

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

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

N° d'ordre :
Série :

MEMOIRE

Présenté pour obtenir le diplôme de Magister en Physique

Spécialité : Sciences des Matériaux

Option : Métallurgie

THEME

Etude de la Corrosion des Alliages base Co-Cr

Par

Abdelghani Boucheham

Soutenu le : 24 / 06 / 2010

Devant le jury :

Président	A. Boubertakh	Pr.	Université Mentouri-Constantine
Rapporteur	A. Karaali	M. C.	Université Mentouri-Constantine
Examineurs	K. Mirouh	M. C.	Université Mentouri-Constantine
	N. Boukheit	Pr.	Université Mentouri-Constantine
	C. Serrar	M. C.	Université Mentouri-Constantine

Remerciements

*J'exprime mes profonds remerciements à mon encadreur, monsieur **A. Karaali** maitre de conférences à l'université de Constantine pour l'aide compétente qu'il m'a apportée et pour son encouragement. Son œil critique m'a été très précieux pour structurer le travail et pour améliorer la qualité des différentes sections.*

*Ensuite, c'est à monsieur **A. Boubertakh** professeur à l'université de Constantine, que j'adresse mes sincères remerciements pour avoir accepté de participer au jury en sa qualité de président.*

*Je souhaite remercier également monsieur **K. Mirouh** professeur à l'université de Constantine de s'être intéressé à ce travail et d'avoir accepté de l'examiner.*

*Mes remerciements vont également à monsieur **C. Serrar** maitre de conférences à l'université de Constantine de s'être intéressé à mon travail et d'avoir accepté de l'examiner.*

*Je suis profondément reconnaissant à monsieur **N. Boukheit** professeur à l'université de Constantine, de m'avoir fait l'honneur d'accepter de me consacrer beaucoup de temps pour examiner mon travail. Ses interventions étaient ponctuelles mais très fructueuses.*

Merci aussi à tous mes collègues et amis de qui se reconnaîtront ici. Je leur exprime ma profonde sympathie et leur souhaite beaucoup de bien.

Mes pensées finales reviendront à mon père, ma mère et mes frères qui m'ont soutenu pendant toutes ces années, chacun à sa manière, et sans qui je n'aurais pas pu aller au bout de mes projets ... Merci !

Sommaire

Introduction générale	01
Chapitre I: Corrosion des métaux et alliages	
I.1. Introduction	03
I.2. Corrosion humide	04
I.2.1. Définition	04
I.2.2. Nature électrochimique de la corrosion	05
I.2.2.1. Interface métal électrolyte	05
I.2.2.2. Double couche électrique	06
I.2.2.3. Analogie électrique de la double couche	07
I.2.2.4. Equation de Nernst d'une réaction d'électrode	08
I.2.2.5. Echelle des potentiels standards d'électrode	11
I.2.3. Cinétique électrochimique	14
I.2.3.1. Equation de Butler-Volmer	14
I.2.3.2. Droites de Tafel	17
I.2.3.3. Potentiel de corrosion	20
I.2.3.4. Résistance de polarisation	20
I.2.3.5 Réaction contrôlée par un transport de matière	21
I.3. Corrosion à haute température	22
I.3.1. Introduction	22
I.3.2. La corrosion sèche (oxydation à haute température)	23
I.3.3. Mécanisme de la dégradation	23
I.3.4. Équilibre thermodynamique : l'oxyde, la forme stable du métal	24
I.3.5. Adsorption de l'oxygène et formation des îlots d'oxyde	25
I.3.6. Croissance latérale des îlots d'oxyde	26
I.3.7. Croissance du film d'oxyde en épaisseur	27
I.3.7.1. Croissance vers l'extérieur	27
I.3.7.2. Croissance vers l'intérieur	28
I.3.8. Cinétique d'oxydation	29
I.3.8.1. Cinétique d'adsorption	29

I.3.8.2. Couche adhérente et compacte.....	31
I.3.8.3. Rupture de la couche ou couche poreuse	32
I.4. Différentes formes de corrosion.....	32
I.4.1. Introduction.....	32
I.4.2. La corrosion générale.....	32
I.4.3. La corrosion localisée.....	33
I.4.3.1 La corrosion galvanique.....	33
I.4.3.1.1 Matériau hétérogène.....	34
I.4.3.1.2 milieu hétérogène.....	35
I.4.3.2 La corrosion par piqûres.....	36
I.4.3.3 La corrosion par effet de crevasse.....	37
I.4.3.4 La corrosion intergranulaire.....	38
I.4.3.5 La corrosion-érosion et la corrosion cavitation.....	38
I.4.3.6 La fragilisation par l'hydrogène.....	39
I.4.3.7 La biocorrosion.....	40

Chapitre II : Alliages Cobalt-Chrome utilisés en odontologie

II.1. Introduction.....	42
II.2. Préparation.....	42
II.2.1. Composition.....	42
II.2.2. Solubilité.....	44
II.3. Propriétés physiques.....	45
II.3.1. Structure.....	45
II.3.1.1. La matrice.....	45
II.3.1.2. Les précipités.....	45
II.3.2. Masse volumique.....	46
II.3.3. Propriétés thermiques.....	46
II.3.4. Propriétés mécaniques.....	48
II.4. Propriétés chimiques et électrochimiques.....	50
II.4.1. Résistance à la corrosion chimique.....	50
II.4.2. Résistance à la corrosion électrochimique.....	51
II.5. Propriétés biologiques.....	51
II.6. Utilisation.....	52

II.6.1. Mise en œuvre.....	52
II.6.2. Indications.....	53

Chapitre III : Matériaux et procédures expérimentales

III.1. alliages étudiés.....	54
III.2. procédures expérimentales	54
III.2.1. Différents essais	54
III.2.1.1. Essais électrochimiques.....	54
III.2.1.2. Essais d'oxydation.....	56
III.2.1.3. Essais tribologiques.....	56
III.2.2. Techniques expérimentales.....	57
III.2.2.1. Microscopie optique.....	57
III.2.2.2. Microscopie électronique à balayage.....	57
III.2.2.3. Diffraction des rayons X.....	58
III.2.2.4. La microdureté.....	59
III.2.2.5. Dispositif potentiocinétique.....	60
III.2.2.6. Analyse thermique différentielle.....	63
III.2.2.6.1. Principe de l'analyse thermique différentielle.....	63
III.2.2.6.2. Détermination des températures de transformation (signal ATD).....	65
III.2.2.6.2.1. Transformation endothermique.....	65
III.2.2.6.2.2. Transformation exothermique.....	66
III.2.2.6.2.3. Transition vitreuse.....	67
III.2.2.6.2.4. Remarques.....	68
III.2.2.7. L'analyse dilatométrique.....	68
III.2.2.8. Tests d'usure et de frottement.....	69

Chapitre IV : Résultats et interprétations

IV.1. Caractérisation intrinsèque des matériaux utilisés.....	71
IV.1.1. Microstructure et détermination des phases des alliages.....	71
IV.1.2. Influence du tungstène sur la microstructure.....	72
IV.1.3. Influence du tungstène sur la microdureté.....	73
IV.1.4. Analyse thermique différentielle.....	74
IV.1.5. Analyse dilatométrique.....	75

IV.2. Caractérisation électrochimique des matériaux utilisés.....	82
IV.2.1. Les mesures électrochimiques.....	82
IV.2.2. la microscopie optique.....	85
IV.2.3. Diffraction des rayons X.....	87
IV.3. Caractérisation d'oxydation des matériaux utilisés.....	90
IV.3.1. Morphologie des couches d'oxydes.....	90
IV.3.2. Cinétique d'oxydation.....	92
IV.4. Caractérisation d'usure et de frottement.....	95
IV.4.1. Coefficient du frottement	95
IV.4.2. Etude du tribofilm.....	97
Conclusion générale.....	100
Références.....	102

Introduction Générale

Soumis en permanence à l'électrolyte salivaire et aux conditions du milieu buccal, les biomatériaux dentaires métalliques se comportent, à différents degrés, comme des électrodes, portées à des potentiels variables selon les processus oxydoréducteurs mis en jeu.

