'immersion dans NaCl 3%.	<b>122</b>
<b>IV.10</b>	Quelques nuances d'aciers inoxydables.	<b>124</b>
<b>IV.11</b>	Composition de l'acier inoxydable 304L.	<b>125</b>
<b>IV.12</b>	Microdureté des deux matériaux 304L et Ti6Al4V.	<b>126</b>
<b>IV.13</b>	Résultats de polarisation cyclique pour TA6V et 304L dans NaCl 3%.	<b>128</b>
<b>IV.14</b>	Les différents paramètres d'impédance relatifs aux matériaux TA6V et 304L dans NaCl 3%.	<b>130</b>

# LISTE DES SYMBOLES & ABREVIATIONS

- $C_{dc}$  : Capacité de double couche.
- PHI : Plan de Helmholtz Interne.
- PHE : Plan de Helmholtz Externe.
- Red : Réducteur.
- Ox : Oxydant.
- ECS : Electrode au calomel saturé.
- I : Courant global de la réaction.
- $I_a$  : Courant anodique de la réaction au niveau de la surface de l'électrode.
- $I_c$  : Courant cathodique de la réaction.
- $\alpha$  : Facteur de symétrie.
- n : Nombre d'électrons échangés.
- F : Constante de Faraday.
- $K_{Ox}, K_{Re}$  : Constantes de vitesse des réactions d'oxydation et de réduction respectivement.
- $C_{Red}$  : Concentration de l'espèce Red au niveau de la surface de l'électrode.
- $C_{Ox}$  : Concentration de l'espèce Ox au niveau de la surface de l'électrode.
- E : Potentiel.
- R : Constante des gaz parfaits.
- T : Température.
- $E_{rev}$  : Potentiel réversible.
- $I_0$  : Courant d'échange à l'équilibre.
- $\eta$  : Surtension ou écart de potentiel par rapport à la valeur d'équilibre  $E_{rev}$ .
- $R_p$  : Résistance de polarisation.
- $\eta_c$  : Surtension cathodique.
- $\eta_a$  : Surtension anodique.
- $\beta_a$  : Coefficient de Tafel anodique.
- $\beta_c$  : Coefficient de Tafel cathodique.
- $I_{corr}$  : Densité de courant de corrosion.
- $E_{corr}$  : Potentiel de corrosion.
- $E_p$  : Potentiel de piqûres.

$E_{rp}$  : Potentiel repassivation.

$\delta$  : Epaisseur de la couche de diffusion.

$C_0$  : Concentration de l'espèce en solution.

$C_e$  : Concentration à la surface de l'électrode.

CSC : Corrosion sous contrainte.

S.I.E : Spectroscopie d'impédance électrochimique.

$|\Delta E|$  : Amplitude.

$\omega = 2\pi f$  : Pulsation.

$\varphi$  : Angle de déphasage.

$Z(\omega)$  : Impédance.

R : Résistance.

C : Capacité.

CPE : Élément à Phase Constante.

$Z_{Re}$  : Partie réelle de l'impédance.

$Z_{Im}$  : Partie imaginaire de l'impédance.

$R_e$  : Résistance de l'électrolyte.

$R_{tc}$  : Résistance de transfert de charges.

F : Constante de Faraday.

$D_{red}$  et  $D_{ox}$  : Coefficients de diffusion du couple redox.

W : Impédance de Warburg.

$R_{pore}$  : Résistance de pores.

$C_f$  : Capacité du film.

SBF : Fluide simulé au corps humain (Simulated Body Fluid).

# *S O M M A I R E*

# SOMMAIRE

---

<b>INTRODUCTION GENERALE</b>	<b>1</b>
------------------------------	----------

---

<b>CHAPITRE I</b>	<b>4</b>
<b>GENERALITES SUR LA CORROSION DES METAUX ET ALLIAGES</b>	

---

<b>I. ASPECTS THEORIQUES</b>	<b>4</b>
I.1. Vue d'ensemble des phénomènes	4
I.2. Définition	5
I.3. Nature électrochimique de la corrosion	5
I.3.1. Interface Métal-Electrolyte	6
I.3.2. Structure de la double couche électrochimique $C_{dc}$	6
I.3.2.1. Couche de Stern ou couche «compacte»	7
I.3.2.2. Couche «diffuse»	7
I.4. Cinétique électrochimique	8
I.4.1. Polarisation de transfert de charges (ou d'activation)	8
I.4.1.1. Résistance de polarisation	9
I.4.1.2. Droites de Tafel	9
I.4.1.3. Cas des matériaux passifs	13
I.4.2. Polarisation de diffusion	15
<b>II. DIFFERENTS TYPES DE CORROSION</b>	<b>16</b>
II.1. Corrosion générale	16
II.2. Corrosion galvanique	17
II.3. Corrosion localisée	17
II.3.1. Corrosion par piqûres	17
II.3.2. Corrosion intergranulaire	17
II.3.3. Corrosion par crevasse	17
II.4. Biocorrosion	18
II.5. Autres formes de corrosion	18
II.5.1. Corrosion-érosion	18
II.5.2. Corrosion-cavitation	18
II.5.3. Corrosion sous contrainte	19
II.6. Corrosion spécifique du Titane	19
<b>III. MOYENS D'ETUDE DE LA CORROSION</b>	<b>20</b>
III.1. Techniques électrochimiques	20
III.1.1. Techniques stationnaires	20
III.1.2. Technique non-stationnaire (ou transitoire) : impédances électrochimiques	21
III.1.2.1. Définition et principe	21
III.1.2.2. Circuit électrique équivalent	23
III.2. Techniques de caractérisation des surfaces et des interfaces	28

---

---

## **CHAPITRE II**

**29**

### **REVUE BIBLIOGRAPHIQUE SUR LES ALLIAGES DE TITANE**

---

<b>I.</b>	<b>INTRODUCTION</b>	<b>29</b>
<b>II.</b>	<b>LE TITANE PUR</b>	<b>29</b>
<b>III.</b>	<b>LES ALLIAGES DE TITANE</b>	<b>30</b>
III.1.	Classification des alliages de titane et effets des éléments d'alliage	31
III.2.	Présentation de l'alliage de titane étudié : le TA6V	32
<b>IV.</b>	<b>ELABORATIONS ET APPLICATIONS</b>	<b>33</b>
IV.1.	Fusion	33
IV.2.	Frittage	33
IV.3.	Les domaines d'application	34
<b>V.</b>	<b>CARACTERISTIQUES GENERALES</b>	<b>34</b>
<b>VI.</b>	<b>BIOCOMPATIBILITE</b>	<b>36</b>
VI.1.	Définition	36
VI.2.	La notion de biocompatibilité	36
VI.2.1.	La biocompatibilité structurale	37
VI.2.2.	La biocompatibilité des surfaces	37
VI.3.	Biomatériaux et corrosion	37
<b>VII.</b>	<b>PASSIVATION</b>	<b>39</b>
VII.1.	Films passifs en milieux aqueux	40
VII.2.	Conditions d'obtention des couches d'oxyde protectrices	41
VII.3.	Oxydes de titane : nature de la couche d'oxyde formée	42
VII.4.	Nature des produits de corrosion	42
<b>VIII.</b>	<b>INFLUENCE DES PARAMETRES DE CORROSION</b>	<b>45</b>
VIII.1.	Influence du milieu	45
VIII.1.1.	Milieu basique	45
VIII.1.2.	Milieu acide	47
VIII.1.3.	Milieu biologique	47
VIII.2.	Effet du pH : diagramme de Pourbaix	51
VIII.3.	Effet de la température	52
VIII.4.	Influence des éléments d'addition	53
VIII.5.	Effet des traitements thermiques	55
<b>IX.</b>	<b>EFFET DES TRAITEMENTS DE SURFACE</b>	<b>59</b>
IX.1.	Propriétés tribologiques du titane	60
IX.1.1.	Les surfaces frottantes du titane	60
IX.2.	Procédés de dépôt	61
IX.2.1.	Voie humide ou voie sèche	61
IX.2.1.1.	Dépôts physiques en phase vapeur (PVD)	61
IX.2.1.2.	Dépôts chimiques en phase vapeur (CVD)	61
IX.2.2.	Traitements thermochimiques	62



IX.2.3.	Traitements de conversion chimique ou électrochimique	62
IX.3.	Nitruration	62
IX.3.1.	Principe	63
IX.3.2.	Classification de nitruration	64
IX.3.2.1.	Nitruration gazeuse	64
IX.3.2.2.	Nitruration ionique	65
IX.3.2.3.	Nitruration en bain de sels	66

---

## **CHAPITRE III** **67**

### **MATERIAUX ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES**

---

<b>I.</b>	<b>MATERIAUX</b>	<b>67</b>
<b>II.</b>	<b>PREPARATION DES MILIEUX</b>	<b>67</b>
<b>III.</b>	<b>NITRURATION EN BAIN DE SELS</b>	<b>68</b>
III.1.	Bains non activés	68
III.2.	Bains activés	69
III.2.1.	Mise en œuvre du traitement	70
<b>IV.</b>	<b>TECHNIQUES EXPERIMENTALES</b>	<b>71</b>
IV.1.	Techniques électrochimiques	71
IV.1.1.	Appareillage	71
IV.1.2.	Choix des paramètres expérimentaux	72
IV.1.2.1.	Vitesses de balayage	72
IV.1.2.2.	Précautions à prendre	73
IV.2.	Microscopie optique	73
IV.3.	Diffractions des rayons X	74
IV.4.	Microdureté	74
IV.5.	Analyse thermique différentielle	75

---

## **CHAPITRE IV** **77**

### **RESULTATS ET DISCUSSIONS**

---

<b>I.</b>	<b>STRUCTURE</b>	<b>77</b>
I.1.	Microscopie optique	77
I.2.	Diagrammes de diffraction des rayons X	78
I.3.	Transformations structurales : essai dilatométrique	78
<b>II.</b>	<b>RESULTATS ELECTROCHIMIQUES</b>	<b>80</b>
II.1.	Milieu NaCl 3%	80
II.1.1.	Evolution du potentiel d'équilibre	80
II.1.2.	Courbes de polarisation cyclique	81
II.1.3.	Diagrammes d'impédance	85
II.2.	Milieu H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.1N	88
II.2.1.	Evolution du potentiel d'équilibre	88

II.2.2.	Courbes de polarisation cyclique	89
II.2.3.	Diagrammes d'impédance	92
II.3.	Milieu biologique (SBF)	94
II.3.1.	Evolution du potentiel d'équilibre	94
II.3.2.	Courbes de polarisation cyclique	95
II.3.3.	Diagrammes d'impédance	98
<b>III.</b>	<b>ETUDE COMPARATIVE DES DIFFERENTS RESULTATS DANS LES TROIS MILIEUX</b>	<b>101</b>
III.1.	Influence de la vitesse de balayage	101
III.2.	Influence du potentiel imposé	101
<b>IV.</b>	<b>CONCLUSION PARTIELLE</b>	<b>105</b>
<b>V.</b>	<b>ETUDE APRES NITRURATION</b>	<b>106</b>
V.1.	Profil de nitruration	106
V.2.	Analyse par diffraction des rayons X	107
V.3.	Microdureté	108
V.4.	Etude électrochimique après traitement de nitruration	110
V.4.1.	Evolution du potentiel d'équilibre	110
V.4.2.	Courbes de polarisation cyclique	111
V.4.2.1.	Echantillon nitruré après 30 minutes d'immersion	111
V.4.2.2.	Echantillon nitruré après 14 jours d'immersion	112
V.4.3.	Diagrammes d'impédance	113
<b>VI.</b>	<b>CONCLUSION PARTIELLE</b>	<b>123</b>
<b>VII.</b>	<b>ETUDE COMPARATIVE DE LA PASSIVATION ENTRE LE Ti6Al4V ET L'ACIER INOXYDABLE 304L</b>	<b>124</b>
VII.1.	Présentation des aciers inoxydables	124
VII.2.	Structures de l'acier inoxydable 304L	125
VII.3.	Diffraction des rayons X	126
VII.4.	Résultats électrochimiques des deux matériaux dans NaCl 3%	127
VII.4.1.	Essais de polarisation	127
VII.4.2.	Diagrammes d'impédance	128
<b>VIII.</b>	<b>CONCLUSION PARTIELLE</b>	<b>130</b>
<b>CONCLUSION GENERALE</b>		<b>132</b>
<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES</b>		<b>135</b>

*INTRODUCTION*  
*GENERALE*

# INTRODUCTION GENERALE

\*\*\*\*\*

La prévention de la corrosion doit être envisagée dès la phase de conception d'une installation. En effet, des mesures préventives prises au bon moment permettent d'éviter de nombreux problèmes lorsqu'il s'agit de garantir une certaine durée de vie à un objet, notamment pour des industries telles que le nucléaire, l'industrie chimique ou l'aéronautique, où les risques d'accident peuvent avoir des conséquences dramatiques pour les personnes et l'environnement.

La protection contre la corrosion consiste en plusieurs actions, à savoir : le choix judicieux des matériaux, la forme adaptée des pièces, l'ajout d'inhibiteurs aux circuits, l'utilisation de revêtements, la protection électrochimique, etc.

L'emploi du titane, dont la température de fusion est 1735°C, pour des applications initialement en aéronautique, s'est généralisé au cours des années soixante, après avoir supplanté l'aluminium qui fond à 650°C, incompatible avec la mise en service d'avions se déplaçant à des vitesses supérieures à Mach 2,5. Parallèlement, son utilisation s'est répandue dans d'autres secteurs, tels que les industries chimiques et pétrolières. Cet engouement pour ces matériaux aux excellentes propriétés (légèreté, rigidité, bonne tenue à la corrosion et à la fatigue) s'est naturellement accompagné d'un accroissement de la demande de production. En retour, l'augmentation de la production mondiale, l'affinement des procédés et les nouvelles techniques élaborées ont permis une diminution des coûts de production et une meilleure satisfaction de la demande.

Sur un autre plan, dans le souci de préserver l'intégrité corporelle, l'autonomie et parfois la vie de personnes souffrant de déficiences fonctionnelles graves, un accroissement considérable des besoins en biomatériaux s'est fait ressentir. Il s'agit pour la plupart d'entre eux de métaux et alliages résistant à la corrosion, dont l'art dentaire a fait et continue de faire grand usage, ou choisis pour la chirurgie orthopédique (prothèses) en raison de leurs performances mécaniques. Dans ce domaine, les alliages de titane représentent des biomatériaux de choix en raison de leurs caractéristiques physiques et biologiques, souvent meilleures que celles de leurs concurrents polymères, céramiques ou autres métaux (acier inoxydable, alliages base cobalt ou nickel...) : résistance à la corrosion,

résistance à l'usure, bonnes propriétés mécaniques, adaptation à l'art chirurgical, relative inertie vis-à-vis des tissus vivants. L'alliage actuellement le plus utilisé comme substitut osseux est le Ti-6Al-4V qui a été développé et commercialisé initialement pour des applications aéronautiques.

D'un autre côté, compte tenu des agressions dues à l'usure ou à la corrosion qui constituent un problème récurrent en ingénierie, il en résulte une modification du matériau et en particulier de ses propriétés fonctionnelles mécaniques, électriques, optiques, esthétiques ou autres. En général, l'endommagement causé en service peut être atténué voire évité par l'emploi de matériaux plus résistants. Cependant, une telle démarche s'accompagne le plus souvent d'un surcoût rédhibitoire. Il peut alors être envisagé le recours à un traitement ou un revêtement de surface. L'application d'un revêtement sur un substrat métallique permet d'éviter tout contact entre le métal et l'agent corrosif. Ce revêtement doit au moins garder les caractéristiques fonctionnelles intéressantes que possède d'origine le substrat, voire les accroître. Le choix d'un revêtement demeure toutefois complexe au regard des nouvelles contraintes environnementales.

En matière de protection des matériaux, on demande de plus en plus souvent aux pièces de résister à des sollicitations impliquant simultanément plusieurs phénomènes, par exemple : chocs, abrasion, érosion, corrosion, stabilité chimique, étanchéité, frottement, etc. Pour l'amélioration du comportement des matériaux, la tendance est donc, d'une part, d'adapter des solutions faisant intervenir plusieurs techniques de traitement de surface et d'autre part, de recourir à la protection des matériaux par des revêtements durs et réfractaires.

Dans ce travail, nous nous sommes fixés deux objectifs principaux :

Le premier est de caractériser d'une manière électrochimique l'alliage à base de titane Ti-6Al-4V, communément appelé TA6V, dans différents milieux agressifs:

- Un milieu basique que l'on peut assimiler à de l'eau de mer, NaCl 3%,
- Un milieu acide, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.1N,
- Et un milieu physiologique appelé SBF,

en tenant compte de l'effet de la vitesse de balayage ainsi que le potentiel imposé lors des essais électrochimiques sur la croissance de la couche d'oxyde et ses caractéristiques physiques telles que la compacité ou la porosité.

Le second objectif a consisté à effectuer un traitement de surface appelé bain de sels en milieu cyanhydrique afin d'évaluer son influence sur le comportement mécanique et électrochimique de cet alliage.

A la fin, nous présenterons brièvement une étude comparative entre notre alliage et un acier inoxydable.

Ce manuscrit s'articule autour de cinq chapitres, en plus d'une conclusion générale et d'une liste de références bibliographiques :

Dans le chapitre I, sont présentées les notions de base sur la corrosion des métaux et alliages en milieux aqueux: un rappel théorique sur la corrosion électrochimique, les différentes formes de la corrosion, les moyens d'étude de la corrosion humide. Ce premier chapitre introduit l'esprit dans lequel s'insère notre travail.

Dans le chapitre II, l'intérêt portera plus particulièrement au titane et à ses alliages : caractéristiques générales, élaborations et applications, présentation de l'alliage Ti6Al4V. Les biomatériaux et la notion de biocompatibilité sont également présentés. Une large étude bibliographique sur la corrosion du titane et de ses alliages dans différents environnements, y compris les milieux biologiques humains est présentée. Nous évoquons également les différents traitements de surface possibles afin d'améliorer aussi bien les propriétés anticorrosion que mécanique.

Les différentes techniques expérimentales utilisées pour mener à bien cette étude sont présentées dans le chapitre III : dilatométrie, diffraction des rayons X, microscopie optique, microdureté, etc...).

Enfin, le quatrième et dernier chapitre présente l'ensemble des résultats obtenus accompagnés de leurs interprétations.

# *CHAPITRE I*

## *GENERALITES SUR LA CORROSION DES METAUX ET ALLIAGES*

# CHAPITRE I

## GENERALITES SUR LA CORROSION DES METAUX ET ALLIAGES

\*\*\*\*\*

### I. ASPECTS THEORIQUES

#### I.1. VUE D'ENSEMBLE DES PHENOMENES

Corrosion, du latin *corrodere*, signifie ronger, attaquer. On estime que la corrosion détruit un quart de la production annuelle mondiale de l'acier. Or, la corrosion ne se limite pas à l'acier, mais affecte tous les métaux ainsi que les polymères et céramiques. Elle résulte d'interactions chimique et /ou physique entre le matériau et son environnement. A titre d'exemples, citons les phénomènes de corrosion tels que :

- la transformation de l'acier en rouille,
- la fissuration d'un laiton en présence d'ammoniaque,
- l'oxydation d'un contact électrique en cuivre.

Les métaux se distinguent des autres matériaux par un ensemble de propriétés avantageuses : bonne ductilité, résistance élevée à la traction, résistance à haute température, forte conductivité électrique et thermique, grande facilité de mise en œuvre. Les machines, les appareils de précision, les moyens de transport, les centrales électriques et autres constructions, sont en métal. Les composants électroniques contiennent également de nombreux éléments métalliques qui assurent les connexions. Or, la durabilité des objets métalliques dépend principalement de leur résistance à la corrosion et à l'usure.

Selon la thermodynamique, les métaux ne sont pas stables au contact de l'air et de l'eau, à quelques exceptions près. Mais, si la vitesse des réactions de corrosion est lente et si l'on emploie des techniques de protection adéquates (traitement de surface, protection électrochimique, etc.), ils peuvent remplir leur fonction pendant la durée de vie prévue d'une réalisation technique.



## I.2. DEFINITION

Selon le point de vue de l'ingénieur constructeur, la corrosion est une dégradation du matériau ou de ses propriétés par réaction chimique avec l'environnement. Cette définition admet que la corrosion est un phénomène nuisible : elle détruit le matériau ou réduit ses propriétés, le rendant inutilisable pour une application prévue. Un autre phénomène dégrade le matériau : l'usure, perte progressive de matière de la surface d'un solide, due au frottement ou à l'impact, un phénomène principalement mécanique où, cependant, les interactions chimiques entre le matériau et l'environnement jouent parfois un rôle important en accélérant ou en ralentissant la dégradation. L'étude de la corrosion et protection des métaux englobe donc aussi les phénomènes de dégradation dus aux sollicitations mécaniques et chimiques combinées [1].

Parfois, la corrosion est un phénomène bienvenu, voire souhaité. Elle détruit et élimine un grand nombre d'objets abandonnés dans la nature. Certains procédés industriels font également appel à la corrosion. Par exemple, l'anodisation de l'aluminium est une oxydation de la surface du métal pour former un film d'oxyde décoratif qui protège aussi de la corrosion atmosphérique. Le polissage chimique ou électrochimique des métaux permet, par dissolution (corrosion) du métal, d'obtenir une surface lisse et brillante. Nous pouvons donc donner une définition plus générale de la corrosion [2] : la corrosion est une réaction inter-faciale irréversible d'un matériau avec son environnement, qui implique une consommation du matériau ou une dissolution dans le matériau d'une composante de l'environnement. Cette définition inclue les effets positifs de la corrosion ainsi que l'absorption d'une composante de l'environnement sans consommation du matériau. L'absorption de l'hydrogène par l'acier est, par exemple, considérée comme une réaction de corrosion.

## I.3. NATURE ELECTROCHIMIQUE DE LA CORROSION

Avant d'entrer dans les détails des aspects électrochimiques de la corrosion, il est utile de décrire théoriquement les processus qui interviennent lorsqu'un métal est mis en contact avec la solution aqueuse de l'un de ses sels [3].

La phase métallique solide comprend des ions métalliques  $M^{n+}$  disposés suivant un réseau cristallin et les électrons de conduction libres de se déplacer dans tout le volume du métal en assurant la neutralité électrique globale du cristal. A l'opposé, la phase aqueuse liquide est constituée d'un empilement compact mobile, comprenant des molécules neutres (eau et composés divers non dissociés), des ions positifs et des ions négatifs.

A l'interface, lors des fluctuations aléatoires d'énergie liées à l'agitation thermique, un ion du réseau métallique peut quitter le métal et passer en solution; inversement, un ion métallique en solution peut venir au contact du métal et rester piégé sur certains sites préférentiels. Ce transfert correspond à un transport de charges électriques d'une phase à l'autre.

Contrairement aux ions qui peuvent passer d'une phase à l'autre, les électrons libres ne peuvent pas passer directement dans la phase aqueuse; ils se fixent sur des molécules ou sur des cations en réduisant leurs charges électriques. Là encore se produit un transfert de charges électriques d'une phase à l'autre.

En électrochimie, on appelle habituellement :

- Réaction anodique, toute réaction qui entraîne la libération d'électrons; en terme chimique, il s'agit d'une oxydation.
- Réaction cathodique, toute réaction qui entraîne la capture d'électrons; en terme chimique, c'est une réduction.

Comme la corrosion d'une phase métallique nécessite le passage en solution de tous les constituants du métal, ions et électrons, elle fait donc intervenir au minimum deux réactions distinctes : une réaction anodique et une réaction cathodique [4].

### **I.3.1. INTERFACE METAL-ELECTROLYTE**

Lorsqu'un métal est placé au contact d'un électrolyte, une interface électrique est immédiatement développée. La zone de l'interface métal/solution où coexistent les espèces chargées est appelée double couche électrique ou couche d'Helmholtz. A un potentiel donné, l'interface électrode/solution est caractérisée par une capacité de double couche,  $C_{dc}$  [5].

### **I.3.2. STRUCTURE DE LA DOUBLE COUCHE ELECTROCHIMIQUE CDC**

L'interface électrode/électrolyte ou double couche électrochimique présente en réalité une structure très complexe. Cette structure a été étudiée dans le cas des interfaces électrode/électrolyte liquide, lorsque n'est appliquée aucune polarisation électrochimique, par Helmholtz (1853, 1879)], Gouy (1910), Chapman (1913) et Stern (1924). Des études expérimentales ont eu lieu, ainsi que des études de modélisation basée sur la Mécanique statistique et la Dynamique moléculaire. Il est établi qu'en réalité, elle est composée de plusieurs couches (Fig. I.1) [6].

### I.3.2.1. Couche de Stem ou couche «compacte»

Sur la surface métallique, il existe normalement une couche de molécules de solvant (par exemple l'eau) avec leurs dipôles orientés selon des angles dépendant des charges portées par l'électrode. Certains ions peuvent également s'adsorber au contact immédiat de l'électrode (phénomène que l'on appelle adsorption spécifique). On appelle Plan de Helmholtz Interne (PHI) le lieu des centres de gravité des ions ainsi adsorbés.

### I.3.2.2. Couche «diffuse»

C'est seulement au-delà de la première couche de solvation et d'adsorption de l'électrode que l'on rencontre les cations et anions solvatés. Les plus rapprochés de l'électrode sont situés dans un plan parallèle à celle-ci et constituent le Plan de Helmholtz Externe (PHE). D'autres sont répartis dans la masse de l'électrolyte en même temps que les autres ions et des molécules de solvant non orientées; ils forment la couche diffuse dite de Gouy-Chapman. Un certain nombre de molécules du solvant peuvent également exister entre le PHE et la couche de Stem. Elles sont peu orientées et constituent une deuxième couche de solvation, faiblement liée, de l'électrode. En réalité, on peut donc parler d'une triple couche dont les charges sont portées respectivement par l'électrode et les plans de Helmholtz interne et externe, et qui se prolonge par la couche diffuse.

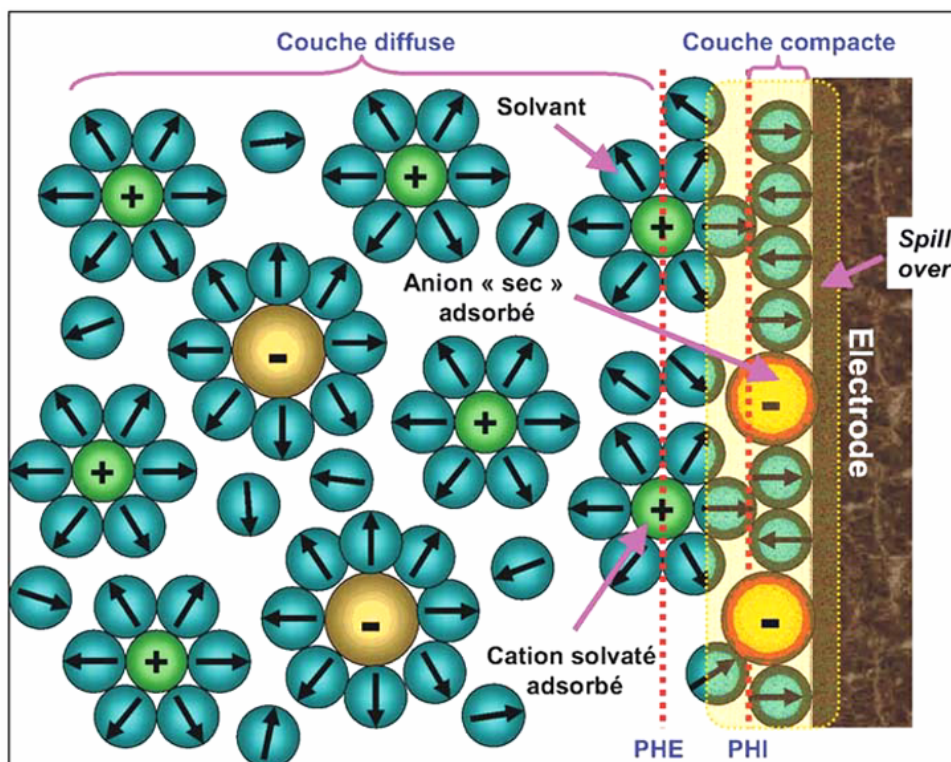


Figure I.1 : Structure de la double couche en absence de polarisation électrochimique [6].

## I.4. CINÉTIQUE ELECTROCHIMIQUE

Il est important de rappeler les notions élémentaires de calcul des vitesses de corrosion et les conditions pour lesquelles il est légitime d'appliquer la méthode de Stern et Geary [7]. La corrosion est toujours *a minima* la conséquence d'un échange électronique à l'interface métal/solution entre deux couples redox. Mais, comme les réactions de corrosion sont irréversibles et se développent loin des conditions d'équilibre des réactions redox des couples qu'elles mettent en jeu, il est alors nécessaire d'utiliser la thermodynamique des phénomènes irréversibles pour exprimer les vitesses de corrosion.

### I.4.1. POLARISATION DE TRANSFERT DE CHARGES (OU D'ACTIVATION)

A l'interface métal/solution, la capture ou l'émission d'électrons correspond, par exemple, à la réaction :  $M_{\text{réseau}} \rightleftharpoons M_{\text{Solution}}^{n+} + ne^{-}$  qui peut être décrite à partir de la théorie des vitesses absolues de réaction. Cela revient à considérer que les ions de la surface doivent, pour passer en solution, recevoir, par agitation thermique, une certaine énergie pour franchir la barrière d'énergie et qu'il en est de même pour le processus inverse. A cause du champ électrique stable existant à l'interface métal/solution, le déplacement d'un ion sera facilité ou freiné suivant le sens de l'enthalpie libre d'activation et qui sera donc diminuée ou augmentée d'un terme de travail électrostatique.

Pour tout couple redox, l'équation de Butler-Volmer, pour le cas où les échanges à l'interface sont contrôlés par l'étape de transfert de charges, exprime une relation entre le potentiel interfacial et la densité de courant, faisant intervenir les paramètres cinétiques des deux demi-réactions électrochimiques inverses, caractéristiques du couple redox considéré. Par exemple, si l'on considère une réaction électrochimique interfaciale de la forme :  $Red \rightleftharpoons Ox + ne^{-}$ , l'équation de Butler-Volmer permettant de relier le courant interfacial débité par le couple redox en fonction du potentiel électrochimique, s'écrit de la manière suivante:

$$I = I_a - I_c = nFK_{\text{Red}}C_{\text{Red}} \exp\left(\frac{\alpha nF}{RT} E\right) - nFK_{\text{Ox}}C_{\text{Ox}} \exp\left(-\frac{(1-\alpha)nF}{RT} E\right) \quad (1)$$

$I$  : Courant global de la réaction,

$I_a$  Courant anodique de la réaction au niveau de la surface de l'électrode,

$I_c$  : Courant cathodique de la réaction au niveau de la surface de l'électrode,

$\alpha$ : Facteur de symétrie,

$n$  : nombre d'électrons échangés,

$F$  : Constante de Faraday,

$K_{\text{Re}}$ ,  $K_{\text{Ox}}$ : Constantes de vitesse des réactions élémentaires au niveau de la surface de l'électrode,

$C_{\text{Red}}$ : Concentration de l'espèce Red au niveau de la surface de l'électrode,

$C_{\text{Ox}}$ : Concentration de l'espèce Ox au niveau de la surface de l'électrode,

$E$ : Potentiel,

$R$ : Constante des gaz parfaits,

$T$ : Température.

A l'équilibre,  $E = E_{\text{rev}}$  et le courant global est nul.  $|I_a| = |I_c| = |I_0|$ .  $I_0$  est appelé courant d'échange du couple redox considéré. Avec  $\eta = E - E_{\text{rev}}$ , surtension ou écart de potentiel par rapport à la valeur d'équilibre  $E_{\text{rev}}$ , on a:

$$I_0 = nFK_{\text{Red}}C_{\text{Red}}\text{Exp}\left(\frac{\alpha nF}{RT} E_{\text{rev}}\right) = nFK_{\text{Ox}}C_{\text{Ox}}\text{Exp}\left(-\frac{(1-\alpha)nF}{RT} E_{\text{rev}}\right) \quad (2)$$

$$I = I_a - I_c = I_0 \left( \text{Exp}\left(\frac{\alpha nF}{RT} \eta\right) - \text{Exp}\left(-\frac{(1-\alpha)nF}{RT} \eta\right) \right) \quad (3)$$

#### I.4.1.1. Résistance de polarisation

Dans le cas d'une surtension  $\eta$  relativement faible, il est admissible de remplacer les exponentielles de la relation (3) par leurs développements limités au premier ordre. On obtient alors :

$$I = I_0 \left[ \left(1 + \alpha \frac{zF}{RT} \eta\right) - \left(1 - (1-\alpha) \frac{zF}{RT} \eta\right) \right] \quad (4)$$

$$I = I_0 \frac{zF}{RT} \eta \quad (5)$$

On a donc une relation linéaire entre le courant et le potentiel et, par analogie avec la loi d'Ohm, on définit la **résistance de polarisation**  $R_p$  par :

$$R_p = \frac{RT}{I_0 nF} \quad (6)$$

#### I.4.1.2. Droites de Tafel

Pour une surtension  $\eta$  suffisamment élevée, l'une ou l'autre des réactions anodique et cathodique de la relation (3) devient rapidement négligeable. Ceci est illustré sur la figure I.2 où l'on a représenté l'évolution des densités de courant anodique  $I_a$  et cathodique  $I_c$  (appelées courbes élémentaires de polarisation) ainsi que la courbe globale de polarisation en fonction du potentiel  $E$ .

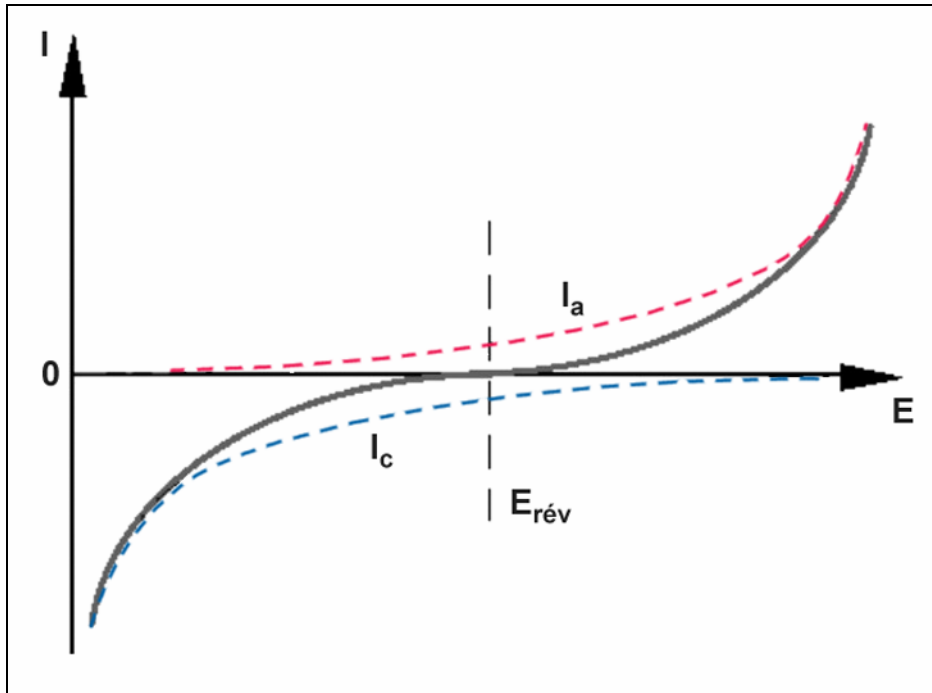


Figure I.2 : Courbes élémentaires anodique et cathodique et courbe globale de polarisation (échelle linéaire).

Dans le cas d'une surtension  $\eta_a$  anodique, on aura donc :

$$I = I_0 \text{Exp}\left(\frac{\alpha z F}{RT} \eta_a\right) \quad (7)$$

Et pour une surtension  $\eta_c$  cathodique :

$$I = I_0 \text{Exp}\left(-\frac{(1-\alpha) z F}{RT} \eta_c\right) \quad (8)$$

Dans les relations (7) et (8) on peut définir les **coefficients de Tafel** anodique et cathodique par :

$$\beta_a = \frac{RT}{\alpha z F} \quad \text{et} \quad \beta_c = \frac{RT}{(1-\alpha) z F} \quad (9)$$

On a dans ce cas :

$$\eta_a = \beta_a \ln \frac{I_a}{I_0} \quad \text{et} \quad \eta_c = -\beta_c \ln \frac{I_c}{I_0} \quad (10)$$

Soit encore pour la branche anodique :

$$\log I_a = \frac{\eta_a}{2,3\beta_a} + \log I_0 \quad (11)$$

Et pour la branche cathodique :

$$\log I_c = -\frac{\eta_c}{2,3\beta_c} + \log I_0 \quad (12)$$

Les relations (11) et (12) sont les **droites de Tafel** anodique et cathodique qui décrivent les limites anodique et cathodique de l'équation générale de Butler-Volmer (3). La représentation  $\log I_0$  en fonction du potentiel appliqué  $E$  est couramment utilisée pour la détermination des paramètres cinétiques  $I_0$ ,  $\beta_a$  et  $\beta_c$ .

L'intersection des droites de Tafel (11) et (12) qui correspond à  $|I_a| = |I_c| = |I_0|$  et à des surtensions  $\eta_a$  et  $\eta_c$  nulles ( $E = E_{rev}$ ) permet en effet, sur une représentation de ce type, une détermination graphique de la valeur de la densité de courant d'échange à l'équilibre. Le type de diagramme ainsi obtenu est schématisé à la figure I.3. Les domaines de potentiel pour lesquels la courbe rejoint les droites de Tafel sont les domaines de Tafel anodique et cathodique.

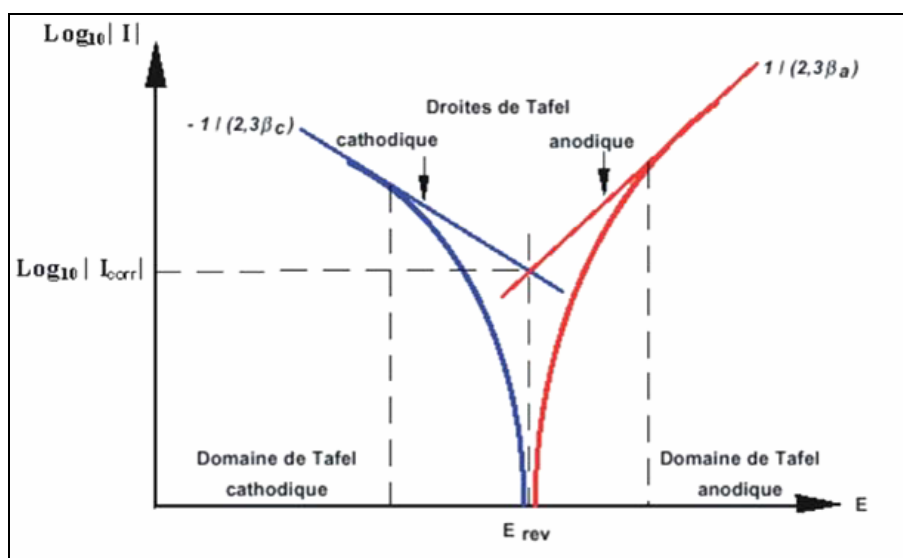


Figure I.3 : Courbe  $\log |I| = f(E)$  et droites de Tafel.

Un système de corrosion est en fait constitué en général par deux réactions électrochimiques couplées correspondant l'une à l'oxydation du métal ( $M \rightarrow M^{n+} + ne^-$ ) et l'autre la réduction de l'oxydant présent dans la solution (par exemple:  $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$ ) comme illustré sur la figure I.4.

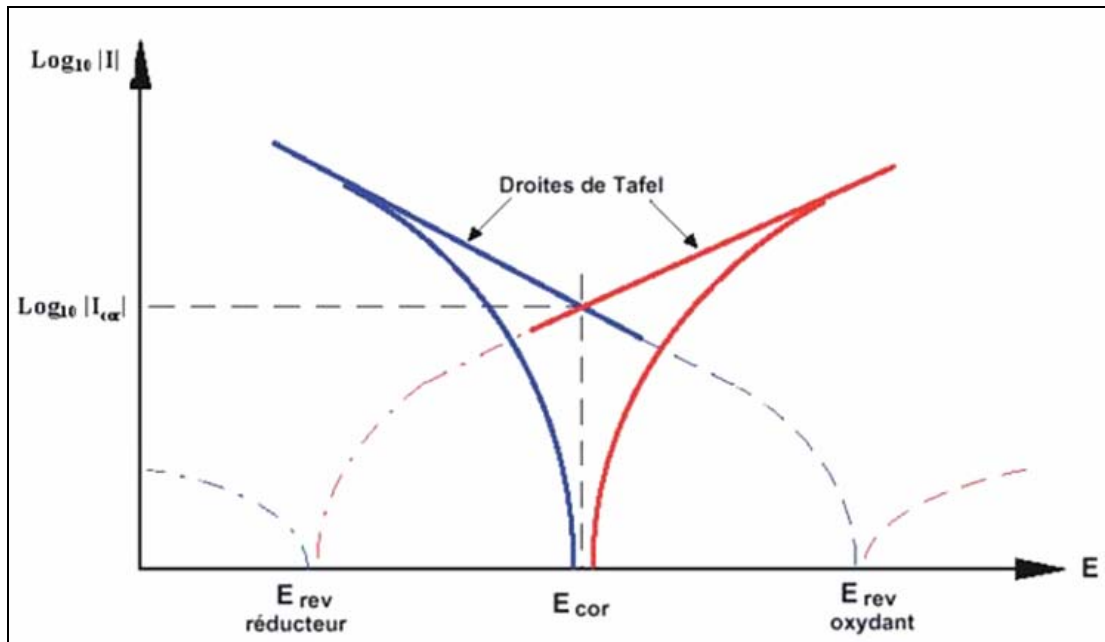


Figure I.4 : Représentation schématique d'un système de corrosion (échelle semi-log).

Au lieu des expressions "courant d'échange à l'équilibre  $I_0$ " et "du potentiel réversible d'électrode  $E_{rev}$ ", on utilisera dans ce cas "**densité de courant de corrosion  $I_{corr}$** " et "**potentiel de corrosion  $E_{corr}$** " qui sera tel, qu'en l'absence de courant extérieur, on aura égalité des valeurs absolues des densités de courants anodique de dissolution et cathodique de réduction. La courbe obtenue porte le nom de **courbe de polarisation**. Cette courbe (en traits pleins sur la figure I.4) résulte de la somme de la courbe anodique du réducteur et de la courbe cathodique de l'oxydant. L'une ou l'autre de ces réactions devient rapidement négligeable lorsque l'on s'éloigne du potentiel  $E_{corr}$ , et la courbe rejoint le domaine de Tafel correspondant.

On donc :

$$I = I_{corr} \left[ \text{Exp} \left( \frac{\alpha z F}{RT} (E - E_{corr}) \right) - \text{Exp} \left( -\frac{(1-\alpha) z F}{RT} (E - E_{corr}) \right) \right] \quad (13)$$

La résistance de polarisation,  $R_p$  s'exprime par :

$$R_p = \frac{\Delta E}{\Delta I} \Big|_{E_{corr}}$$

La relation de Stern et Geary permet alors de lier  $R_p$  à la vitesse de corrosion :

$$I_{corr} = \frac{\beta_a \cdot \beta_c}{2.3(\beta_a + \beta_c)} \frac{\Delta I}{\Delta E} \Big|_{E_{corr}} = \frac{B}{R_p} \quad (14)$$

$\frac{\Delta I}{\Delta E} \Big|_{E_{corr}}$  représente la pente de la courbe  $I=f(E)$  au potentiel de corrosion.



La représentation de la figure I.4 et la relation (14) sont à la base des techniques électrochimiques de détermination expérimentale des vitesses de corrosion.

### I.4.1.3. Cas des matériaux passifs

Les propriétés oxydantes de la solution entraînent une réaction entre le métal et la solution qui conduit à la croissance initiale d'adsorbats hydroxylés à la surface du métal. Il se forme ensuite une couche oxydée continue non poreuse qui constitue une phase homogène nouvelle (Fig. I.5).

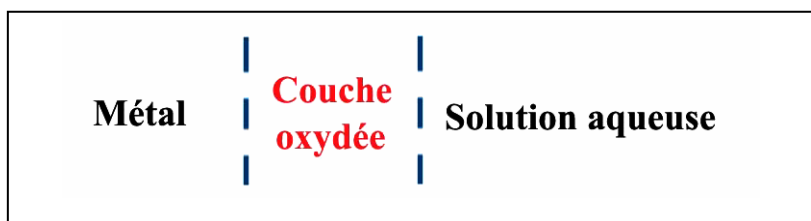


Figure I.5 : Interface métal/électrolyte.

Les propriétés de conduction de cette couche freinent considérablement la cinétique de dissolution du métal (Fig. I.6). Dans la gamme des potentiels élevés, la couche peut, dans certains milieux, soit ne plus se former soit, être détruite ; étant données les conditions très oxydantes, la vitesse de dissolution du métal est alors à nouveau élevée (domaine « transpassif »).

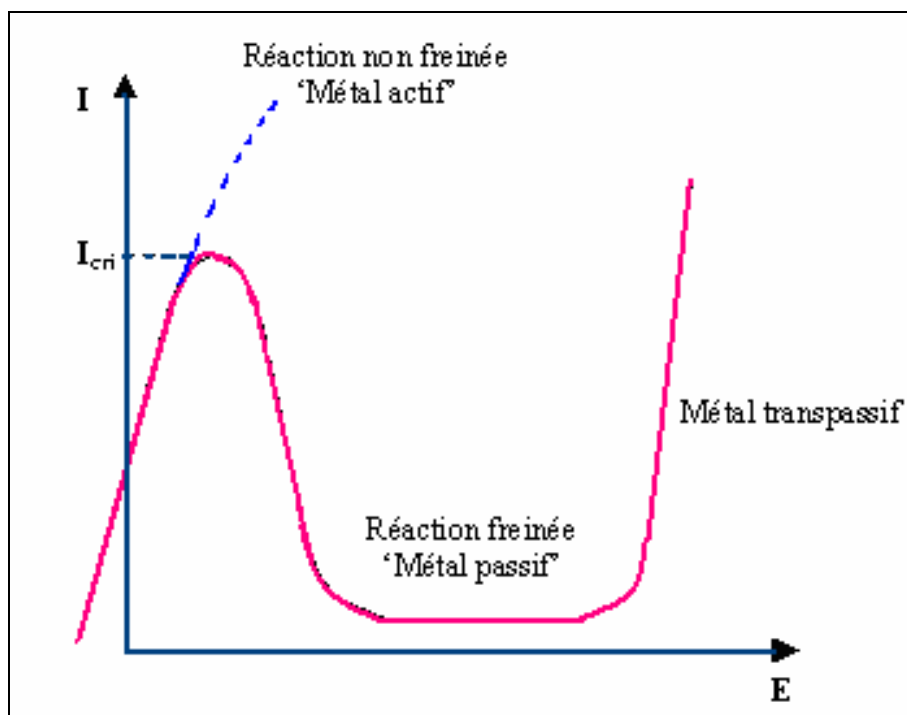


Figure I.6 : Courbe de polarisation anodique caractéristique d'un métal passivable.

Les potentiels de piqûres  $E_p$  et de repassivation  $E_{rp}$  sont obtenus par la méthode potentiodynamique cyclique qui consiste à tracer les courbes intensité-potentiel aller et retour comme illustré sur la figure I.7a où  $E_1$  représente le potentiel de corrosion du système. La courbe retour a été obtenue en inversant le sens de balayage en potentiel à partir d'un point arbitraire de la courbe  $I(E)$  du domaine transpassif. Cette courbe coupe la courbe  $I(E)$  en un point correspondant au potentiel de repassivation  $E_{rp}$ . Il est précédé sur la courbe  $I(E)$  par des instabilités de courant anticipant l'apparition de piqûres stables [8]. Une piqûre stable formée au-dessus du potentiel de piquation continue de croître à des potentiels plus faibles jusqu'au potentiel de repassivation; au-delà, il y a repassivation. Le potentiel de repassivation est donc celui au-dessous duquel une piqûre même déjà formée est protégée contre la corrosion et la repassivation de celle-ci est donc possible [9]. La faible différence ( $E_p - E_{rp}$ ) indique une bonne résistance à la croissance des piqûres : plus la largeur est faible, plus la résistance à la corrosion est élevée. La largeur du domaine ( $E_p - E_{rp}$ ) traduit l'aptitude des piqûres à se repassiver [10].

Selon le pouvoir oxydant de la solution, le couplage du métal passivable peut conduire à des conditions de fonctionnement très différentes (Fig. I.7b):

- si le milieu est oxydant et si la réaction  $K_1$  a une cinétique suffisamment rapide, le métal est passivé au potentiel  $E_1 < E_p$  ; sa vitesse de dissolution est faible (inférieure à 0,1 mm/an) ;
- si le milieu est très oxydant et la réaction cathodique correspond à ( $K_2$ ), le métal se trouve éventuellement placé dans les conditions de transpassivité. Il se corrode à nouveau au potentiel  $E_2 > E_p$ .

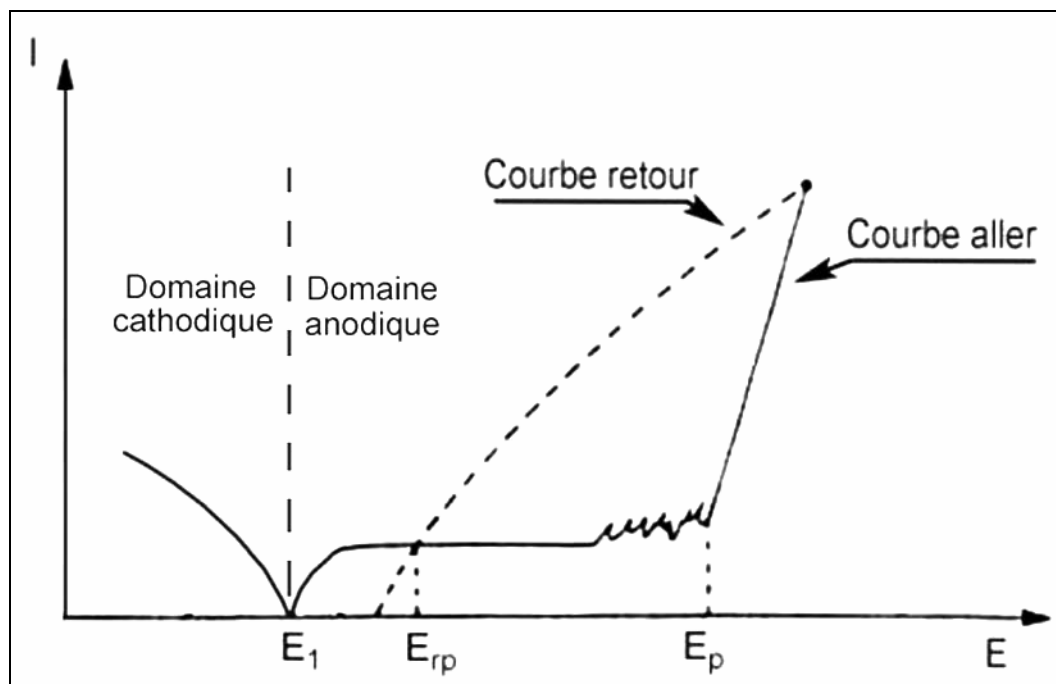


Figure I.7a: Définitions du potentiel de piqûres et du potentiel de repassivation.

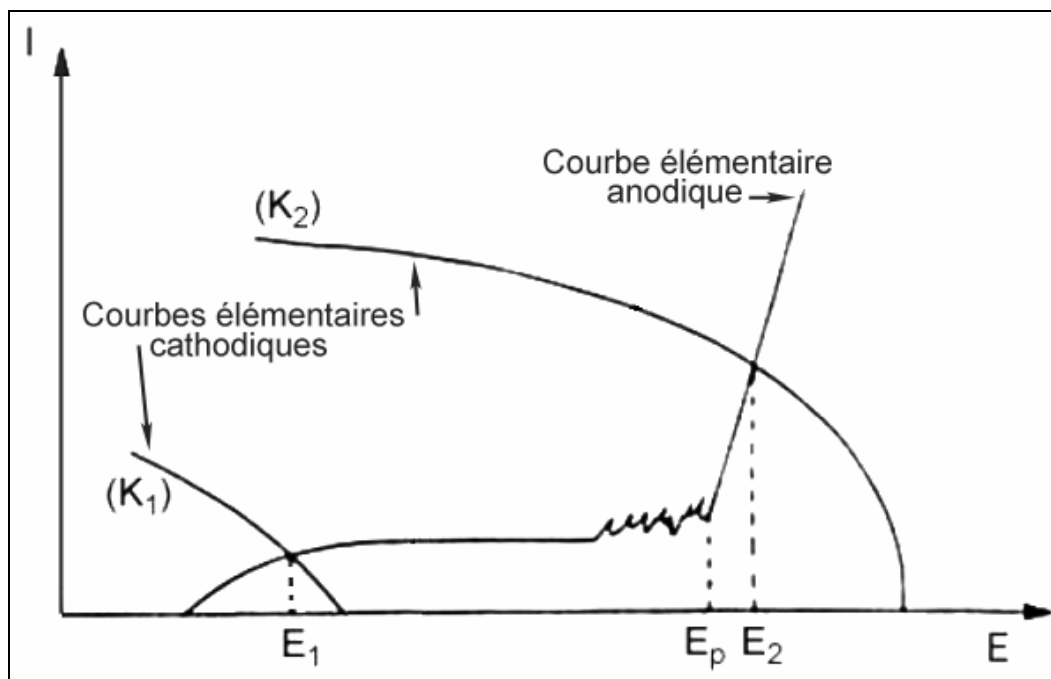


Figure I.7b : Courbes intensité-potential  $I(E)$  avec des réactions cathodiques  $K_1$  et  $K_2$  aux pouvoirs oxydants différents [10].

#### I.4.2. POLARISATION DE DIFFUSION

Les relations que nous avons déterminées jusqu'ici, et décrites par la courbe de polarisation de la figure I.4, supposent implicitement que le phénomène limitant pour les vitesses de réaction est le processus de transfert de charges. Toutefois, il n'en est pas toujours ainsi et certaines réactions peuvent, par exemple, être limitées par un phénomène de diffusion régissant le transport de matière au voisinage de l'électrode.