La stabilité et le comportement électrochimique d'un alliage sont des paramètres importants pour assurer la pérennité des restaurations et minimiser les effets, néfastes de la corrosion, tels que l'émission d'ions métalliques dans le milieu endobuccal.

L'utilisation des alliages à base de cobalt-chrome s'est imposée dans la pratique pour remplacer tout d'abord les alliages d'or pour la réalisation des châssis de prothèse adjointe partielle, pour des raisons essentiellement mécaniques, puis pour la confection des couronnes et des ponts, pour des raisons économiques en premier lieu, puis également pour des raisons techniques, comme dans la technique céramo-métallique, qui exige entre autre une résistance élevée à l'affaissement aux hautes température et une forte rigidité.

L'objectif principal de ce travail est de mettre en évidence l'influence d'une adition mineure de tungstène, d'une part, sur l'état microstructural des alliages base Co-Cr, et les mécanismes d'oxydation de ces derniers, et d'autre part, sur la résistance à la corrosion de ces alliages dans la salive artificielle, puis caractériser les produits de corrosion résultant et enfin, étudier leurs comportement tribologique.

Cette étude comprend quatre chapitres:

Dans le premier chapitre, nous exposons une étude bibliographique sur la corrosion des métaux et alliages. Après une petite introduction, nous donnons une définition de la corrosion, suivie d'une description de la nature et la cinétique de la corrosion humide et de la corrosion à haute température dite sèche.

Le deuxième chapitre traite les compositions des alliages base Co-Cr utilisés en art dentaire, et leurs différentes propriétés telles que: les propriétés physiques, thermiques, mécanique, chimiques et électrochimiques, et enfin biologiques.

Dans le troisième chapitre, nous donnons les caractéristiques de nos matériaux, ensuite nous décrivons le principe de fonctionnement des différentes techniques expérimentales employées dans cette étude: la microscopie optique, la microscopie électronique à balayage, la diffraction des rayons X, la microdureté, la cellule électrochimique, l'analyse thermique différentielle, la dilatométrie et enfin, la tribologie.

Nous exposons dans le quatrième chapitre les différents résultats obtenus et les interprétations que nous pouvons en donner.

Nous concluons notre travail en présentant les résultats marquant de notre travail.

Chapitre I:

Corrosion des métaux et alliages

Chapitre I:

Corrosion des métaux et alliages

I.1. Introduction

Pour un projet de réalisation dans le domaine de l'ingénierie: ponts, bâtiments, écluses métalliques, canalisations (transports de liquide ou de gaz), usines (automobiles, alimentaires,...), ou encore à la conception d'un objet quelconque (domestique, machine, engin,...), la dimension corrosion doit toujours être présente à l'esprit en vue d'optimiser la fiabilité/sûreté d'emploi et la durée de vie des réalisations [1].

Corrosion, du Latin *corrosio*, destruction progressive, lente désagrégation, effritement d'une substance, d'une surface par effet chimique, on estime que la corrosion détruit un quart de la production annuelle mondiale de l'acier, ce qui représente environ 150 millions de tonnes par seconde. 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 chimiques et /ou physiques entre le matériau et son environnement.

Voici quelques exemples de phénomènes de la corrosion:

- Transformation de l'acier en rouille.
- Fissuration d'un laiton en présence d'ammoniaque.
- 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 oeuvre les parties critiques des machines, appareils de précision, moyen de transport, centrales électriques et autres construction 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 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.

Dans ce chapitre on va aborder deux types de corrosion : La corrosion humide et la corrosion sèche (oxydation à haute température).

I.2. Corrosion humide

I.2.1. Définition

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 ou, 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 [2,3].

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 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 [4]: la corrosion est une réaction inter faciale irréversible d'un matériau avec son environnement, qui implique une consommation du matériau ou d'une dissolution dans le matériau d'une composante de l'environnement. Cette définition inclut les effets positifs de la corrosion ainsi que l'absorption d'une composante de l'environnement sans consommation du matériau. L'absorption de l'hydrogène par l'acier est, par exemple, considérée comme une réaction de corrosion.

I.2.2. Nature électrochimique de la corrosion

Avant d'entrer dans les détails des aspects électrochimiques de la corrosion, il est utile de décrire de manière qualitative les processus qui interviennent lorsqu'un métal est mis en contact avec la solution aqueuse de l'un de ses sels [5].

La phase métallique solide comprend des ions métalliques M^{n+} disposés suivant un réseau cristallin et des électrons de conduction e^- 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 [6].

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 ions en réduisant leur charge électrique. 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'électron; 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 [7,8].

I.2.2.1. Interface métal - électrolyte

La corrosion des matériaux métalliques en milieu aqueux implique des réactions entre le métal (l'électrode) et la solution (l'électrolyte), qui se produisent à l'interface séparant les deux milieux. La nature de cette interface, conditionnée par les phénomènes d'adsorption, de ségrégation, et le phénomène de corrosion par lui même, va donc jouer un rôle important dans l'évolution du système métal - solution.

I.2.2.2. Double couche électrique

Un métal peut être considéré comme un composé globalement neutre formé d'ions positifs occupant les positions du réseau cristallin et d'électrons mobiles. Malgré cette mobilité, les électrons ne peuvent s'éloigner à une trop grande distance du cristal car les noyaux positifs exercent une force d'attraction. Toutefois, en absence de milieu extérieur, la surface d'un matériau métallique peut être considérée comme la superposition de deux couches minces, l'une de charge positive située sous la surface du solide et l'autre, de charge négative, adjacente à la surface. Cette zone de séparation des charges constitue la double couche électrique (**Fig. I.1**).

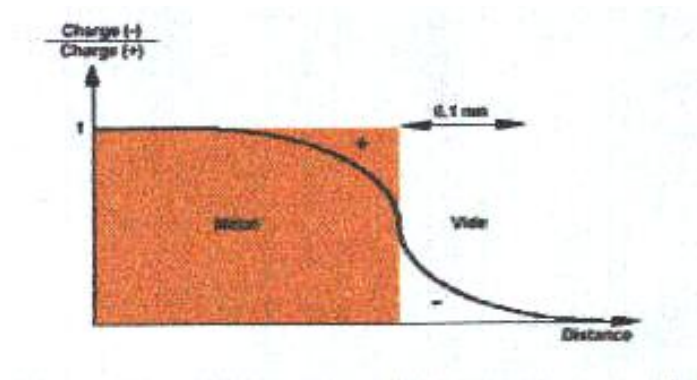


Fig. I.1 : Double couche électrique à la surface d'un métal [9]

A la surface du métal, une barrière de potentiel retient les électrons. Toutefois, l'effet tunnel leur confère une probabilité de traverser cette barrière et de se placer au voisinage immédiat de la surface. La distribution des électrons hors du solide dépend entre autres des propriétés électroniques du matériau et des caractéristiques de la barrière de potentiel.

Lorsqu'un métal est en contact avec un électrolyte, on observe aussi une séparation des charges électriques. Leur distribution à l'interface dépend alors en plus de l'adsorption de molécules d'eau ou de cations hydratés ainsi que de l'adsorption chimique d'anions à la surface du métal. Suivant le potentiel éventuellement appliqué, la charge du métal peut être positive ou négative par rapport à celle de l'électrolyte. La composition de la double couche

dépend donc aussi de ce potentiel, mais la condition de neutralité électrique est toujours respectée [10].

L'eau étant formée de molécules dipolaires, ces dernières vont, lors de leur adsorption à la surface d'un métal, s'orienter en fonction des charges présentes à la surface. Les cations dissous étant généralement hydratés, ils ne pourront pas approcher la surface à une distance inférieure au rayon de la sphère qu'ils forment avec leurs molécules d'eau associées (sphère d'hydratation).

Les anions sont par contre rarement hydratés. Ils peuvent s'adsorber chimiquement à la surface du métal, même si cette dernière est de charge négative, et remplacer ainsi les molécules d'eau.

Un exemple de ce type d'interface est illustré à la **figure I.2**.