Le flux de diffusion de l'espèce  $i$  s'exprime alors par la loi de Fick :

$$\varphi_i = -D_i \text{grad } C_i \quad (15)$$

$$\text{Soit avec } I = \pm zFD_i \frac{C_0 - C_e}{\delta} \quad (16)$$

où  $\delta$  représente l'épaisseur de la couche de diffusion,  $C_0$  la concentration de l'espèce en solution et  $C_e$  sa concentration à la surface de l'électrode. Le signe  $\pm$  traduit la convention courant anodique positif et courant cathodique négatif.

Lorsque la concentration en espèce est nulle à la surface de l'électrode, on obtient la valeur limite de la densité de courant :

$$I_{\text{lim}} = \pm zFD_i \frac{C_0}{\delta} \quad (17)$$

C'est le cas, par exemple, lorsque le phénomène limitant est le transport de l'oxygène dissous à la surface de l'électrode.

Lorsque la concentration en espèces à la surface atteint la saturation, on obtient alors, comme valeur limite, la densité de courant d'échange :

$$I_{\text{lim}} = \pm zFD_i \frac{C_0 - C_{\text{sat}}}{\delta} \quad (18)$$

Cette situation correspond à une réaction limitée par le transport des produits de corrosion. Dans les deux cas, cette limitation se traduit sur la courbe de polarisation par une valeur du courant indépendante du potentiel. Cette partie de la courbe est appelée **palier de diffusion** [1].

## II. DIFFERENTS TYPES DE CORROSION

Le plus souvent, la première manifestation tangible de la corrosion est d'ordre visuel : on constate le phénomène par sa localisation ou par la modification de l'aspect extérieur de l'objet qu'il affecte. Aussi, les diverses formes de corrosion que l'on rencontre portent souvent un nom évocateur de la manière dont elles se manifestent. C'est le cas de la **corrosion générale**, de la **corrosion par piqûres**, ou encore de la **corrosion intergranulaire**. D'autres formes de corrosion portent un nom associé au mécanisme mis en oeuvre. C'est le cas de la **corrosion sous contrainte**, de la **corrosion par effet de crevasse** ou de la **corrosion-érosion**.

En réalité, il n'y a pas systématiquement de relation biunivoque entre le type de corrosion et la morphologie du dommage. Cette dernière permet tout au plus de privilégier certaines formes de corrosion possibles. Nous présentons sommairement ci-après, ces différentes formes de corrosion.

### II.1. CORROSION GENERALE

C'est le phénomène de corrosion le plus simple et le mieux connu. Il survient dans le cas d'un environnement homogène (absence de gradient de température, de pression ou de concentration le long de l'interface) et lorsque le métal lui-même présente vis-à-vis de cet environnement un comportement suffisamment homogène. Cette homogénéité de comportement peut être le fait soit d'une homogénéité intrinsèque du matériau due à l'absence d'inclusions ou de défauts structuraux, soit à la non sélectivité de l'environnement vis-à-vis de ces défauts.

## **II.2. CORROSION GALVANIQUE**

C'est une des formes les plus courantes de corrosion en milieu aqueux. Comme son nom l'indique, elle résulte de la formation d'une pile qui conduit à une hétérogénéité de l'attaque. Les zones où se produisent les réactions anodique (corrosion du matériau) et cathodique (réduction de l'oxydant) sont distinctes. Ainsi que nous l'avons mentionné, cette sélectivité des réactions est due à une hétérogénéité provenant soit du matériau, soit du milieu ou bien des conditions physicochimiques à l'interface.

## **II.3. CORROSION LOCALISEE**

Ce phénomène survient, au contraire, lorsque le matériau est mis en présence d'un environnement présentant vis-à-vis de lui un comportement sélectif. Cette sélectivité peut avoir des origines multiples tant au niveau du matériau (alliages hétérophasés, présence d'inclusions, protection de surface localement défectueuse, matériaux bimétalliques...) qu'au niveau de l'environnement (variation locale de composition, de pH ou de température) [1, 4, 11].

### **II.3.1. CORROSION PAR PIQURES**

Elle se caractérise par une attaque très localisée d'où son nom de "piqûre" (en anglais Pitting corrosion, de pit : puits, trou) et est généralement associée à une rupture locale du film passif qui se produit souvent en présence de chlorures, ou à une passivation incomplète (quantité insuffisante d'inhibiteurs de corrosion, par exemple). La quantité de métal corrodé est très faible mais cette forme d'attaque peut parfois conduire à des perforations rapides des pièces affectées. La corrosion par piqûres est un phénomène très répandu qui concerne une grande variété de matériaux comme les aciers inoxydables, les alliages de nickel, de titane, d'aluminium ou de cuivre.

### **II.3.2. CORROSION INTERGRANULAIRE**

Comme son nom l'indique, cette forme de corrosion se manifeste par une attaque localisée aux joints de grains du matériau. Ces derniers, en effet, constituent des zones désordonnées par rapport au réseau cristallographique plus régulier des grains. Ils contiennent de ce fait de nombreux défauts de structure (lacunes, dislocations) favorables à la précipitation de phases intermétalliques ou de composés métalliques tels que les carbures, ainsi qu'à la ségrégation d'impuretés en solution solide.

### **II.3.3. CORROSION PAR CREVASSE**

Cette forme de corrosion présente de grandes analogies avec la corrosion par piqûres. Comme cette

dernière, elle concerne avant tout les alliages passivables (aciers inoxydables, alliages de titane, d'aluminium...) utilisés dans des milieux aérés ou contenant un oxydant et le plus souvent en présence d'halogénures. Elle se rencontre dans des zones confinées (d'où son nom de corrosion par effet crevasse) de faible volume et où le milieu est stagnant, telles que les interstices entre deux plaques rivetées, les zones sous dépôts ou les joints.

## **II.4. BIOCORROSION**

La biocorrosion, appelée encore corrosion bactérienne, rassemble tous les phénomènes de corrosion dans lesquels les bactéries agissent directement ou par l'intermédiaire de leur métabolisme en jouant un rôle primordial, soit en accélérant un processus déjà établi, soit en créant les conditions favorables à son établissement. Lorsque les colonies de microorganismes se fixent à la surface du matériau, elles créent ce que l'on appelle alors un "biofilm".

La présence de microorganismes est susceptible de modifier l'une des réactions cathodique ou anodique, et par là même d'accélérer la corrosion du matériau. L'action des bactéries est donc ici purement électrochimique, et ne correspond pas à une nouvelle forme de corrosion mais à la modification de la cinétique d'une corrosion existante où à l'apparition d'une corrosion par la modification des conditions de fonctionnement du système.

## **II.5. AUTRES FORMES DE CORROSION**

### **II.5.1. CORROSION-EROSION**

La corrosion-érosion affecte de nombreux matériaux (aluminium, acier, etc.) et est particulièrement connue pour le cuivre en milieu marin. Ce phénomène correspond à une dégradation de la surface sous l'effet de l'impact de particules, de gouttelettes, d'un jet, ou sous l'action d'un écoulement turbulent au voisinage d'un défaut de surface, et conduit à un amincissement local qui revêt souvent l'aspect d'une piqûre allongée. La turbulence ainsi créée contribue à éroder le film protecteur jusqu'à le faire disparaître, créant ainsi une pile de corrosion.

### **II.5.2. CORROSION-CAVITATION**

La corrosion-cavitation désigne quant à elle la dégradation progressive du matériau sous l'action conjuguée de la corrosion et de l'implosion de bulles de cavitation. Le phénomène de cavitation, bien connu en mécanique des fluides, consiste en la formation de bulles dans un écoulement

turbulent suite à une diminution locale de la pression en dessous de la tension de vapeur du fluide. Lorsque ces bulles atteignent une zone où la pression est plus forte, elles implosent en produisant une onde de choc. Cette dernière induit une fatigue locale du matériau conduisant à des ruptures répétées du film passif et à une attaque localisée.

### **II.5.3. CORROSION SOUS CONTRAINTE**

Comme son nom l'indique, la corrosion sous contrainte (CSC) résulte de l'action conjuguée d'une contrainte mécanique (résiduelle ou appliquée), et d'un milieu agressif vis-à-vis du matériau, chacun de ces facteurs pris séparément n'étant pas susceptible à lui seul d'endommager la structure. Ce type de corrosion, particulièrement sournois et dangereux pour les installations, se caractérise par l'apparition de fissures inter ou transgranulaires dont la direction générale de propagation est perpendiculaire à la plus grande contrainte.

### **II.6. CORROSION SPECIFIQUE DU TITANE**

Le titane est très peu sensible aux modes particuliers de corrosion tels que la corrosion caverneuse ou la corrosion par piqûres. Ces phénomènes ne sont observés qu'en cas d'utilisation dans un domaine proche d'une limite pratique de tenue à la corrosion générale. Les risques de corrosion sous-contrainte apparaissent dans les conditions suivantes :

- à froid, dans l'eau de mer (en présence d'entailles aiguës seulement) ;
- dans certains milieux particuliers tels que le méthanol anhydre ;
- à chaud, en présence de NaCl fondu.

Les deux structures allotropiques se distinguent au niveau de la résistance à ce dernier type de corrosion : le titane  $\alpha$  y est fort sensible alors que le  $\beta$  quasiment pas.

Le titane est un métal extrêmement oxydable. Dans la série des potentiels électrochimiques standards, il se place au voisinage de l'aluminium, entre le magnésium et le zinc. Il n'est donc pas un métal noble au sens propre du terme, son domaine de stabilité thermodynamique ne présente, en effet, aucune partie commune avec le domaine de stabilité thermodynamique de l'eau et est situé fortement au-dessous de ce dernier. L'une des causes de la résistance à la corrosion du titane est le développement d'une couche protectrice passivante de quelques fractions de micromètre, constituée majoritairement d'oxyde  $\text{TiO}_2$ , mais il est reconnu qu'elle peut contenir d'autres variétés. Cette couche est intègre et très adhérente. En cas de rayure de la surface, l'oxyde se reforme

spontanément en présence d'air ou d'eau. Il y a donc inaltérabilité du titane dans l'air, l'eau et l'eau de mer. De plus, cette couche est stable sur une large gamme de pH, de potentiel et de température.

### **III. MOYENS D'ETUDE DE LA CORROSION**

Les techniques d'étude de la corrosion sont nombreuses et sont généralement couplées à des techniques d'analyse de surface. Cependant, une mise en garde s'impose car ces méthodes d'investigation ne doivent pas faire perdre de vue que les résultats d'essais de laboratoire ne peuvent pas toujours être transposés sans réserve dans la pratique et des prévisions hâtives peuvent conduire à de grandes déceptions.

#### **III.1. TECHNIQUES ELECTROCHIMIQUES**

Dans le cadre de l'étude des interfaces électrode/électrolyte, ce qui est le cas en corrosion aqueuse, différentes techniques électrochimiques sont couramment utilisées. Elles mettent toutes en jeu des mesures de potentiel et/ou de courant, et peuvent être classées en deux groupes. Le premier regroupe les techniques dites stationnaires qui permettent d'accéder aux courbes potentiel-temps, potentiodynamiques, de polarisation cyclique, etc. Ces techniques permettent de recueillir des informations liées à la cinétique du système étudié. Néanmoins, elles sont sujettes à des limitations, notamment dans le cas de systèmes très résistants ou pour l'étude des mécanismes réactionnels. De plus, certaines d'entre elles entraînent la destruction de l'échantillon. Pour contourner ces limitations, il a été mis au point un certain nombre de techniques dites transitoires, basées sur l'utilisation des fonctions de transfert et dont la spectroscopie d'impédance électrochimique (S.I.E.) fait partie.

##### **III.1.1. TECHNIQUES STATIONNAIRES**

Le suivi du potentiel libre dans le temps renseigne sur l'évolution de la noblesse des échantillons et sur les phénomènes qui se déroulent à l'interface électrode de travail/électrolyte. Cette mesure permet également de connaître la durée d'immersion nécessaire à l'établissement d'un régime stationnaire indispensable aux mesures potentiodynamiques ou d'impédances électrochimiques. La valeur du potentiel à l'équilibre est le potentiel de corrosion. La grandeur issue de cette mesure ne renseigne cependant pas sur la cinétique et ne permet donc pas d'accéder à la vitesse de corrosion. Pour ce faire, des tracés potentiodynamiques (ou tracé de courbes de polarisation) sont réalisés. Cette technique consiste à suivre la réponse en courant de l'échantillon à une rampe de potentiel



permettant de le déplacer lentement, de manière linéaire, de son état d'équilibre. Ces mesures présentent un double avantage. D'une part, lorsque la réaction est gouvernée par un processus de transfert de charges, elles permettent de déterminer la résistance de polarisation  $R_p$ , grandeur inversement proportionnelle à la densité de courant de corrosion et donc à la vitesse de corrosion. Cette grandeur est obtenue en mesurant la pente de la courbe  $I=f(E)$  autour du potentiel de corrosion. D'autre part, ces courbes permettent de définir certains des mécanismes de corrosion susceptibles de prévaloir (cinétique de transfert, intervention de la diffusion des espèces en solution, phénomènes de passivation, etc.).

### III.1.2. TECHNIQUE NON-STATIONNAIRE (OU TRANSITOIRE) : IMPEDANCES ELECTROCHIMIQUES

#### III.1.2.1. Définition et principe

Lorsque les processus électrochimiques sont complexes, le tracé des courbes de polarisation n'est pas un indicateur suffisant du mécanisme réactionnel car il est limité par la mesure de la réaction la plus lente.

La Spectroscopie d'Impédance Electrochimique est une méthode transitoire qui permet de séparer théoriquement les contributions des différents phénomènes chimiques et électrochimiques se déroulant à l'interface métal/solution, ainsi que celle de l'électrolyte compris dans l'espace inter-électrodes. Cette méthode consiste à mesurer la réponse de l'électrode face à une modulation sinusoïdale de faible amplitude du potentiel  $E$  en fonction de la fréquence  $f$  :

$$\Delta E = |\Delta E| \sin \omega t$$

Ici,  $|\Delta E|$  désigne l'amplitude de la perturbation et  $\omega = 2\pi f$  la pulsation. Un signal d'excitation de faible amplitude ( $\sim 10$  mV) permet de rester sur un domaine pseudo-linéaire. La perturbation sinusoïdale du potentiel induit un courant sinusoïdal  $\Delta I$ , superposé au courant stationnaire, et déphasé d'un angle  $\varphi$  par rapport au potentiel.

$$\Delta I = |\Delta I| \sin(\omega t - \varphi)$$

Quand on trace ces deux signaux par l'intermédiaire d'un enregistreur X-Y, on obtient une boucle de Lissajous (Fig. I.8).

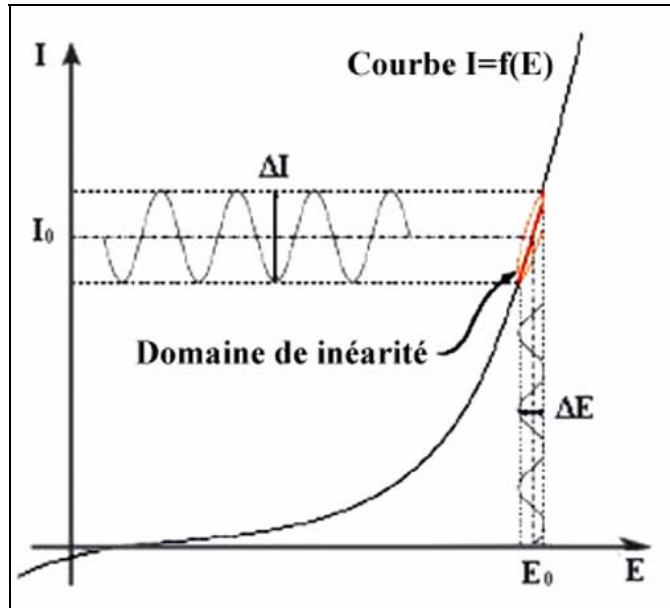


Figure I.8 : Schéma d'un système électrochimique non linéaire soumis à une perturbation sinusoïdale.

L'impédance  $Z(\omega)$  du système est le rapport entre la tension sinusoïdale imposée et le courant résultant. Elle peut être définie par un nombre complexe :

$$Z = \frac{\Delta E}{\Delta I} = \frac{|\Delta E| e^{j\omega t}}{|\Delta I| e^{j(\omega t - \varphi)}} = |Z| e^{j\varphi} = |Z| \cos \varphi + j |Z| \sin \varphi$$

$Z(\omega)$  peut ainsi être représenté dans le plan complexe par sa partie réelle et sa partie imaginaire dans un diagramme dit de Nyquist (Fig. I.9), ou par son module  $|Z|$  et sa phase en fonction de la fréquence dans des diagrammes dits de Bode (Fig. I.10).

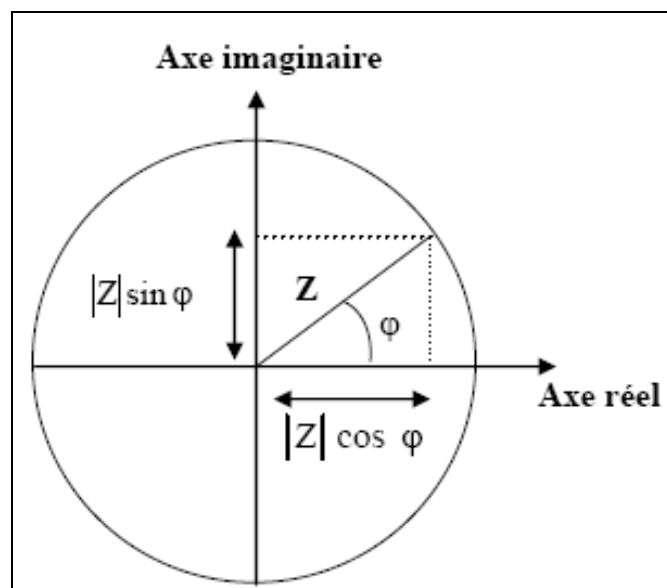
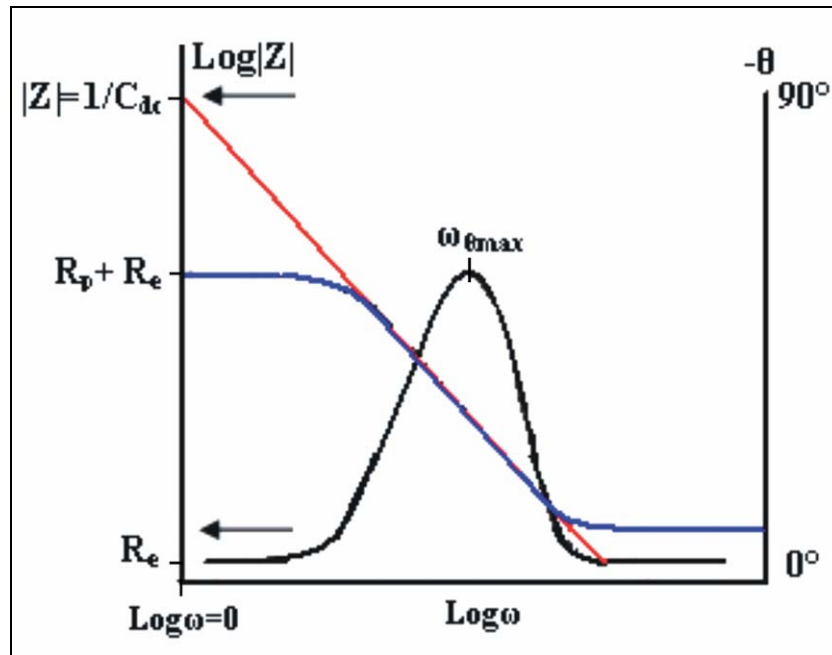


Figure I.9 : Représentation de l'impédance dans le plan complexe (diagramme de Nyquist).



**Figure I.10 :** Représentation du module et de la phase de l'impédance en fonction de la fréquence (Diagramme de Bode) correspondant à une interface électrode/solution.

Ces deux représentations, celle de Nyquist et celle de Bode, permettent de traduire la variation de  $Z$  en fonction de la fréquence  $f$ . Les caractéristiques des interfaces électrochimiques exigent des spécifications tout à fait rigoureuses dans les instruments de mesure des impédances électrochimiques. Les divers aspects de la mesure d'impédance sont inclus dans la gamme de fréquences utilisée, la linéarité, et le rapport signal/bruit [12].

### III.1.2.2. Circuit électrique équivalent

La technique d'impédance permet de déterminer des circuits électroniques équivalents représentatifs des processus électrochimiques complets aux électrodes [13]. En effet, les données recueillies lors des mesures SIE sont généralement analysées en ajustant les paramètres d'un circuit électrique qui sert de modèle au système. La plupart des éléments électriques utilisés dans de tels circuits sont des éléments simples tels que des résistances, des capacités et des inductances (Tab. 1).

Les diagrammes d'impédance électrochimique montrent souvent une dispersion en fréquence habituellement décrite comme étant une variation de capacité et elle est exprimée en termes de CPE (Constant Phase Element) de manière à ajuster les déviations par rapport à un comportement diélectrique idéal. L'origine de cette déviation est essentiellement attribuée à des inhomogénéités de surface (rugosité, porosité, présence d'impuretés, variation d'épaisseur ou de composition d'un revêtement) et est associée à l'exposant  $n$ , de valeur comprise entre 0 et 1. Cet exposant est relié à la

pente de la droite purement capacitive dans le plan complexe de Bode  $|Z| = f(\omega)$  (Fig. I.10) [14-17]. Notons qu'en fonction de la valeur de l'exposant  $n$ , le CPE présente un comportement analogue aux composants classiquement utilisés dans les circuits électroniques : si  $n = 0$  le CPE représente une résistance, si  $n = 1$ , le comportement est celui d'une capacité pure, et pour  $n = 0,5$ , le résultat correspond à l'impédance de diffusion de Warburg [18].

L'utilisation des CPE est donc particulièrement justifiée lorsque l'on tient compte de l'état de surface du matériau. A ce titre, il a été montré que la rugosité de surface implique que l'impédance interfaciale est modifiée selon l'exposant  $n$  tel que  $n = 1/(D-1)$  où  $D$  est la dimension fractale ( $D = 2$  pour une surface lisse et  $D = 3$  pour une surface très rugueuse, quasiment poreuse). Une autre justification pourrait être l'hétérogénéité des vitesses de réaction étant donné qu'elles ne se produisent qu'au fond de la porosité ouverte. Celle-ci présente en effet des formes et tailles très variées au sein d'un même dépôt. Enfin, la variation non négligeable des épaisseurs des dépôts plasma pourrait également justifier l'emploi de CPE [19].

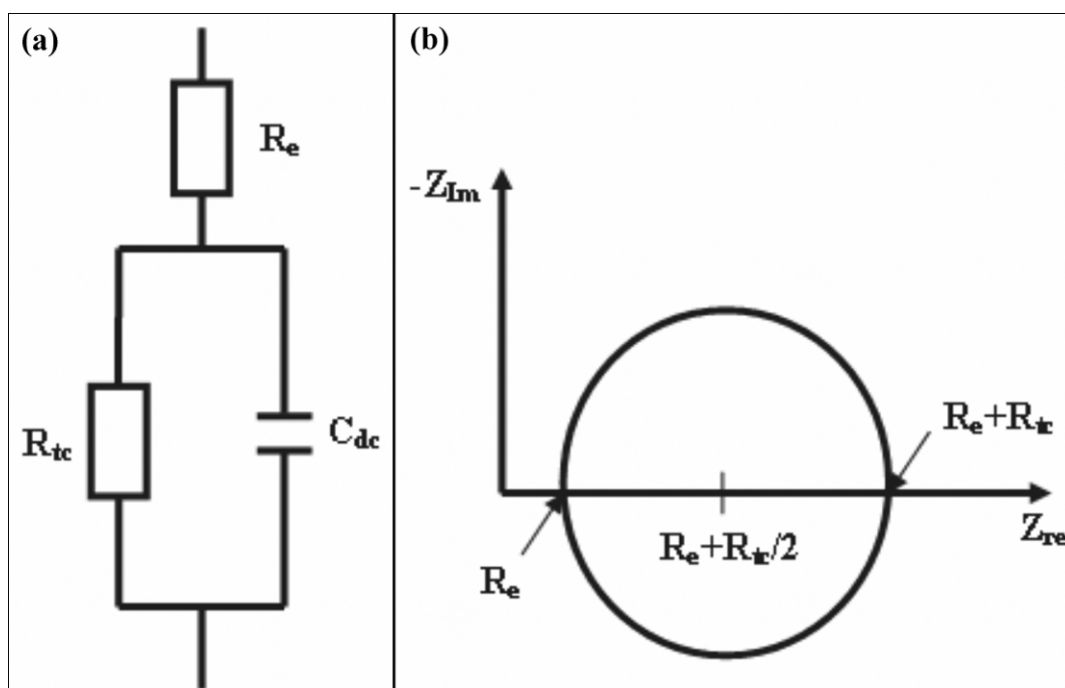
**Tableau I.1** : Impédances des composants électriques élémentaires.

Composant électronique	Impédance	Unité
Résistance R	R	$[\Omega.cm^{-2}]$
Capacité C	$\frac{1}{j\omega C}$	$[F.cm^{-2}]$
Elément à Phase Constante (CPE) Q	$\frac{1}{Q}(j\omega)^{-n}$	$[\Omega^{-1}.s^n.cm^{-2}]$
Inductance L	$jL\omega$	$[H.cm^{-2}]$

Le circuit, formé de ces éléments simples et représentant le système électrochimique étudié, est appelé « circuit électrique équivalent ». Pour que ce modèle soit utile, il est nécessaire que les différents éléments ou groupes d'éléments aient une réalité physique, et puissent être associés à des processus élémentaires. Par ailleurs, le modèle n'est pas le seul possible : différents circuits électriques équivalents "non-discernables" peuvent présenter des impédances identiques à toute fréquence.

Il existe plusieurs modèles de circuits équivalents fréquemment rencontrés. Le plus simple sert à modéliser le comportement d'électrodes bloquantes, c'est-à-dire que l'électrode est placée dans des conditions telles qu'il ne se produit pas de réaction faradique. Ce circuit est constitué d'une résistance d'électrolyte  $R_e$  branchée en série avec une capacité interfaciale. Selon le type

d'échantillon, cette capacité peut être une capacité de double couche, de film d'oxyde, etc. Quand il y a réaction faradique, le modèle devient plus complexe. Ainsi, s'il n'y a pas de contrôle diffusionnel, le schéma classiquement utilisé est celui présenté sur la figure I.11a. Ce circuit est appelé "modèle de Randles". Il comprend les éléments qui permettent de déterminer la tenue à la corrosion d'un métal en contact avec l'électrolyte. Il est composé d'une résistance correspondant à celle de l'électrolyte  $R_e$ , de la capacité de double couche  $C_{dc}$  en parallèle avec la résistance de transfert de charges  $R_{tc}$ .



**Figure I.11 :** Circuits électrique équivalent de Randles de l'interface électrode/solution avec réaction faradique sans contrôle diffusionnel (a) et sa représentation dans le plan complexe de Nyquist (b).

La capacité de double couche électrochimique  $C_{dc}$  rend compte de la couche compacte de Helmholtz et de la couche diffuse de Gouy-Chapman. Ces couches, décrites par le modèle de Stern, proviennent de la perturbation ionique de l'électrolyte à l'interface d'un métal chargé électriquement, en raison de sa dissolution.

En considérant  $Z(\omega) = Z_{Re} - jZ_{Im}$ , on peut montrer que l'impédance totale du circuit représenté figure I.11a peut s'écrire sous la forme :

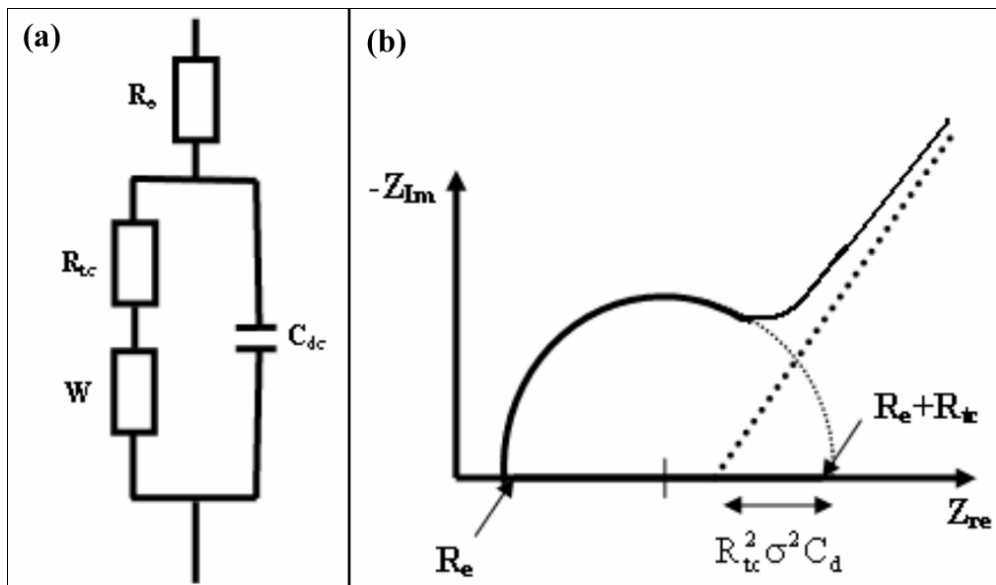
$$\left( Z_{Re} - \left( R_e + \frac{R_{tc}}{2} \right) \right)^2 + (Z_{Im})^2 = \left( \frac{R_{tc}}{2} \right)^2$$

qui est l'équation d'un cercle de rayon  $\frac{R_{tc}}{2}$  centré à  $(R_e + \frac{R_{tc}}{2})$  sur l'axe réel (Fig. I.11b). Par convention, on ne représente que le demi-cercle supérieur. A partir de ce spectre, il est alors possible de déterminer des valeurs caractéristiques du système. Ainsi par exemple, le maximum d'amplitude de  $Z_{Im}$  est obtenu pour :

$$\frac{\partial Z_{Im}}{\partial \omega} = 0 \text{ c'est-à-dire } \omega R_{tc} C_{dc} = 1$$

Cette fréquence de coupure permet de définir les différentes constantes de temps du circuit.

Quand il y a réaction faradique, avec contrôle diffusionnel le modèle devient plus complexe. Il faut ajouter, en série avec la résistance de transfert de charges, une impédance de Warburg  $W$  comme il est indiqué sur la figure I.12. Le choix du type d'impédance de Warburg se fait en fonction des conditions expérimentales.



**Figure I.12** : Circuit électrique équivalent avec contrôle diffusionnel ( $R_e$  : résistance de l'électrolyte,  $R_t$  : résistance de transfert de charges,  $C_d$  : capacitance de la double couche,  $W$  : impédance de Warburg) (a), et sa représentation dans le plan de Nyquist (b).

Selon l'hypothèse choisie pour décrire la variation de concentration des éléments dans la couche de diffusion, l'impédance de Warburg peut avoir plusieurs expressions différentes. Par exemple, si la couche de diffusion est considérée comme semi-infinie, l'impédance de Warburg prend la forme suivante :

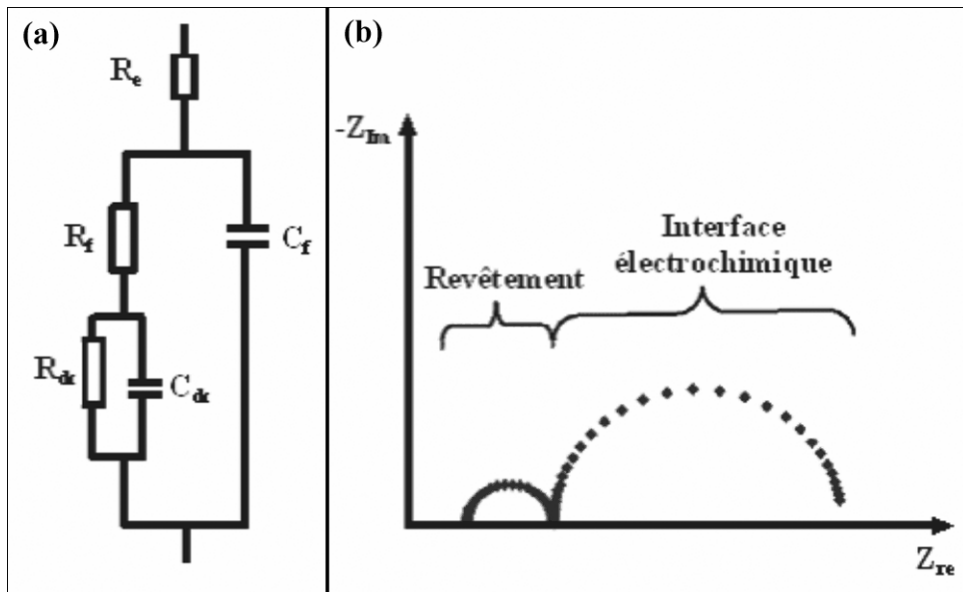
$$Z_w(\omega) = \frac{\sigma(1-j)}{\sqrt{\omega}}$$

Avec :

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

Dans les équations précédentes, R représente la constante molaire des Gaz Parfaits, T la température, n le nombre d'électrons mis en jeu dans la réaction, F la constante de Faraday,  $C_{\text{red}}$  et  $C_{\text{ox}}$  sont les concentrations en solution des espèces appartenant au couple redox et  $D_{\text{red}}$  et  $D_{\text{ox}}$  sont leurs coefficients de diffusion respectifs [18].

Dans l'étude d'électrodes recouvertes par un film de polymère (peinture, par exemple), le modèle le plus répandu est présenté sur la figure I.13. Ici, un premier groupe de composants est associé aux caractéristiques du film avec  $R_{\text{pore}}$  (résistance de pores) et  $C_f$  (capacité de film), et un second traduit les processus se déroulant à l'interface métal/peinture (R et C cités précédemment).



**Figure I.13 :** Circuit électrique équivalent d'une électrode recouverte par un revêtement (a) et sa représentation dans le plan de Nyquist (b).

La technique d'impédance électrochimique apporte une analyse plus complète du pouvoir protecteur des revêtements, comparativement aux méthodes stationnaires, puisqu'elle permet de séparer les mécanismes de cinétiques différentes. Les caractéristiques physiques du film protecteur peuvent en particulier être distinguées du mécanisme de transfert de charges intervenant à l'interface substrat/électrolyte, et quantifiées en fonction de différents paramètres imposés au système.

### III.2. TECHNIQUES DE CARACTERISATION DES SURFACES ET DES INTERFACES

Les processus d'élaboration des matériaux (traitements thermiques, laminage...), et leur corrosion vont entraîner une modification des propriétés et de la composition chimique de l'extrême surface par rapport à celles de la masse. Les différentes techniques d'analyse de surface sont donc des outils indispensables à la prévision du comportement à la corrosion d'un matériau donné comme à la caractérisation d'un phénomène de corrosion. Les différentes techniques couramment employées se caractérisent toutes par l'envoi d'un faisceau (d'électrons, d'ions, de rayons X) sur la surface à étudier et par l'analyse du signal émis en retour. Afin de faire un choix parmi le grand nombre de techniques existantes, il a été nécessaire d'établir clairement la nature des renseignements recherchés. La définition de ces objectifs a révélé la nécessité d'utiliser plusieurs techniques et le choix a donc résidé dans la combinaison des techniques complémentaires les plus performantes et les plus adaptées. Il faut par conséquent connaître leurs domaines d'application respectifs ainsi que leurs possibilités et leurs limites. La figure I.14 résume l'ensemble des techniques qu'il est possible d'utiliser après s'être fixé des objectifs précis : par exemple, épaisseur des films d'oxyde, composition chimique, structure cristallographique, etc.

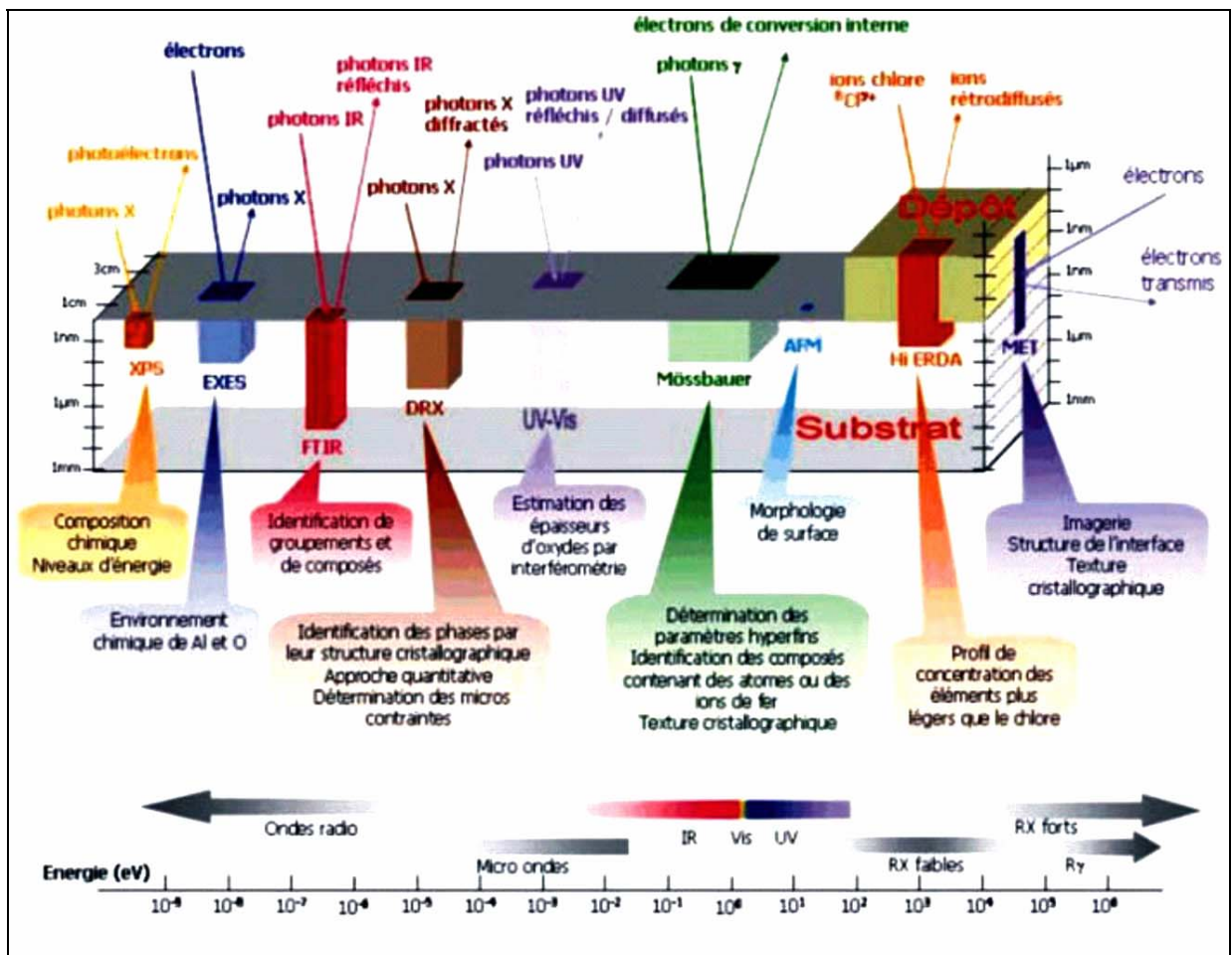


Figure I.14 : Différentes techniques d'analyse de surface [24].



# *CHAPITRE II*

## *REVUE BIBLIOGRAPHIQUE SUR LE TITANE ET SES ALLIAGES*

# CHAPITRE II

## REVUE BIBLIOGRAPHIQUE SUR LES ALLIAGES DE TITANE

\*\*\*\*\*

### I. INTRODUCTION

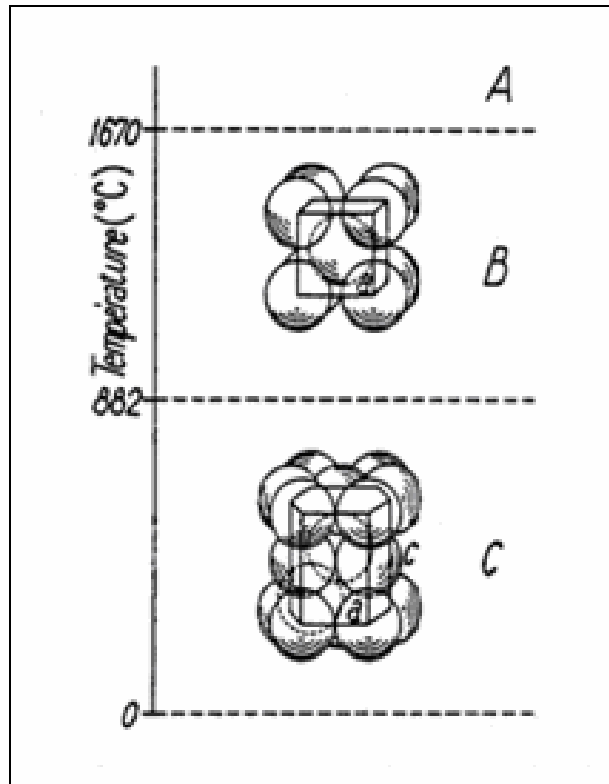
Le titane et ses alliages sont largement utilisés, en raison de leurs propriétés intéressantes, en particulier leur excellente résistance à la corrosion du fait d'une grande inertie chimique, associée à une faible densité comparativement à l'acier [20, 21]. Ils possèdent de plus de bonnes caractéristiques mécaniques ainsi que des températures de fusion relativement élevées [20-24]. De fait, ce sont des matériaux qui trouvent de larges applications dans les domaines aéronautique et spatial ainsi que dans l'industrie automobile, spécialement l'alliage Ti6Al4V. On les utilise également dans les réacteurs chimiques en raison de leur inertie vis-à-vis de nombreux milieux agressifs tels que les milieux chlorurés [14, 22, 25-33].

De plus, grâce à leur biocompatibilité avec les tissus humains, les alliages de titane constituent des matériaux de choix en orthopédie et en implantologie (prothèse de la hanche, implants dentaires, visserie chirurgicale,...) [34-41]. Tant dans l'eau de mer que dans le corps humain, son excellente tenue à la corrosion est due à la formation d'une couche naturelle autopassivante et autorégénérante d'oxyde de titane de quelques dizaines d'angströms d'épaisseur [26, 35-44].

### II. LE TITANE PUR

Le titane pur est un métal de la colonne IVB de la classification périodique des éléments, présentant deux structures cristallographiques différentes, la phase  $\alpha$  et la phase  $\beta$ , stables respectivement à basses et à hautes températures (Fig. II-1) (La phase  $\alpha$  est stable à température ambiante). La structure cristalline est de type hexagonal compact de paramètres de maille à 25°C :  $a = 2,950 \text{ \AA}$ ,  $c = 4,680 \text{ \AA}$ ,  $c/a = 1,587$ .

Au cours du chauffage, la transformation allotropique du titane se produit à 882°C, ce qui correspond au passage de la phase  $\alpha$  à la phase  $\beta$ . Cette dernière phase, de réseau cristallin cubique centré ( $a = 3,32 \text{ \AA}$  à 900°C), subsiste jusqu'à la fusion à 1670°C. La température  $T_{\beta} = 882^\circ\text{C}$  à laquelle a lieu la transformation allotropique  $\alpha \leftrightarrow \beta$  est appelée "transus  $\beta$ ". La température exacte de transformation est largement influencée par les éléments substitutifs et interstitiels. Elle dépend donc fortement de la pureté du métal.



**Figure II-1** : Cristallographie du titane pur en fonction de la température : A : Etat liquide, B : phase  $\beta$  cubique centrée ( $a = 3,32 \text{ \AA}$ ), C : Phase  $\alpha$  hexagonale compacte ( $a = 2,95 \text{ \AA}$ ;  $c = 4,68 \text{ \AA}$ ;  $c/a = 1,587$ ) [21].

### III. LES ALLIAGES DE TITANE

Le titane est un métal de transition qui peut former des solutions solides avec un grand nombre d'éléments d'addition (en substitution ou en insertion dans le réseau selon la nature de ceux-ci). Ces éléments agissent sur la transformation de phase en influençant le domaine de stabilité ainsi que les cinétiques de germination et de croissance de l'une ou l'autre des phases  $\alpha$  ou  $\beta$ .

### III.1. CLASSIFICATION DES ALLIAGES DE TITANE ET EFFETS DES ELEMENTS D'ALLIAGE

L'addition d'un élément d'alliage fait apparaître dans le diagramme un domaine biphasé  $\alpha + \beta$ . Notons que les éléments à faible rayon atomique (C, B, O, H, N) entrent en insertion dans le réseau, alors que les autres forment des solutions solides de substitution (Tab. II.1). Les éléments d'addition influent différemment sur le diagramme d'équilibre, certains sont alphagènes (ils favorisent le domaine  $\alpha$  hexagonal compact), d'autres bêtagènes (ils favorisent le domaine  $\beta$  cubique centré) ou neutres. Les éléments "alphagènes" augmentent les températures de transformation tandis que les éléments "bêtagènes" les abaissent. En outre, ceux-ci sont classés en deux catégories :

-**les éléments isomorphes** qui stabilisent la phase  $\beta$  à la température ambiante,

-**les éléments eutectoïdes** qui donnent naissance à des composés intermétalliques.

Les éléments  $\beta$  eutectoïdes tels que le fer, le chrome, le manganèse, etc., donnent naissance à des composés intermétalliques définis. Les éléments  $\beta$  isomorphes tels que le molybdène, le vanadium, etc., donnent naissance à une solution solide continue en phase  $\beta$ .

**Tableau II.1** : Classification des éléments d'alliage selon leur influence sur les phases  $\alpha$  et  $\beta$ .

Caractère	insertion	substitution
alphagène	O,N,B,C	Al
bêtagène		Mo,V,Nb,Ta (Isomorphes)
	H	Mn,Fe,Cr,Ni,Cu,W,Co,Ag,Au,Si (Eutectoides)

L'action des éléments d'addition sur la stabilité peut être traduite en terme d'**équivalent Molybdène**  $\%Mo_{\text{éq}}$  [20, 24]. Ainsi, afin d'évaluer l'influence respective de tous les éléments d'addition, le molybdène est considéré comme référence :

$$\%Mo_{\text{éq}} = 1. Mo + 0.67 V + 0.44 W + 0.28 Nb + 0.22 Ta + 2.9 Fe + 1.6 Cr... - 1. Al [24]$$

La constante placée devant le pourcentage massique de chaque élément correspond au rapport entre le caractère bêtagène de la référence, (c'est-à-dire le molybdène), et le caractère bêtagène de l'élément considéré. On peut donc constater que le fer est l'élément le plus bêtagène alors que l'aluminium présente une valeur de coefficient négative traduisant sa tendance à stabiliser la phase  $\alpha$  [24,45].

Il est alors possible de classer les alliages de titane dans différentes classes selon la nature de leur composition chimique:

\* **les alliages  $\alpha$**  contiennent une forte majorité d'éléments alphagènes et présentent, à température ambiante, quasiment 100% de phase  $\alpha$ ,

\* **les alliages  $\beta$  et quasi  $\beta$**  sont constitués principalement de la phase  $\beta$  stable ou métastable,

\* **les alliages  $\alpha$  et  $\beta$**  contiennent à la fois les phases  $\alpha$  et  $\beta$  à température ambiante.

Remarquons que le titane commercialement pur est en fait un alliage  $\alpha$  car il contient toujours des impuretés telle que le fer, et des éléments interstitiels : carbone, oxygène, azote et hydrogène [45].

### III.2. PRESENTATION DE L'ALLIAGE DE TITANE ETUDIE : LE TA6V

L'alliage considéré dans l'étude est le Ti6AlV4 (ou TA6V). Le bon compromis entre résistance mécanique et ténacité, en plus de sa faible densité ( $4,42 \text{ g/cm}^3$ ) et son excellente résistance à la corrosion en font l'un des plus utilisés dans divers domaines d'application (industrie chimique, aérospatiale, biomédical ...). Il s'agit de pièces forgées, usinées ou matricées.

La composition de l'alliage est de 6% en poids d'aluminium et 4% en poids de vanadium, et des éléments résiduels. Nous avons représenté sur la figure II.2 un schéma du diagramme de phase pseudo-binaire du Ti-6Al-4V.

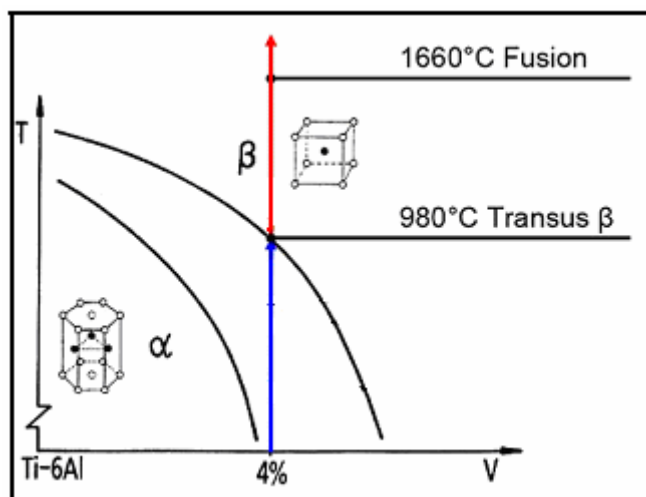


Figure II.2 : Diagramme schématique pseudo-binaire du TA6V [45].

A température ambiante, le TA6V est biphasé  $\alpha$  (HCP) +  $\beta$  (CC) avec un très faible pourcentage de phase  $\beta$ . Au cours du chauffage lent, il y a dissolution de la phase  $\alpha$ , et la fraction de phase  $\beta$  augmente pour être égale à 1 aux températures supérieures à la température de transus  $T_{\beta}$ . Cette valeur, de l'ordre de 980-1000°C, est fonction de la composition de l'alliage et est très sensible aux teneurs en éléments résiduels, notamment l'oxygène. Au delà de la température  $T_{\beta}$ , seule la phase  $\beta$  est présente. Elle est de structure cubique centrée de paramètre  $a = 3,192 \text{ \AA}$  (ce paramètre est inférieur à celui du titane pur du fait de la contraction induite par le

vanadium dont le paramètre de maille est plus petit que celui du titane). La température de fusion du TA6V se situe vers 1660°C et sa température d'ébullition est autour de 3285°C [45].

## **IV. ELABORATIONS ET APPLICATIONS**

Les alliages de titane peuvent être élaborés (et mis en forme) par plusieurs procédés : le plus courant est la fusion suivie d'un forgeage; une autre possibilité est le frittage. Du fait de la grande réactivité du titane avec l'oxygène et l'azote, il est nécessaire de travailler sous atmosphère inerte (argon purifié ou vide secondaire) lors de l'élaboration des alliages ainsi que lors de leurs traitements thermiques.

### **IV.1. FUSION**

L'élaboration des alliages de titane par fusion peut se faire par plusieurs procédés dont le plus utilisé est la fusion par arc cathodique : un arc électrique de forte intensité (environ 100 A) est maintenu entre une électrode de tungstène et l'échantillon, posé sur une sole refroidie en cuivre. Cet arc électrique est suffisamment intense pour faire fondre l'alliage. Il est nécessaire de faire plusieurs fusions en retournant le lingotin obtenu entre chaque fusion pour obtenir une bonne homogénéité. Malgré cela, il est difficile d'élaborer des alliages ayant de fortes concentrations en éléments réfractaires (notamment avec le molybdène et le tantale), dans lesquels il peut subsister des inclusions.

### **IV.2. FRITTAGE**

Le frittage est un procédé de mise en forme à partir de poudres. Après avoir été compactées, les poudres subissent un traitement thermique, à une température inférieure à leur température de fusion, au cours duquel elles s'agglomèrent pour former une pièce dense et solide. Au cours de l'élaboration, la pièce conserve sa forme mais son volume diminue dans la plupart des cas (phénomène de retrait). Le passage de l'état compacté à l'état final (matériau fritté) s'effectue par création de liaisons (ponts) entre les grains de poudre, puis par densification (élimination des pores). Pour certains matériaux (matériaux réfractaires ou matériaux se décomposant avant la température de fusion), ce procédé est le seul moyen d'élaboration [46].

### IV.3. LES DOMAINES D'APPLICATION

Le titane est un matériau encore relativement peu employé à ce jour. En effet, sa consommation mondiale en 2000 est estimée à environ 50 à 60 000 t, maximum 100 000 t. Son prix moyen est assez élevé. Il est d'environ 18 euros/Kg, soit 2 fois celui du nickel, 8 fois celui de l'aluminium et 12 fois celui de l'acier inoxydable. Malgré cela, ses applications sont relativement diversifiées et concernent de nombreux secteurs dont les principaux sont :

- l'énergie, la chimie, la pétrochimie (environ 48 %) : l'off-shore, les usines de dessalement et de production de chlore, de chlorate et d'urée, les échangeurs de chaleur, les papeteries, les vannes, les pompes, la robinetterie, etc.
- l'aéronautique civile (environ 35 %) et l'aéronautique militaire (environ 7 %) : pièces de moteur, turbines d'hélicoptère, pièces de structure d'aéronef, éléments de train d'atterrissage, boulonnerie.
- les sports et loisirs (environ 5,5 %) : les équipements de golf, queues de billard, raquettes de tennis, turbines de jet-ski et pièces de cycles.
- Le médical (environ 1,5 %) : les prothèses de hanches, de rachis, de genoux, articulaires, buccales et dentaires, les tiges fémorales, agrafes, vis, crochets, pivots, plaques, etc.
- Le bâtiment (environ 1 %) : matériau de surface.
- Divers (environ 2 %) : la lunetterie (monture), l'horlogerie (boîtier), pièces de voiture de compétition (soupape, ressort, culbuteur, bielle, axe de transmission), le militaire (blindage, canon léger, fusil d'assaut), les machines à très grande cadence (éléments de manutention), coutellerie, instruments de musique (flûte), l'industrie navale (éléments de bateaux, de sous-marins) [47], etc.

### V. CARACTERISTIQUES GENERALES

Les principales caractéristiques remarquables du titane et de ses alliages sont les suivantes :

- Faible masse volumique ( $4,5 \text{ g/cm}^3$ ), soit environ 60 % de celle de l'acier,
- Excellente tenue à la corrosion, notamment dans l'eau de mer ou le corps humain par formation d'une couche naturelle autopassivante et autorégénérante d'oxyde de titane de quelques dizaines d'angströms d'épaisseur,
- Caractéristiques mécaniques élevées jusque  $600 \text{ °C}$  et jusqu'aux températures cryogéniques,
- Mise en oeuvre et transformation à partir des techniques existantes de moulage; mise en forme et d'usinage, bien que nécessitant parfois des précautions particulières,
- Amagnétisme (pas d'interférence par les implants lors d'examen IRM et RMN),

- Coefficient de dilatation légèrement inférieur à celui de l'acier et égal à 50 % de celui de l'aluminium,
- Faible conductibilité thermique,
- Faible module d'Young (100 GPa,) assez proche de celui de l'os,
- Absence ou faible caractère allergique au contact de la peau,
- Propriété bactériostatique, par exemple sur implant dentaire,
- Biocompatibilité, notamment avec le titane pur.

### ✓ Propriétés physiques du titane

Les propriétés physiques du titane sont résumées dans le tableau II.2, comparativement à d'autres matériaux.

**Tableau II.2** : Propriétés physiques du titane comparé à d'autres matériaux.

	Mg	Al	Ti	Fe	Cu
Masse volumique (g/cm <sup>3</sup> )	1,74	2,70	<b>4,51</b>	7,86	8,94
Module d'élasticité (MPa)	45000	70000	<b>110000</b>	210000	120000
Point de fusion (°C)	650	660	<b>1670</b>	1535	1084
Conductivité thermique à 20°C (J/m.s.°C)	146	240	<b>16,7</b>	71	380
Résistivité électrique (Ω.m)	4,4.10 <sup>-8</sup>	2,68.10 <sup>-8</sup>	<b>47,8.10<sup>-8</sup></b>	10.10 <sup>-8</sup>	1,7.10 <sup>-8</sup>
Coefficient de dilatation (m/°C)	25,7.10 <sup>-6</sup>	24,6.10 <sup>-6</sup>	<b>8,5.10<sup>-6</sup></b>	11,9.10 <sup>-6</sup>	16,4.10 <sup>-6</sup>
Magnétisme	Non	Non	<b>Non</b>	Oui	Non

### ✓ Propriétés mécaniques/Erosion

La couche d'oxyde très adhérente et dure explique la longévité de pièces en titane soumises aux chocs de particules en suspension dans les fluides. Cet effet est amplifié par la capacité qu'à cette couche de se régénérer.

### ✓ Résistance et ductilité

Le titane est considéré comme un métal ayant une résistance mécanique importante et une bonne ductilité dans les conditions standard de température. Sa résistance spécifique (rapport résistance à la traction / densité) surclasse l'aluminium et l'acier.

### ✓ Usure et grippage

Jusqu'à ce jour, aucune solution satisfaisante n'a encore été mise au point. Des tentatives ont porté



principalement sur l'oxydation, la nitruration, la boruration et la carburation. On se heurte à de nombreuses difficultés technologiques de réalisation et d'adhérence. Ajoutons que les traitements de surface du titane, modifiant la nature ou la structure de la surface, ne sont à employer qu'avec la plus grande prudence et après une étude approfondie de leurs influences ; ils ont généralement un effet néfaste plus ou moins prononcé sur la résistance et la fatigue.

## **VI. BIOCOMPATIBILITE**

Les biomatériaux représentent des enjeux économiques et sociaux gigantesques si l'on se réfère, d'une part au marché mondial estimé à plus de 25 milliards d'euros par an [21] (avec un taux de croissance annuel estimé à 12%). En effet, leurs champs d'application sont nombreux: ophtalmologie, odontologie, chirurgie orthopédique, chirurgie cardio-vasculaire, ... et sont appelés à se développer du fait, en particulier, de l'allongement de la durée de vie et de l'exigence de plus en plus grande d'une bonne qualité de vie.

### **VI.1. DEFINITION**

Qu'appelle-t-on biomatériaux? La conférence de Chester de la Société Européenne des Biomateriaux en 1986, a 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 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 intervenant à la surface ou à l'extérieur du corps comme ceux, par exemple, qui se produisent avec le sang dans l'hémodialyse ou avec la cornée dans les lentilles de contact. A la limite, il devrait même être étendu aux ustensiles de diagnostic (microplaques, supports de culture, etc.) et aux matériaux utilisés en biotechnologie qui sont au contact de cellules vivantes.

### **VI.2. LA NOTION DE BIOCOMPATIBILITE**

Inhérente à l'aspect de contact, la notion de biocompatibilité est essentielle dans le domaine des biomatériaux. De manière simple, la biocompatibilité peut être définie comme la compatibilité entre un système technique et un système biologique. Aussi, il peut être intéressant de distinguer la biocompatibilité structurale et celle des surfaces bien que ces deux notions soient souvent intimement liées.

### VI.2.1. LA BIOCOMPATIBILITE STRUCTURALE

La biocompatibilité structurale résulte d'une adéquation entre toutes les propriétés de la structure du matériau et les systèmes biologiques. Si la forme de l'implant apparaît comme un critère évident, son obtention peut nécessiter un process particulier (forgeage ou coulée des métaux, conditions de frittage des céramiques, paramètres d'injection des polymères, etc.) susceptible d'influencer les caractéristiques mécaniques du matériau (raideur, résistance mécanique et résistance à la fatigue). La raideur, définie comme le produit du moment d'inertie  $I$  avec le module de Young  $E$  (la valeur de  $I$  étant imposée par la forme de l'implant pour un matériau donné), est un paramètre déterminant lors du choix d'un biomatériau. Par ailleurs, l'amélioration de la résistance mécanique est l'objet de nombreux travaux afin de développer des matériaux présentant à la fois un faible module d'élasticité et une résistance élevée.

### VI.2.2. LA BIOCOMPATIBILITE DES SURFACES

La biocompatibilité des surfaces sous-entend la compatibilité, du point de vue topographique et biochimique, entre le biomatériau et les cellules environnantes. En d'autres termes, elle définit la capacité de la surface de l'implant à favoriser ou empêcher l'adhésion et le développement cellulaire. Cette notion d'adhésion, condition *sine qua none* de l'ostéointégration, recouvre différents phénomènes qui demeurent le sujet de nombreuses recherches :

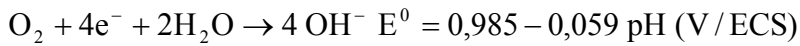
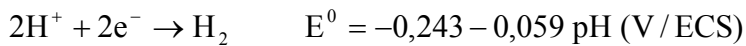
- La composition de la surface du biomatériau ne doit pas présenter d'ions susceptibles de provoquer une réaction immunitaire. En effet, par friction, par **corrosion** ou encore par dégradation lors de l'opération chirurgicale, des ions peuvent être relégués dans l'organisme et réagir avec les molécules organiques (cas des ions métalliques  $V^{4+}$  ou  $Ni^{2+}$ ). Au contraire, la présence d'ions  $Ca^{2+}$  ou  $P^{5+}$ , par l'intermédiaire de revêtement céramique (HAP), s'est révélée très efficace quant à la reconstitution du tissu osseux.
- La résistance à l'usure doit être maximale afin d'éviter la libération de débris lors de la friction de deux entités de dureté différente.
- La topographie du biomatériau doit être adaptée au développement des cellules environnantes (i.e. lisse s'il s'agit de fibroblastes, rugueux s'il s'agit de cellules épithéliales) [21].

### VI.3. BIOMATERIAUX ET CORROSION

D'un point de vue chimique, l'interaction d'un corps étranger avec les tissus peut se manifester par différents phénomènes (réaction de corrosion, hydrolyse du produit de corrosion, formation de

complexes organométalliques) dont la succession catastrophique peut conduire au rejet. Dans l'eau ou les liquides physiologiques, la corrosion intervient comme un processus électrochimique où une oxydation (i.e. une perte d'électrons par le métal Me) est couplée à une réduction (i.e. un gain d'électron par l'électrolyte).

Chimiquement, ces échanges, qui n'ont lieu qu'à la surface du matériau, se traduisent par les équations d'oxydoréduction suivantes, la réaction de réduction impliquée (de l'oxygène ou du proton) dépendant des conditions de pH, de pression partielle d'oxygène et de potentiel électrique :



Les potentiels normaux  $E^{\circ}$ , correspondant aux valeurs du potentiel à courant nul, permettent de distinguer deux types de métaux (Tab. II.3) :

- Les métaux de transition susceptibles de s'oxyder spontanément car leurs potentiels  $E^{\circ}$  sont négatifs et inférieurs à ceux des couples  $\text{H}_2/\text{H}^{+}$  ou  $\text{O}_2/\text{OH}^{-}$ ,
- Les métaux "nobles" qui ne s'oxydent pas en présence des couples précités ( $E^{\circ} \gg 0$ ).

**Tableau II.3** : Potentiels normaux  $E^{\circ}$  à 25°C/ ECS [48].

Couples	Potentiels normaux $E^{\circ}$ (V/ECS)
Ti/Ti <sup>4+</sup>	-1,75
Cr/Cr <sup>3+</sup>	-0,74
Co/Co <sup>2+</sup>	-0,277
Ni/Ni <sup>2+</sup>	-0,250
Ag/Ag <sup>+</sup>	0,7991
Pt/Pt <sup>+</sup>	1,2
Au/Au <sup>+</sup>	1,7

Outre les potentiels normaux, un autre paramètre permet d'évaluer la résistance à la corrosion d'un métal ou d'un alliage : il s'agit de la résistance de polarisation  $R_p$ , qui est inversement proportionnelle au courant de corrosion, les valeurs de  $R_p$  relatives aux biomatériaux métalliques les plus courants révèlent la disparité des métaux vis-à-vis de la corrosion (rapport de 1 à 10000 entre le titane et le cobalt).

En sus de la résistance de la polarisation, il est enfin nécessaire de considérer la nature et le devenir du produit formé lors du processus électrochimique, ce produit (oxyde stable, oxyde hydraté ou hydroxyde) disposant de l'enthalpie de formation  $\Delta H_f^\circ$  minimale.

Dans de nombreux cas (titane, aluminium, aciers), la formation d'une fine couche d'oxyde stable et adhérente (respectivement  $TiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $Fe_2O_3$ ) conduit au ralentissement des cinétiques de corrosion parfois jusqu'à les rendre négligeables à l'échelle de vie des matériels, c'est la passivation [21].

Dans le cas particulier du titane, c'est l'un des métaux les plus biocompatibles, avec l'or et le platine, c'est-à-dire qu'il résiste totalement aux fluides corporels. De plus, il possède une haute résistance mécanique et un module d'élasticité très bas, ce qui le rend compatible avec les structures osseuses. Le Centre international de recherche sur le cancer (CIRC) a classé le dioxyde de titane dans le groupe 2B « susceptible d'être cancérigène pour l'humain », mais les études menées à ce jour ne permettent pas de conclure formellement.

## VII. PASSIVATION

D'un point de vue économique, le coût actuel de la corrosion est estimé à environ 3,5% du PIB des pays industrialisés. Pour diminuer ce coût, il convient de mieux comprendre les mécanismes mis en jeu afin d'optimiser la durée de vie des matériaux [48].

La passivation des métaux et alliages est un phénomène qui peut être spontanée (naturel) ou provoquée, induisant une protection efficace contre la corrosion. Au contact d'une solution aqueuse, la surface des matériaux métalliques se recouvre d'une couche adhérente constituée d'espèces oxydées et hydroxylées. Ce film d'épaisseur nanométrique est qualifié de « passif » lorsqu'il occasionne une diminution significative de la vitesse de corrosion ou encore de flux de matière transitant entre le matériau métallique et l'électrolyte. Le caractère protecteur des films dépend des propriétés des constituants qu'il importe de bien identifier, et donc de la nature du substrat et de l'électrolyte dans lequel il s'est édifié.

Ces vingt dernières années, la composition et la structure des films passifs ont été intensivement étudiées mais certaines données restent controversées. Par ailleurs, les modèles proposés dans la littérature ne sont pas encore en mesure de reproduire ou d'expliquer entièrement les mécanismes de la formation, de la croissance et du vieillissement des couches passives. La multiplicité des

paramètres à prendre en compte (composition de l'alliage, potentiel, composition et pH de l'électrolyte, température, durée de polarisation), ne facilite d'ailleurs pas la tâche.

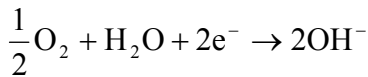
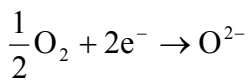
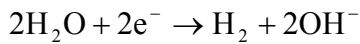
### VII.1. FILMS PASSIFS EN MILIEUX AQUEUX

En milieux aqueux, rappelons les processus concurrents suivants (Fig. II.3):

1/ La formation des cations métalliques  $M^{n+}$  à l'interface interne métal/oxyde par la réaction anodique:



et celle des anions  $O^{2-}$  ou  $OH^{-}$  à l'interface externe film/solution par les diverses réactions cathodiques:



2/ La dissolution des produits de corrosion lorsque le pH de l'électrolyte l'autorise. On remarque que les cations du métal et les  $n$  électrons formés lors d'oxydation à l'interface métal-oxyde, migrent vers l'interface oxyde-gaz, tandis que l'oxygène de l'air ambiant, réduit par les électrons libérés (réduction), se déplace vers l'intérieur. Evidemment, le processus le plus lent détermine la vitesse de croissance globale de la couche d'oxyde. Il s'établit alors une liaison de type ionique au cours de laquelle les différents ions s'arrangent en un assemblage cristallographique bien défini.

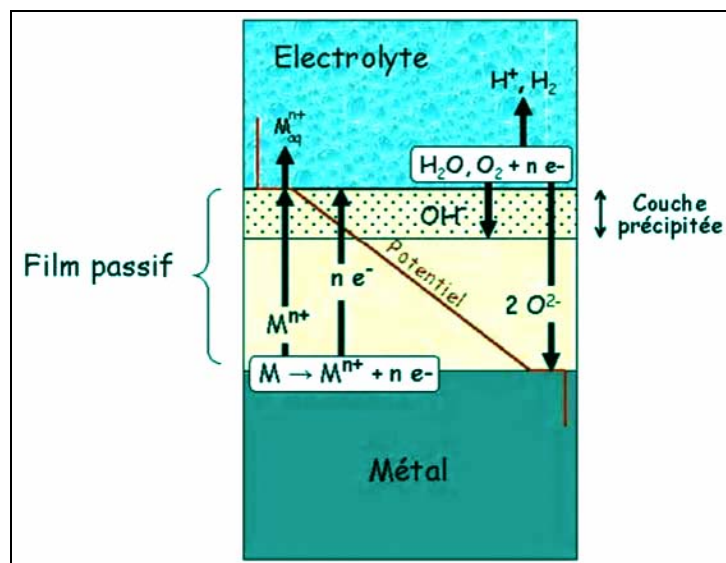


Figure II.3 : Schématisation des flux de matière (électrons, ions) et réactions électrochimiques participant au processus de croissance d'un film passif formé sur un métal placé en solution aqueuse à température ambiante [48].

La formation des oxydes et hydroxydes nécessite le transport des différentes espèces (ions et électrons) à travers les couches préalablement formées et des défauts ponctuels créés conjointement (lacunes cationiques à l'interface interne et anioniques à l'interface externe). Le processus de croissance est alors contrôlé par le transport des ions ou par celui des défauts ponctuels.

L'étape de formation du film passif en solution aqueuse est un phénomène rapide sinon instantané dont la mise en évidence analytique est inenvisageable car elle nécessite des techniques de caractérisation à très faible inertie et de préférence *in situ*.

## VII.2. CONDITIONS D'OBTENTION DES COUCHES D'OXYDE PROTECTRICES

Plusieurs conditions fondamentales sont nécessaires pour qu'une couche d'oxyde à la surface d'un matériau métallique soit protectrice : la stabilité thermodynamique de l'oxyde, une faible vitesse de croissance de la couche, une bonne adhérence de la couche avec le substrat, la possibilité de recouvrir totalement la surface et la possibilité que l'oxyde se régénère en cas d'écaillage. Les principaux points sont brièvement discutés ci-après :

### - *Stabilité thermodynamique*

Une bonne stabilité thermodynamique signifie que l'oxyde doit avoir une énergie libre de formation la plus basse possible et une très faible pression de vapeur. Les oxydes de titane et d'aluminium remplissent très bien ces deux conditions.

### - *Faible vitesse de croissance*

Une couche protectrice est caractérisée par une croissance lente. Un type de croissance lente recherché est la croissance parabolique ; l'épaisseur  $x$  de la couche d'oxyde varie alors au cours du temps suivant la loi :  $x^2 = k_p \cdot t$ , où  $k_p$  est la constante de croissance parabolique et  $t$  le temps. Dans le cas d'une croissance parabolique, la croissance de l'oxyde est limitée par la diffusion des espèces dans la couche d'oxyde.

### - *Recouvrement de la surface et risque d'écaillage*

Afin que la couche soit protectrice, elle doit recouvrir l'ensemble de la surface et adhérer à celle-ci. Le rapport de Pilling et Bedworth (RPB) mesure le rapport des volumes molaires de l'oxyde et du substrat. S'il vaut 1, le recouvrement est optimum. Si  $RPB > 1$ , l'oxyde est plus volumineux que le substrat et il y a risque d'écaillage. Si  $RPB < 1$ , l'oxyde est moins volumineux que le substrat et il risque de ne pas recouvrir entièrement la surface. Dans le cas du couple oxyde/substrat ( $TiO_2/TiAl$ ), ce rapport est égal à 0.99.

### VII.3. OXYDES DE TITANE : NATURE DE LA COUCHE D'OXYDE FORMEE

Trois degrés d'oxydation du titane sont principalement rencontrés : +II (TiO), +III (Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) et +IV (TiO<sub>2</sub>). L'oxyde le plus stable est néanmoins TiO<sub>2</sub> sous forme rutile. En effet, il existe plusieurs formes de TiO<sub>2</sub> : le rutile, l'anatase et la brookite (Fig. II.4)[50].

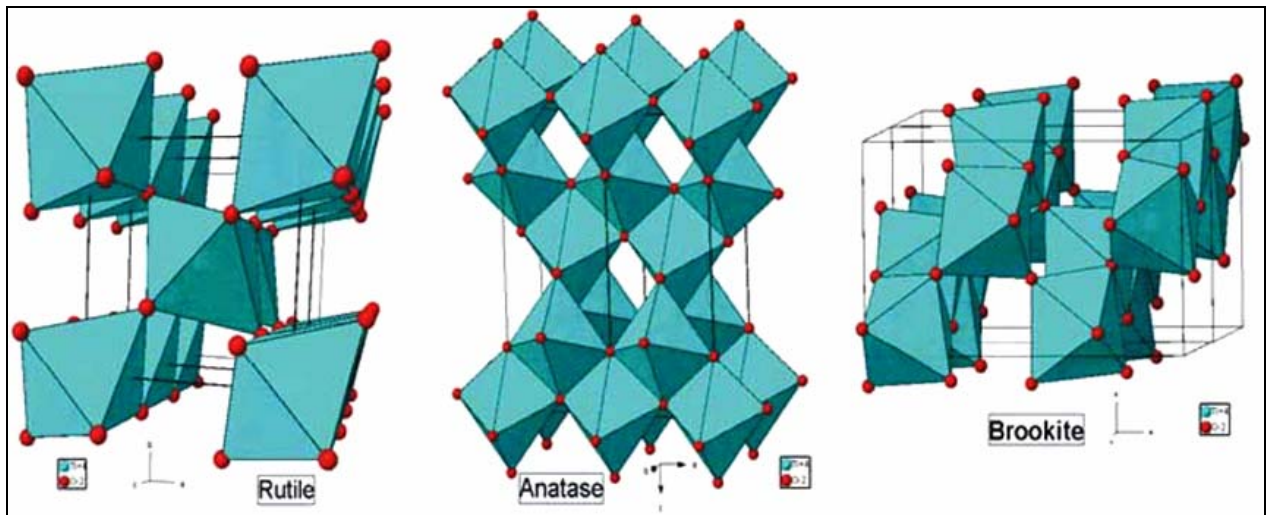


Figure II.4 : Les différentes formes de TiO<sub>2</sub> [50].

Tant dans l'eau de mer que dans le corps humain et la plupart des acides et composés organiques, l'excellente tenue à la corrosion du titane et ses alliages est due à la formation d'une couche naturelle autopassivante d'oxyde de titane de quelques dizaines d'angströms d'épaisseur [26, 35, 36, 38, 39, 40, 42, 43]. Ce film passif se régénère sans cesse, la vitesse de dissolution du film étant égale à la vitesse de corrosion du métal. En fait, cette capacité d'auto régénération est peut être la propriété la plus importante des films passifs. Malgré les nombreuses études réalisées dans ce domaine, on ne connaît pas parfaitement la structure et la composition chimique des films passifs [1].

### VII.4. NATURE DES PRODUITS DE CORROSION

Deux méthodes sont principalement utilisées et très souvent couplées pour analyser la nature des oxydes formés en surface d'un métal immergé dans un électrolyte : les mesures électrochimiques (courbes de polarisation, impédance, etc.) et les analyses de surface *in situ* et *ex situ*. Dans la plupart des milieux aqueux, l'oxyde s'avère typiquement TiO<sub>2</sub>, mais peut se composer de mélanges d'autres oxydes de titane. A hautes températures, l'oxydation tend à favoriser la formation de la forme chimiquement résistante et fortement cristalline du rutile TiO<sub>2</sub>. En revanche, à plus basses températures, se produit souvent des formes amorphes de TiO<sub>2</sub> ou d'anatase, ou un mélange de rutile et d'anatase [25].

Le mécanisme de formation de l'oxyde de titane est le suivant :



On notera aussi l'effet négatif du chlorure qui se traduit par:



ou la réaction globale :



Pour caractériser et déterminer la structure de ce film d'oxyde électrochimiquement formé qui est généralement le  $\text{TiO}_2$  en phase rutile, un certain nombre de techniques ont été utilisées, en particulier l'XPS, la spectroscopie Raman, la DRX en incidence rasante [25, 39, 52-59]. La spectroscopie d'impédance électrochimique est également l'une des techniques souvent utilisée. Elle fournit des informations sur l'état de surface du film formé (compacité, rugosité et porosité), et permet aussi de calculer son épaisseur [36, 60-62].

L'anodisation dans une solution 1M d'acide sulfurique favorise la formation des couches minces de  $\text{TiO}_2$  qui permet d'améliorer la résistance de transfert par la croissance de ce film, liée à la polarisation appliquée. Jaeggi [36], à l'aide des techniques Raman et XPS, montre que le film d'oxyde formé est de type anatase.

Plusieurs auteurs ont utilisé la technique sol gel pour former et déposer des couches de  $\text{TiO}_2$  [39, 62-65], technique simple et pas coûteuse. Zhang *et al.* [39] ont montré les avantages des couches de  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$  et hydroxyapatite, déposées par la technique sol gel (dip coating) sur le comportement tribologique de l'alliage TA6V en établissant qu'il y a une amélioration du coefficient de friction. Sabatayte *et al.* [63] ont utilisé la même technique pour déposer une couche de  $\text{TiO}_2$  sur un substrat de verre : la couche a une épaisseur entre 0,1 et 2,3  $\mu\text{m}$ .

Zoppi *et al.* [62] ont préparé des films  $\text{TiO}_2$  par la technique sol gel (spin-coating) et les ont déposés sur des substrats en platine. Ces films traités à une température entre 100 et 600°C, sont d'anatase, par contre, ceux préparés à 800°C présentent une phase rutile. Les mesures électrochimiques réalisées par voltamétrie cyclique et spectroscopie d'impédance ont montré que le



transport de masse dans les films séchés à une température de 100 à 600°C, s'effectue par diffusion linéaire semi-infinie.

Les biomatériaux jouant un rôle croissant dans le domaine médical et vu la position particulière qu'a acquis le titane et ses alliages au cours de ces vingt dernières années, de nombreuses études ont été réalisées avec ces matériaux dans des environnements biologiques.

Chi-Min *et al.* [66] ont montré que le dégagement des ions métalliques est le principal problème de l'échec clinique des implants orthopédiques et dentaires à base de titane. Pour ces raisons, la modification des propriétés de surface est l'un des principaux objectifs dans la conception des futures générations de ces implants. Un dépôt électrolytique d'anatase  $\text{TiO}_2$  a été déposé avec succès sur le substrat. Les essais de polarisation cyclique ont montré que la couche dense nanocristalline de l'anatase  $\text{TiO}_2$  a amélioré la résistance à la corrosion contre l'attaque des ions fluor. Les résultats de culture ont également montré que l'anatase  $\text{TiO}_2$  nanocristalline est non toxique. Évidemment, les caractéristiques des matériaux telles que la structure, la morphologie et la résistance à la corrosion peuvent jouer un rôle important dans l'ostéointégration.

Kern *et al.* [67] ont utilisé la déposition électrolytique dans un bain de  $\text{TiCl}_4$  pour former un film de  $\text{TiO}_2$  sur deux substrats différents, l'acier inoxydable 316L et l'alliage de titane  $\text{Ti6Al4V}$ ; le film formé présente une bonne compatibilité et de bonnes propriétés mécaniques.

Un dépôt de  $\text{TiO}_2$  a été appliqué sur  $\text{Ti6Al4V}$  par anodisation électrochimique, suivi d'un second de phosphate de calcium. La caractérisation par spectroscopie d'impédance électrochimique et la polarisation potentiodynamique dans un fluide simulé au corps (SBF) avec trois fois la concentration ( $\text{SBF} * 3$ ), ont indiqué que la couche de  $\text{TiO}_2$  anodiquement formée est compacte [68]. Pour certaines applications, les implants intraosseux par exemple, les traitements superficiels comprennent le dépôt d'une phase minérale d'hydroxyapatite ou d'autres variétés de phosphate de calcium.

Hodgson *et al.* [41] présentent une étude comparative du comportement électrochimique et photo-électrochimique des alliages Ti,  $\text{Ti6Al4V}$  et  $\text{Ti6Al7Nb}$  dans un milieu SBF. L'étude est basée sur l'influence du phosphate et du calcium sur la formation du film passif pendant l'immersion à une température de 37°C. A partir de mesures d'impédances électrochimiques, les résultats ont montré que les ions de calcium et de phosphate agissent l'un sur l'autre sélectivement avec le film passif de dioxyde de titane en augmentant sa résistance à la corrosion.

Des oxydes de titane sont anodiquement déposés à la surface des substrats de Ti-6Al-4V dans deux milieux aqueux à savoir : l'acide phosphorique et un milieu contenant du calcium et du phosphore dissous. Les spectres de diffraction des rayons X des substrats oxydés montrent la formation des oxydes de titane  $Ti_2O_3$  et  $TiO$  dans les deux milieux respectivement. Les courbes de polarisation potentiodynamique montrent que les dépôts obtenus dans l'acide phosphorique pendant de courtes durées ont une résistance à la corrosion plus élevée dans le milieu SBF par rapport à ceux obtenus dans le deuxième milieu [69].

Les résultats électrochimiques par spectroscopie d'impédance (EIS) du titane pendant un traitement d'alcalinisation dans une solution simulée au corps (SBF), montrent qu'une croissance optimale du film passif s'est produite après 17 heures de traitement. Cependant, avec l'augmentation du temps d'immersion, la résistance de transfert de charges diminue. Après 10 jours, une couche d'apatite stable a été formée au-dessus du film passif [70].

De leur côté, Souza *et al.* [71] ont utilisé le procédé d'anodisation à potentiel imposé dans une solution d'acide fluorhydrique pour former des films d'oxyde à la surface du titane. La caractérisation par spectroscopie d'impédance électrochimique de cet alliage anodisé dans une solution à 0,8% NaCl, simulée à SBF, montre que le film d'oxyde formé est poreux et constitué de deux couches. Le film formé à 5V est de 4 à 5 fois plus épais que celui formé à 10 V.

Amparo *et al.* [72] proposent l'utilisation du traitement de surface par UV comme technique facile, économique et efficace de la réduction de l'adhérence bactérienne sur la surface de Ti6Al4V, sans compromettre son excellente biocompatibilité. L'irradiation par UV de la surface de Ti6Al4V mène à une augmentation de sa mouillabilité tout en préservant ses propriétés, cela étant crucial pour son utilisation comme implant orthopédique et dentaire.

## **VIII. INFLUENCE DES PARAMETRES DE CORROSION**

### **VIII.1. INFLUENCE DU MILIEU**

#### **VIII.1.1. MILIEU BASIQUE**

Vue la grande application des alliages de titane dans les stations de dessalement, la tuyauterie et les échangeurs de chaleur, de nombreux chercheurs ont étudié l'effet de la concentration en ions chlorures sur le comportement à la corrosion.

Dans une étude comparative, Gurrappa *et al.* [27] ont étudié l'influence de trois milieux : acide, marin et industriel, sur le comportement à la corrosion de l'alliage à base de titane, le IMI834 en faisant intervenir l'influence de la température. Ils montrent que, pour ces trois milieux, l'alliage développe une couche d'oxyde protectrice aux basses températures, ce qui n'est pas le cas pour les hautes températures.

Huang *et al.* [25] ont étudié l'effet de la vitesse de balayage sur la passivation de titane pur dans 0.9% NaCl, milieu choisi du fait qu'il est isotonique avec le sang humain (les implants chirurgicaux étant l'une des applications principales du titane et de ses alliages). D'une part, ils établissent une relation linéaire entre la densité de courant critique exigée pour la passivation du titane dans 0.9% NaCl et la vitesse de balayage en potentiel lors de la polarisation du matériau, ce qui est conforme à un processus d'adsorption qui est l'étape déterminante dans le mécanisme de passivation. D'autre part, par des analyses de surface, ils montrent que les films passifs sur le titane consiste principalement en TiO<sub>2</sub> (une couche intérieure compacte et protectrice, et une couche externe poreuse et moins protectrice).

Le comportement à la corrosion de l'alliage Ti<sub>60</sub>Cu<sub>14</sub>Ni<sub>12</sub>Sn<sub>4</sub>Nb<sub>10</sub> dans différents milieux aqueux a été étudié par Mato *et al.* [73]. Les essais de polarisation montrent la bonne résistance à la corrosion dans l'acide sulfurique (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5N), mais elle est moyenne dans la solution alcaline NaOH à 0.5N. En milieu chloruré à différentes concentrations de NaCl (1, 0.1 et 0.01N), l'alliage subit la corrosion par piqûres.

Khaled *et al.* [28] ont également étudié le comportement à la corrosion de duplex Ti6Al4V nitruré dans une solution alcaline de NaCl à différentes concentrations 0.025, 0.25 et 2.5 M. Les résultats électrochimiques ont montré une triple augmentation du taux de corrosion quand on augmente de dix fois la concentration en chlorures. Les spectres de diffraction des rayons X (DRX) ont montré la formation des couches de nitrures TiN, Ti<sub>2</sub>N. Celles-ci sont sujettes à un phénomène de corrosion par piqûres, détectées par le MEB. L'analyse par Spectroscopie Dispersive en Energie (EDS) montre l'existence de produits de corrosion (oxydes et chlorures).

L'alliage Ti6Al4V, oxydé par micro plasma, a été l'objet d'une étude réalisée par Zhongping *et al.* [74]. A partir des résultats électrochimiques obtenus par spectroscopie d'impédance (EIS) dans une solution à 3.5% NaCl, ils établissent que la résistance à la corrosion augmente avec l'augmentation du temps d'oxydation tandis que la densité de courant diminue.

Toujours dans NaCl, Nowak *et al.* [75] ont étudié la cinétique électrochimique de l'alliage Ti6Al4V immergé dans une solution à 0.2N de NaCl. L'effet des ions chlorures ne se limite pas au comportement à la corrosion et à la passivation. Plusieurs auteurs [76, 77] ont étudié l'influence de cet élément agressif sur le comportement tribologique. A ce titre, l'étude de Barril *et al.* [78] ont considéré le comportement au frottement de l'alliage Ti6Al4V au contact de billes en aluminium dans une solution saline à 0.9% NaCl, simulant l'usure que subit un implant orthopédique au contact de fluides corporels. Ils montrent en particulier que la vitesse d'usure dépend fortement du potentiel appliqué.

### VIII.1.2. MILIEU ACIDE

L'acide sulfurique est l'un des principaux produits chimiques utilisés dans l'industrie et constitue l'objet de nombreuses études sur le plan électrochimique [79,80]. Quant à l'acide chlorhydrique, comme milieu agressif et piqûrant, il est généralement utilisé afin d'évaluer l'effet mixte des ions  $\text{Cl}^-$  et  $\text{H}^+$ .

Contu *et al.* [81] ont étudié le comportement à la corrosion du titane commercialement pur (CP), du Ti6Al4V et du Ti6Al7Nb dans l'acide sulfurique 2M et dans l'hydroxyde de sodium 2M. L'alliage Ti6Al7Nb montre une meilleure résistance à la corrosion dans l'acide sulfurique 2M en comparaison avec le titane pur CP et le Ti6Al4V. Par contre, il se corrode plus rapidement dans l'hydroxyde de sodium 2M. Le titane pur CP et le Ti6Al4V montrent un comportement semblable.

Balyanov *et al.* [82] ont constaté que le Titane élaboré à partir de grains fins (UFG) résiste mieux à la corrosion dans l'acide chlorhydrique HCl et l'acide sulfurique  $\text{H}_2\text{SO}_4$  que celui élaboré à partir de grains grossiers (GG). Ceci est dû à la passivation rapide du Ti d'UFG, d'une part, et de la ségrégation des impuretés aux joints de grains de Ti (GG), d'autre part.

Le titane a été l'objet d'une étude électrochimique par Utomo *et al.* [83] dans  $\text{H}_2\text{SO}_4$  à différentes concentrations (0.001-1.0 M) à température ambiante et à 98 °C. Quatre régions distinctes ont été identifiées, à savoir : corrosion active, transition active-passive, région passive et domaine transpassif. La densité de courant de corrosion augmente avec l'augmentation de la concentration d'acide et la température alors que le potentiel de rupture de passivation diminue.

### VIII.1.3. MILIEU BIOLOGIQUE

Les applications des alliages de titane dans le domaine médical comme implants ou prothèses entre autres utilisations, a conduit à définir pour les besoins de la recherche, des milieux biologiques

simulés au corps humain avec des concentrations égales à celle des ions, à l'instar du plasma sanguin. La température est maintenue à 37°C et le pH avoisinant 7.4.

Ces milieux sont caractérisés par deux aspects :

- la salinité qui influe sur les mécanismes électrochimiques de la corrosion et d'hydrolyse.
- l'existence de nombreuses molécules et espèces cellulaires dans les tissus qui ont la capacité de catalyser certaines réactions chimiques ou détruire rapidement certains composants identifiés comme étrangers.

Vu la grande complexité et l'impossibilité de présenter toute la composition chimique du plasma sanguin ou de l'os, plusieurs milieux physiologiques sont proposés et qui en contiennent les principaux éléments. Les deux milieux souvent rencontrés sont Ringer's et Hank's. Leur composition est présentée dans le tableau II.4 [84].

**Tableau II.4** : Composition de milieux quasi-physiologiques d'après Leinenbach [84].

	Solution Ringer's (g/l)	Solution Hank's (g/l)
NaCl	9.0	8.0
KCl	0.2	0.4
CaCl <sub>2</sub>	0.1	0.14
NaHCO <sub>3</sub>	0.1	0.35
MgSO <sub>4</sub> anhydre.7H <sub>2</sub> O	-	0.1
MgCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	-	0.1
Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> .2H <sub>2</sub> O	-	0.06
KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	-	0.06
Glucose	-	1.0

Selon les auteurs, il existe cependant des variantes (Tab. II.5). D'autres auteurs utilisent des solutions tampon de phosphate (PBS) de composition relativement variable (Tab. II.6). En fait, il n'y a pas encore véritablement de consensus sur la composition des différentes solutions physiologiques synthétiques pour les besoins de la recherche (plasma sanguin, salive, urine, etc.).

**Tableau II.5** : Composition chimique de la solution biologique de Hank's d'après Lakshimi [85].

	Solution Hank's (g/l)
NaCl	8.0
KCl	0.4
CaCl <sub>2</sub>	0.185
NaHCO <sub>3</sub>	0.35
Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	0.48
KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	0.06
MgSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O	0.1
MgCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	0.1
D Glucose	1.00

**Tableau II.6** : Différentes compositions chimiques de la solution tampon de phosphate.

	Composition (g/l) [26, 40]	Composition (g/l) [86]
NaCl	8.77	8.77
Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	3.58	1.42
KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	1.36	2.72

Dans une étude comparative, Gurappa *et al.* [23] ont étudié le comportement électrochimique des matériaux suivants : titane pur, Ti-6Al-4V, acier inoxydable 316L et un alliage à base de cobalt, dans une solution désaérée de Hank's à une température de 37°C. Se basant sur les techniques de polarisation et les mesures d'impédances, l'alliage TA6V présente un faible taux de corrosion avec une bonne stabilité du film.

Shukla *et al.* [43] ont étudié le comportement passif des matériaux : titane pur CP, Ti-6Al-4V et Ti-13.4Al-29Nb, en fonction du temps d'immersion en milieu de Hank's. Tous les alliages ont été spontanément passivés pendant l'immersion dans cet électrolyte. Les résultats potentiodynamiques indiquent que les courants de passivation ont le même ordre de grandeur. La susceptibilité à la rupture du film passif formé à la surface de l'alliage Ti-13.4Al-29Nb est due au pourcentage élevé d'aluminium. Les études par spectroscopie d'impédance électrochimique ont indiqué une augmentation de la résistance du film passif avec la durée d'immersion.

Le comportement électrochimique de l'implant dentaire Ti-catégorie 2 a été l'objet d'une étude réalisée par Marino *et al.* [26] dans une solution tampon de phosphate (PBS) et la salive artificielle, de compositions :

Solution PBS à pH 6.8 (en g/l): NaCl : 8.77, Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> : 3.58, KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> : 1.36. (Pour la croissance de l'oxyde);

Salive artificielle à pH 6.9 (en g/l) : NaCl : 0.4, KCl : 0.4, CaCl<sub>2</sub>.H<sub>2</sub>O : 0.79, NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> : 0.69, Na<sub>2</sub>S.9H<sub>2</sub>O : 0.005, urée : 1.0. (Pour l'étude du processus de dissolution spontanée).

Les résultats de spectroscopie d'impédance électrochimique montrent l'existence d'un film d'oxyde mince qui subit un processus de dissolution pendant les différentes périodes d'immersion. Cette observation a été confirmée par le comportement résistif et capacitif du film d'oxyde.

L'effet des ions de fluor sur le comportement passif de l'alliage Ti6Al4V dans la solution de Ringer's a été étudié par Schmidt *et al.* [87]. Le potentiel à circuit ouvert (OCP) se décale vers des valeurs plus négatives lorsque des ions fluor sont ajoutés. Les courbes de polarisation obtenues présentent un comportement actif-passif qui change avec la présence des ions fluor. Les résultats de spectroscopie d'impédance électrochimique, obtenus en fonction du temps d'immersion à OCP, montrent un comportement presque capacitif et un large domaine de passivation qui s'étend au-delà de 3.5V.

En étudiant l'effet de la température, Brustein *et al.* [88] ont montré que la rupture de la passivation et la propagation des piqûres dans le titane dans la solution Ringer's se produit avec l'augmentation de celle-ci.

Les trois alliages à base de titane Ti, Ti-6Al-4V et Ti45Ni présentent un comportement passif dans la solution saline 0.9% NaCl à pH=7.4. Un traitement de surface de l'alliage Ti45Ni par H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> le rend susceptible à la corrosion par piqûres, et la couche d'oxyde formée est poreuse [86].

Wen-Wei *et al.* [89] ont montré que l'alliage Ti-6Al-4V présente un comportement capacitif dans trois solutions biologiques : urine, sérum et liquide synoviale (fluide d'articulation), en raison de la formation d'une couche d'oxydes. Dans la solution PBS, la densité de courant est très faible mais, avec l'augmentation de la température, le film devient susceptible à la piqûration et à la rupture.

Le comportement électrochimique d'un nouveau biomatériau, le  $\beta$ Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr (TNTZ), a été étudié par spectroscopie d'impédance électrochimique dans la solution de Hank's à 37 °C par Raman [90]. Au potentiel de corrosion  $E_{\text{corr}}$ , le système présente une seule constante de temps,

traduite par la formation d'une seule couche de passivation. Par contre, à des potentiels supérieurs, il présente deux constantes de temps indiquant la formation de deux couches.

Tamilselvi *et al.* [91] ont étudié le comportement à la corrosion des alliages Ti-6Al-7Nb et de Ti-6Al-4V en fonction de temps d'immersion dans un milieu simulé au corps humain (SBF). Les courbes de polarisation réalisées après 120, 240 et 360 h d'immersion dans la solution SBF montrent une très faible densité de courant obtenue pour l'alliage Ti-6Al-7Nb comparé au Ti-6Al-4V, indiquant la formation d'une couche passive stable. Les diagrammes d'impédance électrochimique ont montré deux constantes de temps suggérant la formation de deux couches.

Pela'ez-Abella'n *et al.* [92] ont étudié le comportement électrochimique du titane dans une solution physiologique à pH=7 dont la composition est (en g/l) : 8.74 NaCl ; 0.35 NaHCO<sub>3</sub> ; 0.06 Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> ; 0.06 NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> et pH = 7.0. Le titane présente un large domaine de passivation dû à la formation d'une couche compacte d'oxyde de TiO<sub>2</sub>. Pour un potentiel appliqué supérieur à 3V, il y a formation de peroxyde instable TiO<sub>3</sub> et la couche a perdu de sa compacité.

## VIII.2. EFFET DU PH : DIAGRAMME DE POURBAIX

Le titane est un métal très réducteur. Pourtant il est utilisé dans les alliages pour sa résistance à la corrosion. Cette apparente contradiction s'explique par la formation d'une couche protectrice passivante de quelques micromètres d'épaisseur, constituée majoritairement d'oxyde TiO<sub>2</sub>, qui recouvre le métal. Cette couche est très stable sur un large domaine de pH et de température. Différents diagrammes de Pourbaix (Fig. II.5) peuvent être obtenus pour un même métal selon les espèces solides prises en compte. Le choix des espèces solides à considérer ne peut être fait sur une base thermodynamique, ni en générale sur aucune autre base théorique, mais exige une connaissance expérimentale des produits de corrosion.

Les films d'oxyde anodiquement développés à la surface du titane à différents potentiels : 1.0, 2.0, 3.0 et 4.0 V ont été étudiés au moyen de la spectroscopie d'impédance électrochimique et de la voltamétrie cyclique dans deux solutions différentes : 0.1M d'acide citrique et 0.2M Na<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> à différents pH, à savoir 2, 4 et 5. Les films passifs formés dans un large domaine de potentiels montrent un comportement similaire à un semi-conducteur de type n. Ces résultats expérimentaux ont été liés à l'épaisseur et à la composition du film. Des films plus épais montrent un comportement diélectrique [93].



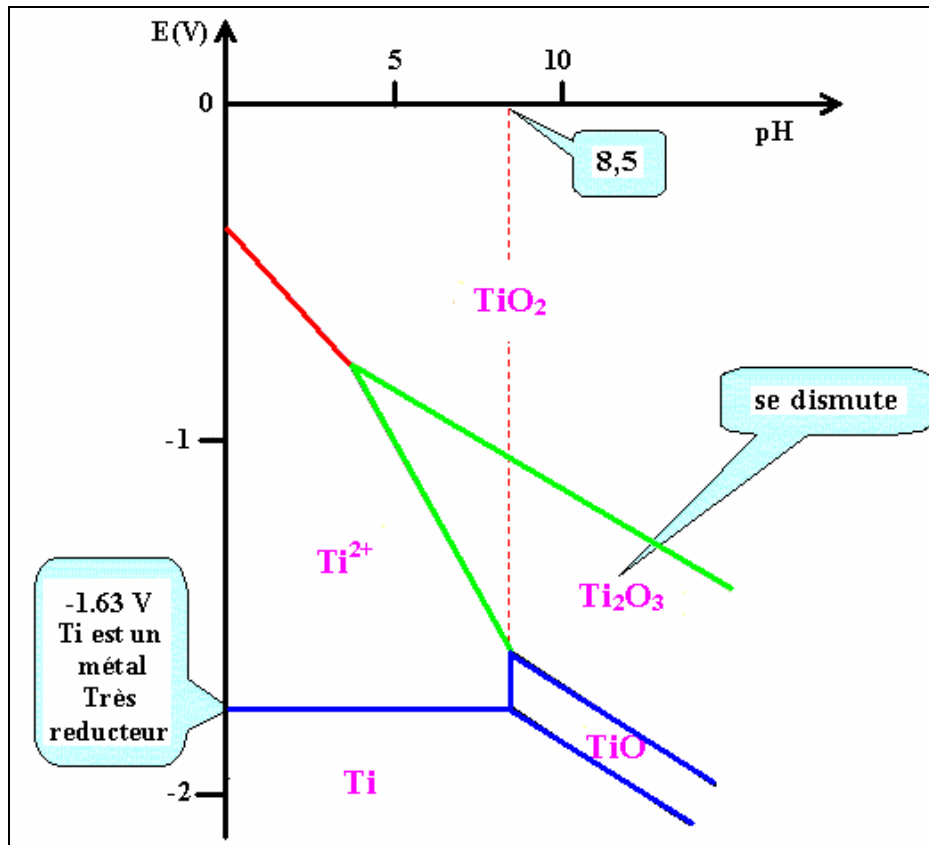


Figure II.5 : Diagramme de Pourbaix du Titane.

Concernant le domaine médical, des biomatériaux à base de titane Ti-5Al-4V et Ti-6Al-4Fe ont été exposés en milieu physiologique Ringer's durant une longue durée d'immersion (10 000 heures) et comparés au titane pur en vue d'étudier leurs susceptibilités à la corrosion selon la variation du pH. Le titane et ses alliages ternaires ont montré une passivation spontanée dans la solution Ringer's à différents pH = 6.98, 4.35 et 2.5. Les spectres d'impédance montrent une seule constante de temps, typiquement pour un film d'oxyde compact et protecteur. La microscopie à force atomique (AFM) et la spectroscopie infrarouge ont permis d'affirmer que le titane et ses alliages ternaires ont une très bonne résistance à la corrosion en conditions fonctionnelles à long terme [94].

### VIII.3. EFFET DE LA TEMPERATURE

Gurappa [23] a évalué les caractéristiques de corrosion de l'alliage Ti-5Al-4.06Sn-3.61Zr-0.7Nb-0.54Mo qui forme une couche passive protectrice à températures élevées. Le même auteur [27] a montré que l'alliage base titane IMI834 forme une couche d'oxyde protectrice à basses température mais pas à température élevée. Le taux de corrosion augmente environ cinq fois dans un milieu acide et industriel quand la température est multipliée par un facteur 2, tandis que dans un milieu marin, le taux

de corrosion double lorsque la température augmente près de deux fois. L'alliage résiste à la corrosion par piqûres et crevasses à basses températures, mais il est susceptible à des températures élevées.

L'influence de la température sur la stabilité de film d'oxyde formé sur le titane a été étudiée par Azumi *et al.* [37], à 298°C et pendant 20 semaines d'immersion dans des solutions à base de borate, de carbonate et de bentonite : le film d'oxyde croît et la résistance de transfert augmente. A 353 °C, il a observé une décroissance de la résistance de transfert dans les trois milieux qui se traduit par une attaque localisée et la formation de piqûres.

A une température de 95°C et une concentration de 0.27 mole/ dm<sup>3</sup> de NaCl, l'alliage base titane grade 2 est susceptible à la corrosion par crevasse; les observations métallographiques ont bien montré la profondeur des crevasses ainsi que leurs propagation en fonction du temps d'immersion [95].

Enfin, relativement à la solution physiologique de Ringer's, Brustein *et al.* [88] ont bien montré l'effet de la température sur la corrosion par piqûres du titane. Les résultats montrent la rupture de la passivation et la propagation des piqûres avec l'augmentation de la température.

#### **VIII.4. INFLUENCE DES ELEMENTS D'ADDITION**

Les incontournables applications de Titane et ses alliages dans le domaine de l'industrie automobile et l'aéronautique nécessitent une amélioration de leurs propriétés mécaniques. L'ajout des éléments d'addition est considéré comme un moyen possible. Les éléments tels que le chrome, le vanadium ou le manganèse sont reconnus pour améliorer la ductilité [96].

En plus des deux domaines cités précédemment, il est un domaine qui est devenu très important, c'est celui des biomatériaux, vu leur utilisation pour pallier aux déficiences du corps humain. Seulement, les facteurs qui entrent en ligne de compte doivent être bien maîtrisés car il en va de la santé des individus. Parmi ces biomatériaux, l'alliage TA6V est largement utilisé, bien qu'il contienne l'élément vanadium, et dans une moindre mesure l'aluminium, connus pour être cytotoxiques pour l'organisme humain. Pour l'instant, cet alliage est toléré, mais l'évolution des normes de toxicité ne peut que condamner son utilisation. Ainsi, les études sur des alliages à base de titane biocompatibles contenant des éléments d'addition non toxiques (tels que le Nb, le Zr, le Ta, le Mo...), et possédant des propriétés mécaniques se rapprochant le plus possible de celles de l'os, commencent à se multiplier [46].

Cai *et al.* [22] ont étudié l'effet du traitement de surface par polissage et sablage sur le comportement électrochimique du titane et des alliages Ti-6Al-4V, TiAl-7Nb, et Ti13Nb13Zr dans la salive synthétique. Ce comportement est semblable pour tous ces alliages à toutes conditions expérimentales égales, mais ils ont constaté que le TiAl-7Nb développe un courant de corrosion  $I_{\text{corr}}$  plus faible que pour les autres alliages. L'oxyde  $\text{TiO}_2$  sous forme rutil a été détecté par la technique de spectroscopie de photoélectrons de rayons X (XPS) à la surface de tous les alliages étudiés.

Le vanadium, qui est l'un des principaux éléments d'alliage de Ti-6Al-4V, a été considéré comme toxique [97], et la possibilité de dégagement d'ions de cette espèce métallique dans le corps humain a conduit à une recrudescence d'études sur ce sujet. Metikos *et al.* [98] ont évalué l'influence du niobium et du vanadium sur la passivité des alliages Ti6Al-4V et Ti-6Al-Nb dans une solution saline à 37°C, par polarisation cyclique et par spectroscopie d'impédance. Les résultats ont montré un meilleur comportement pour Ti-6Al-Nb que pour Ti-6Al-4V. Lopez *et al.* [97] ont étudié le comportement en corrosion de trois alliages de titane qui ne contiennent pas de vanadium : Ti-7Nb-Al, Ti-13Nb-13Zr et Ti-15Zr-4Nb, au moyen de la polarisation potentiodynamique et de la spectroscopie électrochimique d'impédance. Les taux de corrosion de ces alliages de titane sont très faibles comparativement avec le Ti-6Al-4V, qui est le biomatériau conventionnel. Les densités de courant de corrosion sont très stables avec le temps, indiquant un état passif. En général, les alliages contenant Zr montrent un meilleur comportement, suggérant une faible susceptibilité à la corrosion localisée.

L'influence des éléments d'alliage sur la résistance à la corrosion du titane et d'implants biomédicaux à base de titane (Ti10Mo, Ti10Mo10Al, Ti7Al4.5V, Ti 5Al4.5V et Ti5Al2.5Fe) dans des conditions physiologiques simulées ont été étudiés par Gonzalez *et al.* [17]. Toutes les mesures électrochimiques ont été réalisées dans une solution Ringer's à pH =7.8 et à différents potentiels ( $E_{\text{corr}}$ , -650, -500, 0, +200 et +400 mV/SCE). Sous ces conditions, tous les alliages ont montré une passivation spontanée. Il est évident que Mo, V et Fe ont amélioré la passivité et limité la corrosion dans la phase  $\beta$  de Ti, tandis qu'un enrichissement en Al de la phase  $\alpha$  s'est avéré nuisible à la passivité et à la résistance à la corrosion du titane.

Le comportement électrochimique de plusieurs alliages à base de titane a été étudié dans une solution de Hank's. 21 alliages ont été élaborés avec différentes concentrations massiques en aluminium et en fer ( $0 < \text{Al} < 27 \%$ ,  $0 < \text{Fe} < 25 \%$ ). Les mesures voltamétriques effectuées à une

vitesse de balayage de 5mV/s montrent que parmi les alliages  $Ti_xAl_yFe$ , l'alliage Ti-7Al-4Fe résiste mieux à la corrosion par piqûres, avec un taux de corrosion le plus faible [99].

En vue d'améliorer la résistance à la corrosion des trois alliages Ti6Al7Nb, Ti13Nb3Zr et Ti15Zr4Nb, exempts de vanadium pour raison biomédical, les différents échantillons ont été oxydés à l'air à 750 °C pendant des périodes s'étendant de 6 à 48h. Après un temps égal d'oxydation, les échantillons ont été électrochimiquement étudiés. L'alliage Ti6Al7Nb a montré la plus basse densité de courant, indiquant un faible taux de corrosion et un meilleur comportement à la corrosion par piqûres. De ce fait, il est le meilleur de ces matériaux pour des applications biomédicales [94].

Karthegea *et al.* [100] ont étudié le comportement électrochimique des alliages Ti-15Mo (TiMo) et Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr (TNTZ), dans la solution de Hank's. Le potentiel à circuit ouvert de TNTZ est plus noble que celui de TiMo. Les spectres de SIE obtenus pour TiMo ont montré une seule constante de temps pour tous les potentiels, indiquant une couche passive compacte. Cependant, l'alliage TNTZ a montré une seule constante de temps aux potentiels inférieurs ( $E_{\text{équi}}$  et 0 mV) et deux constantes de temps aux potentiels 500 et 1000 mV, associées à la formation de deux couches [97].

Wang *et al.* [101] ont étudié les avantages apportés par l'apatite préalablement formée à la surface de Ti6Al4V sur le comportement électrochimique dans une solution SBF. La spectroscopie d'impédance électrochimique a bien montré la formation du film d'oxyde à la surface de l'alliage non traité et la nucléation et la croissance de l'apatite sur Ti6Al4V chimiquement traité.

### VIII.5. EFFET DES TRAITEMENTS THERMIQUES

Tar'in *et al.* [102], en étudiant la transformation  $\alpha/\beta$  dans l'alliage Ti-6Al-2Sn-4Zr-6Mo, ont montré que l'analyse dilatométrique, pour ce type d'alliage, ne constituait pas une méthode convenable pour contrôler la transformation structurale et la quantité des phases  $\alpha$  ou  $\beta$  primaire obtenue durant le traitement.