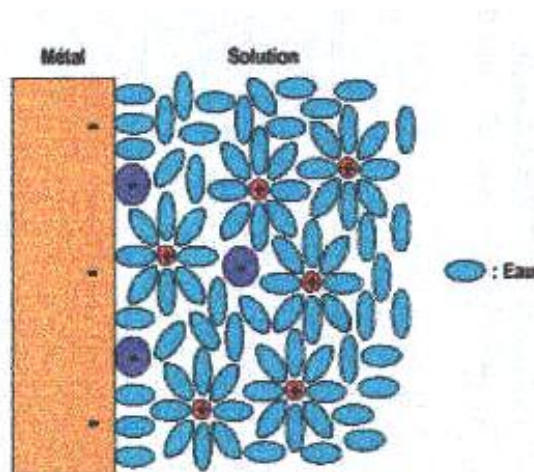


Fig. I.2 : Double couche schématique à l'interface métal-solution

I.2.2.3. Analogie électrique de la double couche

La double couche correspond par définition à l'interface électrode-électrolyte où se produit une séparation des charges. Son comportement électrique peut être assimilé à celui d'une capacité C (appelée *capacité de double couche*) en parallèle avec une résistance R_t (appelée *résistance de transfert*) selon le schéma simple suivant :

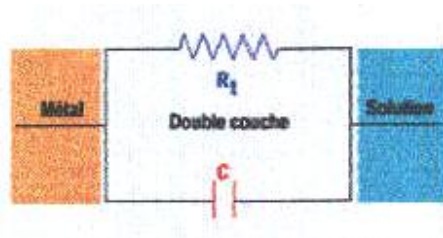


Fig. I.3 : Circuit électrique équivalent à l'interface métal-solution

Le schéma de la **figure I.3** montre qu'un courant continu peut traverser l'interface métal-solution. Ce courant, appelé *courant de transfert de charge ou courant faradique*, traduit la réaction électrochimique qui se produit à l'interface.

Certains couples métal-solution (par exemple **Hg / NaCl**) ne contiennent toutefois pratiquement pas d'espèces réactives et permettent donc de faire varier la différence de potentiel aux bornes du circuit équivalent sans qu'aucun courant ne le traverse. Ce cas correspond à une valeur de R_t infinie dans le schéma de la **figure I.3** et le système qui possède cette propriété est une *électrode idéalement polarisable*, le mot électrode englobant ici le matériau et la solution [2].

I.2.2.4. Equation de Nernst d'une réaction d'électrode

Soit **M** un métal en contact avec un solvant polaire tel que l'eau. Chaque atome métallique peut être considéré comme un ion occupant un certain niveau d'énergie stabilisé par son environnement électronique et que l'on peut représenter par son enthalpie libre chimique molaire $G_{C,M}$.

Il peut exister pour ces ions un niveau d'énergie différent dans le solvant polaire, stabilisé par l'environnement des molécules d'eau et que l'on peut représenter par son enthalpie libre chimique molaire $G_{C,S}$ (**Fig. I.4**).

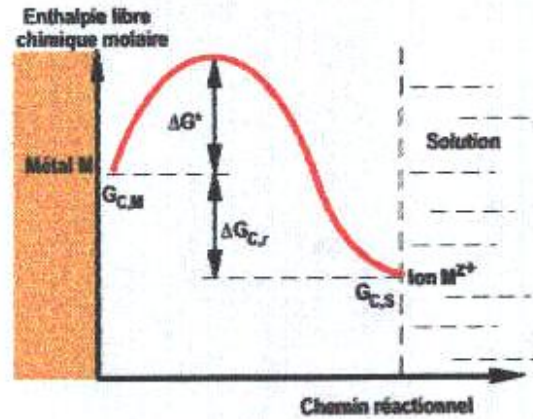


Fig. I.4: Niveaux d'énergie traduisant le passage d'une mole de métal en solution.

Grâce à l'agitation thermique, des ions métalliques auront tendance à passer spontanément en solution s'ils peuvent franchir la barrière d'énergie que constitue la rupture de leurs liaisons électroniques. La différence entre le sommet de cette barrière d'énergie et $G_{C,M}$ représente l'énergie d'activation ΔG^* nécessaire au passage en solution du métal [11].

Toutefois, la présence d'ions positifs au voisinage de l'interface métal-eau ainsi que l'excès d'électrons correspondant à la surface du métal crée très rapidement une barrière de potentiel qui a tendance à inverser le phénomène de passage en solution. Il se crée alors un équilibre dynamique que l'on peut schématiser par la réaction:



Cet équilibre correspond à un potentiel E représentant la différence de potentiel entre le métal M et la solution contenant les ions M^{z+} . E est le *potentiel réversible* de la réaction d'électrode. Lorsque cet équilibre est atteint, il y a égalité en valeur absolue entre la variation d'enthalpie libre chimique $G_{C,r}$ de la réaction de dissolution (énergie produite par la réaction) et l'énergie électrique W_E nécessaire au franchissement de la barrière de potentiel E .

De même que pour une réaction chimique l'enthalpie libre de réaction électrochimique (enthalpie libre de réaction chimique + énergie électrique) est alors nulle. Pour la réaction (1) considérée, l'énergie électrique s'écrit en valeur absolue:

$$W_E = -zF E \quad (2)$$

Où F est le nombre de Faraday (charge d'une mole d'électrons soit 96500 Coulomb). D'autre part, en appliquant la relation exprimant la variation d'enthalpie libre chimique à la réaction (1) et en considérant, ainsi que nous l'avons déjà mentionné, que l'activité des ions métalliques en solution diluée est assimilable à leur concentration on obtient:

$$G_{C,S} - G_{M,C} = \Delta G_{r,C} = \Delta G^{\circ}_{r,C} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{[M^{z+}]}{[M]} \quad (3)$$

Où $\Delta G_{r,C}$ est l'enthalpie libre chimique standard de réaction ($[M^{z+}]=1$ à la température considérée, $[M]$ l'activité des atomes métalliques dans le métal (égale par des définition à un) et $[M]$ la concentration en ions métalliques dans la solution.

L'égalité des relations (2) et (3) donne avec $[M] = 1$:

$$zFE = \Delta G^{\circ}_{r,C} + RT \ln [M^{z+}] \quad (4)$$

Soit:

$$E = \frac{\Delta G^{\circ}_{r,C}}{zF} + \frac{RT}{zF} \ln [M^{z+}] \quad (5)$$

$$\text{Et en posant : } E_0 = \frac{\Delta G^{\circ}_{r,C}}{zF}$$

$$E = E_0 + \frac{RT}{zF} \ln [M^{z+}] \quad (6)$$

La relation (6) est appelée équation de *NERNST* d'une réaction d'électrode. E_0 est le potentiel standard de l'électrode de métal M (potentiel du métal en équilibre avec une solution dont la concentration de ses ions est égale à 1)

Comme $\ln(0) = -\infty$, la relation de *NERST* permet de voir immédiatement que, aussi élevé que puisse être le potentiel standard de l'électrode de métal M , sa mise en contact avec une solution ne contenant aucun ion M^{z+} s'accompagnera toujours du passage en solution d'une certaine quantité du métal afin que l'équilibre corresponde à une valeur finie du potentiel E .

Pour certains métaux dits "nobles", l'équilibre en présence d'eau s'établit toutefois pour des valeurs de concentration en ions M^{Z+} négligeables au point que ces métaux sont considérés comme inattaquables par l'eau [12].

I.2.2.5. Echelle des potentiels standards d'électrode

Une quantité telle que E n'est pas mesurable directement. Pourtant, la connaissance et la comparaison des potentiels d'équilibre de différentes réactions d'électrode s'avèrent nécessaire en électrochimie et en corrosion. Dans ce but, on mesure les potentiels d'équilibre E par rapport à une autre électrode à l'équilibre et en contact électrique avec la première par l'intermédiaire de la solution, et que l'on désigne sous le nom *d'électrode de référence*.