Ueda *et al.* [103] ont effectué un traitement de nitruration plasma sur l'alliage Ti6Al4V. L'analyse de surface traitée par nano-indentation indique une amélioration de 5 fois de la dureté du substrat pour une durée de traitement de 120 minutes. La diffraction des rayons X a indiqué la formation de la couche  $Ti_2N$  avec une concentration maximale en azote de 30% et une couche de diffusion de l'ordre de 150 nm pour l'échantillon traité pendant 120 minutes.

Les nitrures de titane TiN et de titane et aluminium TiAlN ont été déposés par plasma d'arc cathodique. Le suivi du comportement à la corrosion des échantillons revêtus entre 300 et 900 h d'immersion dans une solution 0,5 M de NaCl, montre que les dépôts de TiN et TiAlN ont un taux de corrosion inférieur d'environ trois fois à celui des substrats en acier non traités. L'analyse des spectres d'impédance montre une amélioration de la résistance à la corrosion de l'alliage nitruré comparé au substrat non traité. Le mécanisme principal de la corrosion pour les échantillons traités résulte de la pénétration d'électrolyte dans les pores du dépôt qui développe alors des formes de corrosion localisées [104].

Le comportement à la corrosion de Ti-48Al-2Cr-2Nb a été étudié et comparé avec le Ti-6Al-4V. Les résultats électrochimiques montrent un comportement semblable pour les deux alliages qui se traduit par une bonne résistance à la corrosion et une faible densité de courant. Des modifications en surface ont été faites par oxydation à l'autoclave à 500 °C et 800°C. Ce traitement a rendu l'alliage Ti-4Al-2Cr-2Nb extrêmement résistant [105].

Le traitement de nitruration augmente la résistance à l'oxydation des alliages Ti-6Al-4V, Ti-7Nb et le Titane pur à l'air à 700 °C. Pour le titane pur et le Ti-6Al-4V, la couche de nitruration a mieux freiné la pénétration de l'oxygène dans l'alliage pendant l'oxydation [106].

Mahfujur *et al.* [107] ont montré la formation d'une couche de combinaison et une couche de diffusion dans l'alliage Ti6Al4V lors de la nitruration par plasma. L'étude par DRX et XPS a confirmé la formation du nitrure de titane TiN à la surface de l'alliage traité, et une importante amélioration de la dureté et du comportement contre l'usure des échantillons traités par rapport à ceux non traités.

Laid *et al.* [108] ont utilisé la nitruration en bain de sels en vue d'une amélioration des propriétés de surface et du comportement à la corrosion de l'alliage Ti6Al4V dans l'acide sulfurique à différentes concentrations ainsi qu'une augmentation de la dureté de surface (plus de deux fois).

Budzynski *et al.* [109] ont établi que l'implantation d'azote mène à la formation de couches de nitrures TiN et Ti<sub>2</sub>N et aussi Ti(C, N). La grande amélioration de la résistance à l'usure est corrélée avec la diminution du coefficient de frottement et de l'augmentation de la dureté.

En vue d'améliorer le comportement tribologique et la résistance à la corrosion de l'alliage Ti6Al4V,

Zhiyong *et al.* [110] ont déposé en surface par plasma une couche de niobium. Les résultats montrent que la couche est bien intégrée avec le substrat et que la dureté est augmentée. Par ailleurs, les tests d'immersion dans  $H_2SO_4$  ont prouvé l'augmentation de la résistance à la corrosion.

Une technique simple et moins coûteuse consiste à modifier la surface du titane par formation de carbo-nitrures de titane par traitement dans une atmosphère de d'azote et de carbone. Toute la surface du titane a été recouverte d'une couche  $Ti(C,N)$ . La dureté Vickers a atteint approximativement 2000 HV. La résistance à la corrosion est également améliorée pendant l'immersion dans une solution acide [111].

Par rapport aux biomatériaux également, de nombreuses études ont été réalisées sur l'influence des traitements thermiques en vue d'améliorer leurs propriétés tant de surface que mécanique. Masmoudi *et al.* [112] ont étudié le comportement à la corrosion de  $Ti6Al4V$  et le Ti commercialement pur, qui ont été préalablement passivés par un traitement de surface dans l'acide nitrique afin d'augmenter leur résistance à la corrosion. La concentration de l'acide nitrique et la température ainsi que la période de passivation sont les principaux paramètres qui influent directement sur la formation et la stabilité de cette couche. Les résultats de polarisation potentiodynamique effectuée dans une solution biologique de Ringer's sur les échantillons traités et non traités montrent une amélioration apportée par ce traitement au niveau de la résistance à la corrosion. Les couches formées pour une concentration de 50% d'acide nitrique et à une température comprise entre 35 et 45°C avec un temps de maintien entre 40 et 45 min présentent les meilleurs résultats.

Oliveira *et al.* [40] ont étudié le comportement électrochimique des alliages biocompatibles  $Ti-50Zr$  et  $Ti-13Nb-13Zr$ , soumis à un traitement thermique qui consiste à une homogénéisation de l'alliage de  $Ti-50Zr$  à 1270 °C pendant 24 h. Le deuxième alliage  $Ti-13Nb-13Zr$  a été chauffé jusqu'à la température de 870°C; le traitement est maintenu pendant une demi-heure, suivi par un refroidissement à l'air, puis d'un vieillissement isotherme à 500°C pendant 6h. La caractérisation électrochimique dans différents milieux physiologiques (Ringer's, PBS) montre que les échantillons traités et non traités présentent la même tendance à former spontanément un film d'oxyde qui améliore les caractéristiques de protection. Ils ont prouvé que l'alliage  $Ti-13Nb-13Zr$  n'atteint pas le domaine transpassif jusqu'au potentiel de 8V/ECS, tandis que l'alliage  $Ti-50Zr$  subit la corrosion à des potentiels inférieurs à 2V/ECS, indiquant que cet alliage est moins résistant à la corrosion. Par ailleurs, les valeurs de potentiel de piqûres obtenues montrent que le traitement thermique a très peu d'influence sur le comportement de corrosion des alliages. Ainsi, les deux alliages n'ont pas atteints

la transpassivation au potentiel de 8V/ECS dans  $H_2SO_4$ ,  $HNO_3$ ,  $CH_3SO_3H$  et  $H_3PO_4$ . Cependant, une fois immergé dans la solution  $HClO_4$ , l'alliage Ti-50Zr subit une corrosion par piqûres tandis que l'alliage Ti-13Nb-13Zr résiste à la corrosion dans cet intervalle de potentiels [40].

D'après Blackwood *et al.* [44], les applications du titane poreux dans le domaine d'implantologie ont l'inconvénient majeur, en premier lieu, de l'instabilité du film d'oxyde formé. Il a présenté les conditions de préparation des films d'oxyde telles que la nature du milieu, le potentiel d'anodisation, la vitesse de déposition, la température et la durée. Il prouve que l'oxyde thermiquement déposé offre une meilleure résistance à la corrosion que celui déposé par anodisation.

Un dépôt de diamant comme de carbone a été déposé sur l'alliage de titane Ti-6Al-4V, par évaporation cathodique. Les résultats ont montré que les films ont une structure amorphe et dense. Les essais dans différents milieux (air et fluide de corps simulé) montrent une adhérence et une résistance à la corrosion convenables [12].

Dans deux études séparées, Gokul *et al.* [85, 114] ont étudié le comportement à la corrosion d'alliages utilisés en orthopédie Ti-6Al-7Nb, Ti-5Al-2Nb1Ta nitrurés par plasma à différentes conditions expérimentales de temps et de température. Les duretés maximales des surfaces sont déterminées pour les échantillons nitrurés à 900 °C pendant 8h: elle est de l'ordre de 2087 HV pour Ti-6Al-7Nb et de 1836 HV pour Ti-5Al-2Nb1Ta. Les spectres des DRX montrent la formation de la couche  $Ti_2N$ . Les courbes de polarisation cyclique montrent que le potentiel de repassivation des piqûres est plus noble dans le cas des alliages nitrurés par rapport à ceux non nitrurés. Les mesures par spectroscopie d'impédance électrochimique ont montré une augmentation de la résistance de transfert de charge  $R_{tc}$  et une diminution de la capacité de double couche  $C_{dl}$  des alliages nitrurés.

Dans une étude réalisée par Thair *et al.* [115], la surface de l'alliage Ti-6Al-7Nb a été modifiée par nitruration ionique. L'étude électrochimique, dans une solution de Ringer's, montre que le potentiel de corrosion se décale vers le sens positif, et la densité de courant de passivation diminue en comparaison avec les échantillons non nitrurés. Les résultats de spectroscopie d'impédance électrochimique montrent l'augmentation de la résistance de polarisation et la tendance de repassivation ainsi que la diminution de la vitesse de corrosion.

A titre comparatif du point de vue de la biocompatibilité, une couche mince de titane est déposée sur l'acier inoxydable AISI 316L par pulvérisation cathodique (PVD). Les résultats électrochimiques obtenus dans une solution biologique simulée au sérum physiologique à 9 g/l de NaCl et de pH=6.3, à

37 °C, prouvent que le film de titane déposé sur le 316L est beaucoup plus biocompatible que celui-ci, examiné dans les mêmes conditions expérimentales. La couche passive de titane a amélioré la passivité de la surface qui est restée stable pendant la durée de l'immersion [29].

Aravind *et al.* [116], en se référant aux mesures de frottement et aux observations microscopiques, ont montré les avantages apportés par le traitement de nitruration par plasma sur le comportement tribologique et surtout le frottement adhésif de l'alliage Ti-6Al-4V. L'efficacité de ce traitement offre une bonne résistance de cet alliage contre le dommage et la fatigue lors du contact de l'implant de la hanche avec l'os.

Les films de TiN déposés par nitruration ionique sur l'alliage NiTi au contact d'une salive artificielle, ont déplacé le potentiel de corrosion vers le sens positif. La densité de courant est très faible en comparaison avec l'alliage non nitruré. Les résultats de spectroscopie d'impédances électrochimiques indiquent que le dépôt multicouche de Ti/TiN a une grande résistance à la corrosion et une faible porosité [117].

Topić *et al.* [118] ont déposé une couche d'hydroxyapatite sur l'alliage Ti6Al4V par nitruration ionique. L'examen, dans une solution simulée du corps humain, montre que la durée d'immersion et la pression appliquée ont une grande influence sur la fatigue et la stabilité de cette couche. Zhao *et al.* [119] ont déposé une nouvelle hydroxyapatite par la technique pulvérisation de magnétron, et montré que ce dépôt présente une bonne ostéointégration.

## **IX. EFFET DES TRAITEMENTS DE SURFACE**

Les agressions dues à l'usure ou à la corrosion constituent un problème récurrent en Ingénierie. Il en résulte une modification du matériau et en particulier de ses propriétés fonctionnelles mécaniques, électriques, optiques, esthétiques ou autres. En général, l'endommagement causé en service peut être atténué voire évité par l'emploi de matériaux plus résistants. Cependant, une telle démarche s'accompagne le plus souvent d'un surcoût important. Il peut alors être envisagé le recours à un traitement ou un revêtement de surface. L'application d'un revêtement sur un substrat métallique permet d'éviter tout contact entre le métal et l'agent corrosif. Ce revêtement doit au moins garder les caractéristiques fonctionnelles intéressantes que possède d'origine le substrat, voire les accroître. Le choix d'un revêtement demeure toutefois complexe au regard des nouvelles contraintes environnementales. Une directive européenne en vigueur en 2007 interdira par exemple



toute utilisation du chrome hexavalent employé encore à l'heure actuelle pour certains dépôts. De nombreuses recherches sont ainsi en cours pour trouver une alternative aux couches de conversion de chromates pour la protection anti-corrosion [120].

## **IX.1. PROPRIETES TRIBOLOGIQUES DU TITANE**

### **IX.1.1. LES SURFACES FROTTANTES DU TITANE**

L'utilisation du titane et de ses alliages en mécanique est parfois limitée par certaines de leurs propriétés liées à la surface, dont la principale est un très mauvais comportement en frottement, associé à une tendance marquée au grippage, une forte sensibilité à l'effet de rayure et à l'usure. Aussi, les cas où la surface de l'alliage de titane n'est pas traitée sont bien souvent réservés aux applications ne requérant pas de propriétés tribologiques particulières.

Le coefficient de frottement du titane sur lui-même ou sur d'autres métaux, bien que relativement élevé (voisin de 1), ne peut être fixé, car le coefficient de frottement n'est en aucun cas une valeur intrinsèque à un matériau. Il correspond toujours à une valeur établie à partir d'un couple de frottement, et pour des conditions d'essai précises. Ces propriétés tribologiques sont fonction des conditions de frottement. Ils dépendent donc de nombreux paramètres comme la géométrie et la surface de contact, la vitesse relative de déplacement, la rugosité et la dureté de surface, l'atmosphère, etc.

Le principal mécanisme d'usure des surfaces frottantes en contact avec du titane est l'usure adhésive. Celle-ci se développe à partir des fines aspérités présentes sur les deux surfaces en glissement et qui tendent à se souder mutuellement. Des zones de liaison très élevées sont alors formées. Celles-ci vont finir par se rompre et entraîner un transfert de matériau de l'une des surfaces en contact au profit de l'autre surface antagoniste. Ce phénomène conduit à la perturbation de la couche d'oxydes protectrice du titane  $TiO_2$  ( $TiO$ ,  $Ti_2O_3$ ), générant des particules dures d'oxydes abrasives dans la zone de contact. Si la charge appliquée localement est élevée, un contact intime entre métal/métal se produit, entraînant un mécanisme de grippage généralisé et détruisant inexorablement les surfaces frottantes. L'apparition du grippage est liée très probablement à la grande solubilité à l'état solide du titane avec d'autres métaux [47].

Pour remédier à ces mauvais comportements en frottement, dans le cas de pièces mécaniques en titane soumises à des déplacements chargés ou non, il devient donc impératif d'avoir recours à

différents traitements de surface sur titane afin de modifier sa chimie ou sa physico-chimie de surface, en fonction du besoin et de l'application envisagée. Les traitements de surface destinés au titane sont nombreux et se différencient principalement par leur technique et température de mise en oeuvre, la profondeur traitée et la nature de l'apport réalisé. Ces différents traitements de surface permettent tous d'augmenter plus ou moins efficacement les caractéristiques de résistance de l'extrême surface et/ou de la sous-couche, de réduire le coefficient de frottement, de diminuer la tendance au transfert de matière et à l'usure adhésive. Ces techniques présentent tous leurs propres avantages mais aucune ne peut répondre à tous les besoins industriels.

Les différents traitements peuvent se classer en quatre grandes catégories:

- Les revêtements, réalisés en voie humide (nickel chimique) ou en voie sèche (PVD, projection thermique),
- Les traitements thermochimiques (nitruration, cémentation, oxydation, etc.),
- Les traitements de conversion chimique ou électrochimique (anodisation, oxydation anodique),
- Les traitements particuliers (implantation ionique, traitements laser).

## **IX.2. PROCÉDES DE DÉPÔT [24]**

### **IX.2.1. VOIE HUMIDE OU VOIE SÈCHE**

#### **IX.2.1.1. Dépôts physiques en phase vapeur (PVD)**

Dans les procédés de dépôt par "voie physique" (PVD), l'élément ou le matériau à déposer est généré par un processus physique, basse pression (de l'ordre du Pascal ou inférieure). Typiquement, une cible solide est évaporée ou pulvérisée pour déposer le matériau de cette dernière sur la surface du substrat.

#### **IX.2.1.2. Dépôts chimiques en phase vapeur (CVD)**

Le matériau solide est obtenu à partir de précurseurs gazeux qui réagissent sur le substrat. Cette technique, à la différence de la PVD, consiste à mettre en contact un composé volatil du matériau à déposer (appelé précurseur) avec la surface du substrat. Ce dernier est généralement chauffé pour fournir l'énergie d'activation nécessaire au déclenchement de la réaction de dépôt et aussi pour permettre une mobilité suffisante des espèces. On provoque alors une ou plusieurs réactions chimiques, donnant lieu au moins à la formation d'un produit solide, les autres produits de réaction doivent être gazeux afin d'être éliminés.

### **IX.2.2. TRAITEMENTS THERMOCHIMIQUES**

De nos jours, il existe un intérêt croissant pour les techniques de traitements thermo-chimiques, liées à la diffusion et à la saturation de la surface du matériau avec différents éléments. Ces traitements peuvent augmenter la résistance à l'usure et à la corrosion, diminuent le coefficient de frottement et durcissent facilement la surface. L'oxydation, la carburation et la nitruration sont parmi les traitements les plus couramment employés.

### **IX.2.3. TRAITEMENTS DE CONVERSION CHIMIQUE OU ELECTROCHIMIQUE**

Le titane présente à l'état naturel une couche de  $TiO_2$  superficielle qui le protège de l'oxydation. Cette couche naturelle, de quelques nanomètres d'épaisseur, est sujette à détérioration. Une meilleure protection contre la corrosion est obtenue en accroissant l'épaisseur de l'oxyde de titane. Cette technique très ancienne, appelée anodisation, consiste en une électrolyse en milieu acide. Dans ce cas, le revêtement n'est pas réalisé par apport de matière mais par oxydation contrôlée du substrat afin de le passiver.

### **IX.3. NITRURATION**

Une partie de notre travail étant centré particulièrement sur la nitruration du titane, nous développerons plus particulièrement ce procédé de dépôt.

Les alliages à base de titane sont largement utilisés dans l'industrie aéronautique du fait de la combinaison de leurs bonnes propriétés mécaniques et de leurs faibles masses volumiques. La bonne biocompatibilité de ces matériaux permet aussi de réaliser des produits à très forte valeur ajoutée à l'usage médical, comme les prothèses. Cependant leur faible résistance aux sollicitations tribologiques et à l'usure montre qu'il faut améliorer leurs propriétés de surface. Une solution consiste à réaliser un traitement thermo-chimique ou un dépôt. L'incorporation d'azote en solution solide dans le titane sur plusieurs dizaines de micromètres et la formation d'une couche de nitrure, permettent d'améliorer les performances tribologiques des pièces ainsi que leur résistance à l'oxydation et à la corrosion [109, 110, 116, 117, 121, 122].

Les alliages de titane possèdent la propriété avantageuse de présenter une trempe réelle en solution solide et de former les phases par réaction directe avec l'azote. La nitruration des alliages de titane est étudiée depuis longtemps et est employée efficacement pour se prémunir contre l'usure. L'azote

a une solubilité élevée dans Ti ( $\alpha$ ), aussi renforce-t-il de manière significative la couche externe du matériau. Les processus de nitruration peuvent entraîner la formation des nitrures TiN, Ti<sub>2</sub>N, avec une dureté qui peut atteindre 3000 HV [123].

### **IX.3.1. PRINCIPE**

De manière générale, le traitement de nitruration consiste à plonger les pièces dans un milieu susceptible de céder de l'azote à la surface, à une température comprise entre 300 et 590 °C où l'azote peut diffuser de la surface vers le cœur de la pièce. Les procédés les plus couramment utilisés sont la nitruration en bain de sels, la nitruration gazeuse et la nitruration ionique. Cette dernière technique est la plus récente et, bien qu'elle nécessite un investissement en équipement élevé, elle présente par rapport aux autres techniques, certains avantages comme des durées ou des températures de traitements plus faibles. La nitruration est de plus en plus utilisée pour des applications industrielles en remplacement des traitements de cémentation. Lorsque des pièces mécaniques exigent des tolérances dimensionnelles de grandes précisions et qu'elles nécessitent néanmoins un traitement thermo-chimique de durcissement superficiel, la nitruration apparaît comme le meilleur compromis. Le traitement s'effectue sans changement allotropique du titane, les déformations résiduelles et le gonflement des pièces restant faibles [124].

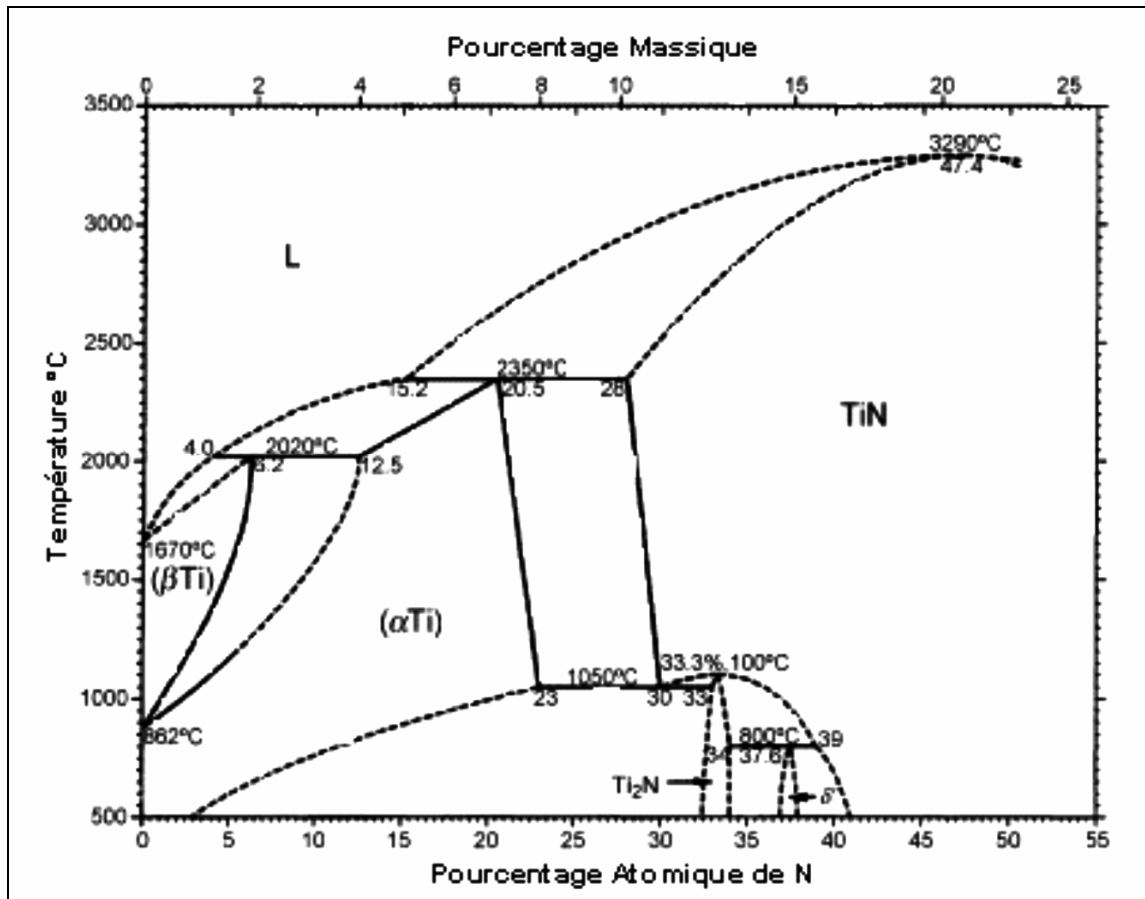


Figure II.6 : Diagramme d'équilibre Titane-Azote.

La détermination de la nature des phases cristallines formées durant la nitruration du titane nécessite la connaissance des diagrammes d'équilibre. Dans la pratique, l'équilibre thermodynamique n'est certainement pas atteint, néanmoins les diagrammes donnent une indication intéressante sur la nature des phases susceptibles d'être formées. Le diagramme titane-azote (Fig. II.6) représente les domaines d'existence des phases métallurgiques selon la teneur en azote et la température [125].

### IX.3.2. CLASSIFICATION DE NITRURATION

#### IX.3.2.1. Nitruration gazeuse

La nitruration gazeuse est considérée comme une méthode prometteuse pour des applications technologiques parce qu'elle peut facilement former une couche dure sur la surface des matériaux. Le principe de base est d'amener du gaz ammoniac dans un four doté d'un système de brassage de l'atmosphère et d'un régulateur de température. Ce traitement de nitruration peut être considéré d'une façon globale comme un transfert des atomes d'azote du gaz ammoniac dans le matériau. Le grand avantage de la nitruration gazeuse est qu'elle est indépendante de la géométrie de l'échantillon et n'exige

pas d'équipement spécial. Un grand inconvénient est qu'elle exige de hautes températures, 650-1000 °C, et une longue durée pour que la nitruration s'accomplisse, 1 à 100 h [123]. Pour des températures voisines de 600 °C, un traitement de 10 heures avec de l'azote permet d'obtenir des couches de combinaison d'épaisseur pouvant atteindre les 20 µm et, pour certaines conditions, la couche de diffusion peut dépasser les 150 µm [124].

### IX.3.2.2. Nitruration ionique

La nitruration à faisceau ionique, est une autre méthode pour durcir la surface des alliages de titane. La surface traitée est exposée à un faisceau d'ions en utilisant un mélange d'azote et d'argon. L'interaction entre les ions d'azote et le substrat conduit alors à la formation des nitrures. Elle exige des périodes courtes, et permet d'éviter l'oxydation. Ce type de traitement nécessite un équipement spécial et une énergie d'ionisation élevée.

L'évolution de la couche extérieure pendant la nitruration est présentée schématiquement dans la figure II.7. Le modèle physique de la formation des couches de nitruration est basé sur la diffusion de l'azote dans le titane pur, et la formation des nitrures TiN et Ti<sub>2</sub>N en fonction du gradient d'azote.

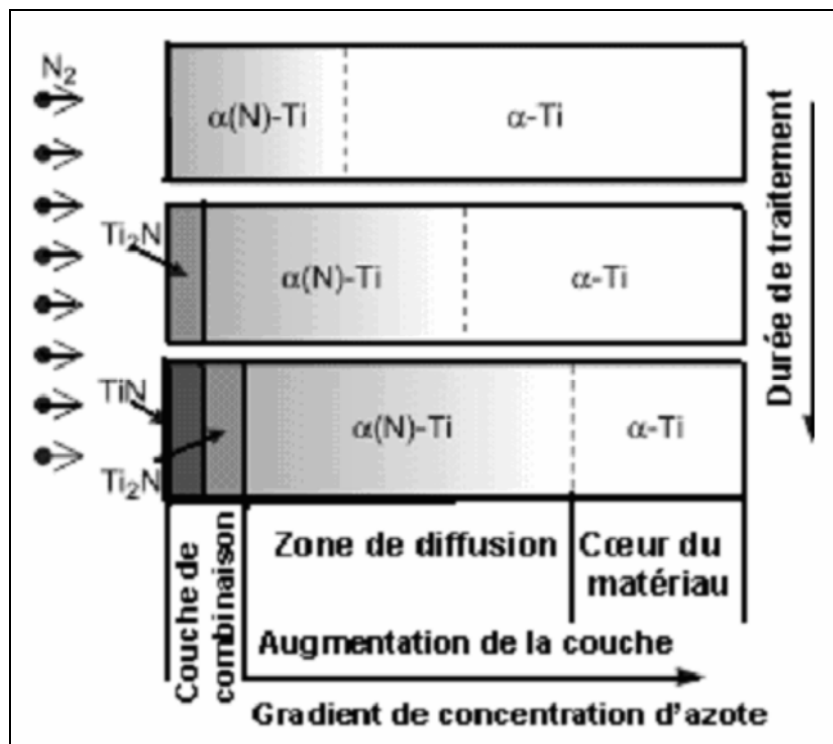


Figure II.7 : Mécanisme de formation des couches nitrurées.

### **IX.3.2.3. Nitruration en bain de sels**

La nitruration, ou plus exactement la carbonitruration en bain de sels, a lieu dans des fours à creuset chauffés au gaz ou à l'électricité. Le matériau de prédilection pour le creuset est le titane. Après un préchauffage à 350°C, les composants sont immergés dans le bain de sels. Celui-ci est constitué de cyanate alcalin et de carbonate alcalin. Par l'oxydation et la réaction thermique avec la surface du composant immergé, à la température de nitruration, le cyanate alcalin dégage du nitrogène et du carbone qui diffusent dans la surface du composant. Les paramètres de processus habituels sont de 90 min à 580°C.

L'agent de libération actif du nitrogène du bain de sels est le cyanate alcalin. Après la carbonitruration, une trempe dans un bain de sels oxydant (380-420°C) produit un oxyde de titane (TiO<sub>2</sub>) sur la surface. Il remplit les pores de la couche de combinaison et agit comme une protection supplémentaire contre la corrosion. Après un refroidissement à température ambiante, les composants peuvent être polis, puis oxydés à nouveau selon l'application.

En raison d'un apport élevé en nitrogène, la carbonitruration en bain de sels produit une couche de combinaison avec des nitrures et carbo-nitrures ayant perdu ses propriétés métalliques. Les couches nitro-carburées sont particulièrement résistantes à l'usure abrasive et à la corrosion. La surface poreuse peut retenir les lubrifiants, améliorant les propriétés de marche des arbres à cames, par exemple [126].

# *CHAPITRE III*

## *MATÉRIAUX ET TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES*



# CHAPITRE III

## MATERIAUX ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES

\*\*\*\*\*

### I. MATERIAUX

Le matériau utilisé est le Ti6Al4V fourni par la société CEZUS (France) sous forme de barreau cylindrique, découpé ensuite aux dimensions souhaitées. La préparation des échantillons en vue de l'analyse microstructurale se déroule selon la manière suivante :

1<sup>ère</sup> étape : tronçonnage à l'aide d'une micro tronçonneuse STRUERS (épaisseur 2 mm).

2<sup>ème</sup> étape : polissage mécanique sous l'eau et sur papiers abrasifs de granulométrie décroissante jusqu'au grade 1200.

3<sup>ème</sup> étape : polissage de finition à l'alumine réalisé sur drap de feutre.

Sa composition est donnée dans le tableau III.1.

Tableau III.1: Composition de l'alliage Ti6Al4V (% massique).

Al	V	C	N	H	O	Fe	Ti
6.08	4.03	0.061	0.005	0.002	0.131	0.143	Compl.

Afin de révéler la microstructure, le polissage mécanique est suivi d'une attaque chimique dans une solution HF/HNO<sub>3</sub> dont l'efficacité dépend de la composition du mélange (les ions fluorures étant les seuls à pouvoir attaquer le titane). Pour les alliages de titane  $\alpha+\beta$ , l'attaque est effectuée par immersion dans un mélange HF/HNO<sub>3</sub> équivolumique à 5%/5% dans de l'eau distillée (réactif de Kroll).

### II. PREPARATION DES MILIEUX

Afin d'évaluer le comportement électrochimique de cet alliage, plusieurs milieux agressifs ont été choisis, à savoir :

a/ une solution alcaline à 30g/l de NaCl, à la concentration en ions chlorures qui correspond à la concentration en ions chlorures dans l'eau de mer. Cette solution a été préparée par dissolution dans de l'eau distillée de cristaux de NaCl purs à 99,99%.

b/ le deuxième milieu est une solution décimolaire (0.1N) d'acide sulfurique préparée à partir d'une solution mère de pureté 98% et de densité 1.84.

c/ le troisième milieu est un milieu biologique simulé au corps humain (SBF) dont la composition est la suivante [127]:

**Tableau III.2:** Composition du milieu SBF utilisé.

Eléments	Composition (g/l)
NaCl	9
KCl	0.43
CaCl <sub>2</sub>	0.24
NaHCO <sub>3</sub>	0.2

Les essais électrochimiques sont effectués dans les solutions alcaline et acide, aérées et à température ambiante, mais, dans la solution SBF, également aérée, la température est fixée à 37°C.

### III. NITRURATION EN BAIN DE SELS

#### III.1. BAINS NON ACTIVES

Aux températures de nitruration 500-550°C, il est possible d'obtenir une réaction de nitruration à partir de la décomposition thermique d'un cyanure alcalin (potassium ou sodium). Dans ce cas, la réaction de la nitruration est très lente et ces bains ne sont utilisés que pour la nitruration des alliages très alliés pour lequel ils présentent l'avantage de produire des couches de diffusion très minces à des températures réduites en assurant une excellente propreté de surface [124].

Exemple de compositions :

**Tableau III3 :** Composition des bains non activés.

Composition	Pourcentage	
NaCN	30%	60%
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ou K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	25%	15%
KCl	45%	25%

### III.2. BAINS ACTIVES

Les bains industriellement utilisés sont des bains à base de cyanure et de carbonate aérés par insufflation d'air. L'élément nitrurant est le cyanate  $\text{CNO}^-$  qui se décompose suivant une double réaction de dismutation et d'oxydation :

Réaction de dismutation :



Réaction d'oxydation :



L'oxygène est apporté à la surface par l'air ambiant et par l'air comprimé introduit dans les bains.

Il s'y ajoute une réaction de carburation par le monoxyde de carbone introduit :

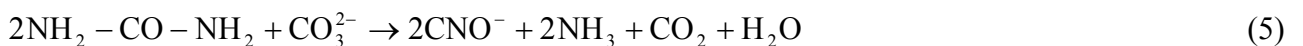


L'essentiel des cyanures produits au cours de la réaction (1) est reconverti en cyanate directement par oxydation :



L'épuisement du cyanate aboutit à la formation de carbonate qu'il faut reconvertir en cyanate par régénération à l'aide d'un sel spécial dont la nature exacte constitue le savoir faire des procédés commercialisés sous les marques SURSULF et TENIFER (TF1).

Le principe est d'utiliser un composé du type amine, comme l'urée, qui donne la réaction :



Cette réaction doit être contrôlée de façon à limiter les teneurs en vapeur d'eau et en ammoniac dans le bain. La vapeur d'eau conduit à une augmentation du pouvoir oxydant du bain avec une tendance à former des oxydes avec les sels, entraînant une pollution du bain et une mauvaise qualité des couches (porosité importante).

L'ammoniac  $\text{NH}_3$  augmente le pouvoir nitrurant du bain mais favorise la croissance rapide des couches avec formation de porosité. La composition massique d'un bain ainsi contrôlé est la suivante :

**Tableau III.4** : Composition des bains activés.

Composition	Pourcentage massique
CNO <sup>-</sup>	30 à 38%
CN <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	18 à 20%
CN <sup>-</sup>	0 à 3%

La composition du bain de sels est contrôlée régulièrement par dosage chimique et son efficacité est vérifiée par des contrôles micrographiques sur un échantillon de référence. La température d'utilisation de ces bains se situe entre 570 à 580 ± 5°C [128].

### III.2.1. MISE EN ŒUVRE DU TRAITEMENT

#### a/ Préparation et parachèvement

La gamme du traitement comprend, après un dégraissage soigné et préchauffage éventuel, un maintien dans le bain de nitruration, suivi d'un refroidissement à l'huile.

#### b/ Matériel de traitement

Le matériel utilisé est constitué d'un four à creuset métallique. Le chauffage doit être tel qu'il garantisse une précision de ±5°C. Le bain est agité et aéré par insufflation d'air comprimé asséché par utilisation d'un suppresseur. L'air est introduit par un tube de même nature que le creuset plongeant dans le bain.

Le procédé que nous avons utilisé est le procédé TENIFER employé au niveau du Complexe Pelles et Grues de CONSTANTINE. C'est un traitement thermochimique breveté. Il est basé sur la diffusion d'azote en surface de pièces en titane ou de ses alliages, portées à une température nécessaire et suffisante d'un point de vue thermodynamique pour permettre simultanément une réaction de combinaison et de diffusion d'azote atomique de la surface vers le coeur du métal. L'azote, comme l'oxygène d'ailleurs, est un élément alphasé pour le titane. Il diffuse et rentre en solution solide jusqu'à 20 % at. dans la phase α du titane. La conséquence de ce traitement est la formation d'un gradient de solution solide d'azote dans le titane α sur quelques centièmes de millimètres de profondeur, recouvert en extrême surface d'un composé défini de nitrure de titane mixte de type δ (TiN) et ε (Ti<sub>2</sub>N) de quelques micromètres d'épaisseur [121, 129- 131]. Ces deux composés, de couleur jaune, ont des duretés très élevées. Le composé TiN présente une structure cristalline cubique à faces centrées tandis que Ti<sub>2</sub>N présente une structure quadratique.

Dans notre cas, les échantillons ont subi des traitements de nitruration au niveau de ce Complexe selon les conditions de traitement utilisées pour ses propres besoins et qui sont : Température : 580°C; Durée du traitement : 6 heures.

## IV. TECHNIQUES EXPERIMENTALES

### IV.1. TECHNIQUES ELECTROCHIMIQUES

#### IV.1.1. APPAREILLAGE

Les mesures de polarisation cyclique et d'impédance ont été effectuées dans une cellule en verre, à trois électrodes : une électrode de travail, une contre électrode en platine et une électrode de référence au calomel saturée (SCE). Cette cellule, présentée dans la figure III.1, est conçue de façon à maintenir une distance fixe entre les trois électrodes. Le passage du courant dans la cellule est réalisé à travers la contre électrode.

Les mesures électrochimiques ont été conduites en utilisant un potentiostat de type EG&G Model 283, combiné à un Analyseur de Réponse en Fréquences, Model 1025, piloté par ordinateur (Fig. IV.2). Les courbes de polarisation ont été réalisées à l'aide du logiciel Soft CorrIII, sur un large domaine de potentiels [-0.5V, 3V]. Concernant les diagrammes d'impédance, nous les avons établis au moyen du logiciel Power Suite. La gamme de fréquences est comprise entre  $10^{-2}$  Hz et  $10^5$  Hz. Pour satisfaire la condition de linéarité de la réponse du système électrochimique étudié, l'amplitude de la tension perturbatrice ( $\Delta E$ ) doit être assez faible : pour toutes les expériences, une valeur de 10 mV a été fixée.

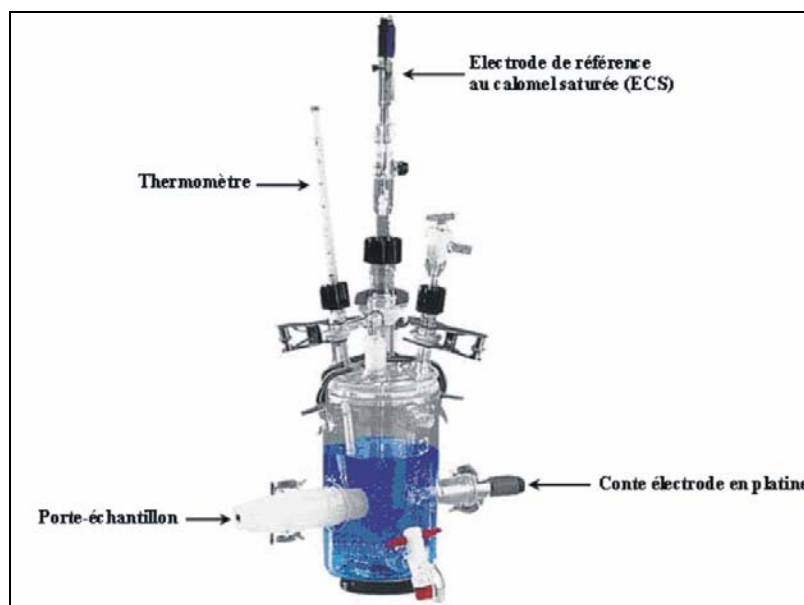
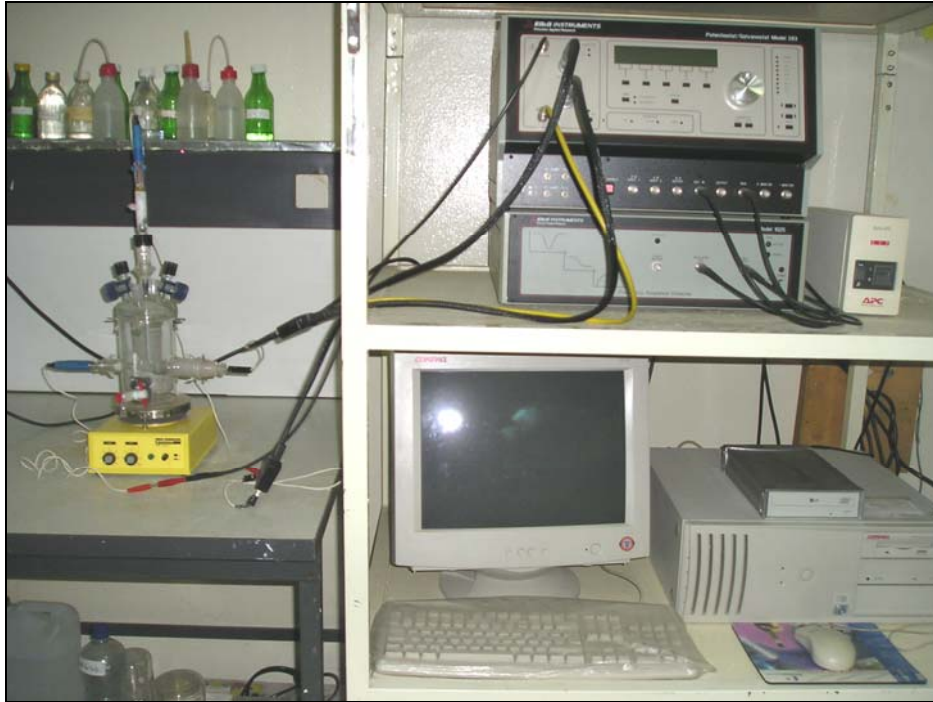


Figure III.1 : Cellule utilisée : CEC/TH Tacussel.



**Figure III.2** : Montage pour essais électrochimiques.

#### **IV.1.2. CHOIX DES PARAMETRES EXPERIMENTAUX**

##### **IV.1.2.1. Vitesses de balayage**

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

Le choix de la vitesse de balayage dans une étude électrochimique est très important. Dans notre étude, nous avons choisis plusieurs vitesses de balayage à savoir 5, 1, 0.5 et 0.25mV/s. La vitesse de balayage doit être déterminée de façon à ce que l'ensemble des processus électrochimiques, ou tout au moins les principaux, qui surviennent à l'interface matériau/électrolyte, se manifeste à travers la courbe de polarisation, une vitesse trop rapide ne permettant pas aux réactions ayant lieu pour les différents potentiels de se stabiliser, serait susceptible de masquer certains processus.

Afin d'étudier l'effet de la polarisation sur la formation et la croissance du film passif, nous avons réalisé les mesures d'impédance électrochimique au potentiel d'équilibre  $E_{\text{equi}}$  et à différents potentiels imposés dans le domaine de passivation :  $E=0V$ ,  $E=1V$ ,  $E=2V$  et  $E=3V$ .

#### IV.1.2.2. Précautions à prendre

En vue d'obtenir une reproductibilité des résultats, certaines précautions doivent être prises pour les essais électrochimiques :

- Les dimensions des échantillons doivent être précises et la surface doit être définie et reproductible.
- La solution doit posséder une composition déterminée invariable au cours de l'essai.
- L'utilisation d'une cellule à grande capacité s'impose afin de diluer les produits de réaction qui peuvent passer en solution.
- la température doit être maintenue constante.
- L'électrode de référence doit être la plus proche possible de la surface de l'échantillon afin de réduire au maximum l'effet de la résistance de l'électrolyte. Un capillaire de Luggi peut être utilisé à cet effet. Un bon compromis correspond à une distance égale environ à 3 fois le diamètre du capillaire.
- Afin de s'assurer d'une reproductibilité acceptable des résultats, les essais sont répétés plus de cinq fois pour chaque expérience.

#### IV.2. MICROSCOPIE OPTIQUE

L'étude au microscope métallographique OLYMPUS BX51M relié à un système d'acquisition numérique) permet d'évaluer l'évolution de la microstructure. Eclairant l'objet à travers l'objectif lui-même, l'échantillon doit pouvoir réfléchir la lumière. Pour lui conférer l'aspect miroir, les échantillons subissent un polissage mécanique sur papiers abrasifs de granulométrie décroissante (jusqu'à 1200), puis un polissage de finition à l'alumine.



**Figure III.3 :** Microscope métallographique OLYMPUS BX51M.

### IV.3. DIFFRACTIONS DES RAYONS X

La diffraction des rayons X est une méthode d'identification des phases cristallines. Elle donne des informations sur la pureté, la cristallinité et la valeur des paramètres cristallographiques.

Les diffractogrammes sont enregistrés avec la radiation ( $\text{CuK}\alpha = 1,5406 \text{ \AA}$ ). Dans le cas d'une simple identification des phases, un domaine angulaire de  $20$  à  $90^\circ$  (en  $2\theta$ ) est balayé par pas de  $0,005^\circ$  (en  $2\theta$ ).

L'ensemble des spectres de diffraction a été réalisé sur un diffractomètre Siemens D8 en montage de type  $\theta$ - $2\theta$  (Bragg – Brentano). Les caractéristiques d'alimentation du tube sont :  $V = 40\text{kV}$  et  $I = 30 \text{ mA}$ . La position des pics dans l'espace angulaire étudié est donnée par la condition de

Bragg:  $\theta = \frac{n\lambda}{2d_{hkl}}$  et permet d'identifier les différentes phases en présence dans l'échantillon si

celles-ci sont en quantité suffisante (on estime qu'une fraction volumique inférieure à  $5 \%$  serait difficilement détectable en diffraction X) et si la taille des objets diffractants n'est pas trop petite.



Figure III.4 : Diffractomètre: Siemens D8 Advance.

### IV.4. MICRODURETE

Les mesures de microdureté Vickers ont été réalisées à l'aide d'un microduremètre semi automatisé Zwick de type B3212, équipé d'un microscope Mitutoyo HM112. La charge est appliquée sur une pyramide en diamant qui pénètre dans le matériau. La dureté Vickers HV est reliée à la longueur de la diagonale de l'empreinte ( $d$ ) et à la charge appliquée ( $P$ ) par la relation :



$$HV = 1.854 * \frac{P}{d^2} \quad \text{avec P en kgf, d en mm}$$



Figure III.5 : Microduromètre semi automatique du type ZWICK à pénétration Vickers.

#### IV.5. ANALYSE THERMIQUE DIFFERENTIELLE

Les analyses thermiques trouvent ici leur utilité pour déterminer les différentes transformations qui ont lieu au cours du chauffage (ou du refroidissement) et surtout la détermination de la température de transformation de phase ( $\beta$  transus).

Les transformations de phases sont généralement étudiées par dilatométrie. Le dilatomètre ADAMEL LHOMARGY DI24 (Fig. IV.5) fonctionne dans une gamme de température de 25 à 1600 °C et de vitesse contrôlée entre 0,5 et 8 °C/min. Les échantillons sont sous forme parallélépipédique (25x5x5 mm<sup>3</sup>).

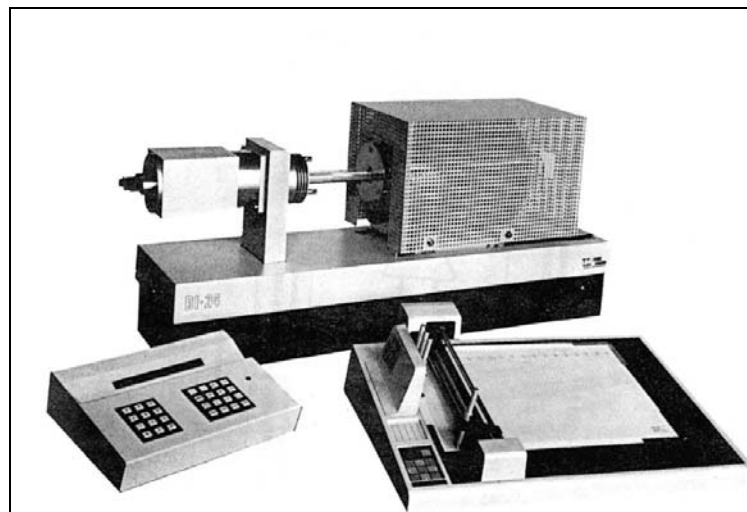


Figure III.6 : Dilatometre différentiel ADAMEL LHOMARGY de type DI24.

Le traitement thermique effectué dans le dilatomètre consiste en un chauffage avec une vitesse égale à 5 °C/min de la température ambiante jusqu'à 1200°C, un maintien à cette dernière température pendant 5 min puis un refroidissement jusqu'à la température ambiante avec une vitesse toujours égale à 5 °C/min. Les essais peuvent être réalisés sous air, sous vide primaire ou sous atmosphère d'argon.

*CHAPITRE IV*

*RESULTATS ET  
DISCUSSIONS*

# CHAPITRE IV

## RESULTATS ET DISCUSSIONS

\*\*\*\*\*

### I. STRUCTURE

#### I.1. MICROSCOPIE OPTIQUE

La figure IV.1 représente la microstructure de l'alliage Ti-6Al-4V à l'état de réception, obtenue par microscope optique. Cet alliage est bi-phasique, à gros grains homogènes, de type  $\alpha+\beta$ . La phase  $\alpha$ , qui possède une microstructure lamellaire, est de couleur sombre et la phase  $\beta$  claire.

D'après la classification des éléments d'alliages du titane, la phase  $\alpha$  est une solution solide d'insertion, de structure hexagonale. La phase  $\beta$  est une solution solide de substitution d'éléments bétagènes, de structure cubique centrée.

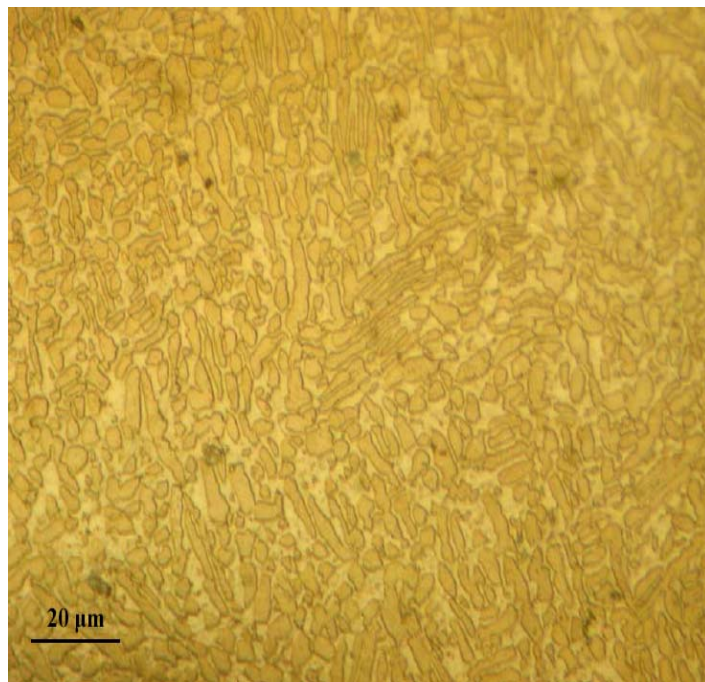


Figure IV.1 : Microstructure du TA6V à l'état initial.

## I.2. DIAGRAMMES DE DIFFRACTION DES RAYONS X

Afin de vérifier cette structure, un spectre de diffraction du TA6V à l'état brut (uniquement poli) a été effectué. La diffraction des rayons X a été réalisée sur des plaquettes d'une surface de 1 cm<sup>2</sup>. Les diagrammes ont été enregistrés pour des valeurs de  $2\theta$  variant de 20 à 80° afin d'observer les pics les plus significatifs. La vitesse de balayage a été fixée à 0.005°/s. La figure IV.2 montre les pics de Ti hexagonal ( $\alpha$ ) et les pics de Ti cubique ( $\beta$ ).

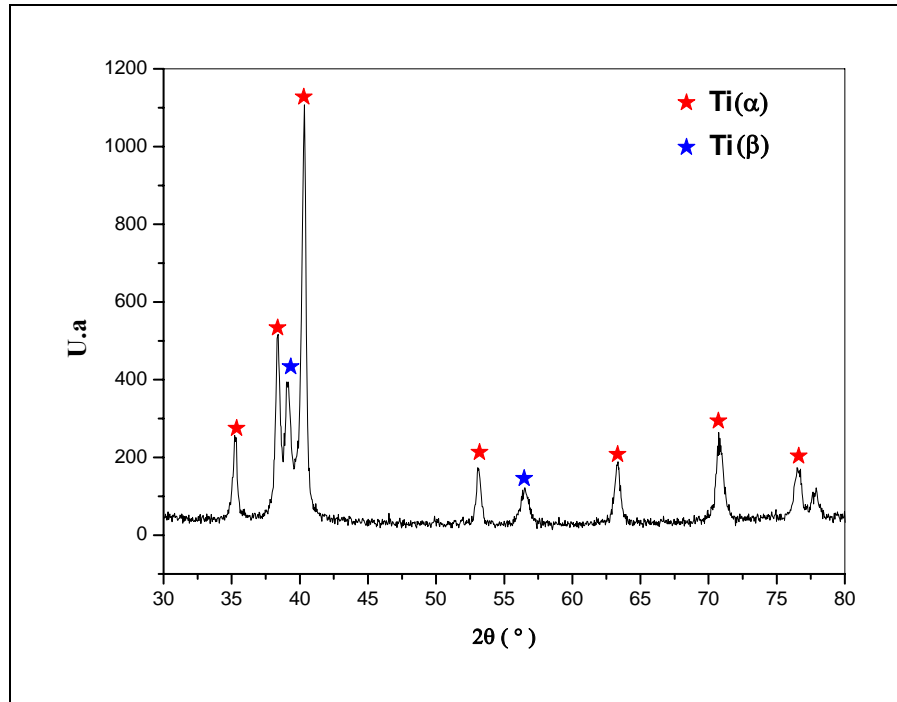


Figure IV.2 : Diagramme de diffraction des rayons X du Ti6Al4V à l'état de réception.

## I.3. TRANSFORMATION STRUCTURALE : ESSAI DILATOMETRIQUE

On sait que tout changement de phases dans les alliages s'accompagne de la variation des propriétés physique et mécanique. Pour ces raisons, il est important de déterminer les changements de phases rencontrés au cours du chauffage.

Des essais dilatométriques ont été réalisés sur notre matériau afin de déterminer la cinétique de dissolution de la phase  $\alpha$ . Le cycle thermique appliqué à l'éprouvette correspond à une vitesse de montée en température de 5°C/min jusqu'à la température de 1200°C. Cette vitesse est suffisante pour que la transformation puisse se dérouler dans des conditions proches de l'équilibre thermodynamique stable.

A température ambiante, le TA6V a, à l'équilibre, une structure biphasée  $\alpha+\beta$  (Fig. IV.1). Au chauffage, l'alliage va évoluer vers une structure monophasée  $\beta$ , lorsque la transformation de phase  $\alpha+\beta \rightarrow \beta$  se produit. La fraction de phase  $\alpha$  diminue au cours du chauffage, pour être nulle à partir de la température de transus  $T_\beta = 997^\circ\text{C}$  qui est légèrement décalée par rapport à celle donnée par la littérature, de l'ordre de  $980^\circ\text{C}$  [45]. Ce décalage est probablement lié aux cinétiques de chauffage ou à la diffusion d'oxygène (vide primaire) qui stabilise la phase  $\alpha$ . Ce phénomène étend le domaine de transformation. Il est important d'en tenir compte dans l'étude des cinétiques d'évolution des phases  $\alpha$  et  $\beta$ .

Les figures IV.3 et IV.4 présentent un essai dilatométrique réalisé sur l'alliage TA6V. On remarque qu'au cours du chauffage, la courbe dilatométrique présente des fluctuations, probablement liées à une légère oxydation de la surface. D'après la littérature, une homogénéisation en phase  $\beta$  suivie d'une trempe énergétique conduit à une transformation totalement martensitique  $\beta \rightarrow \alpha'/\alpha''$  où la phase  $\alpha'$  apparaît sous forme d'aiguilles. En effet, si la vitesse de refroidissement est grande ( $>30^\circ\text{C/s}$ ), la transformation par diffusion n'a plus lieu [45]. Pour un refroidissement plus lent qui correspond à notre cas, la microstructure est constituée de lamelles  $\alpha$  enchevêtrées dans le grain  $\beta$  : il s'agit d'une morphologie lamellaire/aciculaire.

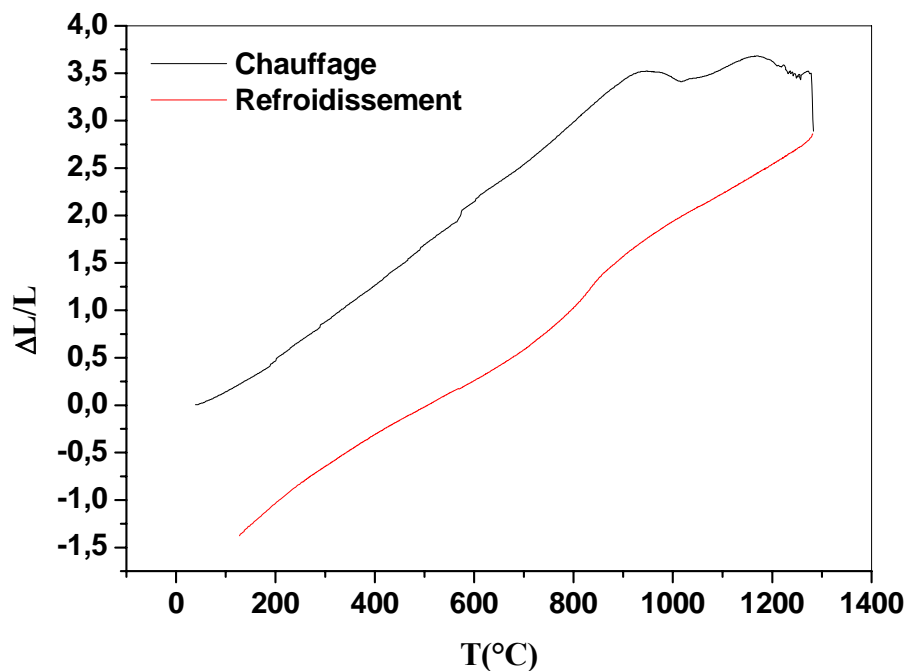


Figure IV.3 : Courbe dilatométrique de l'alliage TA6V du cycle complet.

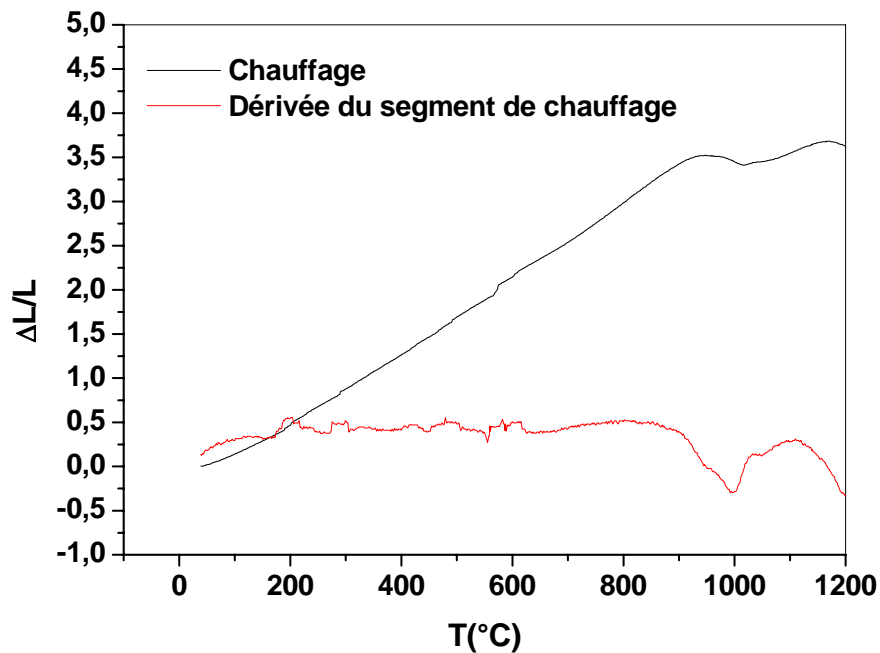


Figure IV.4 : Courbe dilatométrique du cycle de chauffage et courbe dérivée du segment de chauffage de l'alliage TA6V.

## II. RESULTATS ELECTROCHIMIQUES

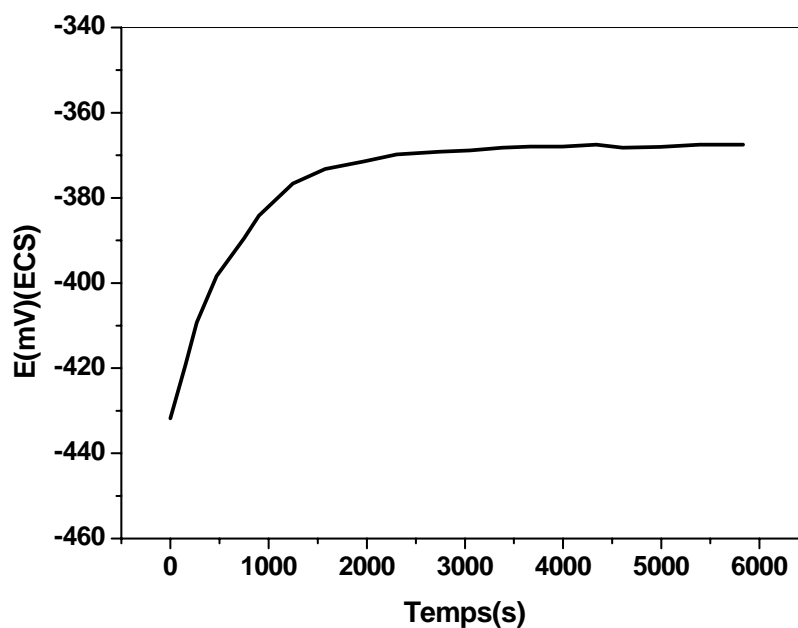
Le comportement à la corrosion de l'alliage Ti6Al4V a été caractérisé dans trois solutions :

- NaCl 3% (Eau de mer simulée),
- H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 0.1N,
- SBF (Milieu physiologique simulé).

### II.1. MILIEU NaCl 3%

#### II.1.1. EVOLUTION DU POTENTIEL D'EQUILIBRE

Le suivi du potentiel à l'abandon du système renseigne sur la stabilité de la passivation du titane en milieu NaCl. Dans la solution à 3 % NaCl, le potentiel à circuit ouvert croît avec la durée d'immersion puis se stabilise, après 45 mn, à un potentiel de -370 mV/ECS (Fig. IV.5). Ceci traduit une dissolution rapide suivi de la formation d'une couche passive à la surface de l'alliage.



**Figure IV.5** : Evolution du potentiel de corrosion avec le temps de l'alliage Ti6Al4V dans NaCl à 3%.

### II.1.2. COURBES DE POLARISATION CYCLIQUE

La vitesse de balayage est un paramètre important dans l'étude des systèmes électrochimiques. Elle a été relativement peu étudiée mis à part quelques articles [25]. Le tracé des courbes potentiodynamiques nécessite le choix d'une vitesse de balayage en potentiel adéquate, c'est-à-dire qui permet à la majorité des réactions électrochimiques de se produire, y compris les plus lentes, tout en minimisant la durée de l'essai afin d'éviter une modification trop importante de la surface du matériau, d'où la recherche d'un compromis. Dans cet objectif, nous avons réalisé des courbes potentiodynamiques cycliques dans les mêmes conditions en faisant varier la vitesse de balayage. Plusieurs valeurs ont été attribuées à ce paramètre : 5, 1, 0.5 et 0.25 mV/s.

Les courbes de polarisation sont obtenues après une durée d'immersion de 45 min dans le milieu d'essai. Le résultat obtenu est alors généralement représenté par la variation du courant en fonction du potentiel appliqué dans un repère linéaire ou bien semi-logarithmique, c'est-à-dire en traçant la courbe  $I = f(E)$  ou  $\log(I) = f(E)$ . Pour comparer les différents systèmes, le courant est ramené à une densité de courant correspondant à une surface de  $1 \text{ cm}^2$ .

La courbe de polarisation cyclique du titane, tracée pour les différentes vitesses de balayage, indique une passivation spontanée (Fig. IV.6 à IV.9). Le comportement est typique de celui d'un



matériau passif, avec un large domaine de passivation. Le potentiel de piqûration n'est pas encore atteint au-delà de 3 V/ECS. Les fluctuations observées correspondent à un entretien continu (formation /dissolution) de la couche passive. La boucle d'hystérésis traduit la sensibilité de l'alliage à la piqûration en présence des ions chlorures. La courbe représente une hystérésis négative, due à un film passif très stable.

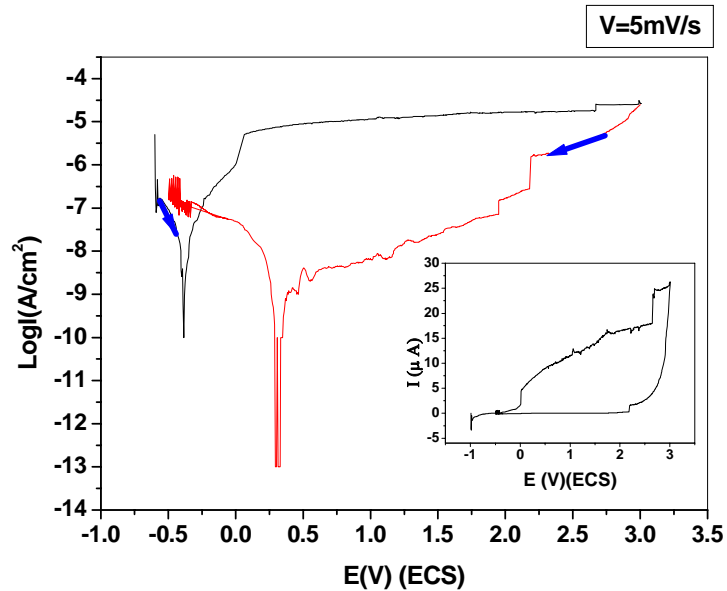


Figure IV.6 : Courbes de polarisation cyclique du système Ti6Al4V/NaCl 3%. Vitesse de balayage : 5mV/s.

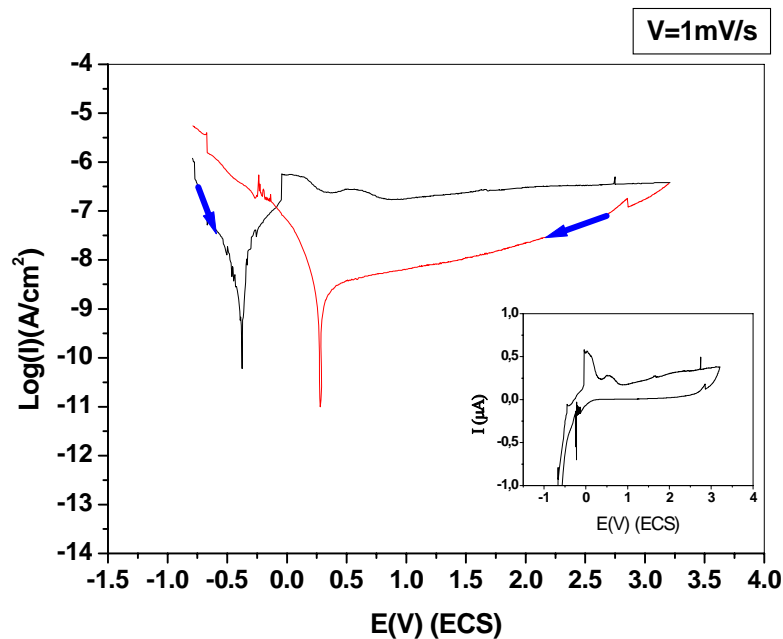


Figure IV.7 : Courbes de polarisation cyclique du système Ti6Al4V/NaCl, 3%. Vitesse de balayage : 1mV/s.

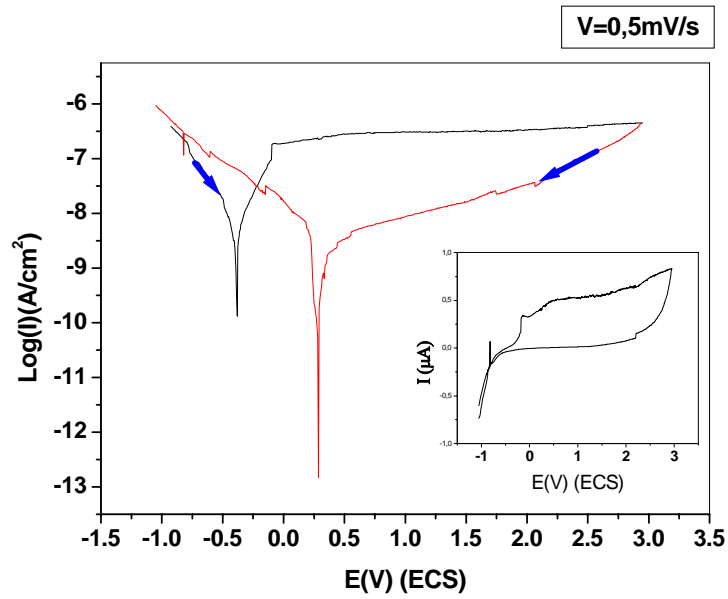


Figure IV.8 : Courbes de polarisation cyclique du système Ti6Al4V/NaCl 3%. Vitesse de balayage : 0,5mV/s.

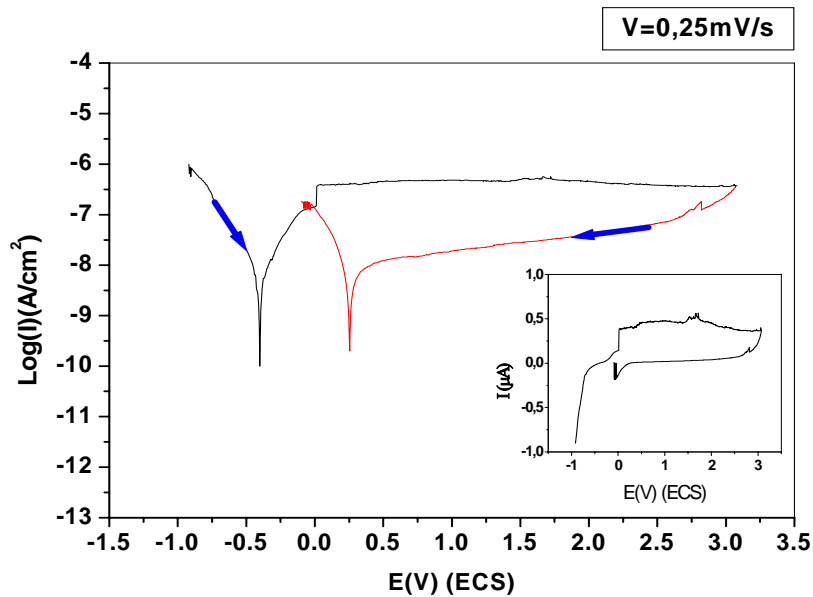


Figure IV.9 : Courbes de polarisation cyclique du système Ti6Al4V/NaCl, 3%. Vitesse de balayage : 0.25mV/s.

Sur un large domaine de potentiel [-600 à +3000mV] et à une vitesse de balayage de 5mV/s et après avoir atteint l'équilibre au bout d'une demi-heure, la courbe de polarisation cyclique montre la variation d'intensité de courant en fonction du potentiel appliqué en deux modes linéaire et semi-logarithmique.

Dans un premier temps, l'alliage subit une dissolution rapide qui se traduit par une pente accrue à partir du potentiel de corrosion qui est égale à -382 mV jusqu'au palier de passivation qui débute à 5mV, et une densité de courant de passivation de l'ordre de  $6\mu\text{A}/\text{cm}^2$ . Cette zone représente la partie active. Ensuite, nous observons que la densité de courant est presque constante. Ce phénomène s'apparente au processus de passivation observé pour certains alliages et métaux. Au potentiel de 3V, on remarque une augmentation de la densité de courant, devenue égale à  $27\mu\text{A}/\text{cm}^2$ . Ceci est dû à un phénomène de piquuration liée à la forte polarisation. Par ailleurs, l'hystérésis négative avec anoblissement de potentiel qui de l'ordre 303 mV et une faible densité de courant  $1,47\text{ nA}/\text{cm}^2$ , montre la grande stabilité de film d'oxyde.

La courbe de polarisation  $\log I=f(E)$  a permis de déterminer le potentiel de corrosion E (I=0) par l'exploration des droites de Tafel et la détermination du courant de corrosion. Cette grandeur revêt une importance capitale pour évaluer la vitesse de corrosion à partir de la loi de Faraday. Les valeurs obtenues sont fournies automatiquement par le logiciel utilisé (Soft Corr. III) qui est fondé précisément sur cette loi. Pour des raisons pratiques, les vitesses de corrosion seront donc exprimées par une unité usuelle,  $\mu\text{m}/\text{an}$ , par application de la loi de Faraday et ont fait l'hypothèse que la corrosion observée est uniforme :

$$m = \frac{M.i.t}{n.F} \text{ ou } V_{\text{Corr}} = \frac{M.i_{\text{Corr}}}{n.F}$$

M : Masse molaire [g/mole]

i : Courant [A]

t : Temps (1 an) [s]

$i_{\text{Corr}}$  : Densité de courant de corrosion [ $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ]

n : Nombre d'électrons échangés

F : Nombre de Faraday

A une vitesse de balayage de  $1\text{mV}/\text{s}$ , le comportement électrochimique correspond toujours à la passivité. Le potentiel de corrosion est égal -387mV et la densité de courant de corrosion de l'ordre de  $31\text{ nA}/\text{cm}^2$ . A une valeur de potentiel de -30 mV, c'est le début de la passivation, et la densité de courant est presque stable avec une valeur moyenne de l'ordre de  $0,4\mu\text{A}/\text{cm}^2$ . L'hystérésis négative avec anoblissement de potentiel à +283mV et une densité de courant égale à  $1,41\text{ nA}/\text{cm}^2$ , prouve la bonne stabilité du film.

A faible vitesse (0,5 et 0,25 mV/s), le comportement demeure semblable, les potentiels et les densités de courant de corrosion sont -392 et -401mV et 23 et 22 nA/cm<sup>2</sup> respectivement. La densité de courant de passivation est de l'ordre de 0,5 µA/cm<sup>2</sup>. Le tableau IV.1 résume les différents paramètres de corrosion. La connaissance des taux de corrosion nous fournit une estimation de la durée de vie de ce matériau dans ces conditions.

**Tableau IV.1** : Résultats de polarisation cyclique à différentes vitesses de balayage dans NaCl à 3%.

Balayage aller					
Vitesse de balayage (mV/s)	Potentiel de corrosion (mV/ECS)	Courant de corrosion (nA/cm <sup>2</sup> )	Taux de corrosion (µm/an)	Résistance de polarisation (MΩ)	Courant de passivation (µA/cm <sup>2</sup> )
5	-382	54	0,94	0,402	6÷27
1	-387	31	0,54	0,695	0,3÷0,5
0,5	-392	23	0,41	0,923	0,4 ÷0,6
0,25	-401	22	0,38	0,995	0,5÷0,6

Balayage retour		
Vitesse de balayage (mV/s)	Potentiel de corrosion (mV/ECS)	Courant de corrosion (nA/cm <sup>2</sup> )
5	303	1,47
1	283	1,41
0,5	281	1,37
0,25	257	1,40

### II.1.3. DIAGRAMMES D'IMPEDANCE

Le comportement électrochimique interracial est évalué par spectroscopie d'impédance électrochimique, pour l'ensemble des solutions étudiées. Les résultats obtenus sont présentés d'abord séparément pour chaque milieu d'étude.

Le grand avantage de cette technique est de pouvoir séparer les contributions du processus électrochimique global en raison de leurs propriétés diélectriques différentes, sous forme de plusieurs relaxations plus ou moins distinctes, lesquelles sont indiscernables en courant continu.

Les diagrammes d'impédance de l'interface de l'alliage TA6V immergé dans solution NaCl 3% à différents potentiels imposés, sont présentés sur les figures IV.10 à IV.12. Les spectres d'impédance ont

été réalisés à différents potentiels anodiques imposés sur le TA6V pour nous permettre d'attribuer et de discriminer les processus associés aux différentes constantes de temps. Ces diagrammes montrent la présence d'une seule constante de temps. Celle-ci est le reflet de la combinaison de deux processus : le transfert de charges et l'effet de film associé à la couche d'oxyde  $TiO_2$ . La prépondérance du comportement du CPE, traduit par l'exposant  $n$ , peut être facilement déterminée en traçant la partie imaginaire en fonction de la fréquence en coordonnées logarithmiques  $\log|Z| = f(\log(f))$ .

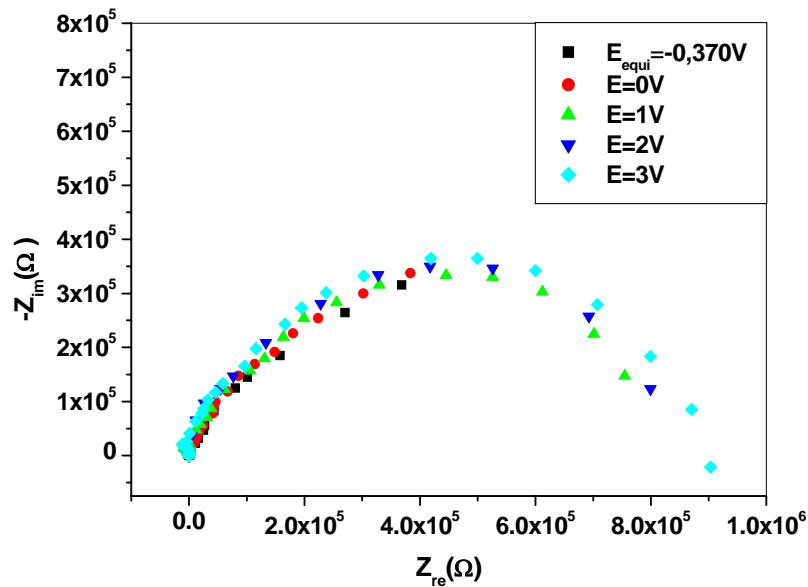


Figure IV.10 : Diagrammes de Nyquist du système Ti6Al4V/NaCl 3% à différents potentiels imposés.

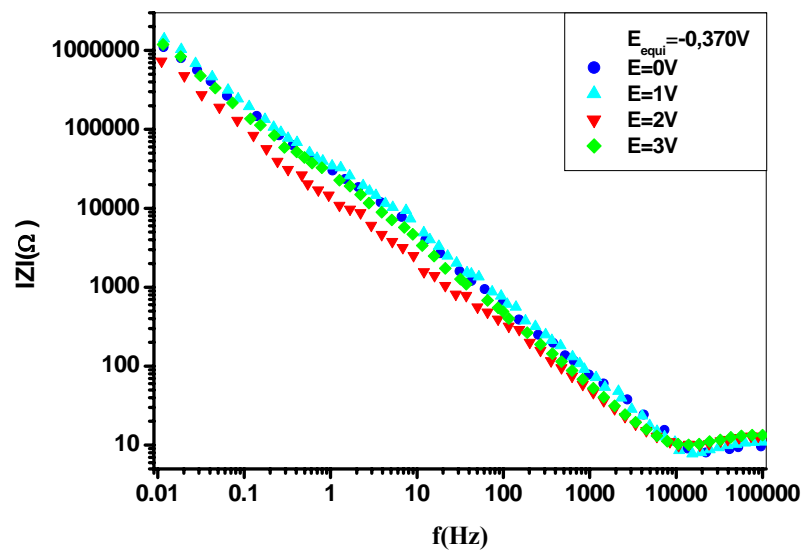


Figure IV.11 : Diagrammes de Bode représentant le module de l'impédance en fonction de la fréquence à différents potentiels imposés pour le système Ti6Al4V/NaCl 3%.

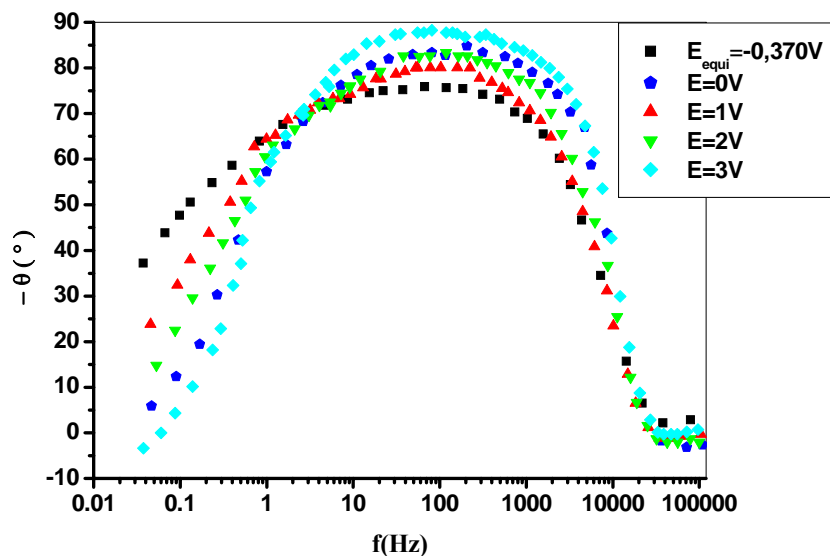


Figure IV.12 : Diagrammes de Bode représentant le déphasage en fonction de la fréquence à différents potentiels imposés pour le système Ti6Al4V/NaCl 3%.

Le diagramme d'impédance, représenté dans le plan de Nyquist (Fig. IV.10), caractéristique du comportement de l'alliage TA6V immergé dans la solution NaCl 3%, révèle la présence d'une seule constante de temps. Rappelons que la différence entre ces quatre boucles est liée uniquement aux potentiels imposés.

La valeur réelle de l'impédance en HF correspond à la résistance de l'électrolyte. Pratiquement, cette valeur n'évolue pas avec le potentiel imposé, elle est de l'ordre de  $9\Omega$ .

A l'équilibre, le diagramme de Nyquist présente un arc de cercle; ce comportement est presque capacitif avec une résistance de transfert de charges de l'ordre de  $0,42\text{ M}\Omega$  et une capacité égale à  $24\ \mu\text{F}/\text{cm}^2$ . Avec l'augmentation du potentiel, la taille de la boucle augmente, la résistance de transfert devient égale à  $0,714\text{ M}\Omega$  et la capacité à  $16\ \mu\text{F}/\text{cm}^2$ , pour un potentiel égal à 0V. L'accroissement de la boucle capacitive est un signe de la croissance de film passif. Les impédances mesurées sont très élevées, et quelle que soit la polarisation, la protection reste très efficace.

La représentation de la valeur absolue de l'impédance en fonction de la fréquence (diagramme de Bode) indique un comportement de l'interface de type CPE. En effet, la pente déterminée par régression linéaire est de  $-0,8$ , ce qui signifie que l'exposant  $n$  du CPE est égal à  $0,8$ .

La valeur de l'exposant n croît avec l'augmentation du potentiel imposé. La valeur de la capacité est associée à un matériau diélectrique. En effet, dans ce cas, la valeur de la capacité s'écrit:

$$C = \epsilon\epsilon_0 \cdot \frac{A}{L}$$

$\epsilon$  : Constante diélectrique du film d'oxyde pour le rutile  $\epsilon_0=173$  [132].

$\epsilon_0$  : Permittivité diélectrique du vide  $\epsilon_0= 8,85.10^{-12} \text{ F.m}^{-1}$

A : Surface exposée.

L : Epaisseur de la couche d'oxyde.

Une valeur de capacité de l'ordre de  $24 \mu\text{F}/\text{cm}^2$  correspond donc à une épaisseur de diélectrique de l'ordre de 6 nm. Les diamètres des boucles augmentent avec l'augmentation du potentiel. Ainsi donc, il y a une augmentation des résistances de transfert liées à la formation et à la croissance du film passif. A l'équilibre, l'épaisseur du film d'oxyde est de l'ordre de 6 nm. Suite à la polarisation appliquée, l'épaisseur du film croît et atteint la valeur de 22 nm à un potentiel imposé de 3V.

L'évolution de l'angle de déphasage  $\theta$  en fonction de la fréquence nous renseigne sur l'évolution de la surface en fonction du potentiel imposé. L'augmentation de la phase est un bon signe de la compacité du film [19].

**Tableau IV.2** : Résultats obtenus C, n et  $\theta_{\text{max}}$  pour différents potentiels choisis sur le palier de passivation pour le système Ti6Al4V/NaCl 3%.

Potentiel (V)	C ( $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ )	$R_s$	$R_p$ ( $\text{M}\Omega$ )	n	Epaisseur du film (nm)
$E_{\text{équi.}}=-0.370$	24,3	8,45	0,4269	0,80	6
0	16,4	10,22	0,7148	0,82	9
1	9,4	11,7	1,0155	0,90	16
2	7,7	9,02	1,1616	0,92	20
3	6,9	10,9	1,2510	0,93	22

## II.2. MILIEU $\text{H}_2\text{SO}_4$ 0.1N

### II.2.1. EVOLUTION DU POTENTIEL D'EQUILIBRE

Lors du premier contact de notre matériau avec la solution acide  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,1N, le potentiel à circuit ouvert décroît rapidement et se stabilise après un quart d'heure à une valeur égale à -275mV/ECS (Fig.IV.13). Sa valeur stationnaire est légèrement plus négative est probablement liée au pH du milieu.

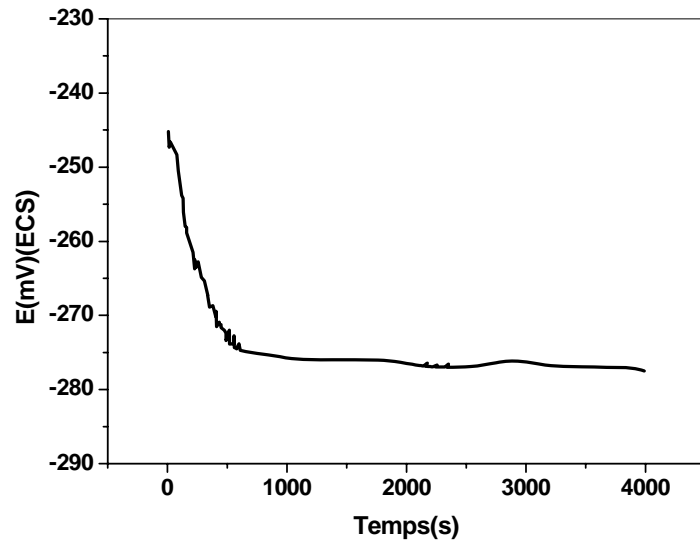


Figure IV.13 : Evolution du potentiel de corrosion avec le temps de l'alliage Ti6Al4V dans 0,1N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

## II.2.2. COURBES DE POLARISATION CYCLIQUE

Comme nous l'avons déjà signalé, l'exceptionnelle résistance à la corrosion de notre alliage induit un palier de passivation très étendu (Fig. IV.14 à IV.17) Dans nos essais, et par rapport au milieu étudié, et vu les limites techniques de l'appareil, nous nous sommes arrêtés à 3 V, pour lequel le domaine transpassif n'est toujours pas atteint, quelles que soient les vitesses de balayage considérées. On remarquera qu'à l'aller comme au retour, les paliers de passivations sont similaires.

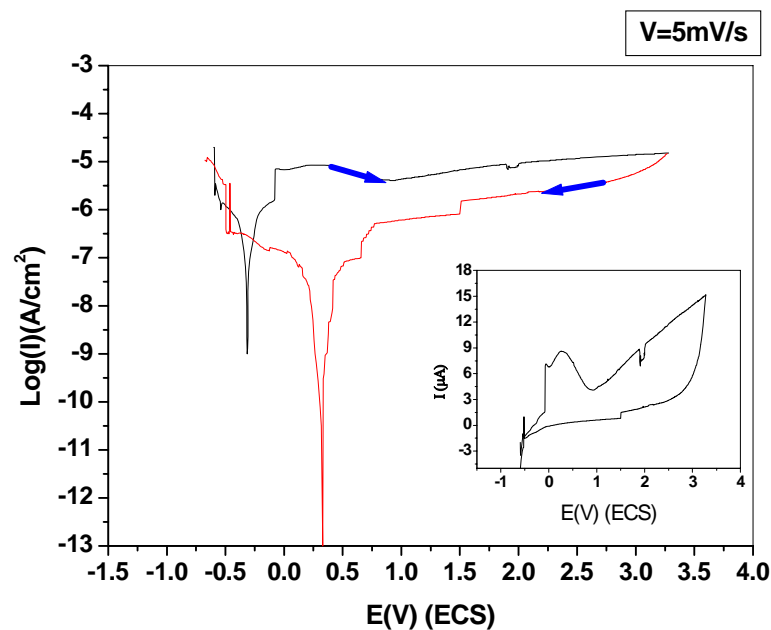


Figure IV.14 : Courbes de polarisation cyclique du système Ti6Al4V/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Vitesse de balayage : 5mV/s.



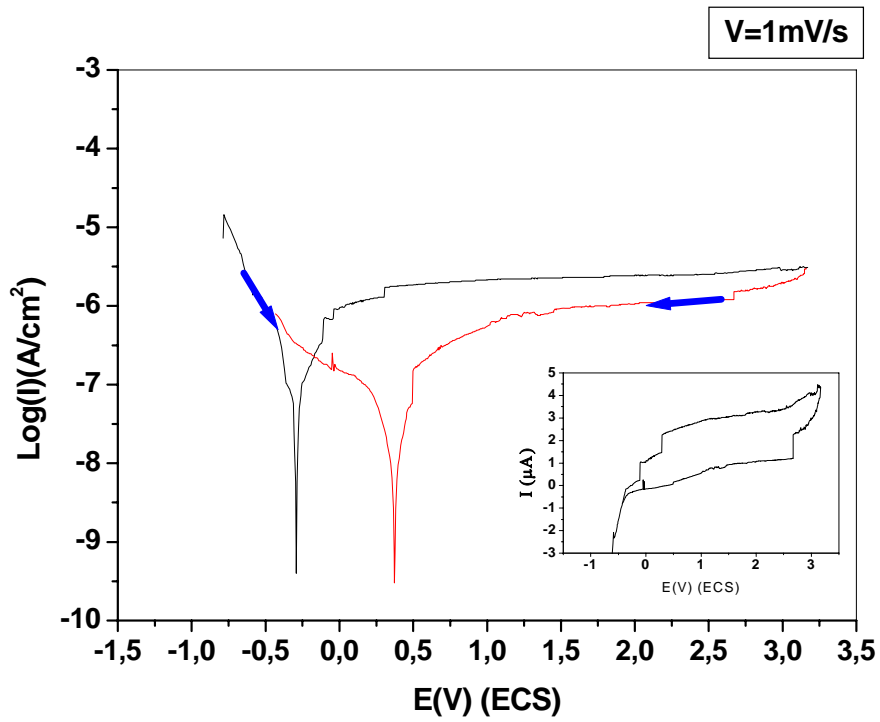


Figure IV.15 : Courbes de polarisation cyclique du système Ti6Al4V/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Vitesse de balayage : 1mV/s.

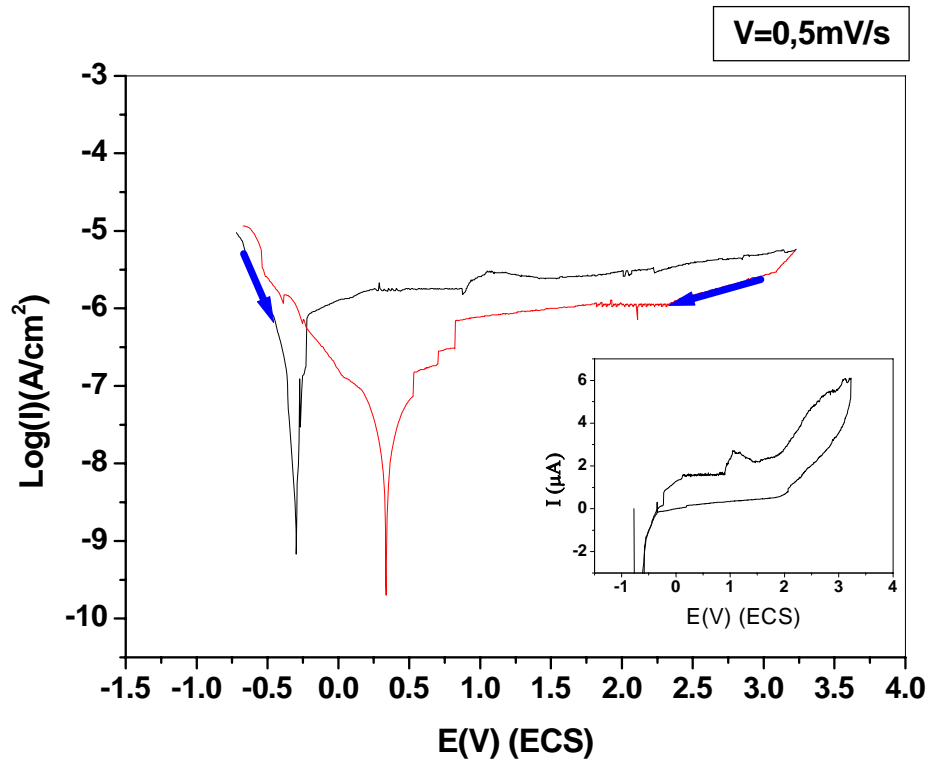
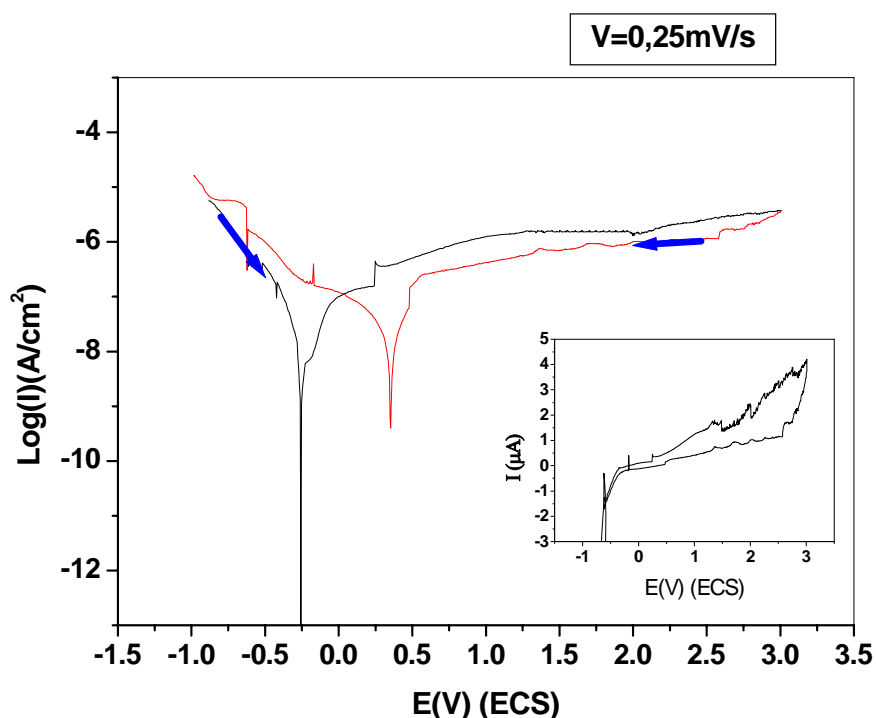


Figure IV.16 : Courbes de polarisation cyclique du système Ti6Al4V/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Vitesse de balayage : 0,5mV/s.



**Figure IV.17** : Courbes de polarisation cyclique du système Ti6Al4V/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Vitesse de balayage : 0,25mV/s.

Dans l'acide sulfurique à 0,1N, la courbe de polarisation cyclique à une vitesse de balayage 5mV/s présente un comportement passif. Le potentiel de corrosion est de l'ordre de -304 mV et une densité de courant de corrosion de l'ordre de 190 nA /cm<sup>2</sup>. De plus, on remarquera une augmentation du courant de passivation, due à l'effet de la vitesse de balayage, trop rapide, qui empêche la croissance et la formation d'un film compact.

A une vitesse de balayage de 1mV/s, le comportement est toujours passif, le potentiel de corrosion est de l'ordre de -296 mV et la densité de courant de 71 nA/cm<sup>2</sup>; on constate une diminution du courant de passivation.

Pour une vitesse de 0,5 mV/s, le potentiel de corrosion est de l'ordre de -290 mV et la densité de courant est égale à 69 nA/cm<sup>2</sup>. On note une légère diminution du courant de passivation et une hystérésis négative avec anoblissement du potentiel, un bon signe de stabilité du film d'oxyde.

En réduisant encore la vitesse de balayage à 0,25mV/s, le potentiel de corrosion est devenu égal à -270mV et la densité de courant de corrosion vaut 48 nA/cm<sup>2</sup>.

**Tableau IV.3** : Résultats de polarisation cyclique à différentes vitesses de balayage dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.1N.

Balayage aller					
Vitesse de balayage (mV/s)	Potentiel de corrosion (mV)	Courant de corrosion (nA/cm <sup>2</sup> )	Taux de corrosion (µm/an)	Résistance de polarisation (MΩ)	Courant de passivation (µA/cm <sup>2</sup> )
5	-304	190	3,3	0,114	4÷15
1	-296	71	1,2	0,306	2÷5
0.5	-292	69	1,2	0,310	1÷6
0.25	-272	48	0,8	0,454	1÷4

Balayage retour		
Vitesse de balayage (mV/s)	Potentiel de corrosion (mV/ECS)	Courant de corrosion (nA/cm <sup>2</sup> )
5	329	3,16
1	353	2,89
0,5	347	2,01
0,25	357	1,32

### II.2.3. DIAGRAMMES D'IMPEDANCE

L'établissement des diagrammes d'impédance dans le plan de Nyquist, à différents potentiels imposés de l'alliage TA6V immergé dans l'acide sulfurique 0.1N, présente une allure capacitive qui est classiquement observée sur les alliages passivables, caractéristique de la présence d'une mince couche d'oxyde de titane à la surface de l'alliage (Fig. IV.18).

Dans chaque cas, on observe la présence d'une seule constante de temps qui se traduit par la présence d'une seule boucle. Notons que les diamètres de ces boucles capacitives augmentent avec l'augmentation du potentiel imposé. La résistance de l'électrolyte est pratiquement constante, égale à environ 18Ω et n'évolue pas avec le potentiel imposé. A l'équilibre, la résistance de transfert de charges et la capacité, sont respectivement de l'ordre de 0,3 MΩ et 40 µF /cm<sup>2</sup>. Avec l'augmentation du potentiel, la taille de la boucle augmente, la résistance de transfert devient égale à 0,43 MΩ et la capacité à 32 µF /cm<sup>2</sup>, à potentiel égal à 0V. L'accroissement de la boucle capacitive est un signe de la croissance de film passif. La représentation de la valeur absolue de l'impédance en fonction de la fréquence indique un comportement de l'interface type CPE. En effet, la valeur du coefficient  $n$  et de  $\theta_{\max}$  croissent avec l'augmentation du potentiel imposé (Fig. IV.19 et IV.20).

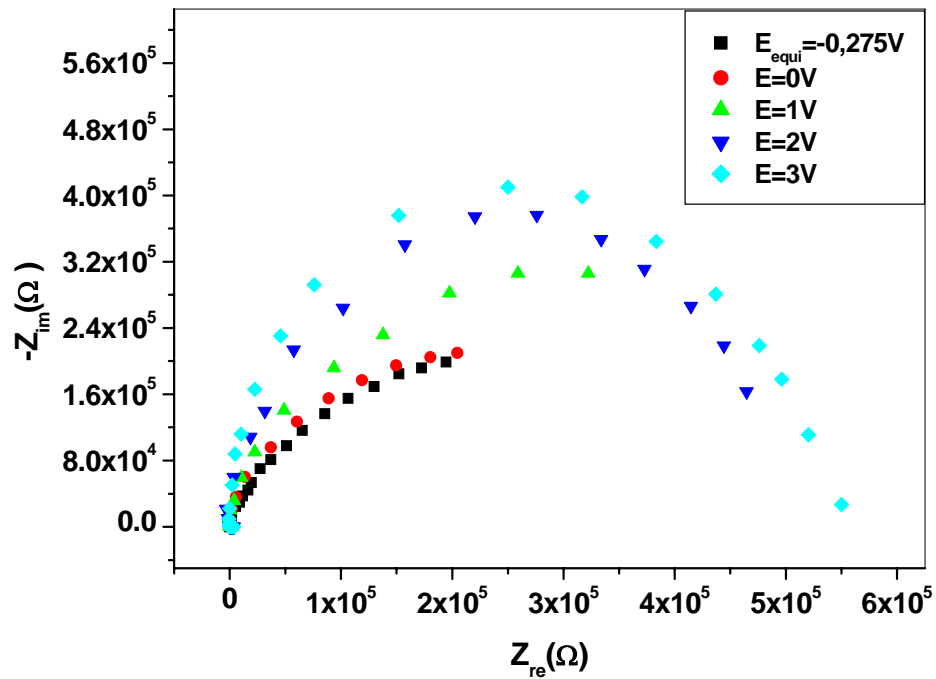


Figure IV.18 : Diagrammes de Nyquist du système Ti6Al4V/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.1N à différents potentiels imposés.

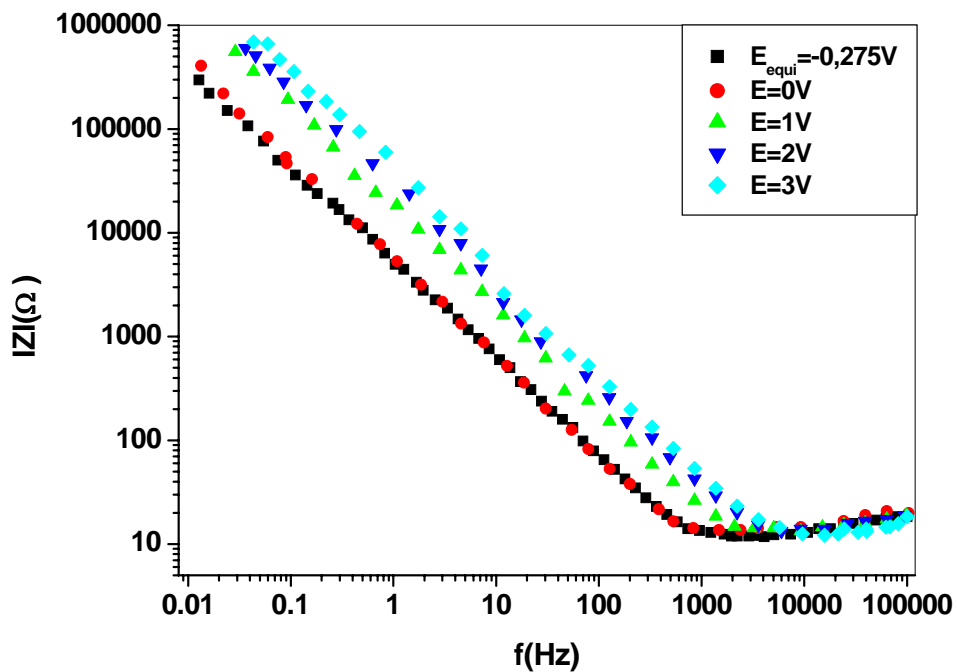


Figure IV.19 : Diagrammes de Bode représentant le déphasage en fonction de la fréquence à différents potentiels imposés pour le système Ti6Al4V/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.1N.

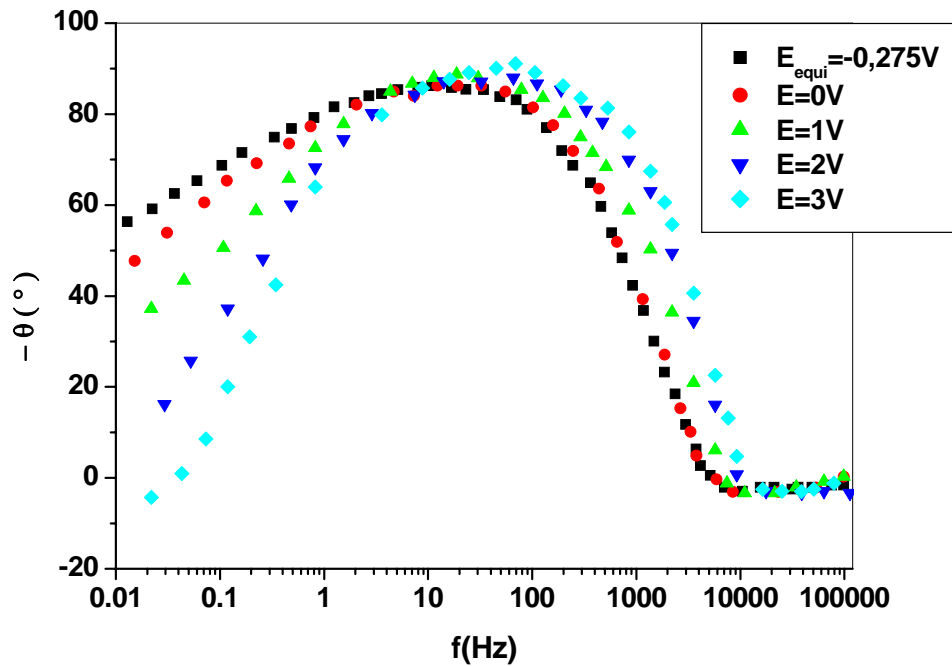


Figure IV.20 : Diagrammes de Bode représentant le module de l'impédance en fonction de la fréquence, à différents potentiels imposés pour le système Ti6Al4V/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.1N.

Tableau IV.4 : Résultats obtenus C, n et  $\theta_{max}$  pour différents potentiels choisis sur le palier de passivation pour le système Ti6Al4V/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.1N.

Potentiel (V)	C ( $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ )	R <sub>s</sub> ( $\Omega$ )	R <sub>p</sub> (M $\Omega$ )	n	Epaisseur de film (nm)
E <sub>equi.</sub> = -0,275	39,1	17,58	0,3034	0,91	4
0	32,2	18,67	0,4274	0,93	5
1	9,1	18,76	0,5433	0,94	17
2	7,2	19,5	0,6022	0,95	21
3	4,6	18,65	0,7295	0,97	33

## II.3. MILIEU BIOLOGIQUE (SBF)

### II.3.1. EVOLUTION DU POTENTIEL D'EQUILIBRE

Le troisième milieu est une solution biologique simulée au corps humain. Les essais ont été réalisés à une température maintenue constante de 37°C. Au bout d'une heure, le potentiel, initialement égale à -670 mV au tout début de l'immersion, se stabilise à une valeur beaucoup plus positive de -390 mV (Fig. IV.21). Remarquons que l'allure de la courbe E(t) est semblable à celle dans le milieu NaCl 3%,

seule l'écart est plus important, ceci étant certainement lié à l'effet de la composition du milieu mais surtout à la température qui favorise la diffusion.

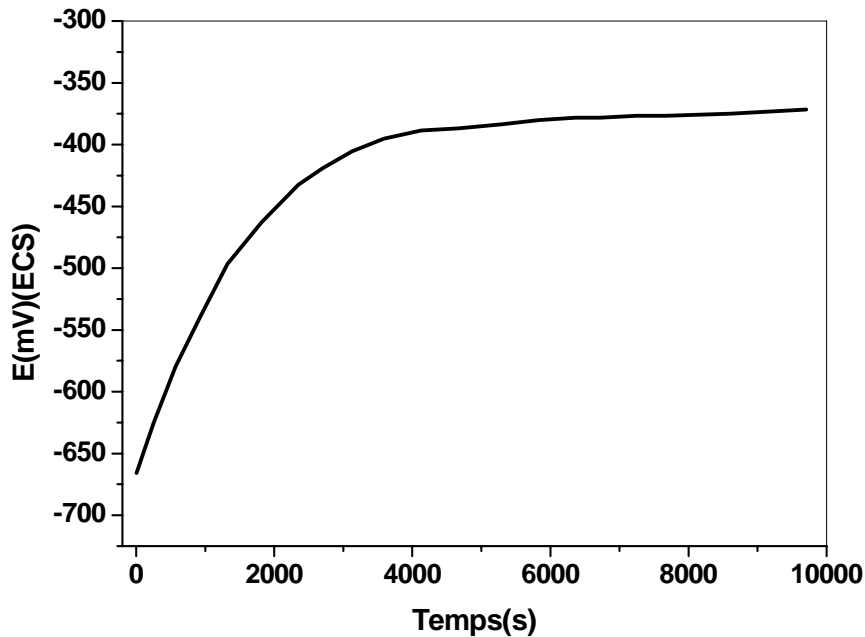


Figure IV.21 : Evolution du potentiel de corrosion avec le temps de l'alliage Ti6Al4V dans SBF.

### II.3.2. COURBES DE POLARISATION CYCLIQUE

Dans la solution SBF, à une température de 37°C, les courbes de polarisation cyclique ont été tracées sur un large domaine de potentiels, pour différentes vitesses de balayage (Fig.IV.22 à IV.25).