L'électrode de référence arbitrairement choisie est l'électrode standard à l'hydrogène. Elle est constituée d'un métal inerte (platine) plongé dans une solution d'acide normale à 25°C dans laquelle on effectue un barbotage d'hydrogène sous une pression de une atmosphère. Le platine sert uniquement de donneur et d'accepteur d'électrons pour la réaction:



La cellule électrochimique utilisée est représentée à la **figure I.5** :

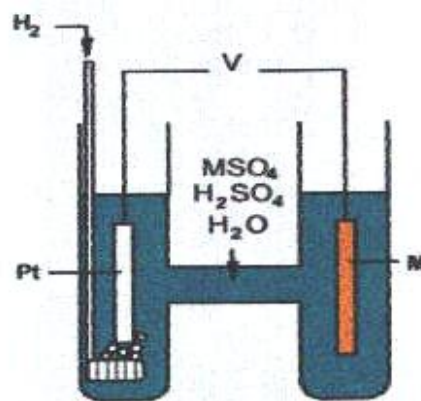


Fig. I.5 : Cellule électrochimique H_2/M

La mesure de tension V effectuée peut être schématisée selon la figure suivante :

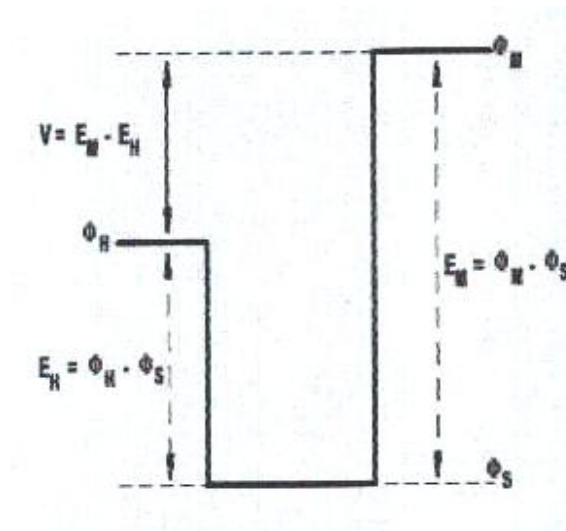


Fig. I.6 : Représentation schématique des différents potentiels du montage de la Figure I.5.

La tension V mesurée correspond donc à la différence de potentiel entre le métal et l'électrode standard à hydrogène. Par convention, le potentiel E_H de cette électrode est arbitrairement pris comme égal à zéro.

Avec cette convention, on a donc en reprenant l'équation de *NERNST*:

$$V = E = E_0 + \frac{RT}{zF} \ln[M^{z+}] \quad (8)$$

Le potentiel standard E_0 mesuré à l'aide du montage de la **figure I.5** devient égal au potentiel standard de l'électrode de métal M [7,13].

Les valeurs de E_0 déterminées de cette manière pour différents matériaux constituent l'échelle de *NERNST* qui classe les métaux selon leur tendance à passer en solution à 25°C (**Tab. I.1**).

Electrode	E_0 à 25°C (Volts)
Au \rightleftharpoons $Au^{3+} + 3e^-$	+1.55
Pt \rightleftharpoons $Pt^{2+} + 2e^-$	+1.88
Ag \rightleftharpoons $Ag^+ + e^-$	+0.799
Hg \rightleftharpoons $Hg^{2+} + 2e^-$	+0.796
Cu \rightleftharpoons $Cu^{2+} + 2e^-$	+0.337
H ₂ \rightleftharpoons $2H^+ + 2e^-$	0
Pb \rightleftharpoons $Pb^{2+} + 2e^-$	-0.126
Sn \rightleftharpoons $Sn^{2+} + 2e^-$	-0.136
Mo \rightleftharpoons $Mo^{3+} + 3e^-$	-0.20
Ni \rightleftharpoons $Ni^{2+} + 2e^-$	-0.257
Fe \rightleftharpoons $Fe^{2+} + 2e^-$	-0.440
Cr \rightleftharpoons $Cr^{3+} + 3e^-$	-0.74
Zn \rightleftharpoons $Zn^{2+} + 2e^-$	-0.763
Mn \rightleftharpoons $Mn^{2+} + 2e^-$	-1.18
Ti \rightleftharpoons $Ti^{2+} + 2e^-$	-1.63
Al \rightleftharpoons $Al^{3+} + 3e^-$	-1.66

Tableau I.1 : Potentiels standards d'électrode par rapport à l'hydrogène [14]

On peut déduire de cette échelle que les métaux comme l'or, l'argent ou le cuivre qui présentent des potentiels standard positifs ne seront pas attaqués par l'eau puisqu'ils s'oxydent moins facilement que l'hydrogène. Ce sont des métaux dits "nobles".

Une autre des applications pratiques de ce tableau est la protection d'un métal par un autre, par exemple celle du fer par le zinc qui s'effectue industriellement soit par le procédé dit de "galvanisation", soit au moyen d'anodes sacrificielles pour les très grandes surfaces (Coques de navires).

Ce tableau constitue toutefois un guide imparfait car dans certains cas de corrosion que nous aurons l'occasion d'étudier le métal n'est pas en équilibre avec ses seuls ions, ce qui a pour effet de modifier son potentiel, où on voit à sa surface l'établissement d'un film passif, ce qui a également pour effet de modifier son potentiel en le rendant plus noble.

I.2.3. Cinétique électrochimique

I.2.3.1. Equation de Butler-Volmer

La vitesse d'une réaction chimique peut être définie comme le nombre de moles d'atomes réagissant par unité de temps et de surface d'électrode. Toutefois cette quantité peut se révéler difficile à apprécier directement [15,16].

Dans le cas des réactions électrochimiques, qui mettent en jeu un transfert de charge, on exprimera la vitesse de corrosion en termes d'équivalent de courant:

$$I = z F V \quad (9)$$

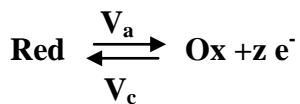
Avec **I**: densité de courant de transfert de charges ($A \cdot m^{-2}$)

z : valence du métal

F : constante de Faraday ($96500 C \cdot mol^{-1}$)

V : vitesse de réaction ($mol \cdot s^{-1} \cdot m^{-2}$)

Si l'on applique cette formulation à la relation traduisant la réaction d'oxydo-réduction représentative de la corrosion d'un métal,



On définit une vitesse de réaction anodique V_a et une vitesse de réaction cathodique V_c auxquelles correspondent respectivement les densités de courants I_a et I_v (à l'équilibre électrochimique on a en valeurs absolues $V_a = V_c$ et $I_a = I_c$).

Les vitesses de réaction sont proportionnelles aux concentrations des espèces réagissantes et dépendent de la barrière d'énergie correspondant à la rupture des liaisons atomiques (enthalpie libre d'activation) en suivant la loi d'*Arrhenius*:

$$\text{Soit pour la réaction anodique: } V_a = K_{\text{Red}} C_{\text{Red}} \text{Exp}\left(\frac{\Delta G_a^*}{RT}\right) \quad (10)$$

$$\text{Et pour la réaction cathodique: } V_c = K_{\text{Ox}} C_{\text{Ox}} \text{Exp}\left(\frac{\Delta G_c^*}{RT}\right) \quad (11)$$

Où K_{Red} et K_{Ox} sont des constantes, C_{Red} et C_{Ox} les concentrations en espèces réagissantes, ΔG^*_a et ΔG^*_c les variations d'enthalpie libre électrochimique d'activation des réactions anodique et cathodique, R la constante des gaz parfaits et T la température en ($^{\circ}K$). L'enthalpie libre électrochimique d'activation peut se décomposer en l'enthalpie libre chimique d'activation ΔG^*_{ch} (qui ne dépend pas du potentiel) et l'énergie électrique du transfert des charges au potentiel $\Delta\phi$ qui se répartit, pour les réactions partielles, selon les relations:

Réaction partielle

$$\text{Anodique : } \Delta G^*_a = \Delta G^*_{a,ch} - \alpha z F \Delta\phi \tag{12}$$

$$\text{Cathodique: } \Delta G^*_c = \Delta G^*_{c,ch} + (1-\alpha) z F \Delta\phi \tag{13}$$

$\Delta\phi$ représente la variation du potentiel à l'interface métal-solution et α le *coefficient de transfert de charges* ($0 < \alpha < 1$) traduisant le rapport de transfert de charges entre les deux réactions partielles anodique et cathodique comme schématisée à la figure ci-dessous.