A la vitesse de balayage de 5mV/s, le comportement électrochimique est passif. Au-delà de 3V, le domaine de passivation n'est pas encore atteint, le potentiel est de l'ordre de -392mV et la densité de courant est égale à 39 nA/cm<sup>2</sup>, tandis que le courant de passivation varié entre 2 et 16 µA/cm<sup>2</sup>.

A une vitesse de balayage de 1mV/s, le comportement est toujours passif, le potentiel de corrosion est de l'ordre de -398 mV et la densité de courant de 32 nA/cm<sup>2</sup>. On constate une diminution du courant de passivation.

Pour les faibles vitesses de 0,5 et 0,25 mV/s, les potentiels de corrosion sont respectivement -400, -420 mV et les densités de courants de corrosion sont du même ordre de grandeur. Il en est de même pour les courants de passivation pour ces deux vitesses.

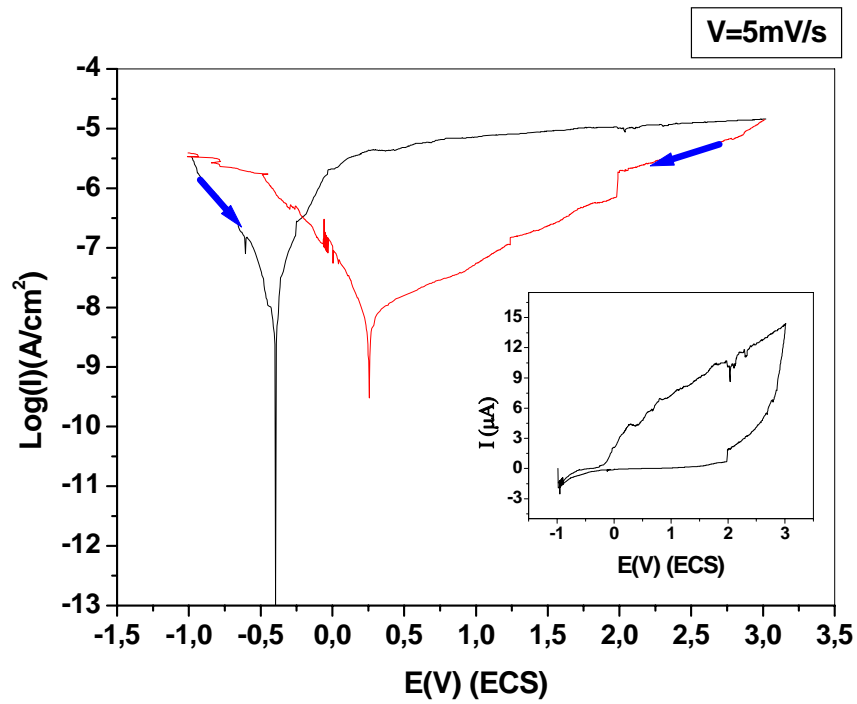


Figure IV.22 : Courbes de polarisation cyclique du système Ti6Al4V/milieu biologique SBF. Vitesse de balayage : 5mV/s.

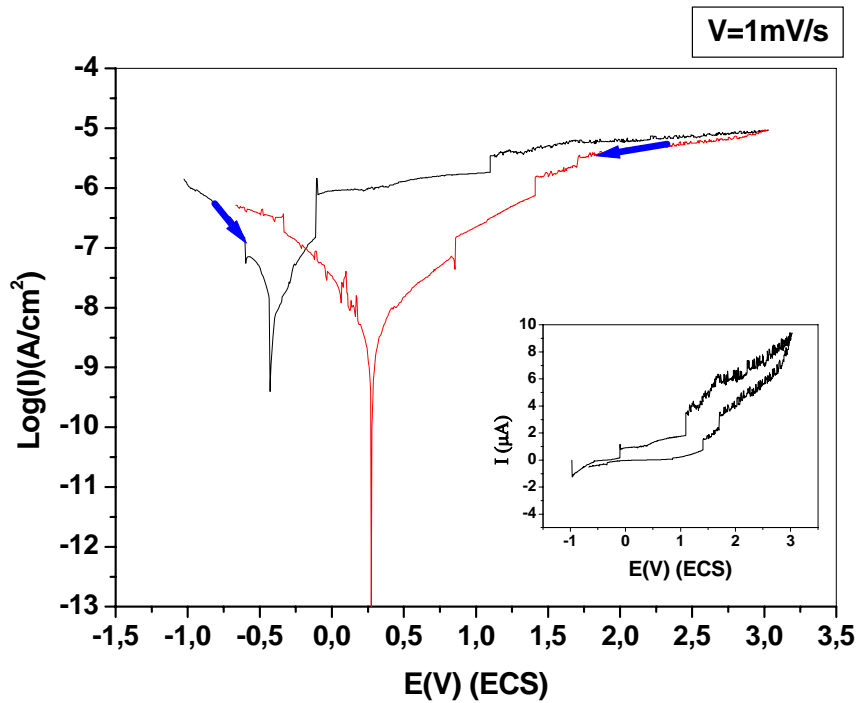


Figure IV.23 : Courbes de polarisation cyclique du système Ti6Al4V/milieu biologique SBF. Vitesse de balayage : 1mV/s.

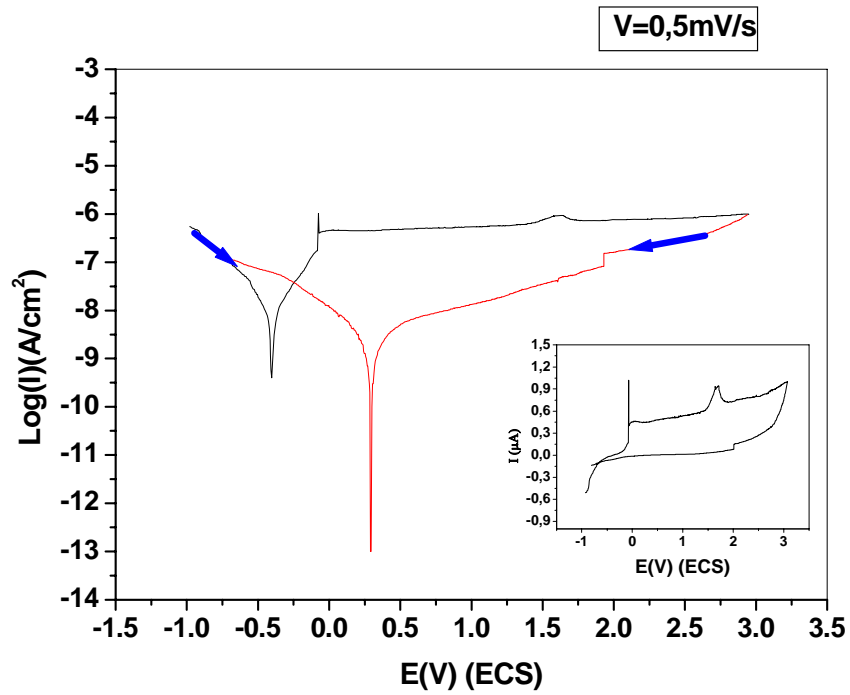


Figure IV.24 : Courbes de polarisation cyclique du système Ti6Al4V/milieu biologique SBF. Vitesse de balayage : 0.5mV/s.

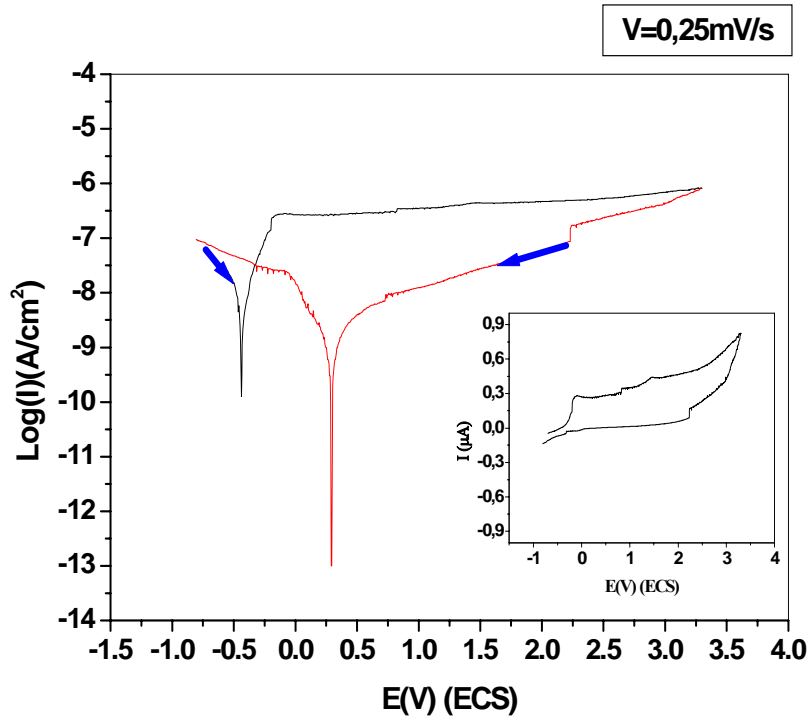


Figure IV.25 : Courbes de polarisation cyclique du système Ti6Al4V/milieu biologique SBF. Vitesse de balayage : 0,25mV/s.



**Tableau IV.5** : Résultats de polarisation cyclique à différentes vitesses de balayage dans SBF.

Balayage aller					
Vitesse de balayage (mV/s)	Potentiel de corrosion (mV)	Courant de corrosion (nA/cm <sup>2</sup> )	Taux de corrosion (µm/an)	Résistance de polarisation (MΩ)	Courant de passivation (µA/cm <sup>2</sup> )
5	-392	39	0,686	0,550	2÷16
1	-398	32	0,56	0,673	1÷9
0,5	-400	28	0,494	0,764	0,4÷0,9
0,25	-420	27	0,482	0,783	0,3÷0,8

Balayage retour		
Vitesse de balayage (mV/s)	Potentiel de corrosion (mV/ECS)	Courant de corrosion (nA/cm <sup>2</sup> )
5	253	6,85
1	267	1,99
0,5	296	1,22
0,25	297	0,954

### II.3.3. DIAGRAMMES D'IMPEDANCE

Dans le milieu SBF, le diagramme de Nyquist, à différents potentiels imposés, présente des demi-cercles capacitifs (Fig. IV.26). Les boucles augmentent avec l'augmentation du potentiel imposé, ceci se traduisant par une augmentation de la résistance de transfert de charges et une diminution de la capacité. La résistance de l'électrolyte est pratiquement constante, de l'ordre de 15Ω, et ne varie pas avec la polarisation. A l'équilibre, la résistance de transfert de charges est de l'ordre de 0,57 MΩ et la capacité est égale à 33 µF/cm<sup>2</sup>. Avec l'augmentation du potentiel, la taille de la boucle augmente : au potentiel imposé égal à 0V, la résistance de transfert devient égale à 0,70 MΩ et la capacité à 20 µF/cm<sup>2</sup>. Pour une polarisation de 3V, la résistance de transfert atteint la valeur 1,24 MΩ et la capacité est de l'ordre de 3,5 µF/cm<sup>2</sup>. L'accroissement de la boucle capacitive est un signe de la croissance du film passif. A l'équilibre, son épaisseur est estimée à 5 nm ; elle atteint environ 44 nm au potentiel de 3V.

La représentation de l'impédance dans le plan de Bode traduit un comportement de l'interface de type CPE. En effet, la valeur du coefficient n est de 0,92 à l'équilibre et il croît avec l'augmentation du potentiel imposé; il est de l'ordre de 0,97 au potentiel 3V (Fig. IV.27). Il en est de même pour la phase (Fig. IV.28).

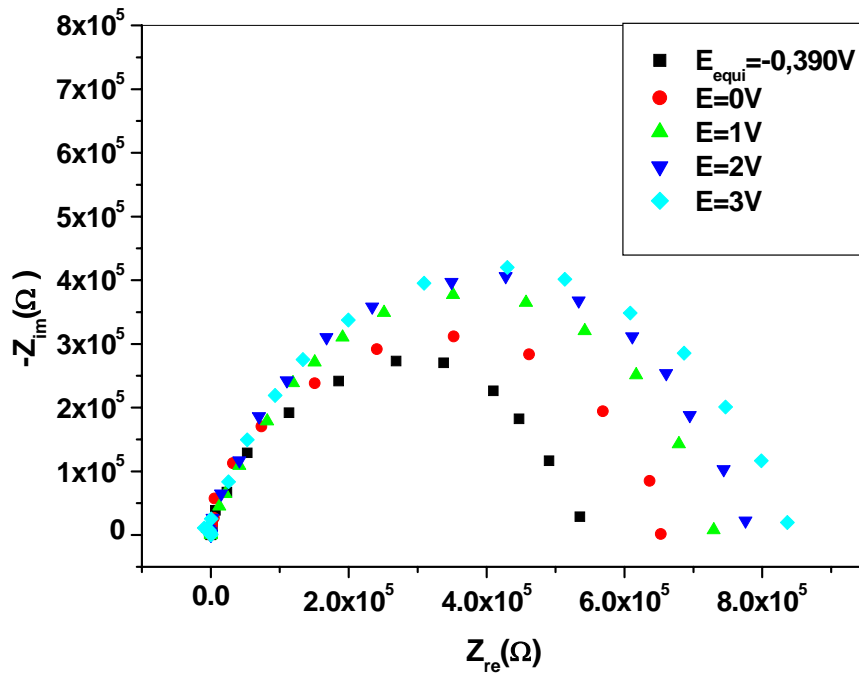


Figure IV.26 : Diagrammes de Nyquist de système Ti6Al4V/SBF à différents potentiels imposés.

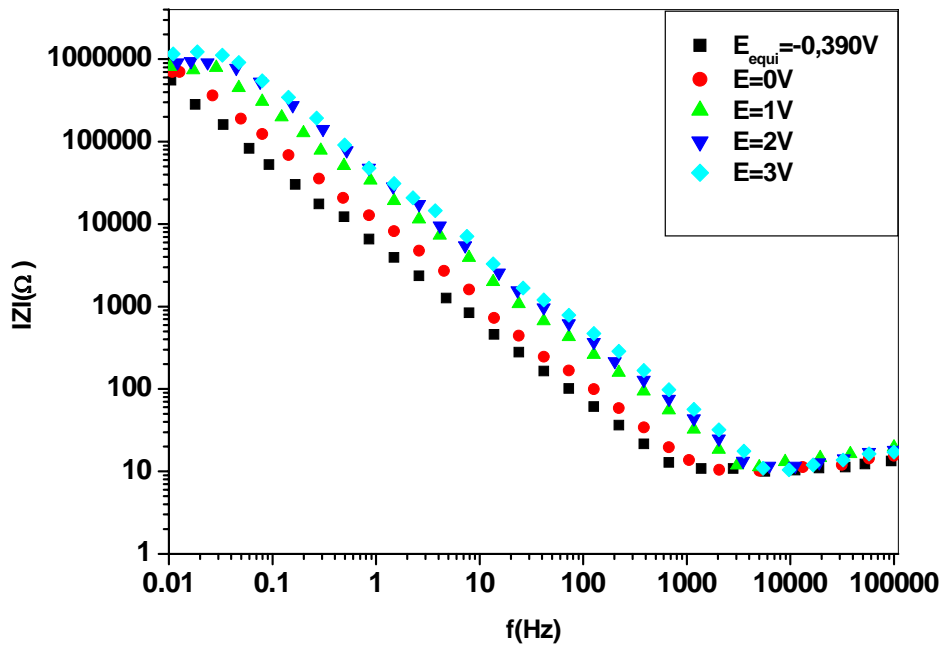


Figure IV.27 : Diagrammes de Bode représentant le module de l'impédance en fonction de la fréquence à différents potentiels imposés pour le système Ti6Al4V/SBF.

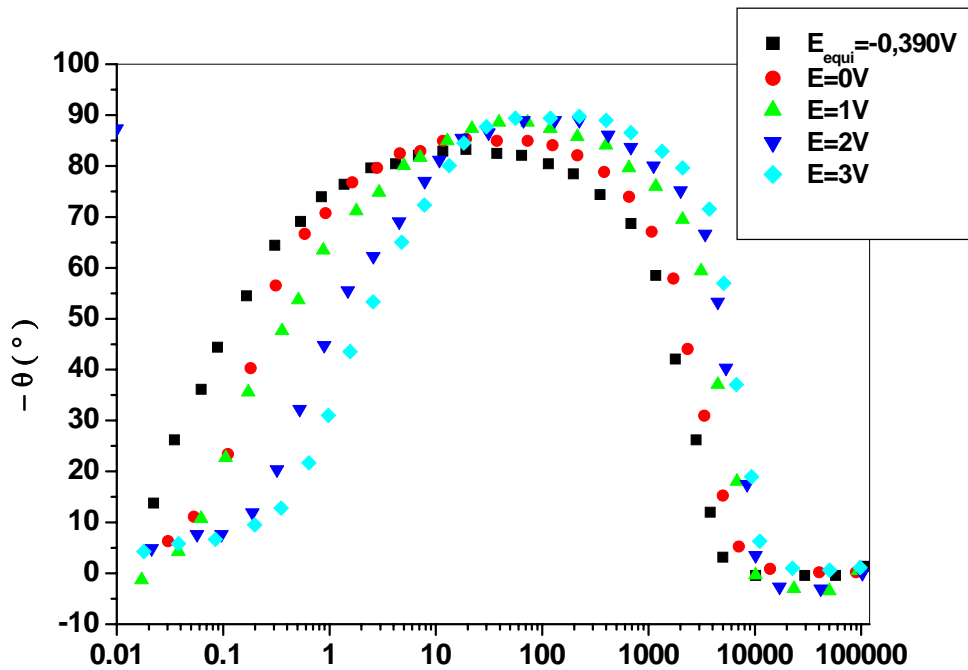


Figure IV.28 : Diagrammes de Bode représentant le déphasage en fonction de la fréquence à différents potentiels imposés pour le système Ti6Al4V/SBF.

Tableau IV.6 : Résultats obtenus C, n et  $\theta_{max}$  pour différents potentiels choisis sur le palier de passivation pour le système Ti6Al4V/SBF.

Potentiel (V)	C ( $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ )	$R_s$ ( $\Omega$ )	$R_p$ (M $\Omega$ )	n	Epaisseur de film (nm)
$E_{\text{quil.}}=-0,390$	32,9	14,83	0,5713	0,92	5
0	19,9	15,5	0,7012	0,93	8
1	7,7	15,9	0,8107	0,95	20
2	4,2	16,65	0,9373	0,96	36
3	3,5	16,7	1,2422	0,97	44

Les diagrammes d'impédance tracés dans le plan de Nyquist montrent des boucles capacitives avec une seule constante de temps pour tous les potentiels imposés, indiquant une couche passive compacte. Ce comportement a été déjà observé par Karthega *et al.* [100] dans leur étude de comportement des alliages à base de Titane dans la solution Hank's. Le diamètre de cette boucle augmente avec l'augmentation du potentiel imposé, ceci est déduit de la croissance d'un film d'oxyde stable est compact, conférant une grande résistance au matériau.

### III. ETUDE COMPARATIVE DES DIFFERENTS RESULTATS DANS LES TROIS MILIEUX

#### III.1. INFLUENCE DE LA VITESSE DE BALAYAGE

On remarque que la vitesse de balayage a peu d'influence sur le potentiel de corrosion. Il est pratiquement constant. Notons que le potentiel de corrosion dans le milieu (SBF) est plus négatif que dans les deux autres milieux, ce qui est probablement lié à l'effet de température maintenue à 37°C (Fig. IV.29).

Concernant la densité de courant de corrosion, la figure IV.30 montre qu'elle diminue légèrement avec la vitesse de balayage, à l'exception de l'essai effectué dans l'acide sulfurique où, à une vitesse de 5mV/s, cette densité est particulièrement élevée, de l'ordre de 200 nA.

Comme attendu, le taux de corrosion est très faible dans le milieu SBF et la solution chlorurée à 3% NaCl : il est inférieur à 1µm/an. Dans l'acide sulfurique, le taux de corrosion est de l'ordre de 3,3 µm/an, à une vitesse de balayage de 5mV/s et diminue jusqu'à 0,8 µm/an à 0,25mV/s. Manifestement, la vitesse de balayage a un effet sensible sur le taux de corrosion dans ce milieu. Aussi, cette grandeur peut nous fournir une estimation de la durée de vie de notre échantillon dans ces conditions (Fig. IV.31).

#### III.2. INFLUENCE DU POTENTIEL IMPOSE

La résistance de transfert de charges augmente avec l'augmentation du potentiel imposé à cause de la croissance du film passif (Fig. IV.32), ce qui est corroboré par la figure IV.33 qui montre que les épaisseurs du film d'oxyde croissent également avec l'augmentation des potentiels imposés pour les trois milieux. Notons que le Ti6Al4V résiste mieux à la corrosion dans le milieu SBF que dans les deux autres milieux. A l'équilibre, les épaisseurs ont le même ordre de grandeur. Pour un potentiel imposé de 3V, l'épaisseur du film d'oxyde dans la solution SBF est de l'ordre de 44nm, 33 nm dans l'acide sulfurique et 22 nm dans la solution NaCl 3%.

Au contraire, la capacité du film diminue avec le potentiel imposé, et ce dans les trois milieux comme le montre la figure IV.34.

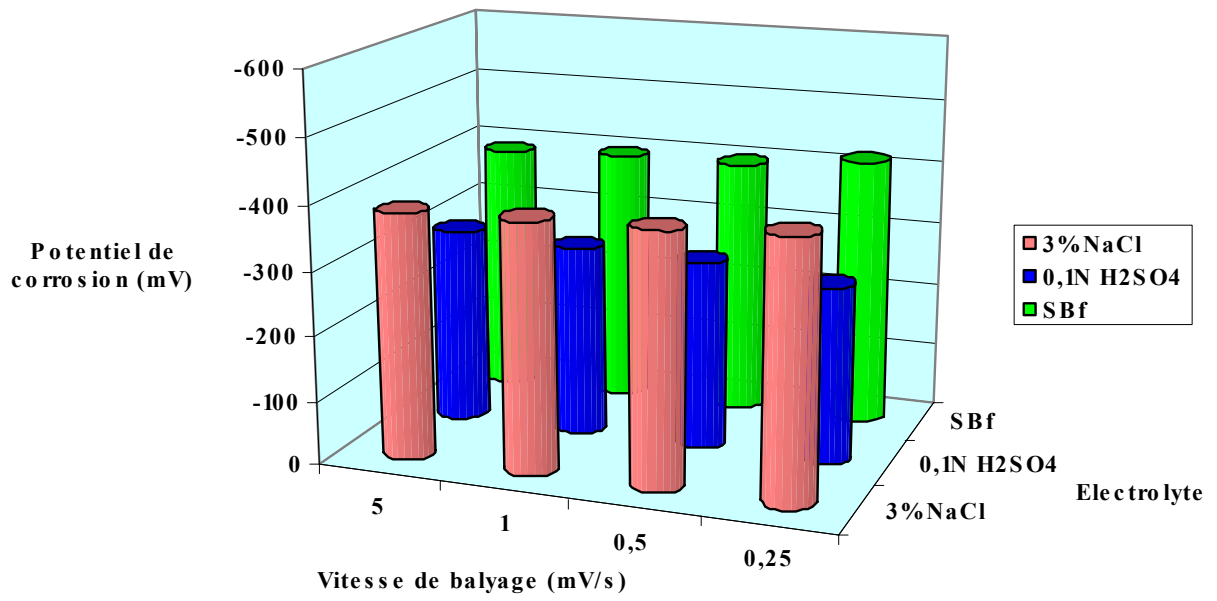


Figure IV.29 : Influence de la vitesse de balayage sur le potentiel de corrosion dans les trois milieux.

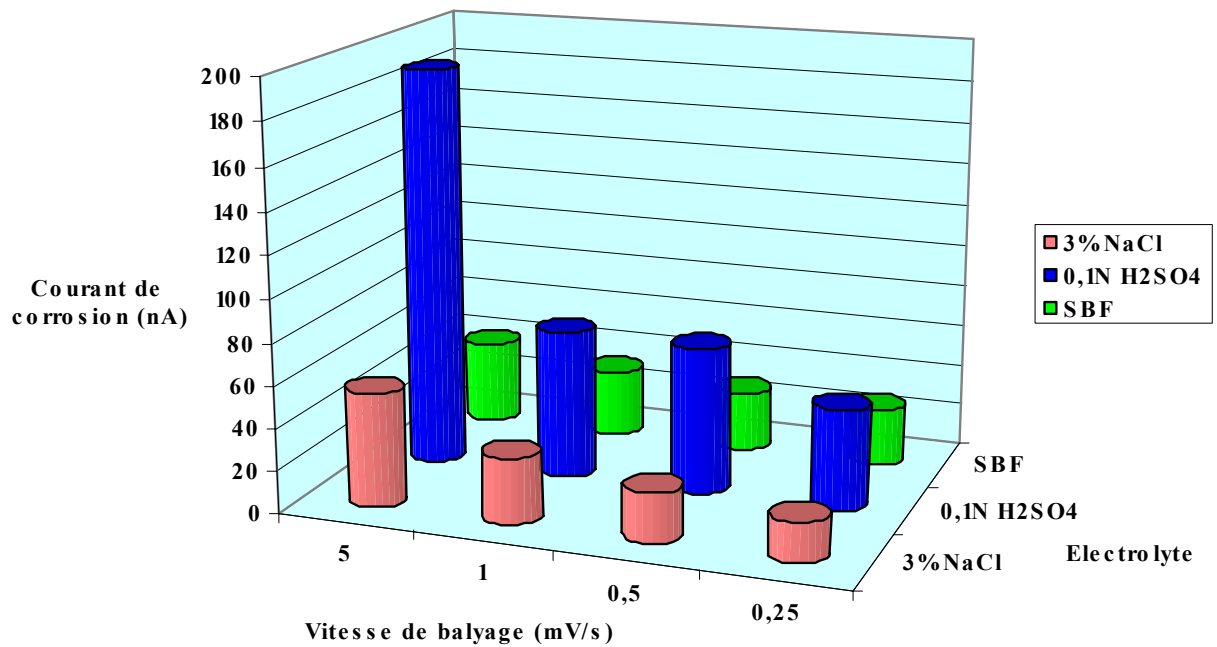


Figure IV.30 : Influence de la vitesse de balayage sur le courant de corrosion dans les trois milieux.

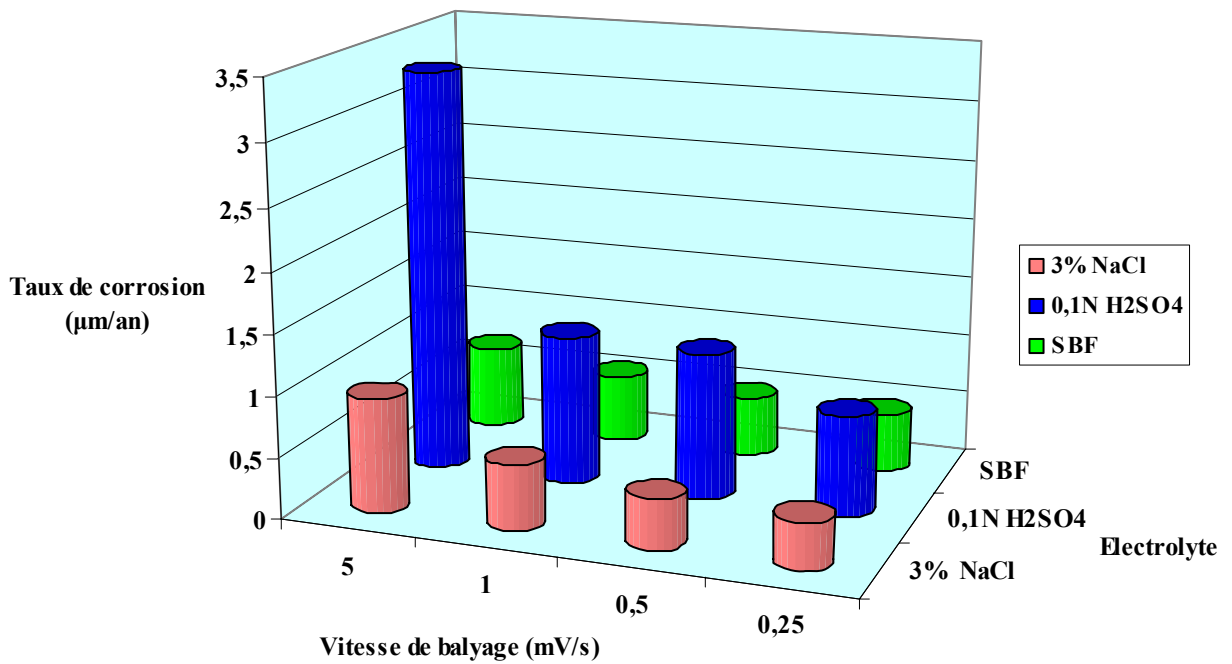


Figure IV.31 : Influence de la vitesse de balyage sur le taux de corrosion dans les trois milieux.

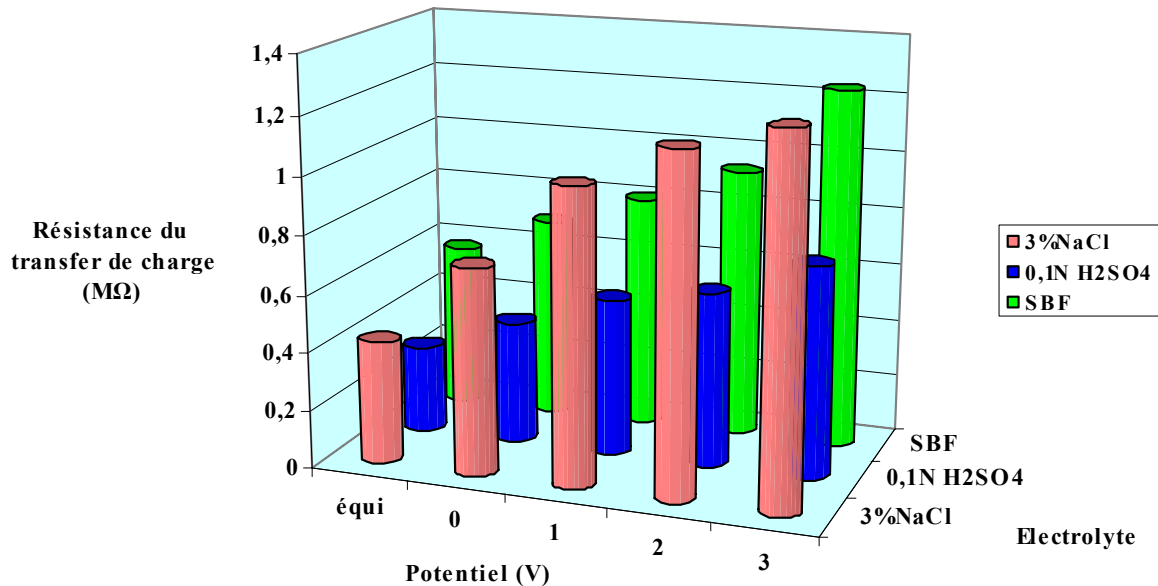


Figure IV.32 : Influence du potentiel imposé sur la résistance de transfert de charges dans les trois milieux.

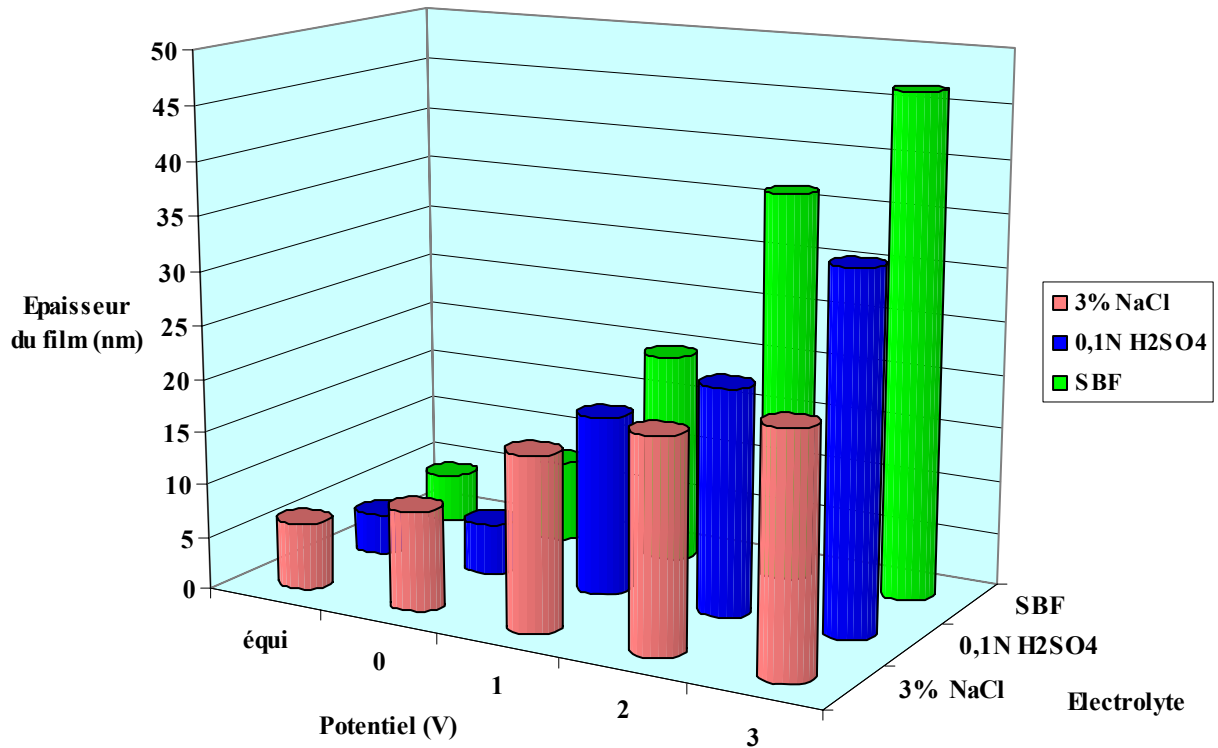


Figure IV.33 : Influence du potentiel imposé sur l'épaisseur du film d'oxyde formé à la surface du Ti6Al4V dans les trois milieux.

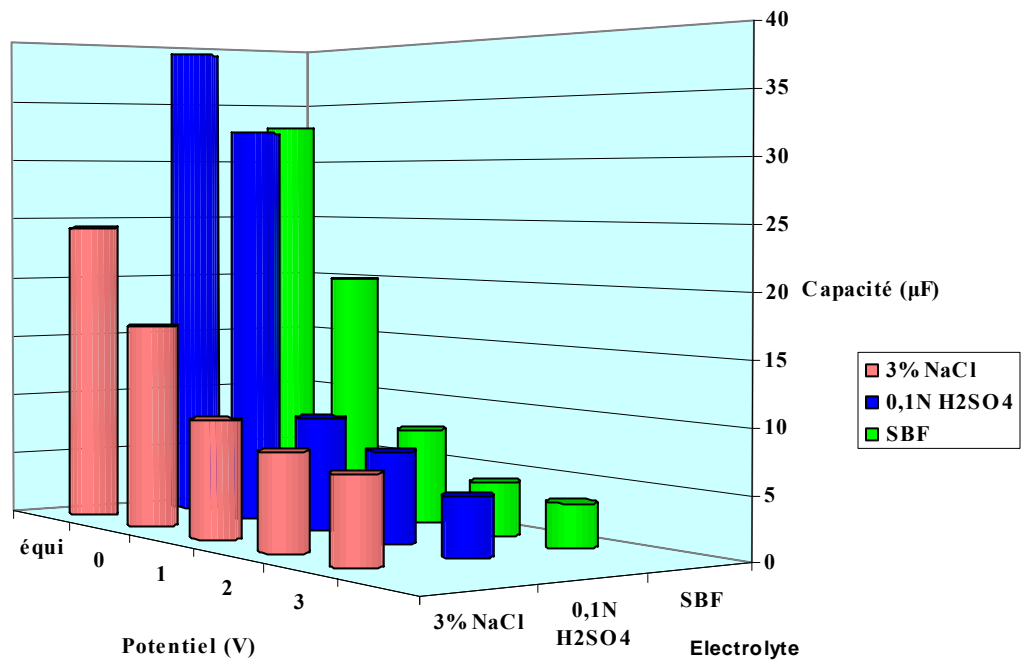


Figure IV.34 : Influence du potentiel imposé sur la capacité dans les trois milieux.

## IV. CONCLUSION PARTIELLE

En conclusion de cette partie, les courbes de polarisation, tracées à différentes vitesses de balayage, dans les trois milieux, montrent l'existence d'un large domaine de passivation : en effet, au potentiel anodique de 3V, c'est toujours le domaine passif qui prévaut, le potentiel de piqûration n'ayant pas encore été atteint. Le balayage retour indique que le potentiel de corrosion du système s'est anobli : il est toujours positif quel que soit le milieu ou la vitesse de balayage. Par ailleurs, le balayage retour montre que le courant de corrosion reste globalement très faible, de l'ordre du nanoampère. Ces observations confirment manifestement la très bonne stabilité du film passif, due à une couche protectrice existant dans un large domaine de potentiel. Notons que la vitesse de balayage n'a pas grande influence sur le phénomène de passivation. Cependant, elle influe sur le potentiel de corrosion et le courant de passivation. Les faibles vitesses ont donné une bonne stabilité du système et un temps suffisant pour la croissance du film d'oxyde. Ceci est en bon accord avec les résultats trouvés par Huang *et al.* [25] qui a mis en évidence que les vitesses rapides favorisent la formation et la croissance d'un film moins protecteur. Par conséquent, on peut dire que des vitesses comprises entre 1mV/s et 0,25 mV/s constituent les vitesses les plus adéquates pour l'étude de ce système.

Sur un autre plan, l'étude par impédance électrochimique nous a permis d'établir les diagrammes de Nyquist et de Bode autour du potentiel d'équilibre, et ensuite à des potentiels imposés dans le domaine de passivation. On a constaté que le comportement du système n'est pas purement capacitif et de ce fait, il y a lieu de prendre en considération l'élément de constante de phase CPE.

Les diagrammes d'impédance pour les différents potentiels imposés sur le palier de passivation ne sont composés que d'une simple boucle. Ce résultat implique que le circuit équivalent de l'interface peut être assimilé à une résistance  $R_s$ , celle de l'électrolyte, en série avec l'élément constante de phase (CPE) qui est lui-même en parallèle avec la résistance de transfert ( $R_{tc}$ ). Le modèle de ce circuit semble donc ne posséder qu'une constante de temps. Il est à remarquer que plus la boucle capacitive est grande, plus la résistance de transfert de charges à l'interface métal/solution augmente.

Les paramètres des impédances, tirés des diagramme de Bode et Nyquist dans les trois milieux d'étude, montrent, qu'avec l'augmentation du potentiel appliqué, pris sur le palier de passivation, la résistance de transfert de charges, l'exposant  $n$  et le déphasage maximal croissent également, alors que la capacité diminue, signifiant que l'on se rapproche du comportement purement capacitif, ce qui est attribué à la croissance d'un film d'oxyde passif et compact.



## V. ETUDE APRES NITRURATION

L'objectif de cette étude est de montrer les avantages apportés par un traitement de nitruration. En premier lieu, on caractérisera la surface de l'échantillon nitruré (micrographie, DRX et microdureté), ensuite on effectuera une étude électrochimique de l'alliage traité en fonction du temps d'immersion dans la solution alcaline à 3% NaCl par différentes techniques.

### V.1. PROFIL DE NITRURATION

Des observations au microscope optique ont permis de délimiter la zone de nitruration. Sur la figure IV.35, nous distinguons deux zones : une zone bien contrastée qui représente la couche de combinaison dont l'épaisseur est de l'ordre de 10 $\mu$ m. Une zone moins contrastée représentant la couche de diffusion et dont l'épaisseur a pu être évaluée à partir des tests de microdureté. Approximativement, cette épaisseur est de l'ordre 180 $\mu$ m. Ces deux phases ont déjà été observées par Mahfujur *et al.* [107] lors d'une étude de la nitruration par plasma de l'alliage Ti6Al4V.



Figure IV.35 : Coupe transversale de l'alliage Ti-6Al-4V nitruré.

Le dépôt comporte des pores et des fissures. Ils sont interconnectés et forment un réseau tridimensionnel. Lorsque la porosité émerge à la surface du dépôt, on parle de "porosité ouverte". Lorsqu'elle traverse le dépôt, elle est dite "perforante". Le reste de la porosité est dite "fermée"; celle-ci restant remplie des gaz présents dans l'enceinte au cours du traitement.

Des observations réalisées en microscope électronique à balayage donnent un aperçu de la distribution et de la taille des pores présents à la surface (Fig. IV.36).

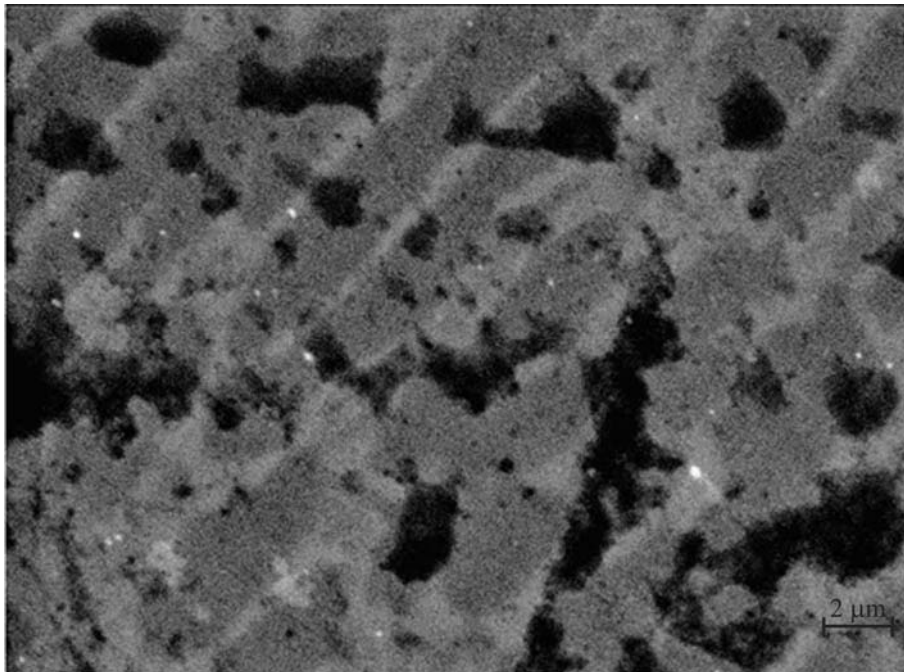


Figure IV.36 : Micrographie de la surface de l'alliage Ti6Al4V nitrurée réalisée au MEB.

## V.2. ANALYSE PAR DIFFRACTION DES RAYONS X

Des analyses par diffraction des rayons X ont été effectuées pour s'assurer du bon déroulement du traitement de nitruration et déterminer la nature des composés formés. Le spectre obtenu (Fig. IV.37) montre une formation des composés majeurs TiN, Ti<sub>2</sub>N (les pics les plus significatifs). Ceci confirme que le traitement effectué selon les conditions déjà présentées antérieurement est efficace. Ces phases ont été identifiées par plusieurs auteurs [109].

La conséquence de ce traitement est la formation d'un gradient de solution solide d'azote dans le titane  $\alpha$  sur quelques centièmes de millimètres de profondeur, recouvert en extrême surface d'un composé défini de nitrure de titane mixte de type TiN et Ti<sub>2</sub>N de quelques micromètres d'épaisseur.

Le composé TiN présente une structure cristalline cubique à faces centrées tandis que Ti<sub>2</sub>N présente une structure quadratique.

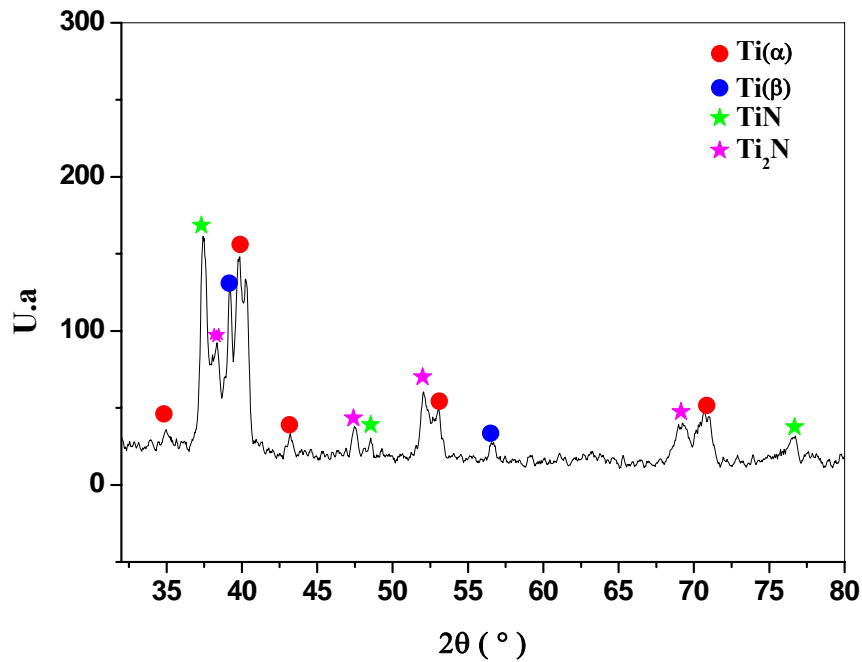
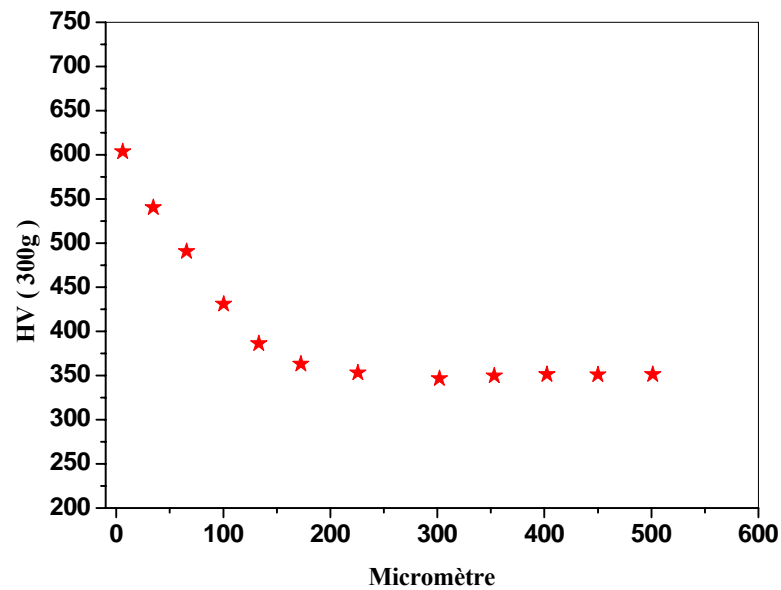


Figure IV.37 : Diagramme de diffraction des rayons X du Ti6Al4V nitruré.

### V.3. MICRODURETE

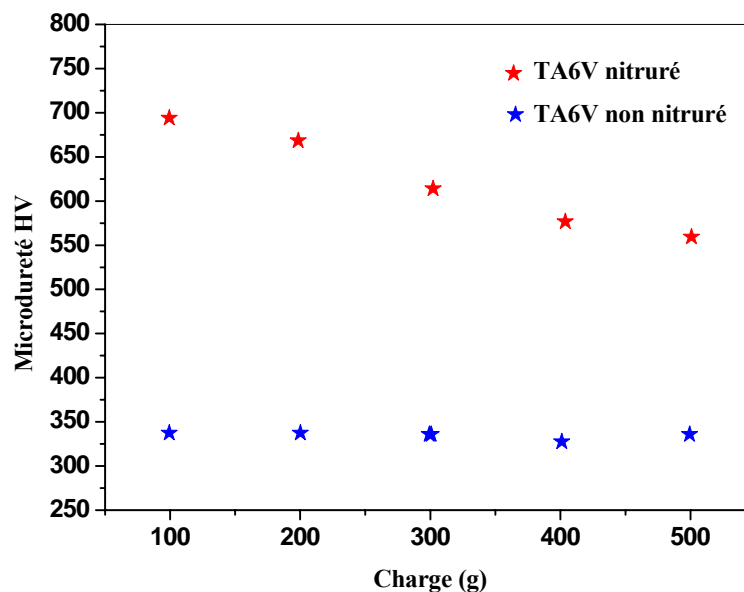
En vue de caractériser mécaniquement la qualité de la couche, des tests de microdureté ont été réalisés. Ces tests consistent à effectuer des essais de microdureté Vickers HV sous une charge de 300g, depuis la surface vers le cœur de l'échantillon, sur une coupe perpendiculaire à la surface nitrurée. Le résultat obtenu est représenté sur la figure IV.38. On y remarque que la microdureté varie depuis la surface jusqu'au cœur de l'alliage. La dureté atteint la valeur de 1.3 fois la dureté en cœur. En effet, le traitement superficiel appliqué a engendré un durcissement structural. Laid *et al.* [108] ont, parmi les premiers, utilisé la nitruration en bain de sels en vue d'améliorer les propriétés de surface de l'alliage Ti6Al4V: la dureté de la surface est environ deux fois plus élevée que celle du substrat.

L'étude réalisée par Ueda *et al.* [103], basée sur le test de nano-indentation, a bien montré que le traitement de nitruration plasma sur l'alliage Ti6Al4V améliore la dureté de surface d'environ 1.5 fois celle du substrat. Ce durcissement peut être expliqué par la diffusion directe de l'azote qui se met en solution pour produire des phases dures [128, 47].



**Figure IV.38** : Profils de microdureté après traitement de nitruration sur l'alliage TA6V.

Nous avons également réalisé des mesures de microdureté de la surface du matériau traité en fonction de la charge appliquée (Fig. IV.39). On remarque que la dureté de la surface diminue avec l'augmentation de la charge appliquée, ceci étant lié à la topographie de la surface et à l'existence de la porosité. Ce résultat est en bon accord avec les travaux réalisés par Lakshmi *et al.* [114]. Nous avons aussi constaté que la variation de la microdureté en fonction de la charge appliquée est presque linéaire.



**Figure IV.39** : Evolution de la microdureté avec la charge appliquée.

La couche de combinaison, particulièrement lors des traitements en bain de sels, présente une porosité très importante qui en altère les performances mécaniques et le comportement à la corrosion.

Ces porosités sont vraisemblablement liées à la formation d'azote moléculaire lors du traitement. Un mauvais contrôle des paramètres d'enrichissement en azote peut conduire à la déstabilisation des nitrures avec formation d'azote moléculaire.

#### V.4. ETUDE ELECTROCHIMIQUE APRES TRAITEMENT DE NITRURATION

Les échantillons traités sont électrochimiquement caractérisés en fonction de temps d'immersion dans NaCl 3%.

##### V.4.1. EVOLUTION DU POTENTIEL D'EQUILIBRE

Dès l'immersion, le potentiel mesuré de l'alliage Ti6Al4V nitruré est très noble, de l'ordre de 200 mV et, après une demi heure d'immersion, il décroît sensiblement, suite à la dégradation du revêtement d'une part, et à la pénétration du fluide agressif à travers les pores, d'autre part, provoquant ainsi une dissolution du substrat qui se poursuit par la formation d'un film d'oxyde dans les pores, engendrant des fluctuations du potentiel (Fig. IV.40). L'instabilité de l'oxyde formé conduit à la diminution progressive de ce potentiel. Le régime stationnaire n'est pas atteint, même après 7 h d'immersion. Notons que les fluctuations observées au niveau de la courbe potentiel, en fonction du temps d'immersion, s'explique par l'entretien d'un phénomène dissolution-repassivation à travers les pores ainsi que par une dégradation continue du revêtement.

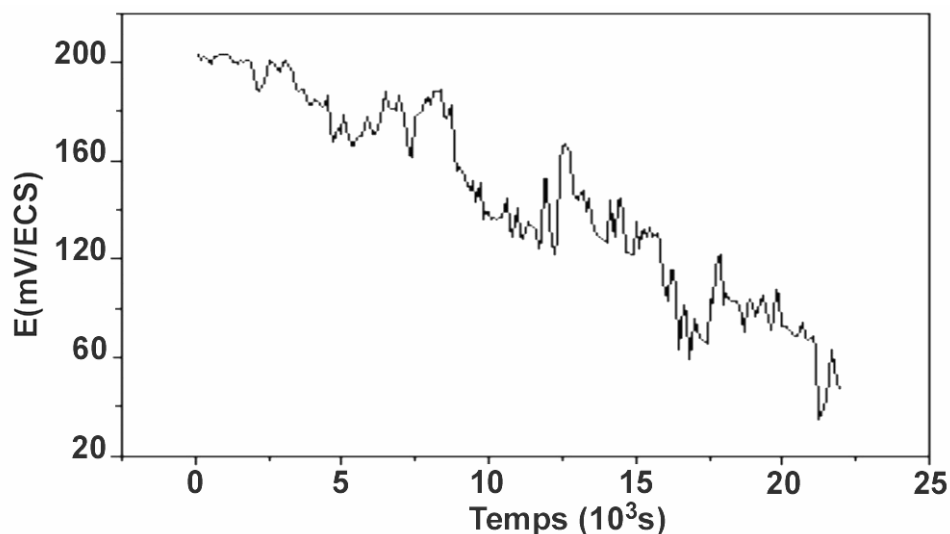
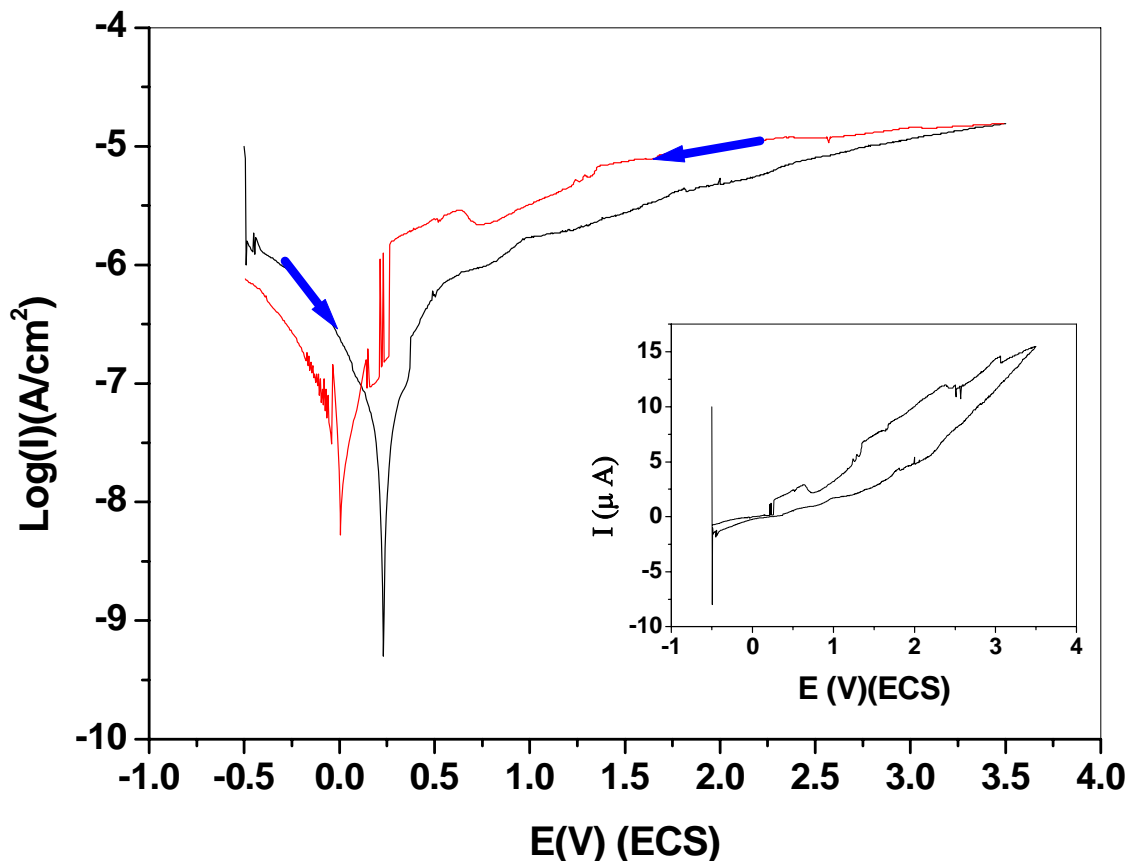


Figure IV.40 : Evolution du potentiel de corrosion avec le temps de l'alliage Ti6Al4V nitruré dans NaCl 3%.

## V.4.2. COURBES DE POLARISATION CYCLIQUE

### V.4.2.1. Echantillon nitruré après 30 minutes d'immersion

Afin de mieux comprendre le comportement de l'alliage Ti6Al4V nitruré, nous avons tracé la courbe de polarisation cyclique, sur un large domaine de potentiels, et après une demi-heure d'immersion dans la solution chlorurée à 3% NaCl, avec une vitesse de balayage de 0,5mV/s (Fig. IV.41). On note l'anoblissement du potentiel de corrosion dans le sens anodique, de l'ordre de 230 mV, avec une densité de courant très faible, de l'ordre de 31 nA/cm<sup>2</sup>, et au balayage retour, un potentiel de corrosion de l'ordre de 10mV. Cette variation de potentiel est vraisemblablement liée à la dégradation de revêtement lors de la polarisation et la pénétration du fluide agressif dans les pores provoquant une corrosion localisée. L'hystérésis positive avec un potentiel moins noble est significative de l'instabilité du revêtement dans ces conditions.



**Figure IV.41** : Courbes de polarisation cyclique du système Ti6Al4V nitruré /NaCl 3%, après une demi-heure d'immersion (vitesse de balayage = 0.5mV/s).

**Tableau IV.7 :** Résultats de polarisation cyclique appliquée à TA6V nitruré pendant 30 minutes d'immersion dans NaCl 3%.

Balayage aller				
Vitesse de balayage (mV/s)	Potentiel de corrosion (mV/ECS)	Courant de corrosion (nA/cm <sup>2</sup> )	Taux de corrosion (µm/an)	Résistance de polarisation (MΩ)
0,5	+236	31,6	0,548	0,664

Balayage retour		
Vitesse de balayage (mV/s)	Potentiel de corrosion (mV/ECS)	Courant de corrosion (nA/cm <sup>2</sup> )
0,5	10 mV	35,4

#### V.4.2.2. Echantillon nitruré après 14 jours d'immersion

Après 14 jours d'immersion, l'alliage Ti6Al4V nitruré a été caractérisé avec la même vitesse de balayage de 0,5mV/s (Fig. IV.42). Cette fois-ci, on constate un comportement différent. Le potentiel de corrosion est négatif, égale à -306 mV. Le substrat est en contact avec le milieu agressif à travers la porosité excessive et la surface dégradée du revêtement suite à l'immersion prolongée. On remarque aussi que lors de la polarisation, il y a formation d'un film d'oxyde instable au niveau des pores qui se traduit par une passivation sur un faible domaine de potentiel. La rupture du film se produit ensuite à un potentiel de l'ordre de 160 mV. Au-delà de cette valeur, on est dans le domaine transpassif qui se manifeste par une augmentation brutale de la densité de courant, de  $6,3 \cdot 10^{-7}$  jusqu'au  $2 \cdot 10^{-4}$  A, soit plus de 300 fois. Au balayage retour, l'hystérésis positive avec anoblissement du potentiel montre que le film ultérieurement formé (repassivation) est instable.

Le comportement précédemment décrit est dû à l'interaction entre le milieu agressif (l'effet du chlorure) et la couche de nitruration ainsi qu'à la pénétration de l'électrolyte à travers la porosité au cours de l'immersion. Ainsi donc, la couche passive formée en fond de pores est instable, et il s'ensuit une rupture au potentiel de 160 mV, phénomène déjà observé par Sarinn [120].

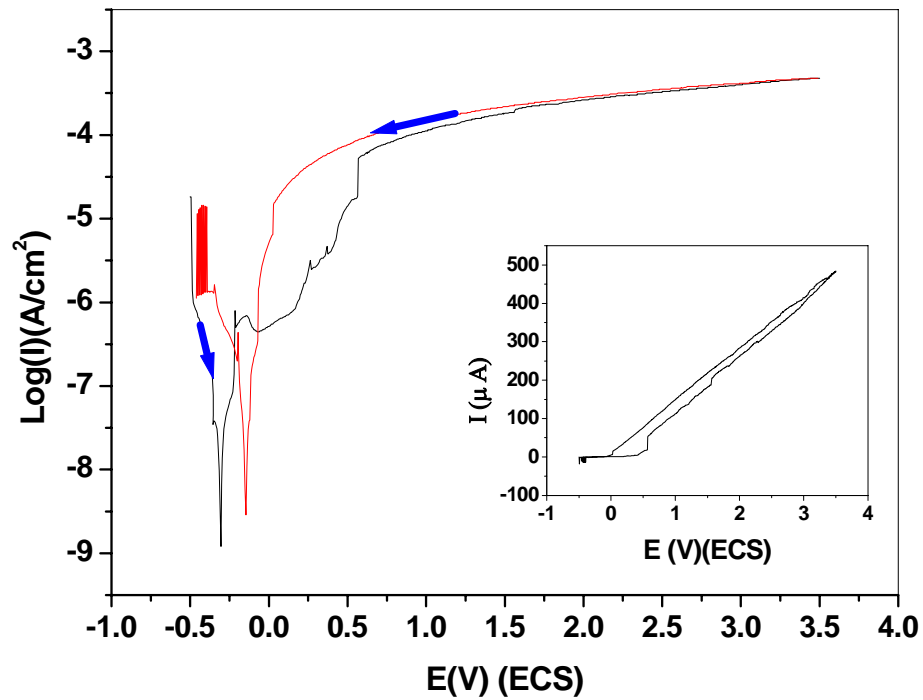


Figure IV.42 : Courbes de polarisation cyclique du système Ti6Al4V nitruré/NaCl 3%, après 14 jours d'immersion (vitesse de balayage = 0.5mV/s).

Tableau IV.8 : Résultats de polarisation cyclique appliquée à TA6V nitruré, pendant 14 jours d'immersion dans NaCl 3%.

Balayage aller				
Vitesse de balayage (mV/s)	Potentiel de corrosion (mV/ECS)	Courant de corrosion ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )	Taux de corrosion ( $\mu\text{m}/\text{an}$ )	Résistance de polarisation ( $\text{k}\Omega$ )
0,5	-306	0,52	9,02	40,2

Balayage retour		
Vitesse de balayage (mV/s)	Potentiel de corrosion (mV/ECS)	Courant de corrosion ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )
5	-145	0.16

#### V.4.3. DIAGRAMMES D'IMPEDANCE

Afin de mieux comprendre les phénomènes qui se déroulent lors de l'immersion, nous avons tracé les diagrammes d'impédance de l'alliage Ti6Al4V à différentes périodes d'immersion.



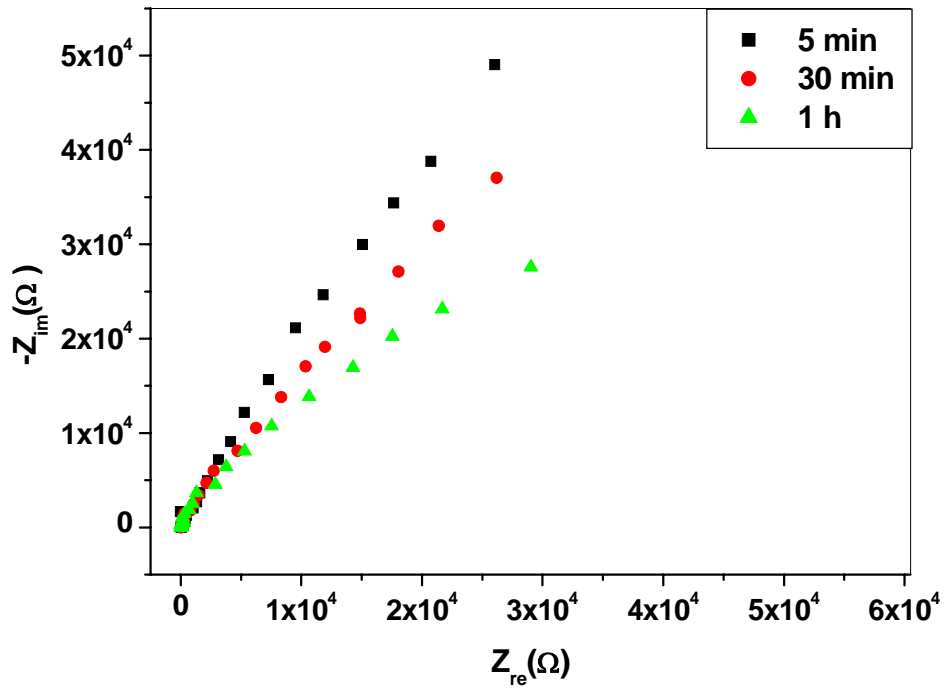


Figure IV.43 : Représentation dans le plan de Nyquist du diagramme d'impédance du système Ti6Al4V nituré/NaCl 3% après 5 mn, 30 mn et 1 h d'immersion (milieu aéré).

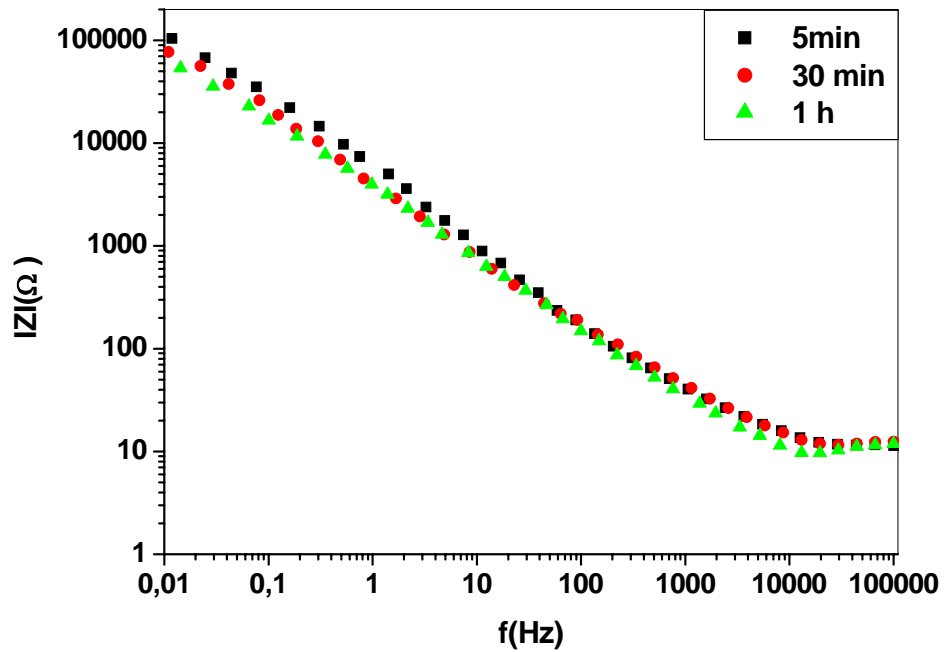


Figure IV.44 : Diagrammes de Bode représentant le module de l'impédance en fonction de la fréquence du système Ti6Al4V nituré/NaCl 3% après 5mn, 30 mn et 1 h d'immersion.

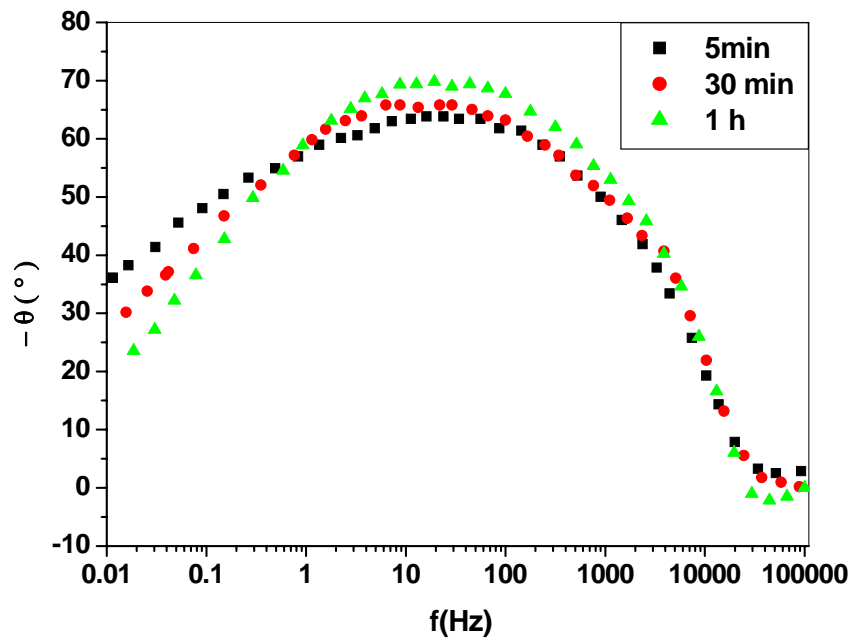


Figure IV.45 : Diagrammes de Bode représentant le déphasage en fonction de la fréquence du système Ti6Al4V nitruré/NaCl 3% après 5mn, 30 mn et 1 h d'immersion.

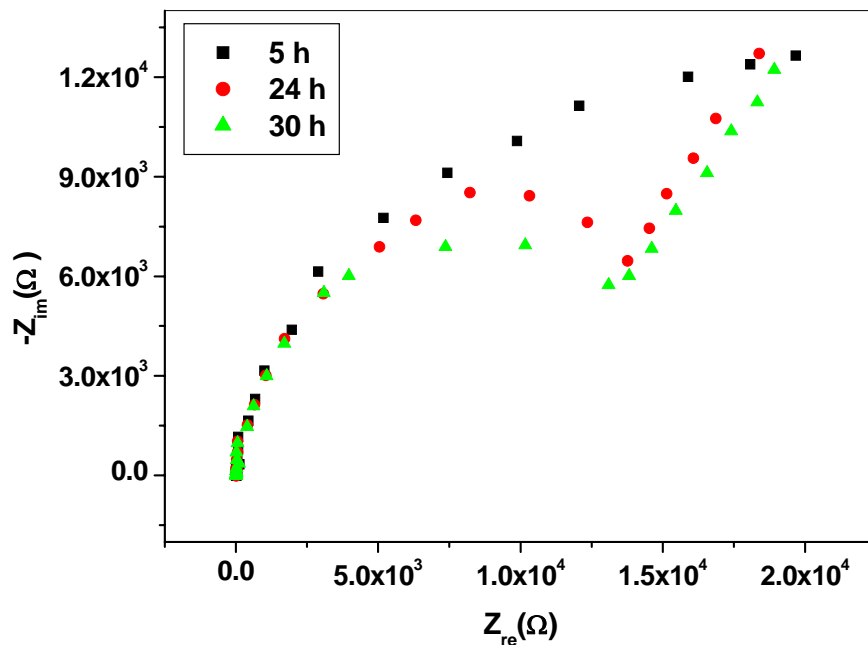


Figure IV.46 : Représentation dans le plan de Nyquist de l'impédance du système Ti6Al4V nitruré/NaCl 3% après 5, 24 et 30 h d'immersion (milieu aéré).

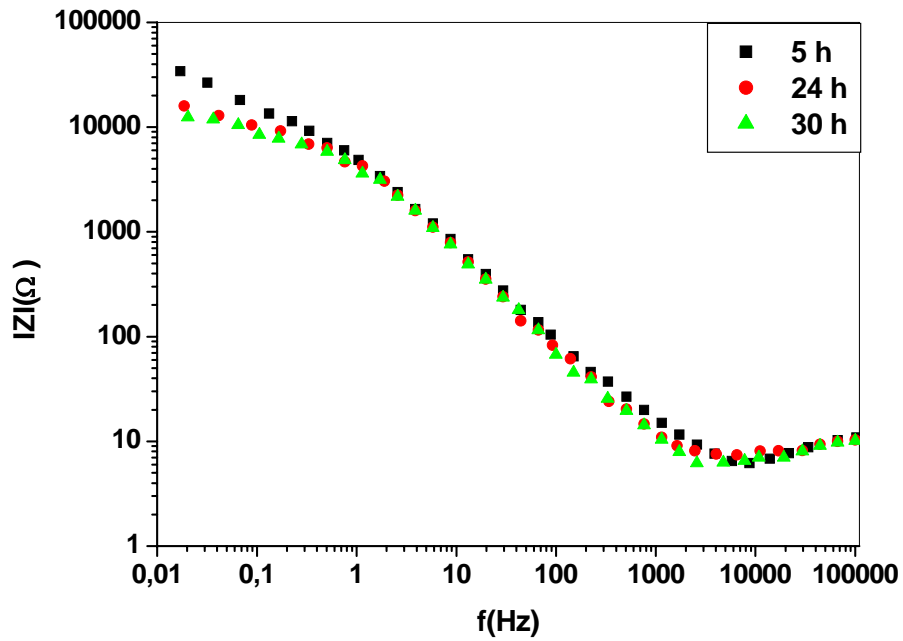


Figure IV.47 : Diagrammes de Bode représentant le module de l'impédance en fonction de la fréquence du système Ti6Al4V nitruré/NaCl 3% après 5, 24 et 30 h d'immersion.

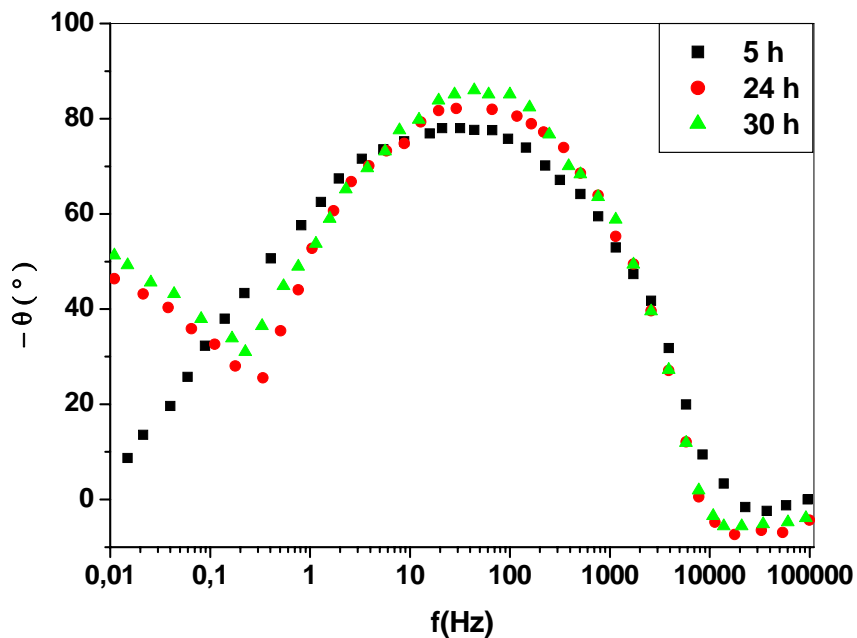


Figure IV.48 : Diagrammes de Bode représentant le déphasage en fonction de la fréquence du système Ti6Al4V nitruré/NaCl 3% après 5, 24 et 30 h d'immersion.

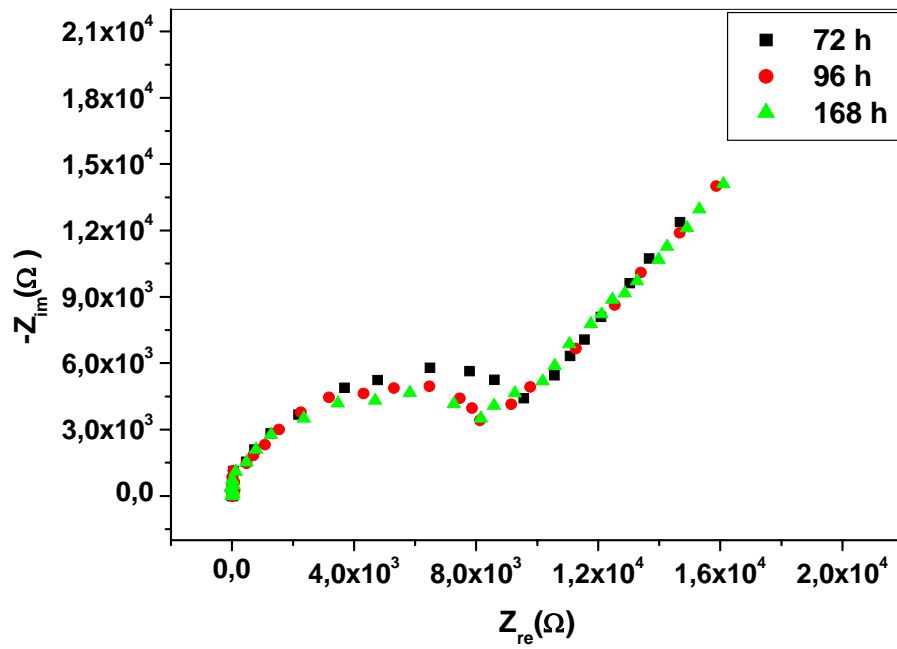


Figure IV.49 : Représentation dans le plan de Nyquist de l'impédance du système Ti6Al4V nitruré/NaCl 3% après 72, 96 et 168 h d'immersion (en milieu aéré).

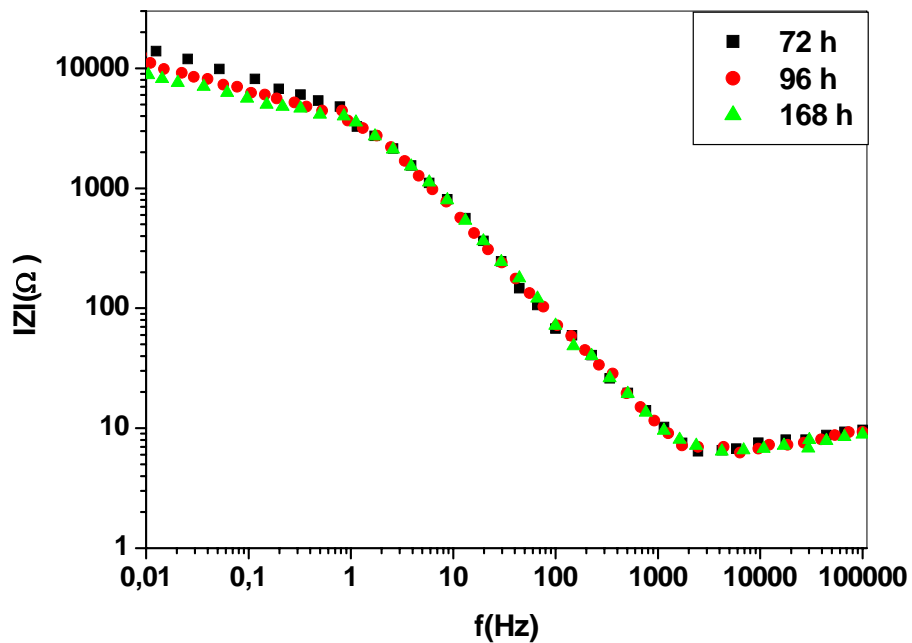


Figure IV.50 : Diagrammes de Bode représentant le module de l'impédance en fonction de la fréquence du système Ti6Al4V nitruré/NaCl 3% après 72, 96 et 168 h d'immersion.

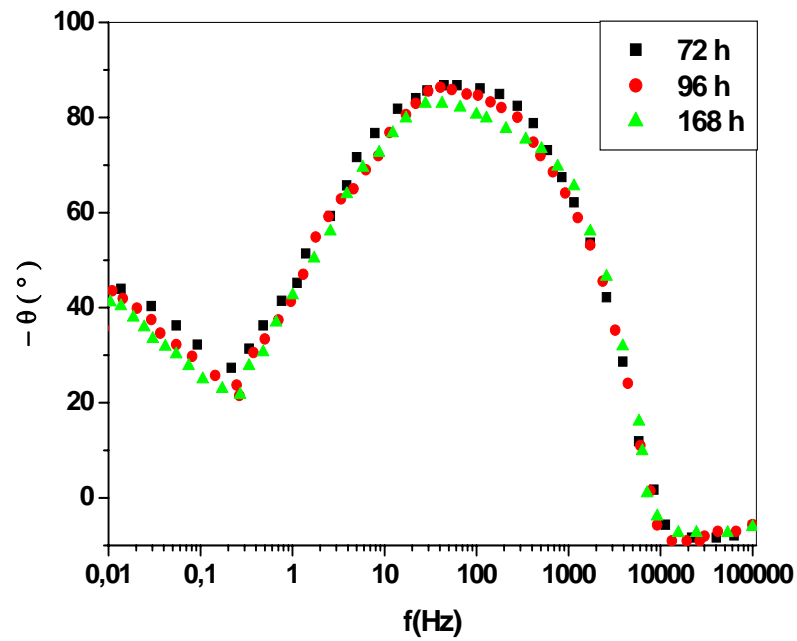


Figure IV.51 : Diagrammes de Bode représentant le déphasage en fonction de la fréquence du système Ti6Al4V nitruré/NaCl 3% après 72, 96 et 168 h d'immersion.

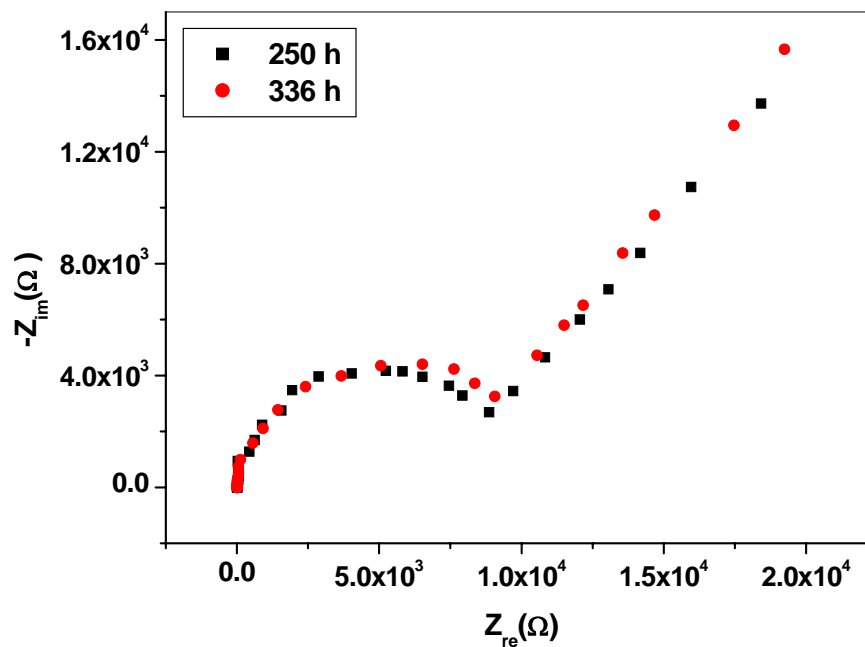


Figure IV.52 : Représentation dans le plan de Nyquist de l'impédance du système Ti6Al4V nitruré/NaCl 3% après 250 et 336 h d'immersion (en milieu aéré).

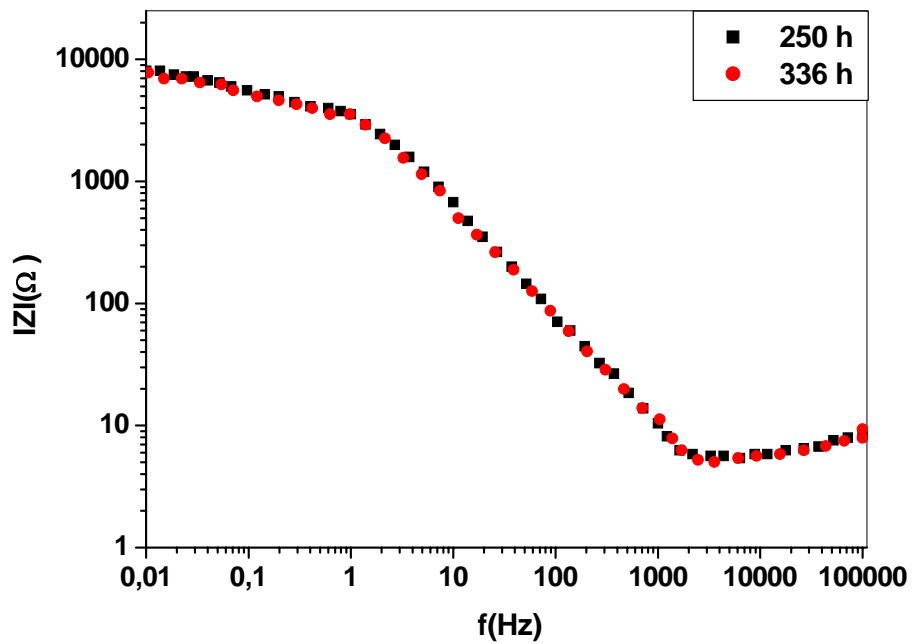


Figure IV.53 : Diagrammes de Bode représentant le module de l'impédance en fonction de la fréquence du système Ti6Al4V nitruré/NaCl 3% après 250 et 336 h d'immersion.

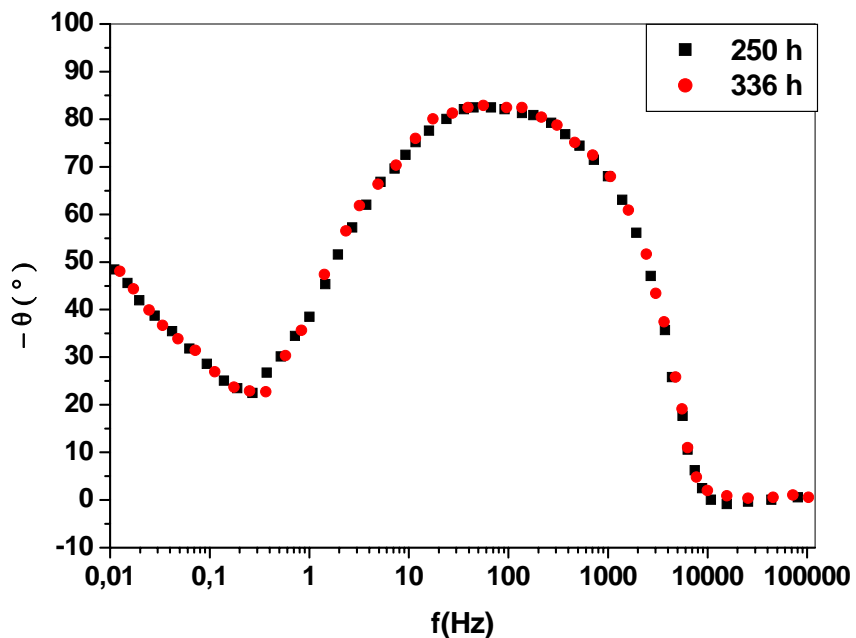


Figure IV.54 : Diagrammes de Bode représentant le déphasage en fonction de la fréquence du système Ti6Al4V nitruré/NaCl 3% après 250 et 336 h d'immersion.

Après 5 minutes d'immersion, le système présente un comportement capacitif qui se traduit par un seul arc de cercle. La résistance de transfert de charges est de l'ordre de 100 k $\Omega$ , l'angle de déphasage  $\theta = 63.6^\circ$ . L'alliage présente une porosité importante. Après une demi-heure d'immersion, il y a diminution de la résistance de transfert de charges, qui est de l'ordre de 80 k $\Omega$ . Cette diminution est liée à l'interaction revêtement/milieu agressif. Une légère augmentation de la valeur de l'angle de déphasage semblerait associée au début de la formation des premiers oxydes à l'intérieur des pores. Après une heure d'immersion, la résistance diminue et devient égale à 64 k $\Omega$ , et l'angle de déphasage augmente légèrement ( $\theta=66^\circ$ ) ce qui induit que la dissolution continue. La diminution de la boucle capacitive au cours de l'immersion suggère que le revêtement subit une dégradation et une dissolution de l'alliage en fond des pores. La résistance de l'électrolyte  $R_e$ , relevée en hautes fréquences, diminue avec le temps d'immersion pour atteindre une valeur de 8.75  $\Omega/\text{cm}^2$  après 24 h. Cette diminution de  $R_e$  indique une légère augmentation de la conductivité et de la force ionique de la solution (Fig. IV. 43 à IV.45).

Après 5 heures d'immersion, le comportement électrochimique du système a sensiblement évolué : il est capacitif avec un angle  $\theta=78^\circ$  et une pente de  $n = 0.82$ , la résistance est égale à 38 k $\Omega$ . Ce comportement est dû à la croissance du film d'oxyde dans les pores, d'une part, et à la dégradation de la couche de nitrure, d'autre part. Ce phénomène a été observé par Souto [104]. Après 24 heures, néanmoins, une deuxième constante de temps apparaît en basses fréquences (BF). En hautes fréquences (HF), le diagramme de Nyquist montre un demi cercle. La boucle basses fréquences (BF), qui apparaît sur le diagramme de Nyquist après 24 heures d'immersion, est une droite dont la pente est proche de 1, soit un angle de  $45^\circ$  par rapport à l'axe des réels. Cette impédance correspond à celle de Warburg : il y aurait donc une diffusion semi infinie à travers les pores, régie par la première et la deuxième loi de Fick [133, 134]. Le diagramme de Bode montre clairement le comportement capacitif en hautes et moyennes fréquences avec un angle  $\theta = 82^\circ$  et  $n = 0.86$ . En basses fréquences,  $n = 0.48$  et  $\theta = 52^\circ$ . La résistance de Warburg ( $Z_w$ ) est de l'ordre de 11 k $\Omega$  et la résistance de transfert de charges est égale à 8.5 k $\Omega$ . L'impédance totale est la somme des deux ( $Z_t=R_{ic} + Z_w$ ). Avec l'augmentation du temps d'immersion (30h), la boucle capacitive en hautes fréquences a légèrement diminuée en taille. En basses fréquences, c'est toujours le phénomène de diffusion qui apparaît à travers les pores, traduit par la droite de Warburg (Fig. IV.46 à IV.48).

A 72 h d'immersion, la résistance de transfert vaut 13,9 k $\Omega$  et elle diminue jusqu'à 11,1 k $\Omega$  lorsqu'on prolonge cette immersion pendant 24h. Elle est égale 8,5 k $\Omega$  après 168 h d'immersion (Fig. IV.49 à IV.51).

Au-delà de 250 h d'immersion, le comportement est pratiquement identique et le système est devenu stationnaire. Il est probable que l'oxyde formé dans les pores renforce la stabilité du système. La résistance de transfert de charges est de l'ordre de 4 K $\Omega$  et celle de Warburg est de l'ordre 3,6 K $\Omega$ . L'exposant  $n$  est pratiquement constant et a une valeur de 0.82 (Fig. IV.52 à IV.54).

Par souci de clarté, nous avons représenté dans l'histogramme les variations des résistances de transfert de charges et de Warburg en fonction du temps d'immersion (Fig. IV.55). On observe qu'au premier temps d'immersion, la résistance de transfert de charges vaut 100 K $\Omega$ . Après 24 heures, elle a subi une forte diminution qui s'accompagne de l'apparition de la résistance de Warburg qui est de l'ordre de 11 K $\Omega$ . Ces deux résistances continuent à diminuer suite à l'immersion. Après 250 heures, les deux résistances sont pratiquement constantes et le système est devenu stationnaire.

Il est légitime de considérer que la surface  $S$  de l'échantillon, la résistivité  $\rho$  et la permittivité  $\epsilon$  du revêtement n'évolue pas en fonction du temps d'immersion, si bien que la décroissance des spectres des impédances indiquerait une diminution de l'épaisseur du revêtement et donc une dégradation [120].

Aux basses fréquences (100 mHz – 10 mHz), apparaît une deuxième constante de temps correspondant à la droite de Warburg : le phénomène de diffusion, liée à l'existence de porosité, n'est décelable dans notre cas qu'aux très basses fréquences. La valeur de cette résistance de polarisation, après 336 h d'immersion, est 3,6 K $\Omega$ .

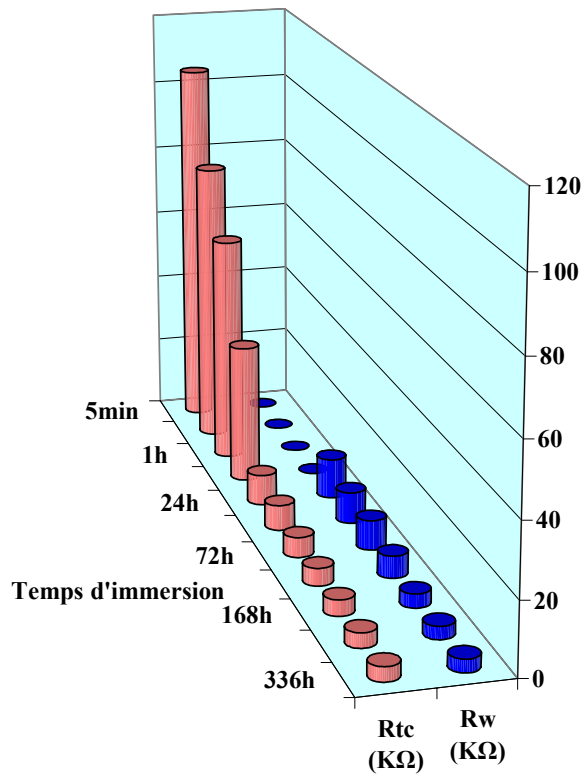
L'observation des diagrammes de Bode montre une augmentation de l'angle de déphasage  $\theta_{\max}$ , suggérant qu'il existe une passivation instable qui obstrue les pores et participe à la diminution de leurs diamètres.

Nous avons regroupé dans le tableau IV.9 les différents paramètres tirés des diagrammes d'impédance en fonction du temps d'immersion. De ces résultats, nous pouvons conclure que la résistance de l'électrolyte est pratiquement constante, alors que la résistance de transfert de charges diminue nettement au début et évolue vers une certaine stabilisation au-delà d'une dizaine de jours. Quant à l'exposant  $n$ , lié à la porosité de la couche, il augmente puis se stabilise aux environs de 0.9.



**Tableau IV.9** : Les différents paramètres d'impédance relatifs au matériau nitruré en fonction du temps d'immersion dans NaCl 3%.

Temps d'immersion	$R_s$ ( $\Omega$ )	$Z_T$ ( $k\Omega$ )	$R_{tc}$ ( $k\Omega$ )	$Z_w$ ( $k\Omega$ )	$\theta_{max}$ ( $^\circ$ )	n
5 mn	12,3	105,013	105,013	0	63,7	0,59
30 mn	12,1	80,382	80,382	0	66,0	0,67
1 h	11,9	64,112	64,112	0	69,6	0,71
5 h	11,8	38,915	38,915	0	78,3	0,82
24 h	11,4	19,739	8,501	11,237	82,2	0,86
30 h	11,2	15,947	7,145	8,802	86,2	0,87
72 h	10,8	13,892	5,627	8,265	87,3	0,89
96 h	10,7	11,085	4,912	6,172	86,1	0,89
168 h	10,4	8,493	4,562	3,931	83,0	0,90
250 h	8,8	7,739	4,102	3,637	82,7	0,89
336 h	8,6	7,691	4,090	3,601	82,8	0,88



**Figure IV.55** : Variation des résistances de transfert de charges et de Warburg en fonction de temps d'immersion.

## VI. CONCLUSION PARTIELLE

Dans cette partie, nous avons étudié l'influence d'un traitement de nitruration en bain de sels sur le comportement électrochimique de l'alliage à base de titane Ti6Al4V. L'objectif recherché était de mettre en évidence les caractéristiques tant mécaniques qu'électrochimiques apportées par un tel traitement.

Les observations microscopiques nous ont permis de délimiter la couche de nitruration, et l'imagerie par MEB a bien montré l'existence de la porosité à la surface du matériau traité.

Le durcissement superficiel par traitement de nitruration a augmenté la dureté de la surface de 1,3 fois par rapport à celle de la matrice suite à la formation de nitrures de titane, connus pour leur bonne propriété mécanique et leur résistance à la corrosion.

L'analyse par rayons X des échantillons traités nous a permis l'identification des nitrures de titane TiN et Ti<sub>2</sub>N formés à la surface.

Les résultats de la caractérisation électrochimique des alliages traités ont montré qu'au premier temps d'immersion, le potentiel de corrosion est noble, la résistance de polarisation est élevée, induisant une protection efficace. La résistance de polarisation diminue avec le temps d'immersion, le potentiel devenant moins noble. L'hystérésis positive montre que la couche de nitruration n'est pas très stable.

Les diagrammes d'impédance ont montré que le comportement est capacitif pendant les premières heures d'immersion, la résistance de transfert de charge diminuant avec le temps, suite à la pénétration du fluide à travers les pores et la dégradation du revêtement.

A partir de 24 heures, il y a apparition d'une deuxième constante de temps qui se traduit par l'impédance de Warburg. Après 250 heures d'immersion, le système est pratiquement devenu stationnaire.

La nitruration en bain de sels a permis d'améliorer les propriétés mécaniques de l'alliage Ti6Al4V. Par contre, le comportement électrochimique pour des temps prolongés d'immersion est médiocre dans ces conditions d'étude.

## VII. ETUDE COMPARATIVE DE LA PASSIVATION ENTRE LE Ti6Al4V ET L'ACIER INOXYDABLE 304L

L'objectif de cette partie est d'effectuer une étude comparative du phénomène de passivation sur le plan compétitif entre le Ti6Al4V et l'acier inoxydable 304L lorsque ces matériaux sont confrontés à l'agressivité d'une solution de chlorure de sodium à 3%. Nous utiliserons à cet effet des techniques essentiellement électrochimiques.

### VII.1. PRESENTATION DES ACIERS INOXYDABLES

Les aciers inoxydables jouent un grand rôle dans d'innombrables domaines : vie quotidienne, industrie mécanique, agroalimentaire, chimie, transports, médecine et chirurgie, etc. [135, 136]. Ce sont des alliages fer-chrome contenant au moins 12% de chrome dont la structure dépend des éléments d'addition : ainsi, le nickel (élément gammagène) stabilise la structure austénitique, alors que le chrome et le molybdène favorisent la structure ferritique (éléments alphagènes). Il existe de nombreuses nuances et leur domaine d'utilisation est étroitement lié à leur composition et à leur structure. Le tableau IV.10 regroupe quelques nuances classiques d'aciers inoxydables avec leur composition en éléments majeurs.

Tableau IV.10 : Quelques nuances d'aciers inoxydables.

Nuance	Dénomination AFNOR	Composition
Austénitique	Z 2 CN 18.10* / 304L	Cr 18%,Ni 10%,Fe
	Z 2 CN 17.12 / 316L	Cr 17%,Ni 12%,Mo 1,5%,Fe
	Z 2 CNNb 25.20	Cr 25%,Ni 20%,Nb 0,25%, Fe
Ferretique	Z 6 C 13	Cr 13%,Fe
	Z 8 CD 17.01	Cr 17%,Mo 1%,Fe
	Z 1 CD 26.06	Cr 26%,Mo 1%,Fe
Austénoferritique	Z 5 CNDU 21.08	Cr 21%,Ni 8%,Mo 2,5%,Fe

\* : Norme AFNOR : Z : aciers spéciaux, 2 : teneur en carbone ( $10^{-2}$  %), C : chrome, N : nickel, D : molybdène, U : cuivre.

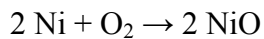
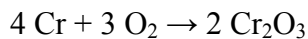
La résistance à la corrosion des aciers inoxydables est essentiellement due à la formation en surface d'une couche passive qui apparaît naturellement à l'air et qui est constituée d'un oxyde riche en chrome, de faible épaisseur (environ 10 nm) et résistant. Ces matériaux doivent donc être employés

dans des conditions où ils conservent cette passivité car des destructions locales de cette couche protectrice conduisent inévitablement à des phénomènes de corrosion localisée.

Sous réserve d'avoir une structure homogène, les aciers inoxydables sont d'un emploi courant dans les milieux aérés ou dans des conditions oxydantes telles que l'acide nitrique, les acides organiques (sauf formique et oxalique), et diverses solutions aqueuses à toutes températures. Par contre, leur utilisation est à proscrire en présence d'hydracides (HCl, HBr, HF) mêmes dilués, de chlorures oxydants (FeCl<sub>3</sub>, CuCl<sub>2</sub>), d'eau de mer (sauf l'eau de mer courante et froide) et de thiosulfates ou chlorures additionné d'oxygène en présence d'une contrainte.

L'élément d'alliage auquel les aciers inoxydables doivent leur principale caractéristique est le chrome. Contrairement à ce que l'on croit généralement, ce métal est très réactif du point de vue chimique et il est en particulier très oxydable, mais son oxyde forme une véritable peau à la fois transparente et protectrice. Allié au fer et au nickel, il provoque la formation d'un composé de surface oxydé capable de ralentir ou même d'arrêter totalement la corrosion.

Le chrome et le nickel s'oxydent selon les réactions :



## VII.2. STRUCTURE DE L'ACIER INOXYDABLE 304L

L'acier inoxydable utilisé a été fourni par la société BCR de Bordj M'Nail (Tab. IV.11).

Tableau IV.11 : Composition de l'acier inoxydable 304L.

C	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	Cu	N	Fe
0.05	0.41	1.14	18.04	9	0.193	0.348	0.004	Compl.

La figure IV.56 montre une coupe micrographique de l'acier inoxydable 304L à l'état de réception. Les grains sont pratiquement équiaxiaux, distribués de façon relativement homogène.

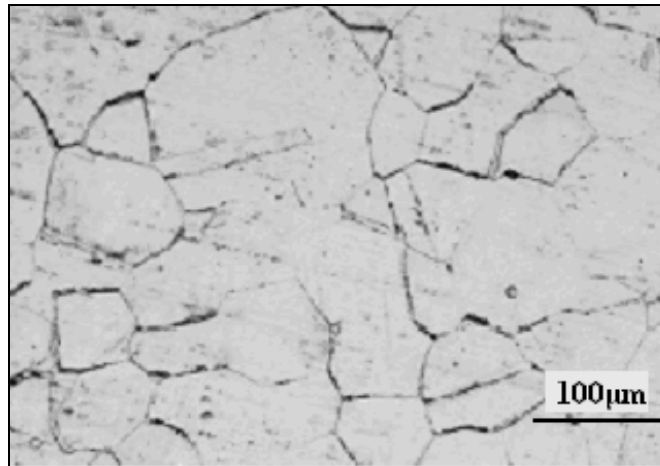


Figure IV.56 : Coupe micrographique de l'acier inoxydable 304L à l'état de réception.

### VII.3. DIFFRACTION DES RAYONS X

Pour l'acier 304L, à l'état brut, en se basant sur la comparaison avec les fiches ASTM, seuls les pics de l'austénite ( $2\theta = 44.48^\circ, 64.77^\circ$  et  $81.98^\circ \dots$ ) sont détectés (Fig. IV.57).

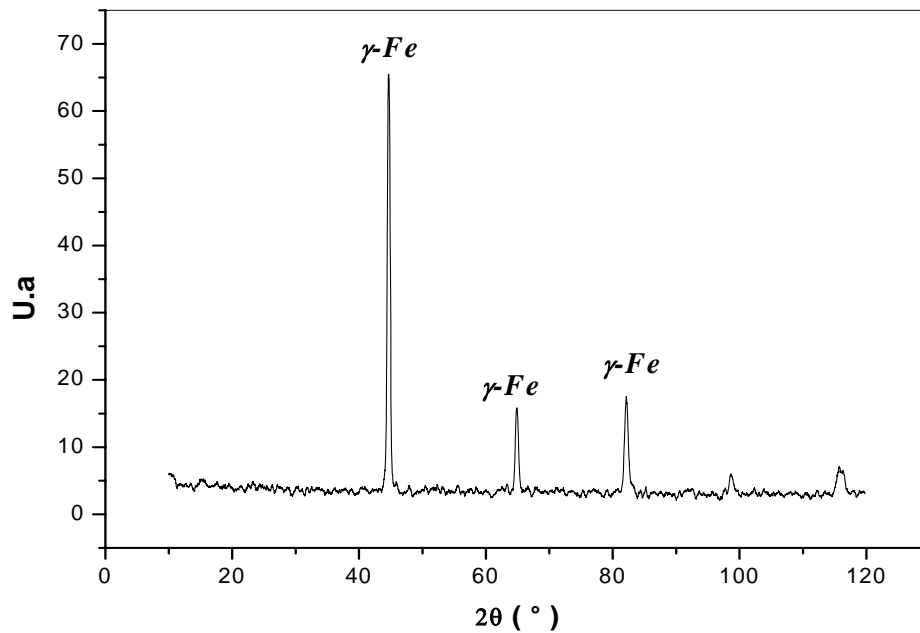


Figure IV.57 : Diagramme de diffraction des rayons X du 304L à l'état de réception.

Tableau IV.12 : Microdureté des deux matériaux 304L et Ti6Al4V.

Matériaux	Microdureté Vickers
Acier inoxydable 304L	168 Hv
Ti6Al4V	354 Hv

On constate que l'alliage Ti6Al4V est plus résistant mécaniquement que l'acier inoxydable 304L (Tab. IV.12).

## VII.4. RESULTATS ELECTROCHIMIQUES DES DEUX MATERIAUX DANS NaCl 3%

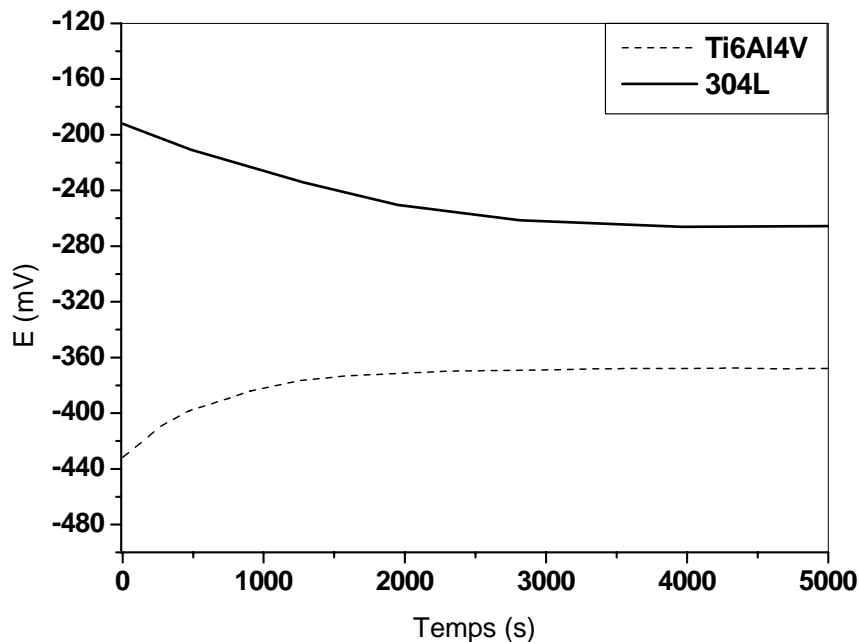
### VII.4.1. ESSAIS DE POLARISATION

La figure IV.58 montre que la stabilisation a lieu pour l'alliage Ti6Al4V environ après 15 min, et après 1 h pour l'acier inoxydable 304L.

Les essais de polarisation montrent clairement le comportement vis-à-vis de la corrosion nettement supérieur du TA6V comparativement à l'acier inoxydable 304L (Fig. IV.59) :

- Palier de passivation d'étendue respective 3.5V et 0.480V.
- Hystérésis négative avec anoblissement du potentiel d'équilibre et un courant anodique inférieure montre que le film passif est plus stable dans le cas du TA6V.
- Hystérésis positive avec un potentiel retour plus négatif montre que le film passif n'est pas stable dans le cas de l'acier inoxydable 304L. Au cours de l'essai, en effet, on observe un dégagement gazeux ainsi qu'un changement dans la couleur de la solution.
- Résistance de polarisation est de l'ordre de 0,42 M $\Omega$  pour le Ti6Al4V et 0.32 M $\Omega$  pour le 304L.

Le tableau IV.13 récapitule l'ensemble des résultats extraits des essais de polarisation et montre globalement de meilleures performances du TA6V par rapport au 304L dans ce milieu.