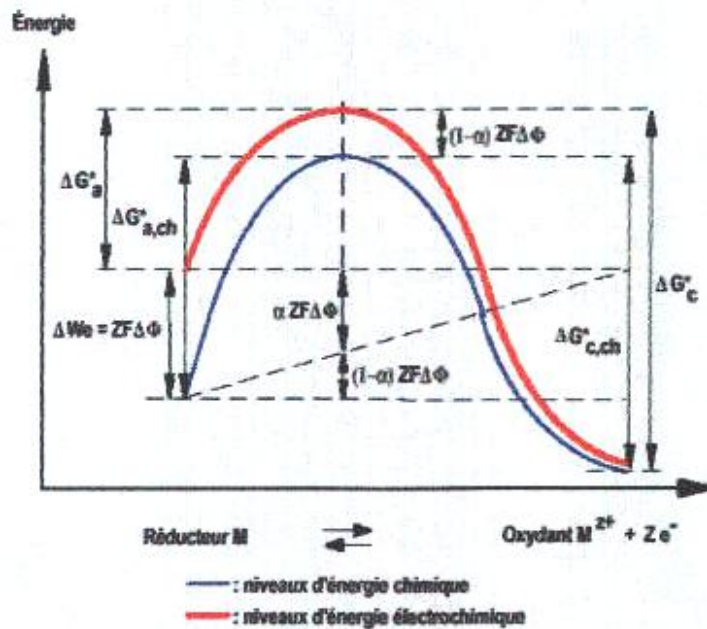


Fig.I.7 : Influence du potentiel $\Delta\phi$ sur l'énergie d'activation d'une réaction électrochimique

Si on applique à l'électrode M un potentiel $\Delta\phi > 0$, l'énergie de z moles d'électrons dans le métal diminue d'une quantité $\Delta We = z F \Delta\phi$. Le métal accepte alors plus facilement de céder

des électrons et l'énergie d'activation de la réaction anodique de dissolution décroît de : $\alpha z F \Delta\phi$, alors que celle de la réaction inverse augmente de : $(1-\alpha) z F \Delta\phi$ (courbe en trait gras).

Le cas particulier $\alpha = 1/2$ correspond à une courbe symétrique par rapport à l'axe passant par son sommet, et l'énergie ΔW_e fournie se répartit alors pour moitié dans chaque réaction partielle. En reportant les relations (12) et (13) dans les expressions des vitesses de réaction (10) et (11) et en utilisant l'expression de densité de courant (9) on obtient pour les valeurs absolues des densités de courants anodique et cathodique:

$$I_a = z F K_{\text{Red}} C_{\text{Red}} \text{Exp} \left(-\frac{\Delta G_{\text{a, ch}}^*}{RT} \right) \text{Exp} \left(\frac{\alpha z F}{RT} \Delta\phi \right) \quad (14)$$

$$I_c = z F K_{\text{Ox}} C_{\text{Ox}} \text{Exp} \left(-\frac{\Delta G_{\text{c, ch}}^*}{RT} \right) \text{Exp} \left(\frac{(1-\alpha) z F}{RT} \Delta\phi \right) \quad (15)$$

La vitesse V de la réaction électrochimique est donnée par $V = V_c - V_a$ ou encore, en termes de densité de courant d'échange : $I = I_a - I_c$.

D'autre part, le potentiel de l'électrode E est mesuré par rapport à une électrode de référence dont le potentiel E_{ref} est constant (Fig.I.6). On a donc:

$$E = \Delta\phi - E_{\text{ref}} \quad (16)$$

En utilisant les relations (14), (15) et (16) et en regroupant les termes qui ne dépendent pas du potentiel E dans les constantes K'_{Red} et K'_{Ox} on obtient :

$$I = I_a - I_c = z F K'_{\text{Red}} C_{\text{Red}} \text{Exp} \left(\frac{\alpha z F}{RT} \Delta\phi \right) - z F K'_{\text{Ox}} C_{\text{Ox}} \text{Exp} \left(\frac{(1-\alpha) z F}{RT} \Delta\phi \right) \quad (17)$$

Avec: $k'_i = K_i \text{Exp} \left(-\frac{\Delta G^*_{i, \text{ch}} + \chi_i E_{\text{ref}}}{RT} \right)$, $\chi_{\text{Red}} = -\alpha z F$ et $\chi_{\text{Ox}} = (1-\alpha) z F$

Lorsque la réaction d'oxydo-réduction est à l'équilibre, la densité de courant d'échange I (ou la vitesse globale V) est nulle. Cela ne signifie pas "qu'il ne se passe rien" mais seulement qu'il y a égalité des réactions partielles anodique et cathodique, soit:

$I_a = I_c = I_0$ est la densité du courant d'échange de la réaction d'électrode à l'équilibre. Par définition, le potentiel E est alors égal au potentiel réversible de l'électrode tel que défini par la relation de *NERNST* (6). En utilisant les expressions de (17):

$$I_0 = z F K'_{\text{Red}} C_{\text{Red}} \text{Exp} \left(\frac{\alpha z F}{RT} E_{\text{rev}} \right) = z F K'_{\text{Ox}} C_{\text{Ox}} \text{Exp} \left(\frac{(1-\alpha) z F}{RT} E_{\text{rev}} \right) \quad (18)$$

Si l'on introduit l'expression de I_0 dans (17) on obtient :

$$I = I_a - I_c = I_0 \left[\text{Exp} \left(\frac{\alpha z F}{RT} \eta \right) - \text{Exp} \left(-\frac{(1-\alpha) z F}{RT} \eta \right) \right] \quad (19)$$

Avec $\eta = E - E_{\text{rev}}$, surtension ou écart de potentiel par rapport à la valeur d'équilibre E_{rev} pour laquelle $I_a = I_c = I_0$, et $I=0$.

La relation (19) est l'*équation de Butler-Volmer* de l'électrode.

I.2.3.2. Droites de Tafel

Pour une surtension η suffisamment élevée, l'une ou l'autre des réactions anodique et cathodique de la relation (19) devient rapidement négligeable. Ceci est illustré à la **figure I.8** où l'on a représenté l'évolution des densités de courant I , I_a et I_c en fonction du potentiel E .

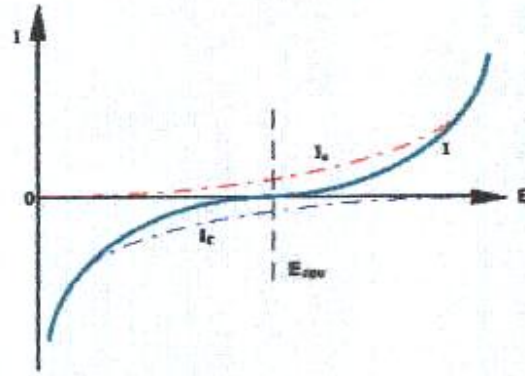


Fig. 1.8: Evolution des densités de courant en fonction du potentiel (échelle linéaire)

Dans le cas d'une surtension η_a anodique, on aura donc :

$$I = I_0 \text{Exp} \left(\frac{\alpha z F}{RT} \eta_a \right) \quad (20)$$

Et pour une surtension η_c cathodique :

$$I = I_0 \text{Exp} \left(-\frac{(1 - \alpha) z F}{RT} \eta_c \right) \quad (21)$$

Dans les relations (20) et (21) on peut définir les *coefficients de Tafel* anodique et cathodique par :

$$\beta_a = \frac{RT}{\alpha z F} \quad \text{et} \quad \beta_c = \frac{RT}{(1 - \alpha) z F} \quad (22)$$

On a dans ce Cas :

$$\eta_a = \beta_a \ln \frac{I_a}{I_0} \quad \text{et} \quad \eta_c = -\beta_c \ln \frac{I_c}{I_0} \quad (23)$$

Soit encore pour la branche anodique:

$$\text{Log}(I_a) = \frac{\eta_a}{2,3\beta_a} + \log(I_0) \quad (24)$$

Et pour la branche cathodique:

$$\text{Log}(I_c) = -\frac{\eta_c}{2,3\beta_c} + \log(I_0) \quad (25)$$

Les relations (24) et (25) sont les *droites de Tafel* anodique et cathodique qui décrivent les limites anodique et cathodique de l'équation générale de *Butler-Volmer* (19). La représentation $\log(I_0)$ en fonction de E est couramment utilisée pour la détermination des paramètres cinétiques I_0 , β_a et β_c .