**Figure IV.58** : Evolution du potentiel de corrosion avec le temps du Ti6Al4V et du 304L dans NaCl à 3%.

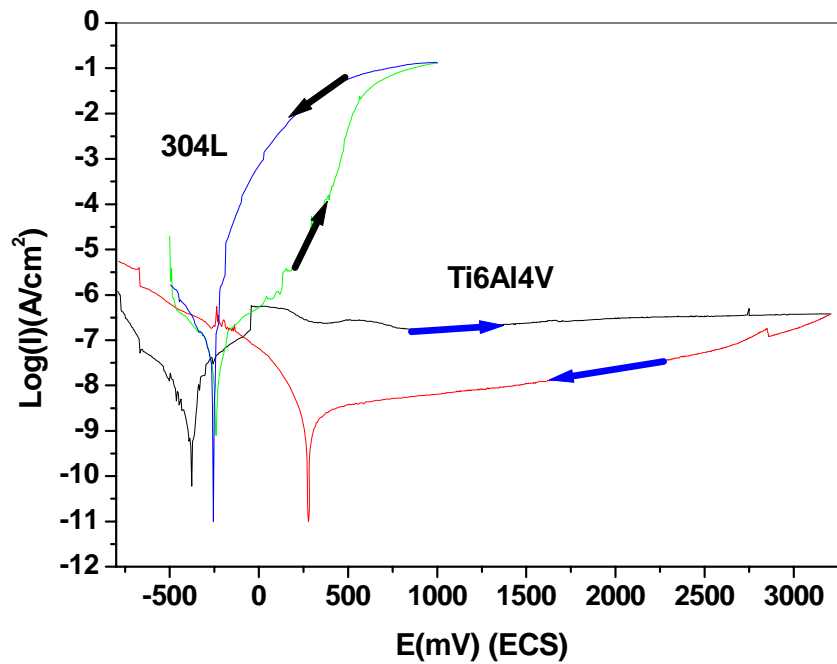


Figure IV.59 : Courbes comparatives de polarisation cyclique du Ti6Al4V et du 304L dans NaCl 3%, avec une vitesse de balayage de 1mV/s.

Tableau IV.13 : Résultats de polarisation cyclique pour TA6V et 304L dans NaCl 3%.

Balayage aller					
Matériaux	Potentiel de corrosion (mV/ECS)	Courant de corrosion (nA/cm <sup>2</sup> )	Taux de corrosion (µm/an)	Résistance de polarisation (MΩ)	Courant de passivation (µA/cm <sup>2</sup> )
Ti6Al4V	-387	50,7	0,883	0,428	0,3÷0,5
304L	-239	66,3	1,08	0,327	0,18 ÷4,33

Balayage retour		
Matériaux	Potentiel de corrosion (mV/ECS)	Courant de corrosion (nA/cm <sup>2</sup> )
Ti6Al4V	283	1,41
304L	-255	4,26

#### VII.4.2. DIAGRAMMES D'IMPEDANCE

Les diagrammes de Nyquist (Fig.60) montrent, sur un large domaine de fréquences, la présence d'un seul arc, tandis que le diagramme de Bode indique, en moyenne fréquences, un angle de déphasage voisin de 76° pour le Ti6Al4V et 85° pour le 304L (Fig. 61). Il est résistif en hautes fréquences (déphasage voisin de 0°), ce qui est la réponse de l'électrolyte en termes de résistance (région résistive). Nous devons considérer en fait l'élément de constante de phase Z(CPE), défini par la relation

$1/C(j\omega)^n$ . La pente en moyennes fréquences, déterminée par l'exposant  $n$  de la relation précédente, est égale respectivement à 0.80 et 0.90 (Fig. IV.62), correspondant à un film d'oxyde passif et compact. Ce comportement capacitif pur est associé à une résistance élevée vis-à-vis de la corrosion pour les deux matériaux, avec toutefois une prépondérance pour le TA6V.

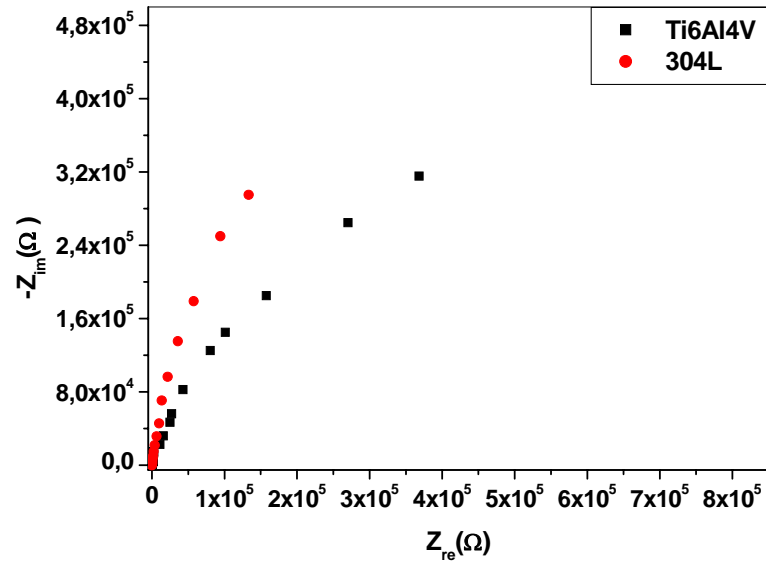


Figure IV.60 : Diagrammes de Nyquist des deux matériaux TA6V et 304L dans NaCl 3% à leurs potentiels d'équilibre respectifs.

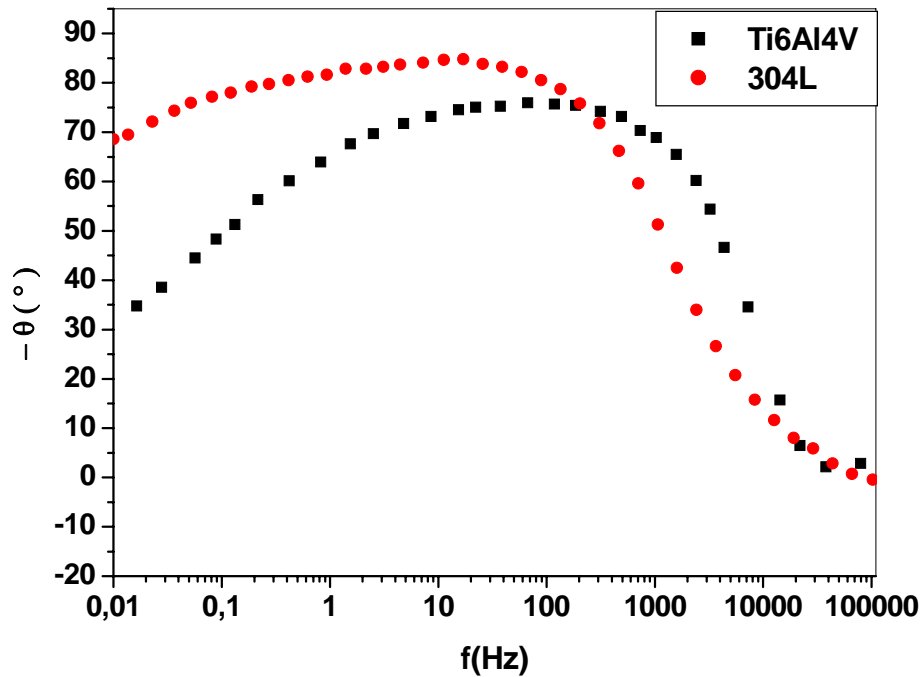


Figure IV.61 : Diagrammes de Bode représentant le déphasage en fonction de la fréquence des deux matériaux TA6V et 304L dans NaCl 3% à leurs potentiels d'équilibre respectifs.



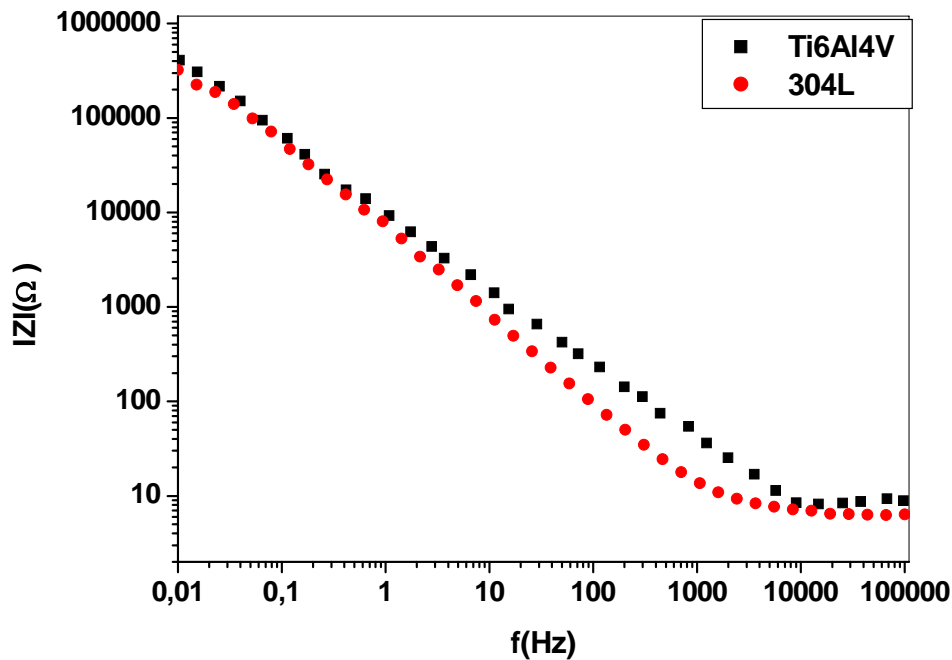


Figure IV.62 : Diagrammes de Bode représentant le module de l'impédance en fonction de la fréquence, des deux matériaux TA6V et 304L dans NaCl 3% à leurs potentiels d'équilibre respectifs.

Tableau IV.14 : Les différents paramètres d'impédance relatifs aux matériaux TA6V et 304L dans NaCl 3%.

Matériaux	C ( $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ )	$R_s$ ( $\Omega$ )	$R_p$ ( $\text{M}\Omega$ )	n	$\theta_{\text{max}}$ ( $^\circ$ )
Ti6Al4V	24,3	8,5	0,42	0,80	76,2
304L	31	6,5	0,32	0,89	84,9

### VIII. CONCLUSION PARTIELLE

Cette étude a montré le comportement en corrosion de deux matériaux passifs Ti-6Al-4V et 304L lorsqu'ils sont en contact avec une solution à 3% NaCl. Nous avons constaté que :

- le domaine transpassif est atteint à environ 480V dans le cas de l'acier inoxydable, alors qu'à 3500 mV, dans le cas du titane, il n'est toujours pas atteint, preuve de l'exceptionnelle propriété de passivation de l'alliage Ti6Al4V, et de sa grande résistance dans les milieux chlorurés, comparativement à l'acier 304L.
- l'hystérésis positive dans les courbes de polarisation cyclique avec un potentiel de retour plus négative montre clairement que le film passif n'est pas stable dans le cas de l'acier inoxydable 304L
- Dans le cas de Ti6Al4V, l'hystérésis négative avec anoblissement du potentiel d'équilibre et un courant anodique inférieure montre que le film passif est stable.

D'autre part, l'étude par le biais des impédances électrochimiques a montré qu'au point de fonctionnement, à l'équilibre, les deux systèmes ont un comportement presque capacitif, associé à une résistance élevée vis-à-vis de la corrosion pour les deux matériaux, due à un film d'oxyde passif et compact, avec toutefois une prépondérance pour le TA6V.

Les composés devant contribuer majoritairement à la composition des films passifs seront les plus stables thermodynamiquement et les moins solubles dans les conditions de pH, de potentiel et de température utilisées. D'après ces considérations, les composés qui seront censés participer à la composition de film passif formés à la surface de l'alliage 304L lors de son contact avec la solution aqueuse à 3% NaCl vont être  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  [49, 137]. Par contre, dans l'alliage Ti6Al4V le film formé est du  $\text{TiO}_2$ .

Finalement, il ressort de cette étude que le comportement électrochimique de l'alliage à base de titane Ti6Al4V est meilleur que celui de l'acier inoxydable 304L dans les conditions considérées.

*CONCLUSION  
GENERALE*

## CONCLUSION GENERALE

\*\*\*\*\*

Ce travail avait pour but d'entreprendre une étude électrochimique de l'alliage à base de titane Ti6Al4V. L'effet du traitement de surface par nitruration en bain de sels est aussi considéré.

Le comportement électrochimique de cet alliage (suivi du potentiel à l'abandon, polarisation cyclique, impédance électrochimique), a été évalué vis-à-vis de trois milieux agressifs souvent rencontrés dans la littérature: une solution alcaline à 3% NaCl assimilée à de l'eau de mer, de l'acide sulfurique 0.1N et un milieu physiologique simulé au corps humain (SBF).

Les courbes de polarisation, tracées à différentes vitesses de balayage (5, 1, 0,5 et 0,25mV/s) dans les trois milieux d'étude, montrent l'existence d'un large domaine de passivation : on constate, en effet, qu'au potentiel anodique de 3V, c'est toujours le domaine passif qui prévaut, le potentiel de piquuration n'ayant pas encore été atteint. Le balayage retour indique que le potentiel de corrosion du système s'est anobli : il est toujours positif quel que soit le milieu ou la vitesse de balayage. Par ailleurs, le balayage retour montre que le courant de corrosion reste globalement très faible, de l'ordre du nanoampère. Ces observations confirment manifestement la très bonne stabilité du film passif, due à une couche protectrice existant dans un large domaine de potentiel. Notons que la vitesse de balayage n'a pas grande influence sur le phénomène de passivation. Cependant, elle influe sur le potentiel de corrosion ainsi que le courant de passivation. Les faibles vitesses ont donné une bonne stabilité du système et le temps suffisant pour la croissance du film d'oxyde. Par conséquent, on peut conclure que des vitesses comprises entre 1mV/s et 0,25 mV/s constituent les vitesses les plus adéquates pour l'étude de ce système du point de vue électrochimique.

Sur un autre plan, l'étude par impédance électrochimique nous a permis d'établir les diagrammes de Nyquist et de Bode autour du potentiel d'équilibre, et ensuite à des potentiels imposés dans le domaine de passivation. On a constaté que le comportement du système n'est pas purement capacitif et de ce fait, il y a lieu de prendre en considération l'élément de constante de phase CPE.

Les diagrammes d'impédance pour les différents potentiels imposés sur le palier de passivation ne sont composés que d'une simple boucle. Ce résultat implique que le circuit équivalent de l'interface peut être assimilé à une résistance  $R_s$ , celle de l'électrolyte, en série avec l'élément constante de phase (CPE) qui est lui-même en parallèle avec la résistance de transfert ( $R_{tc}$ ). Ce modèle de circuit, dit de Randles, semble donc ne posséder qu'une constante de temps. Il est à remarquer que plus la boucle capacitive est grande, plus la résistance de transfert de charges à l'interface métal/solution augmente.

Les paramètres des impédances extraits des diagrammes de Bode et de Nyquist dans les trois milieux d'étude, montrent qu'avec l'augmentation du potentiel appliqué pris sur le palier de passivation, la résistance de transfert de charges, l'exposant  $n$  et le déphasage maximal croissent également, alors que la capacité diminue, signifiant que l'on se rapproche du comportement purement capacitif, ce qui est attribué à la croissance d'un film d'oxyde passif et compact.

Nous avons également étudié l'influence d'un traitement de nitruration en bain de sels sur le comportement mécanique et électrochimique de l'alliage à base de Titane Ti6Al4V. L'objectif recherché étant de mettre en évidence les avantages et les inconvénients apportés par ce traitement.

Les observations microscopiques nous ont permis de délimiter la couche de nitruration. L'imagerie par MEB a bien montré l'existence de la porosité à la surface du matériau traité.

Le traitement de nitruration a conduit à l'augmentation du durcissement superficiel d'un facteur 1,3 fois par rapport à celle de la matrice suite à la formation de nitrures de titane.

L'analyse par rayons X des échantillons traités nous a permis l'identification des nitrures de titane  $TiN$  et  $Ti_2N$  formés à la surface.

Les résultats de la caractérisation électrochimique des alliages traités ont montré qu'au premier stade d'immersion dans NaCl 3%, le potentiel de corrosion est noble, la résistance de polarisation est élevée donc la protection est efficace. Après 14 jours d'immersion, la résistance de polarisation diminue, le potentiel de corrosion est devenu moins noble et le revêtement subit une dissolution. L'hystérésis positive obtenue lors du balayage retour, indique que la couche de nitruration est moins stable.

Les diagrammes d'impédance ont montré que le comportement est capacitif pendant les premières heures d'immersion, et que la résistance de transfert de charges diminue avec le temps d'immersion, suite à la pénétration du fluide à travers les pores et la dégradation du revêtement.

A partir de 24 heures il y a une apparition d'une deuxième constante de temps qui se traduit par l'impédance de Warburg qui reflète une diffusion semi infinie à travers les pores. Après 250 heures d'immersion le système est pratiquement devenu stationnaire.

On peut conclure que la nitruration en bain de sels a permis d'améliorer les propriétés mécaniques de l'alliage Ti6Al4V, par contre le comportement électrochimique à long terme d'immersion est médiocre dans ces conditions d'étude, ceci est lié à l'existence de la porosité dans la couche de combinaison.

Il ressort aussi de l'étude comparative entre le Ti6Al4V et le 304L, que l'alliage à base de titane présente un meilleur comportement électrochimique qui se traduit par un large domaine de passivation et une hystérésis négative lors du tracé des courbes de polarisation cyclique.

### ***Perspectives***

Afin de mieux comprendre le phénomène de passivation et la nature de film d'oxyde formé à la surface de l'alliage Ti6Al4V d'autres techniques de caractérisation de la surface adéquates et performantes doivent être envisagées, en particulier XPS et la technique Raman.

Une seconde perspective concerne l'application d'autres revêtements de surface à l'instar de la nitruration ionique, par plasma, etc.

Enfin, le dernier point concerne une étude sur le plan tribologique afin d'évaluer la synergie entre les phénomènes d'usure et de corrosion.

*REFERENCES*  
*BIBLIOGRAPHIQUES*

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

\*\*\*\*\*

- [1] D. Landolt, Traité des matériaux, *Corrosion et chimie de surface* (1997).
- [2] K.E. Heuslen, D. Landolt, *Pure and Appl. Chem.*, 61, 19 (1989).
- [3] J.L. Crolet, Interfaces et surfaces en métallurgie, *Trans. Tech. Publ.*, 455 (1975).
- [4] Y. Adda, J.M. Dupouy, *Éléments de métallurgie physique. Corrosion, Oxydation, Applications, Tome 6* (1991).
- [5] A. Bouafsoun-Ltaief, Thèse de doctorat en co-tutelle entre l'Ecole Centrale de Lyon et l'Institut Supérieur de Biotechnologie de Monastir (2006).
- [6] M. Alejandro Antonio Franco, thèse de doctorat de l'université Claude Bernard Lyon 1, (2005).
- [7] M. Stern, A. Geary, Electrochemical polarization. I. A theoretical analysis of the shape of polarization curves, *J. Electrochem. Soc.*, 104 (1957) 56–63.
- [8] P. Lacombe, B. Baroux et G. Béranger, *les aciers inoxydables*, les éditions de Physique, France, 1016 (1990).
- [9] C. Lemaître, Thèse de Doctorat d'Etat de l'Université de Technologie de Compiègne, France (1990).
- [10] P. Fievet, Thèse de doctorat, INP Toulouse (1992).
- [11] J.-J. Lamoureux, *Précis de corrosion* (1994).
- [12] C. Gabrielli, Identification of electrochemical processes by frequency response analysis, Rapport technique 004/83, Solartron (1998).
- [13] S. Payan, Thèse de Doctorat de l'université de Bordeaux I (2001).
- [14] R.W-Wei Hsu, C.C. Yang, C.A. Huang, Y.S. Chen, Electrochemical corrosion properties of Ti–6Al–4V implant alloy in the biological environment, *Materials Science and Engineering*, A380 (2004), 100–109.
- [15] A. Choubey, R. Balasubraminiam, B. Basu, Effect of replacement of V by Nb and Fe on the electrochemical and corrosion behavior of Ti–6Al–4V in simulated physiological environment, *J. Alloys Compd.*, 381 (2004).
- [16] J. Pan, D. Thierry, C. Leygraf, Hydrogen peroxide toward enhanced oxide growth on titanium in PBS solution: Blue coloration and clinical relevance, *J. Biomed. Mater. Res.*, 30 (1996) 393.
- [17] J.E.G. Gonzalez, J.C. Mirza-Rosca, Study of the corrosion behavior of titanium and some of its alloys for biomedical and dental implant applications, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 471 (1999) 109–115.
- [18] J.B. Jorcin, thèse de doctorat de l'Institut National Polytechnique de Toulouse (2007).
- [19] S. Beauvais, thèse de doctorat de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris (2003).
- [20] F. Prima, thèse de doctorat de l'Institut National des Sciences Appliquées de Rennes (2000).
- [21] G. Texier, thèse de doctorat de l'Institut National des Sciences Appliquées de Rennes (2005).
- [22] Zhuo Cai, Ty Shafer, Ikuya Watanabe, Martha E. Nunn, Toru Okabe, Electrochemical characterization of cast titanium alloys, *Biomaterials*, 24 (2003), 213-218.
- [23] I. Gurappa, Characterization of different materials for corrosion resistance under simulated body fluid conditions, *Materials Characterization*, 49 (2002) 73-79.
- [24] T. Haure, Thèse de Doctorat de l'université de Limoges (2003).
- [25] Y-Z. Huang, D-J. Blackwood, Characterisation of titanium oxide film grown in 0.9% NaCl at



- different sweep rates, *Electrochimica Acta*, 51 (2005) 1099–1107.
- [26] C- E.B. Marino, L-H. Mascaro, E.I.S. characterization of a Ti-dental implant in artificial saliva media- Dissolution process of the oxide barrier, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 568 (2004) 115–120.
- [27] I. Gurrappa, D-V. Reddy, Characterisation of titanium alloy, IMI-834 for corrosion resistance under different environmental conditions, *Journal of Alloys and Compounds*, 390 (2005) 270–274.
- [28] M.M. Khaled , B.S. Yilbas , I.Y. Al-Qaradawi, P.G. Coleman, D. Abdulmalik, Z.S. Seddigi, A. Abulkibash, B.F. Abu-Sharkh, M.M. Emad, Corrosion properties of duplex treated Ti–6Al–4V alloy in chloride media using electrochemical and positron annihilation spectroscopy techniques, *Surface & Coatings Technology*, 201 (2006) 932–937.
- [29] Y. Khelifaoui, M. Kerkar, A. Bali, F. Dalard, Electrochemical characterisation of a PVD film of titanium on AISI 316L stainless steel, *Surface & Coatings Technology*, 200 (2006) 4523–4529.
- [30] K. Habib, Laser optical interferometry as NDT methods for cleaner and sustainable desalination plants pitting and crevice corrosion, *Desalination*, 166 (2004) 171-190.
- [31] M. Li, S. Luo, P. Wu, J. Shen, Photocathodic protection effect of TiO<sub>2</sub> films for carbon steel in 3% NaCl solutions, *Electrochimica Acta*, 50 (2005) 3401–3406.
- [32] C. Monticelli, A. Frignani, A. Bellosi, G. Brunoro, G. Trabanelli, The corrosion behaviour of titanium diboride in neutral chloride solution, *Corrosion Science*, 43 (2001) 979-992.
- [33] E. Almeida, M-R. Costa, N-D. Cristofaro, N. Mora, R. Catala, J-M. Puente, J-M. Bastidas, Titanium passivated lacquered tinplate cans in contact with foods, *Corrosion Engineering, Science and Technology*, Vol. 40, N°2 (2005).
- [34] Y. Xie, X. Liu, P- K. Chu, X. Zheng, C. Ding, Bioactive titanium-particle-containing dicalcium silicate coating, *Surface & Coatings Technology*, 200 (2005) 1950-1953.
- [35] B-S. Ng, I. Annergren, A-M. Soutar, K-A. Khor, A-E.W. Jarfors, Characterisation of a duplex TiO<sub>2</sub>/CaP coating on Ti6Al4V for hard tissue replacement, *Biomaterials*, 26 (2005) 1087–1095.
- [36] C. Jaeggi, P. Kern, J. Michler, T. Zehnder, H. Siegenthaler, Anodic thin films on titanium used as masks for surface micropatterning of biomedical devices, *Surface & Coatings Technology*, 200 (2005) 1913-1919.
- [37] K. Azumi, N. Yasui, M. Seo, Changes in the properties of anodic oxide films formed on titanium during long-term immersion in deaerated neutral solutions, *Corrosion Science*, 42 (2000) 885-896.
- [38] J-P. Gueneau de Mussy, J- V. Macpherson, J-L. Delplancke, Characterisation and behaviour of Ti/TiO<sub>2</sub>/noble metal anodes, *Electrochimica Acta*, 48 (2003) 1131-1141.
- [39] W. Zhang, C. Wang, W. Liu, Characterization and tribological investigation of sol–gel ceramic films on Ti–6Al–4V, *Wear*, 260 (2006) 379–386.
- [40] N-T.C. Oliveira, E-A. Ferreira, L-T. Duarte, S-R. Biaggio, R-C. Rocha-Filho, N. Bocchi, Corrosion resistance of anodic oxides on the Ti–50Zr and Ti–13Nb–13Zr alloys, *Electrochimica Acta*, 51 (2006) 2068-2075.
- [41] A-W.E. Hodgson, Y. Mueller, D. Forster, S. Virtanen, Electrochemical characterisation of passive films on Ti alloys under simulated biological conditions, *Electrochimica Acta*, 47 (2002) 1913-1923.
- [42] C-M. Lin, S-K. Yen, Biomimetic growth of apatite on electrolytic TiO<sub>2</sub> coatings in simulated body fluid, *Materials Science and Engineering C*, 26 (2006) 54–64.
- [43] A-K. Shukla, R. Balasubramaniam, S. Bhargava, Properties of passive film formed on CP titanium, Ti–6Al–4V and Ti–13.4Al–29Nb alloys in simulated human body conditions, *Intermetallics*, 13 (2005) 631–637.
- [44] D-J. Blackwood, S-K.M. Chooi, Stability of protective oxide films formed on a porous titanium, *Corrosion Science*, 44 (2002) 395–405.

- [45] R. Yannick, thèse de doctorat, Ecole des Mines de Paris (2007).
- [46] E. Delvat, thèse de doctorat de l'INSA de Rennes (2006).
- [47] A. Magnée, Traitements thermochimiques et tribologique de l'alliage Ti-6Al-4V pour applications en ingénierie biomédicale, p 79-87, 27-29 juin 2001, ATTT (2001), Lille.
- [48] R. Schmidt, Comportement des matériaux dans les milieux biologiques. Traité des matériaux, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes 7 (1999).
- [49] M. Bouttemy, thèse de doctorat de l'Université de Paris XI (2006).
- [50] L. Mendoza Blanco, Thèse de doctorat de l'Université Paris VI (2003).
- [51] J.P. Beringer, Christine A. Orme, Jeremy L. Gilbert, Direct observation of hydration of TiO<sub>2</sub> on Ti using electrochemical AFM: freely corroding versus potentiostatically held, *Surface Science*, 491 (2001) 370-387.
- [52] G.M. Ingo, S. Kaciulis, A. Mezzi, T. Valente, F. Casadei, G. Gusmano, Characterization of composite titanium nitride coatings prepared by reactive plasma spraying, *Electrochimica Acta*, 50 (2005) 4531-4537.
- [53] P. Dubruel, E. Vanderleyden, M. Bergada, I. De Paepe, H. Chen, S. Kuypers, J. Luyten, J. Schrooten, L. Van Hoorebeke, E. Schacht, Comparative study of silanisation reactions for the biofunctionalisation of Ti-surfaces, *Surface Science*, 600 (2006) 2562-2571.
- [54] B.S. Mann, Vivek Ary, A.K. Maiti, M.U.B. Rao, Pankaj Joshi, Corrosion and erosion performance of HVOF/TiAlN PVD coatings and candidate materials for high pressure gate valve application, *Wear*, 260 (2006) 75-82.
- [55] D. Krupa, J. Baszkiewicz, B. Rajchel, A. Barcz, J.W. Sobczak, A. Bilin'ski, Effect of sodium-ion implantation on the corrosion resistance and bioactivity of titanium, *Vacuum*, 78 (2005) 161-166.
- [56] H. Schmidt, G. Stechemesser, J. Witte, M. Soltani-Farshi, Depth distributions and anodic polarization behaviour of ion implanted Ti6Al4V, *Corrosion Science*, Vol.39, N°8 (1998) 1533-1545.
- [57] J.F. Marco, A. Cuesta, M. Gracia, J.R. Gancedo, P. Panjan, D. Hanzel, Influence of a deposited TiO<sub>2</sub> thin layer on the corrosion behaviour of TiN-based coatings on iron, *Thin Solid Films*, 492 (2005) 158-165.
- [58] D.Q. Peng, X.D. Bai, F. Pan, H. Sun, B.S. Chen, Influence of titanium ion implantation on the corrosion behavior of zircalloy-4 in 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, *Materials Chemistry and Physics*, 94 (2005) 87-91.
- [59] D.Q. Peng, X.D. Bai, F. Pan, H. Sun, Influence of titanium ions implantation on corrosion behavior of zircalloy-2 in 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, B 229 (2005) 269-275.
- [60] Mei Zhang, Honglian Wang, Xidong Wang, Wenchao Li, Complex impedance study on nano-CeO<sub>2</sub> coating TiO<sub>2</sub>, *Materials and Design*, 27 (2006) 489-493.
- [61] Moucheng Li, Suzhen Luo, Pengfei Wu, Jianian Shen, Photocathodic protection effect of TiO<sub>2</sub> films for carbon steel in 3% NaCl solutions, *Electrochimica Acta*, 50 (2005) 3401-3406.
- [62] R.A. Zoppi, B.C. Trasferetti, C.U. Davanzo, Sol/gel titanium dioxide thin films on platinum substrates: preparation and characterization, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 544 (2003) 47-57.
- [63] Julija Sabataityte, Ilona Oja, Frank Lenzmann, Olga Volobujeva, Malle Krunks, Characterization of nanoporous TiO<sub>2</sub> films prepared by sol-gel method, *C.R. Chimie* (2005).
- [64] Wei Xu, Wangyu Hu, Meiheng Li, Cui'e Wen, Sol-gel derived hydroxyapatite/titania biocoatings on titanium substrate, *Materials Letters*, 60 (2006) 1575-1578.
- [65] I. Alessandri, L. Armelao, E. Bontempi, G. Bottaro, L.E. Depero, F. Poli, E. Tondello, Sol-gel synthesis and characterization of lamellar mesostructured titania films, *Materials Science and Engineering*, C 25 (2005) 560-564.

- [66] Chi-Min Lin, Shioh-Kang Yen, Biomimetic growth of apatite on electrolytic TiO<sub>2</sub> coatings in simulated body fluid, *Materials Science and Engineering*, C 26 (2006) 54-64.
- [67] P. Kern, P. Schwaller, J. Michler, Electrolytic deposition of titania films as interference coatings on biomedical implants: Microstructure, chemistry and nano-mechanical properties, *Thin Solid Films*, 494 (2006) 279 – 286.
- [68] Boon Sing Ng, Ingegerd Annergren, Andrew M. Soutar, K.A. Khor, Anders E.W. Jarfors, Characterisation of a duplex TiO<sub>2</sub>/CaP coating on Ti6Al4V for hard tissue replacement, *Biomaterials*, 26 (2005) 1087–1095.
- [69] R. Narayanan, S.K. Seshadri, Point defect model and corrosion of anodic oxide coatings on Ti–6Al–4V, *Corrosion Science*, 50 (2008) 1521–1529.
- [70] V. Raman, S. Tamilselvi, N. Rajendran, Electrochemical impedance spectroscopic characterization of titanium during alkali treatment and apatite growth in simulated body fluid, *Electrochimica Acta*, 52 (2007) 7418-7424.
- [71] M.E.P. Souza, M. Ballester, C.M.A. Freire, EIS characterisation of Ti anodic oxide porous films formed using modulated potential, *Surface & Coatings Technology*, 201 (2007) 7775–7780.
- [72] Amparo M. Gallardo-Moreno, Miguel A. Pacha-Olivenza, Laura Saldan˜a, Ciro Pe´rez-Giraldo, Jose´ M. Bruque, Nuria Vilaboa, M. Luisa Gonza´lez-Martı´n, In vitro biocompatibility and bacterial adhesion of physico-chemically modified Ti6Al4V surfaces by means of UV irradiation, *Acta Biomaterialia*, 5 (2009) 181–192.
- [73] S. Mato, G. Alcal’a, T.G. Woodcock, A. Gebert, J. Eckert, L. Schultz, Corrosion behaviour of a Ti-base nanostructure-dendrite composite, *Electrochimica Acta*, 50 (2005) 2461–2467.
- [74] Zhongping Yao, Zhaohua Jiang, Shigang Xin, Xuetong Sun, Xiaohong Wu, Electrochemical impedance spectroscopy of ceramic coatings on Ti–6Al–4V by micro-plasma oxidation, *Electrochimica Acta*, 50 (2005) 3273–3279.
- [75] W.B. Nowak, E.X. Sun, Electrochemical characteristics of Ti–6Al–4V alloy in 0.2 N NaCl solution. II. Kinetic behaviors and electric field in passive film, *Corrosion Science*, 43 (2001) 1817-1838.
- [76] Vladimir A. Lavrenko, A.D. Panasyuk, Martine Desmaison-Brut, V.A. Shvets, Jean Desmaison, Kinetics and mechanism of electrolytic corrosion of titanium-based ceramics in 3% NaCl solution, *Journal of the European Ceramic Society*, 25 (2005) 1813–1818.
- [77] G.T. Liu, J.G. Duh, K.H. Chung, J.H. Wang, Mechanical characteristics and corrosion behavior of (Ti,Al)N coatings on dental alloys, *Surface & Coatings Technology*, 200 (2005) 2100–2105.
- [78] S. Barril, S. Mischler, D. Landolt, Electrochemical effects on the fretting corrosion behaviour of Ti6Al4V in 0.9% sodium chloride solution, *Wear*, 259 (2005) 282–291.
- [79] Slavko V. Mentus, Electrochemical response of a composite Pt/TiO<sub>2</sub> layer formed potentiodynamically on titanium surfaces, *Electrochimica Acta*, 50 (2005) 3609–3615.
- [80] F.A. Bonilla, T.S. Ong, P. Skeldon, G.E. Thompson, J. Piekoszewski, A.G. Chmielewski, B. Sartowska, J. Stanislawski, Enhanced corrosion resistance of titanium foil from nickel, nickel–molybdenum and palladium surface alloying by high intensity pulsed plasmas, *Corrosion Science*, 45 (2003) 403–412.
- [81] F. Contu, B. Elsener, H. Bohni, Serum effect on the electrochemical behaviour of titanium, Ti6Al4V and Ti6Al7Nb alloys in sulphuric acid and sodium hydroxide, *Corrosion Science*, 46 (2004) 2241–2254.
- [82] A. Balyanov, J. Kutnyakova, N.A. Amirkhanova, V.V. Stolyarov, R.Z. Valiev, X.Z. Liao, Y.H. Zhao, Y.B. Jiang, H.F. Xu, T.C. Lowe, Y.T. Zhu, Corrosion resistance of ultra fine-grained Ti, *Scripta Materialia*, 51 (2004) 225–229.
- [83] W.B. Utomo, S.W. Donne, Electrochemical behaviour of titanium in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>–MnSO<sub>4</sub> electrolytes, *Electrochimica Acta*, 51 (2006) 3338-3345.

- [84] C. Leinenbach, C. Fleck, D. Eifler, The cyclic deformation behaviour and fatigue induced damage of the implant alloy TiAl6Nb7 in simulated physiological media, *International Journal of Fatigue*, 26 (2004) 857–864.
- [85] S. Gokul, Lakshmi, V. Raman, N. Rajendran, M.A.K. Babi, D. Arivuoli, *In vitro* corrosion behaviour of plasma nitrated Ti–6Al–7Nb orthopaedic alloy in Hanks solution, *Science and Technology of Advanced Materials*, 4 (2003) 415–418.
- [86] Maan Aziz-Kerrzo, Kenneth G. Conroy, Anna M. Fenelon, Sinead T. Farrell, Carmel B. Breslin, Electrochemical studies on the stability and corrosion resistance of titanium-based implant materials, *Biomaterials*, 22 (2001) 1531-1539.
- [87] A.M. Schmidt, D.S. Azambuja, Effect of Fluoride Ions on Ti6Al4V Alloy Passivation in Lactated Ringer's Serum, *Materials Research*, Vol. 6, N°2 (2003).
- [88] G.T. Burstein, C. Liu, R.M. Souto, The effect of temperature on the nucleation of corrosion pits on titanium in Ringer's physiological solution, *Biomaterials*, 26 (2005) 245–256.
- [89] R. Wen-Wei Hsu, Chun-Chen Yang, Ching-An Huang, Yi-Sui Chen, Investigation on the corrosion behavior of Ti–6Al–4V implant alloy by electrochemical techniques, *Materials Chemistry and Physics*, 86 (2004) 269–278.
- [90] V. Raman, S. Nagarajan, N. Rajendran, Electrochemical impedance spectroscopic characterisation of passive film formed over  $\beta$ Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr alloy, *Electrochemistry Communications*, 8 (2006) 1309–1314.
- [91] S. Tamilselvi, V. Raman, N. Rajendran, Corrosion behaviour of Ti–6Al–7Nb and Ti–6Al–4V ELI alloys in the simulated body fluid solution by electrochemical impedance spectroscopy, *Electrochimica Acta*, 52 (2006) 839–846.
- [92] E. Pelaez-Abellan, L. Rocha-Sousa, W.-D. Muller, A.C. Guastaldi, Electrochemical stability of anodic titanium oxide films grown at potentials higher than 3V in a simulated physiological solution, *Corrosion Science*, 49 (2007) 1645–1655.
- [93] Anelise M. Schmidt, Denise S. Azambuja, Emilse M.A. Martini, Semiconductive properties of titanium anodic oxide films in Mc Ilvaine buffer solution, *Corrosion Science*, 48 (2006) 2901-2912.
- [94] M.V. Popa, I. Demetrescu, E. Vasilescu, P. Rob, A. Santana Lopez, J. Mirza-Rosca, C. Vasilescu, D. Ionita, Corrosion susceptibility of implant materials Ti–5Al–4V and Ti–6Al–4Fe in artificial extra-cellular fluids, *Electrochimica Acta*, 49 (2004) 2113–2121.
- [95] X. He, J.J. Noël, D.W. Shoesmith, Crevice corrosion damage function for grade-2 titanium of iron content 0.078wt% at 95°C, *Corrosion Science*, 47 (2005) 1177–1195.
- [96] G. Despert, Thèse de Doctorat de l'université Pierre et Marie Curie - Paris VI (2003).
- [97] M.F. Lo'pez, J.A. Jime'nez, A. Gutie'rrez, Corrosion study of surface-modified vanadium-free titanium alloys, *Electrochimica Acta*, 48 (2003) 1395-1401.
- [98] Metikos-Hukovic, M. Kwokal A., The Influence of Niobium and Vanadium on Passivity of Titanium-based Implants in Physiological Solution, *Biomaterials*, 24 (2003) 3765-3775.
- [99] Natalia V. Pimenova, Thomas L. Starr, Electrochemical and corrosion behavior of Ti–xAl–yFe alloys prepared by direct metal deposition method, *Electrochimica Acta*, 51 (2006) 2042–2049.
- [100] M. Karthega, V. Raman, N. Rajendran, Influence of potential on the electrochemical behaviour of  $\beta$  titanium alloys in Hank's solution, *Acta Biomaterialia*, 3 (2007) 1019-1023.
- [101] C.X. Wang, M. Wang, X. Zhou, Nucleation and growth of apatite on chemically treated titanium alloy: an electrochemical impedance spectroscopy study, *Biomaterials*, 24 (2003) 3069–3077.
- [102] P. Tar'in, I. Alonso, A.G. Sim'on, J.M. Bad'ia, N.M. Piris, Characterization of the  $\alpha \leftrightarrow \beta$  transformations in a Ti–6Al–2Sn–4Zr–6Mo (wt.%) alloy, *Materials Science and Engineering A*, 481-482(2007) 559-561.
- [103] M. Ueda, M.M. Silva, C.M. Lepienski, P.C. Soares Jr., J.A.N. Gonçalves, H. Reuther, High

- temperature plasma immersion ion implantation of Ti6Al4V, *Surface & Coatings Technology*, 2001 (2007) 4953-4956.
- [104] R.M. Souto, H. Alanyali, Electrochemical characteristics of steel coated with TiN and TiAlN coatings, *Corrosion Science*, 42 (2000) 2201-2211.
- [105] C. Delgado-Alvarado, P.A. Sundaram, Corrosion evaluation of Ti-48Al-2Cr-2Nb (at.%) in Ringer's solution, *Acta Biomaterialia*, 2 (2006) 701-708.
- [106] P. Pe'rez, Influence of nitriding on the oxidation behaviour of titanium alloys at 700 °C, *Surface & Coatings Technology*, 191 (2005) 293-302.
- [107] Mahfujur Rahman, I. Reid, P. Duggan, D.P. Dowling, G. Hughes, M.S.J. Hashmi, Structural and tribological properties of the plasma nitrided Ti-alloy biomaterials: Influence of the treatment temperature, *Surface & Coatings Technology*, 201 (2007) 4865-4872.
- [108] F.D. Laid, T.I.Wu, Surface modification of Ti6Al4V by cyaniding and nitriding, *Surface & Coatings Technology*, 58(1993) 79-81.
- [109] P. Budzynski, A.A. Youssef, J. Sielanko, Surface modification of Ti-6Al-4V alloy by nitrogen ion implantation, *Wear*, 261 (2006) 1271-1276.
- [110] Zhiyong He, Zhenxia Wang, Wenbo Wang, Ailan Fan, Zhong Xu, Surface modification of titanium alloy Ti6Al4V by plasma niobium alloying process, *Surface & Coatings Technology*, 210 (2007) 5705-5709.
- [111] K. Matsuura, M. Kudoh, Surface modification of titanium by a diffusional carbonitriding method, *Acta Materialia*, 50 (2002) 2693-2700.
- [112] M. Masmoudi, D. Capek, R. Abdelhedi, F. El Halouani, M. Wery, Application of surface response analysis to the optimisation of nitric passivation of cp titanium and Ti6Al4V, *Surface & Coatings Technology*, 200 (2006) 6651-6658.
- [113] Da-Yung Wang, Yin-Yu Chang, Chi-Lung Chang, Yu-Wei Huang, Deposition of diamond-like carbon films containing metal elements on biomedical Ti, *Surface & Coatings Technology*, 200 (2005) 2175 - 2180
- [114] S. Gokul Lakshmi, S. Tamilselvi, N. Rajendran, M.A.K. Babi, D. Arivuoli, Electrochemical behaviour and characterisation of plasma nitrided Ti-5Al-2Nb-1Ta orthopaedic alloy in Hanks solution, *Surface and Coatings Technology*, 182 (2004) 287-293.
- [115] L. Thair, U. Kamachi Mudali, N. Bhuvaneshwaran, K.G.M. Nair, R. Asokamani, B. Raj, Nitrogen ion implantation and in vitro corrosion behavior of as-cast Ti-6Al-7Nb alloy, *Corrosion Science*, 44 (2002) 2439-2457.
- [116] Aravind Vadiraj, M. Kamaraj, Effect of surface treatments on fretting fatigue damage of biomedical titanium alloys, *Tribology International*, 40 (2007) 82-88.
- [117] Chenglong Liu, Paul K. Chu, Guoqiang Lin, Dazhi Yang, Effects of Ti/TiN multilayer on corrosion resistance of nickel-titanium orthodontic brackets in artificial saliva, *Corrosion Science*, 49 (2007) 3783-3796.
- [118] M. Topić, T. Ntsoane, R.B. Heimann, Microstructural characterisation and stress determination in as-plasma sprayed and incubated bioconductive hydroxyapatite coatings, *Surface & Coatings Technology*, 201 (2006) 3633-3641.
- [119] Y.T. Zhao, Z. Zhang, Q.X. Dai, D.Y. Lin, S.M. Li, Microstructure and bond strength of HA(+ZrO<sub>2</sub>+Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)/Ti6Al4V composite coatings fabricated by RF magnetron sputtering, *Surface & Coatings Technology*, 200 (2006) 5354-5363.
- [120] Sarinn David Pech, thèse de doctorat de l'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon (2006).
- [121] J.-P. Bars, D. David, E. Etchessahar, J. Debuigne, Titanium  $\alpha$ -nitrogen solid solution formed by high temperature nitriding: diffusion of nitrogen, hardness and crystallographic parameters, *Metall. Trans, A, Phys. Metall. Mater. Sci.*, 14 A (1983) 1537.
- [122] G. Rondelli, P. Torricelli, M. Fini, R. Giardino, *In vitro* corrosion study by EIS of a nickel-free stainless steel for orthopaedic applications, *Biomaterials*, 26 (2005) 739-744.

- [123] Ani Zhecheva, Wei Sha, Savko Malinov, Adrian Long, Enhancing the microstructure and properties of titanium alloys through nitriding and other surface engineering methods, *Surface & Coatings Technology*, 200 (2005) 2192–2207.
- [124] L. Marot, thèse de doctorat de l'Université de Poitiers (2001).
- [125] Javier Arturo Montes de Oca-Valero, thèse de doctorat de l'Université de Bordeaux I (2002).
- [126] David Pye, Practical nitriding and ferritic nitrocarburizing, ASM International (2003).
- [127] L. Thair, U. Kamachi Mudali, S. Rajagopalan, R. Asokamani, Baldev Raj, Surface characterization of passive film formed on nitrogen ion implanted Ti–6Al–4V and Ti–6Al–7Nb alloys using SIMS, *Corrosion Science*, 45 (2003) 1951–1967.
- [128] D. Ghiglione C. Leroux, C. Tournier, Traité des matériaux métalliques, Techniques de l'Ingénieur, Paris, France M1227 (1996) 1-44.
- [129] R. Morita, K. Azuma, S. Inoue, R. Miyano, Corrosion resistance of TiN coatings produced by various dry processes, *Surface and Coating Technology*, 136 (2001) 207-210.
- [130] B.S. Yilbas, A.Z. Sahin, A.Z. Al-Garni, Plasma nitriding of Ti-6Al-4V alloy to improve some tribological properties, *Surface and Coating Technology*, 80 (1996) 287-292.
- [131] P. Misaelides, A. Hatzidimitriou, F. Noli, A.D. Pogrebnyak, Y.N. Tyurin, S. Kosionidis, Preparation, characterization and corrosion behavior of protective coatings on stainless steel samples deposited by plasma detonation techniques, *Surface and Coatings Technology*, 180-181 (2004) 290-296.
- [132] K. Shalini, S. Chandrasekaran, S.A. Shivashankar, Growth of nanocrystalline TiO<sub>2</sub> films by MOCVD using a novel precursor, *Journal of Crystal Growth*, 284 (2005) 388–395.
- [133] S. Gastaud, thèse de doctorat de l'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon (2002).
- [134] S. Skale, V. Dolec̃ek, M. Slemnik, Substitution of the constant phase element by Warburg impedance for protective coatings, *Corrosion Science*, 49 (2007) 1045–1055.
- [135] P. Lours, G. Bernhart, T. Cutard, D. Delagnes, V. Velay, Axe "Comportement, Durabilité et Structure des Matériaux (CDSM)", (2006).
- [136] I. Fonteneau, J. Ledion, G. Nouail, Pour le Groupe de travail "Acier inoxydable" de la Commission "Corrosion-Protection des réseaux" de l'ASTEE (2003).
- [137] A. Machet, Thèse de Doctorat de l'université Pierre et Marie Curie - Paris VI (2004).

# RESUME

Le titane et ses alliages sont largement utilisés dans les domaines aéronautique et spatial ainsi que dans l'industrie automobile, spécialement l'alliage Ti6Al4V, en raison de leurs propriétés mécaniques et physicochimiques intéressantes, en particulier leur excellente résistance à la corrosion, faible densité et températures de fusion relativement élevées.

De plus, grâce à leur biocompatibilité avec les tissus humains, les alliages de titane constituent des matériaux de choix en orthopédie et en implantologie.

L'objectif de ce travail est de caractériser, d'une manière électrochimique et mécanique, l'alliage Ti-6Al-4V, dans différents milieux agressifs à savoir : une solution alcaline à 3% NaCl simulée à l'eau de mer, un milieu acide décinormale d'acide sulfurique ( $H_2SO_4$  0.1N) et un milieu physiologique simulé au corps humain (SBF).

Nous avons également étudié l'influence d'un traitement de nitruration en bain de sels sur le comportement mécanique et électrochimique de cet l'alliage dans NaCl 3% dans la perspective d'évaluer le comportement mécanique du matériau revêtu d'une couche de nitrure.

Les courbes de polarisation cyclique montrent que l'alliage est passivable dans un large domaine de potentiel dans les trois milieux agressifs suite à la formation d'un film d'oxyde généralement de  $TiO_2$ . La vitesse de balayage a une influence sur le courant de passivation. Les diagrammes d'impédance pour les différents potentiels imposés sur le palier de passivation ne sont composés que d'une simple boucle. Le comportement est capacitif et la résistance de transfert de charges augmente avec l'augmentation du potentiel appliqué.

Les observations microscopiques nous ont permis de délimiter la couche de nitruration, l'imagerie par MEB ayant bien montré l'existence d'une porosité à la surface du matériau nitruré en bain de sels.

Le durcissement superficiel par traitement de nitruration a augmenté la dureté de la surface de 1,3 fois par rapport à celle de la matrice, suite à la formation de nitrures de titane ( $TiN$  et  $Ti_2N$ ).

L'acier inoxydable est connu pour ses aptitudes de résistance à la corrosion dans de nombreux milieux. Cependant, l'étude comparative menée entre le Ti6Al4V et l'acier inoxydable 304L, a bien montré que le premier présente un meilleur comportement électrochimique se traduisant par un large domaine de passivation.

**Mots clés :** Ti6Al4V, polarisation cyclique, impédance électrochimique, nitruration.

# ABSTRACT

Titanium and its alloys are widely used in the aerospace sectors and the cars industry, especially the Ti6Al4V alloy, because of their interesting mechanicals and physico-chemicals properties, in particular their excellent corrosion resistant, low density and relatively high melting temperature. Moreover, their good biocompatibility with human tissues, the titanium alloys constitute materials of choice in orthopaedic and implantology.

The objective of this work is to make an electrochemical and mechanical characterization of titanium alloy Ti-6Al-4V, in various corrosive conditions with knowing : an alkaline solution with 3% NaCl simulated to sea water, an acid medium decinormal of sulphuric acid ( $H_2SO_4$  0.1N) and a physiological medium simulated with the human body (SBF).

We also studied the influence of a salt bath nitriding treatment on the mechanical and electrochemical behaviour of this alloy in 3% NaCl, with a view to evaluate the mechanical behaviour of covered material of a nitride layer. Cyclic polarization curves show that the alloy is passivate in a large field of potential in the three corrosive conditions due to the formation of an oxide film generally of  $TiO_2$ . The scanning rate has an influence on the passivation current. The impedance diagrams for the various imposed potentials on the passivation field are made up only of one simple loop, the behaviour is capacitive and the transfer resistance increase with the increase of applied potential.

The microscopic observations enabled us to delimit the nitriding layer, the imagery by MEB showed the existence of porosity on the surface of nitrated material in salt bath.

The nitriding treatment increase the surface hardness 1,3 times compared to that of the matrix following the titanium nitride formation ( $TiN$  and  $Ti_2N$ ).

The stainless steel is known for its aptitudes of corrosion resistance in many mediums .However, the comparative study between Ti6Al4V and the stainless steel 304L, showed that the first presents a better electrochemical behaviour result of a large passivation field.

**Key words :** Ti6Al4V, cyclic polarization, electrochemical impedance, nitriding.



## ملخص

التيتان و خلانطه خاصة  $Ti6Al4V$  تستعمل بكثرة في مجال الصناعات الجوية، الفضاء وكذلك صناعة السيارات وهذا راجع إلى مجموعة من الخصائص الميكانيكية و الفيزياء- كيميائية المهمة خاصة مقاومة التآكسد وضعف الكثافة مع درجة انصهار نوعا ما مرتفعة. بالإضافة إلى قابلية الجسم البشري لهذه المواد جعلهما تستعمل بكثرة في المجال الطبي (طب العظام، الأسنان الإصطناعية) .

الهدف من هذا العمل هو معاينة السلوك الإلكتروكيميائي والميكانيكي لخليط التيتان  $Ti-6Al-4V$  في عدة وسائط مؤكسدة: مثل محلول مائي 3%  $NaCl$  مشابه لماء البحر و حمض السولفوريك 0.1 ن، ووسط آخر مشابه للجسم البشري (SBF). قمنا كذلك بدراسة تأثير النترجة بواسطة الأملاح على السلوك الإلكتروكيميائي والميكانيكي لهذا الخليط في وسط مائي 3%  $NaCl$ . منحنيات الإستقطاب الحلقية تدل على أن للخليط سلوك سلبي اتجاه التآكل و هذا في مجال كبير من التوتر وفي المحاليل الثلاثة وهذا راجع لتشكل أو أكسيد على السطح غالبا ما يكون  $TiO_2$  ، مع الملاحظة بأن سرعة المسح لها تأثير على تيار التآكسد .

منحنيات الممانعة لمختلف التوترات في منطقة السلوك السلبي مركبة من حلقة واحدة ، السلوك سعوي ومقاومة انتشار الشحنات تتناسب طرذا مع التوتر المطبق.

الملاحظات المجهرية سمحت لنا بتحديد طبقة النترجة، صور المجهر الالكتروني للمسح بينت بأن السطح يحتوي على مسامات. صلادة السطح اكبر ب 1.3 من صلادة القلب وهذا راجع لتشكل نترورات التيتان ( $TiN$  et  $Ti_2N$ ) اللذان يتميزان بخصائص ميكانيكية عالية.

الفولاذ الغير قابل للتآكسد يتميز بمقاومة كبيرة للتآكل في عدة أوساط. الدراسة المقارنة بين  $Ti6Al4V$  و 304L بينت أن لخليط التيتان سلوك إلكتروكيميائي أفضل وهذا راجع لاحتوائه على سلوك سلبي اتجاه التآكل في مجال أكبر للتوتر.

الكلمات المفتاحية:  $Ti6Al4V$  ، الإستقطاب الحلقي، الممانعة الإلكتروكيميائية ، النترجة