L'intersection des droites de *Tafel* (24) et (25) qui correspond à $|I_a| = |I_c| = |I_0|$ et à des surtensions η_a et η_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.9**. Les Domaines de potentiels pour lesquels la courbe rejoint les droites de *Tafel* sont les *domaines de Tafel* anodique et cathodique.

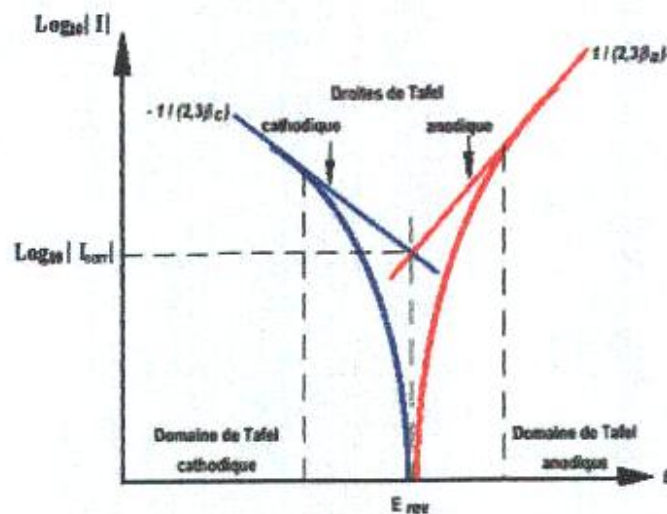


Fig. I.9: Courbe $\log |I| = f(E)$ et droites de Tafel.

I.2.3.3. Potentiel de corrosion

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

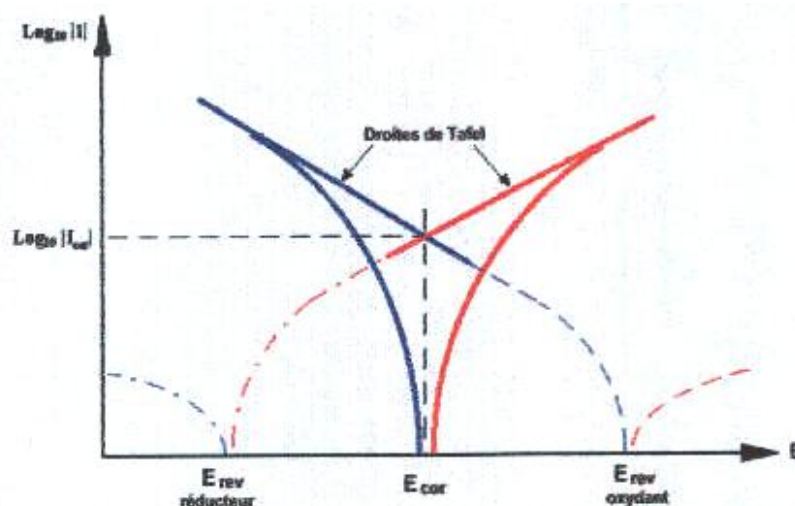


Fig. I.10: Représentation schématique d'un système de corrosion (échelle semi log)

A la place de la densité de courant d'échange à l'équilibre I_0 et du potentiel réversible d'électrode E_{rev} on parlera dans ce cas de **densité de courant de corrosion** I_{cor} et de **potentiel de corrosion** E_{cor} 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 prend le nom de **courbe de polarisation**. Cette courbe (en traits pleins sur la **figure I.10**) 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_{cor} , et la courbe rejoint le domaine de **Tafel** correspondant.

I.2.3.4. Résistance de polarisation

Dans le cas d'une surtension η relativement faible, il est admissible de remplacer les exponentielles de la relation (27) par leurs développements limités au premier ordre ($e^x = 1+x$ et $e^{-x} = 1-x$). On obtient alors:

$$I = I_0 \left[(1 + \alpha) \frac{zF}{RT} \eta - (1 - (1 - \alpha) \frac{zF}{RT} \eta) \right] \quad (26)$$

$$I = I_0 \frac{zF}{RT} \eta \quad (27)$$

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

$$R_p = \frac{RT}{I_0 z F} \quad (28)$$

La représentation de la **figure I.10** et la relation (28) sont à la base des techniques électrochimiques de détermination expérimentale des vitesses de corrosion.

I.2.3.5 Réaction contrôlée par un transport de matière

Les relations que nous avons déterminées jusqu'ici, et décrites par la courbe de polarisation de la **figure I.10**, supposent implicitement que le phénomène limitant pour les vitesses de réactions est le processus de transfert de charge. 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 par la loi de *Fick* :

$$\varphi_i = -D \text{grad } C_i \quad (29)$$

$$\text{Soit avec } I = \pm z F D_i \frac{C_o - C_e}{\delta} \quad (30)$$

Où δ représente l'épaisseur de la couche de diffusion, C_o la concentration de l'espèce dans la 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 :

$$I_{\text{lim}} = \pm z F D_i \frac{C_o}{\delta} \quad (31)$$

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

Lorsqu'au contraire la concentration en espèce à la surface atteint la saturation, on obtient alors comme valeur limite, la densité de courant d'échange :

$$I_{\text{lim}} = \pm z F D_i \frac{C_o - C_{\text{sat}}}{\delta} \quad (32)$$

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 de courant indépendante du potentiel. Cette partie de la courbe est appelée *le palier de diffusion*.

I.3. Corrosion à haute température

I.3.1. Introduction

La corrosion à haute température est la dégradation des métaux par l'environnement à haute températures (supérieure à 500 °C) ; c'est un phénomène complexe qui a lieu dans les moteurs, chaudières et réacteurs. Les gaz de combustion ont en effet une composition complexe du fait de la composition du combustible et de l'air : N_2 , O_2 , CO_2 et H_2O bien sûr, mais bien souvent également S_2 , SO_2 , Cl_2 , $NaCl$, et divers *oxydes* (V_2O_5 ...).

On distingue alors deux types de dégradations :

- la corrosion dite « sèche », qui résulte de l'oxydation du métal par les gaz (O_2 , S_2 , SO_2 , H_2O) ; on parle aussi d'oxydation à haute température ;
- et la corrosion dite « chaude », ou « fluxage », qui résulte d'une dissolution de l'oxyde par des sels fondus (Na_2SO_4) et oxydes qui se déposent (il peut aussi y avoir une fusion *eutectique*, mécanisme similaire au sel sur la glace).

Dans certaines situations, on a cohabitation de métaux solides et de métaux fondus (la température est donc nécessairement élevée). C'est par exemple le cas de la fonderie ; mais les métaux fondus sont parfois utilisés comme fluides, comme par exemple le [sodium](#) dans la [centrale nucléaire Superphénix](#) ([Creys-Malville](#), [France](#)). Ces situations entraînent des phénomènes de corrosion particuliers.

I.3.2. La corrosion sèche (oxydation à haute température)

Lorsque l'on met un métal en présence de l'oxygène, celui-ci s'adsorbe (c'est-à-dire se fixe) sur la surface et réagit pour former une couche d'oxyde. À température ambiante, la diffusion dans le solide est négligeable ; soit la couche d'oxyde est compacte et protectrice (alumine sur l'aluminium ou chromine sur les aciers inoxydables) et le métal ne bouge pas, soit elle est poreuse ou non adhérente (rouille), et le métal se dégrade par une croissance de la couche d'oxyde au détriment du métal. Les mécanismes qui entrent en jeu sont la migration dans le milieu extérieur (diffusion, convection, champ électrique) et les réactions de surface [17]. Au-delà de 400 °C, la diffusion en phase solide, qui est activée thermiquement, entre en jeu, et même une couche compacte va pouvoir se dégrader (l'oxyde forme une croûte qui se craquèle).

I.3.3. Mécanisme de la dégradation

Dans certains cas, l'oxyde est volatil (cas par exemple du PtO_2), ou bien est fragile, poreux, n'adhère pas au substrat. Dans ce cas, le mécanisme de dégradation est évident, l'oxygène réagit avec le métal pour former de l'oxyde et cet oxyde s'évapore ou s'écaille. Dans le cas d'un oxyde adhérent et compact, le mécanisme de la dégradation a été décrit par J. Bénard [18, 19]. La dégradation se fait en cinq étapes (figure I.11) :

1. [adsorption](#) et dissociation de l'oxygène sur la surface du métal ;
2. réaction entre les atomes d'oxygène adsorbés et le métal pour former des germes d'oxyde ;
3. croissance latérale des germes jusqu'à la jonction, formation d'un film continu ;
4. croissance du film d'oxyde en épaisseur par [diffusion](#) dans le film ;
5. rupture du film d'oxyde par les [contraintes](#) induites par sa croissance et les défauts.

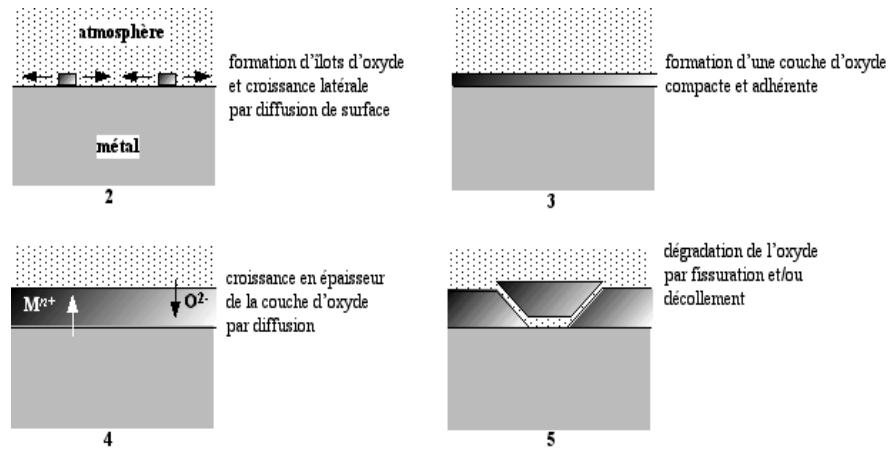


Fig. I.11 : Mécanisme de dégradation d'une couche d'oxyde adhérente et compacte

I.3.4. Équilibre thermodynamique : l'oxyde, la forme stable du métal

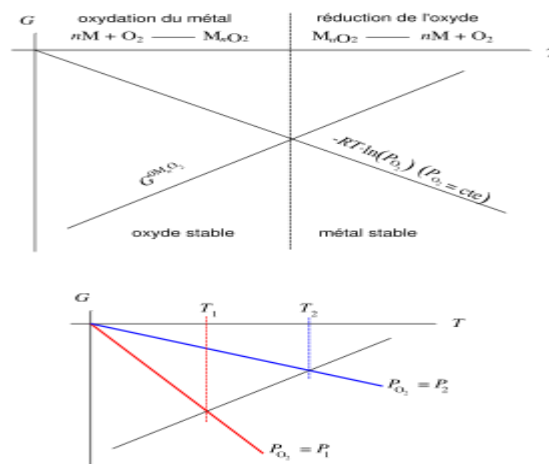
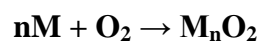


Fig. I.12 : Diagramme d'Ellingham-Richardson

Notons **M** l'atome de métal, quelque soit sa nature (Fe, Ni, Al, Cr, Zr...), et notons **M_nO₂** l'oxyde correspondant ; les coefficients ont été choisis pour simplifier l'écriture en considérant la réaction avec une molécule d'oxygène entière, cela peut être Fe₂O₃, Al₂O₃, Cr₂O₃ (*n* = 4/3), Fe₃O₄ (*n* = 3/2), FeO, NiO (*n* = 2), ZrO₂ (*n* = 1)... L'enthalpie molaire partielle (l'énergie libre de Gibbs) ΔG_{MnO_2} de la réaction d'oxydation :



S'écrit :

$$\Delta G_{\text{MnO}_2} = \Delta G^0_{\text{MnO}_2} + RT \cdot \ln P_{\text{O}_2}$$

Où P_{O_2} est la pression partielle d'oxygène exprimée en atmosphères, R est la constante des gaz parfaits et T est la température absolue exprimée en kelvin ($^{\circ}\text{K}$). L'enthalpie est représentée dans le diagramme d'Ellingham-Richardson, où l'on trace $\Delta G^0(T)$ [18, 19,20].

Le diagramme est bâti en supposant l'équilibre thermodynamique, des phases solides pures (activités égales à un), la [fugacité](#) d'oxygène égale à sa pression partielle, et que ΔG^0 dépend linéairement de la température ; les ΔG se réfèrent à la réaction pour une mole de O_2 . L'oxydation ne peut avoir lieu que si

$$\Delta G_{\text{MnO}_2} > 0$$

Soit:

$$\Delta G^0_{\text{MnO}_2} < RT \cdot \ln P_{\text{O}_2}$$

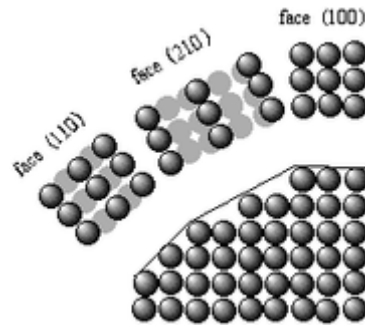
Si l'on définit l'enthalpie libre de l'oxygène

$$\Delta G_{\text{O}_2} = RT \cdot \ln P_{\text{O}_2}$$

Et que l'on trace $-\Delta G_{\text{O}_2}(T)$ dans ce diagramme, on obtient une droite passant par 0 ; l'intersection de cette droite et de la droite représentant ΔG_{MnO_2} définit la zone de températures où l'oxyde est thermodynamiquement stable pour la pression partielle de l'oxygène donnée. Pour les conditions habituelles, la forme stable des métaux est la forme oxydée.

I.3.5. Adsorption de l'oxygène et formation des îlots d'oxyde

La molécule d'oxygène O_2 se lie au métal puis se dissocie en deux atomes d'oxygène séparés. Les atomes d'oxygène occupent des sites d'adsorption préférentiels, en général les sites ayant le plus grand nombre d'atomes de métal voisins. La répartition de ces sites dépend de la structure cristallographique de la surface, donc notamment de l'orientation du [cristallite](#) (ou grain) [18, 19, 21].



*Fig. I.13 : Densité de surface d'atomes du cristal
en fonction de l'orientation de la facette*

Certains auteurs suggèrent que dans le cas d'alliages, les atomes se placent préférentiellement au voisinage des atomes les moins nobles, par exemple le fer dans le cas d'un alliage Fe-Al [16]. Ceci a trois conséquences :

- la structure du germe d'oxyde naissant s'adapte à la structure du substrat, et notamment à l'orientation du cristal métallique ([épitaxie](#)) ;
- selon leur orientation, certains germes d'oxyde croissent plus vite que d'autres, le film d'oxyde risque donc de présenter une texture (orientation préférentielle des cristallites) ;
- il peut y avoir un réarrangement des atomes de métal par diffusion de surface (la cristallite change de forme), pour réduire l'énergie d'interface, ce qui peut conduire à la formation de facettes ou de stries [16].

Une partie de l'oxygène adsorbé se dissout dans le métal et diffuse (c'est-à-dire que les atomes d'oxygène se glissent entre les atomes du métal et progressent vers l'intérieur de la pièce), ce qui dans certains cas peut conduire à une oxydation interne.

I.3.6. Croissance latérale des îlots d'oxyde

Les îlots d'oxyde, très minces, croissent latéralement jusqu'à se joindre. Cette croissance se fait par diffusion de surface [19] ; la vitesse de diffusion dépend donc de la densité atomique de la surface. Ainsi, selon l'orientation cristalline du substrat, certains germes d'oxyde croissent plus vite que d'autres. Le film d'oxyde initial peut donc présenter une texture (orientation cristallographique préférentielle).

I.3.7. Croissance du film d'oxyde en épaisseur

Lorsque la couche est adhérente et compacte, l'oxyde isole maintenant le métal de l'atmosphère. Les atomes d'oxygène s'adsorbent donc sur l'oxyde. Lorsque l'oxyde est compact et adhérent, on peut envisager deux mécanismes de croissance :

- l'oxygène adsorbé sur l'oxyde se dissocie, passe en solution dans l'oxyde, diffuse vers l'interface métal/oxyde, et se combine à cette interface avec les atomes de métal ; la création d'oxyde se fait donc à l'interface métal/oxyde, on parle de « croissance vers l'intérieur » ;
- le métal à l'interface métal/oxyde passe en solution dans l'oxyde, diffuse vers l'interface oxyde/gaz, et se combine à cette interface avec l'oxygène adsorbé ; la création d'oxyde se fait donc à l'interface oxyde/gaz, on parle de « croissance vers l'extérieur ».

On peut aussi avoir une combinaison des deux, avec l'oxyde qui se forme au milieu de la couche d'oxyde.

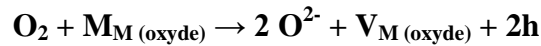
On considère couramment que l'oxyde M_nO_2 est un composé ionique O^{2-}/M^{m+} , m respectant la neutralité des charges ($m \times n = 4$) ; la liaison oxyde est en fait plus complexe, mais cette approximation simplifie les calculs de diffusion. La diffusion des espèces se fait donc également sous forme ionique, essentiellement sous forme interstitielle ou lacunaire ; la présence de défauts d'antisites $O_M^{m+n'}$ et $M_O^{m+n''}$ dans l'oxyde n'est pas envisagée du fait de l'énergie qu'il faudrait pour les créer.

I.3.7.1. Croissance vers l'extérieur

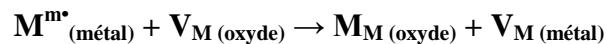
Dans le cas d'une diffusion vers l'extérieur, les ions métalliques partant laissent derrière eux des [lacunes](#). On a donc une contraction de la couche superficielle du métal qui crée des contraintes. Lorsque la concentration en lacune est suffisante, elles se condensent pour former des pores (principe similaire à la [précipitation](#)). On constate donc fréquemment des pores à l'interface métal/oxyde. Cette formation de pores provoque une relaxation des contraintes, mais donne lieu à des [concentrations de contraintes](#).

La croissance vers l'extérieur peut se faire de deux manières :

- le gaz réagit avec l'oxyde (l'oxygène est réduit), il capte des atomes métalliques de l'oxyde, laissant des lacunes ainsi que des trous d'électron ;



Les lacunes et les trous d'électron diffusent vers l'intérieur, et à l'interface métal/oxyde, des atomes du métal s'oxydent (captent les trous d'électron) pour devenir un ion M^{m+} et passe dans l'oxyde, laissant une lacune



en quelque sortes, la réduction d'oxygène crée un déficit d'ion métallique dans la couche, qui « aspire » les atomes du métal ;

- un atome du métal passe en insertion dans la couche d'oxyde, diffuse vers l'extérieur et réagit avec l'oxygène en surface de l'oxyde.

I.3.7.2. Croissance vers l'intérieur

Dans le cas d'une diffusion vers l'intérieur, les ions d'oxygène s'« incrustent » dans le métal et créent donc une dilatation, qui génère des contraintes.

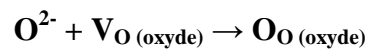
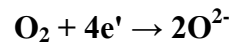
La croissance vers l'extérieur peut se fait de la manière suivante :

1. à l'interface métal/oxyde, les atomes du métal réagissent avec les ions O^{2-} de l'oxyde (le métal s'oxyde), laissant des lacunes ainsi que des électrons libres ;



En quelque sorte, les ions oxygène de l'oxyde O_O jouent le rôle de [catalyseur](#)

2. les lacunes et les électrons diffusent vers l'extérieur, et à l'interface oxyde/gaz, des molécules du gaz se réduisent (captent les électrons) pour devenir des ions O^{2-} et passent dans l'oxyde



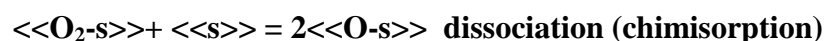
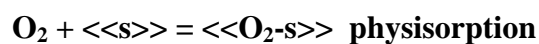
En quelque sortes, l'oxydation du métal crée un déficit d'ion oxyde dans la couche, qui « aspire » les atomes du gaz.

L'autre situation (diffusion d'un atome ou d'un ion d'oxygène en interstice) est peu probable, l'oxygène étant un « gros » atome.

I.3.8. Cinétique d'oxydation

I.3.8.1. Cinétique d'adsorption

L'[adsorption](#) de l'oxygène peut se décrire par deux phénomènes : d'abord une [physiorption](#) : la molécule O_2 se lie au métal par une [force de Van der Waals](#), de manière réversible, puis une [chimisorption](#), réaction thermiquement activée .



« s » désigne un site d'adsorption, et les doubles brackets $\langle\langle \dots \rangle\rangle$ indiquent que l'espèce est à l'interface métal/gaz. Plusieurs modèles décrivent la cinétique d'adsorption isotherme :

- adsorption monocouche : Hill, Hill et Everett, Langmuir

- adsorption multicouche : BET (Brunauer, Emmet et Teller), théorie de la lame (Frenkel, Hasley et Hill), potentiel Polyani.

Mais ils sont rarement utilisés dans ce cadre. En effet, dans notre cas, nous pouvons retenir les hypothèses suivantes :

- la diffusion dans le gaz est rapide et n'est pas un facteur limitant ;
- on est quasiment instantanément à l'équilibre adsorption ↔ désorption, les processus d'adsorption étant thermiquement activés.

Si le facteur limitant du phénomène est une réaction de surface, on a alors une cinétique linéaire : étant à l'équilibre, l'apport en gaz sur la surface et la quantité de matière se désorbant sont constantes, donc les concentrations en réactants sont constantes. Dès lors, la quantité de matière réagissant est déterminée par la quantité de matière arrivant sur la surface et en partant. Ce flux étant constant (équilibre), on en conclue que la réaction suit une cinétique linéaire :

$$m_{ox} = k_l \cdot t$$

Où m_{ox} est la masse d'oxyde, k_l le coefficient linéaire d'oxydation et t est le temps.

La cinétique d'adsorption joue dans les cas où l'on a une couche d'oxyde non protectrice (poreuse ou non adhérente, ou bien oxyde volatil) : si la couche est protectrice, la diffusion dans la couche d'oxyde est beaucoup plus lente que l'adsorption et c'est donc la cinétique de diffusion qui contrôle le phénomène. Cependant, la cinétique d'adsorption contrôle les premières minutes de l'oxydation, pendant la germination de l'oxyde et la croissance latérale des grains ; certains auteurs ont relevé une cinétique linéaire dans les premières minutes de l'oxydation même dans le cas d'un oxyde compact et adhérent [23].

I.3.8.2. Couche adhérente et compacte

La formation initiale du film d'oxyde ne dépend que de l'alimentation en gaz de la surface, et est donc globalement linéaire. Une fois ce film formé, il constitue une barrière entre le métal et le gaz, à condition que ce film soit adhérent et compact. Il y a donc un ralentissement de la corrosion.

Globalement, la corrosion se fait par [diffusion](#) à travers l'oxyde. Plus le film est épais, plus le temps de diffusion est long. Une analyse rapide montre que l'épaisseur e du film d'oxyde, et donc la prise de masse de la pièce, varie comme la racine carrée du temps :

$$\begin{aligned} e &\propto \sqrt{t} \\ m_{ox} &\propto \sqrt{t} \end{aligned}$$

Le premier modèle à cinétique parabolique a été proposé par **Tamman** en [1920](#).

En [1933](#), Carl Wagner a fait une analyse plus fine et obtient lui aussi une cinétique parabolique. Il pose comme hypothèses que :

- la migration fait intervenir, outre la diffusion par sauts aléatoires, l'effet du [gradient](#) de [potentiel chimique](#) ainsi que l'effet du [champ électrique](#) local créé par la répartition des charges ;
- l'oxyde a une composition proche de la [stoechiométrie](#) ;
- à tout instant, l'oxyde est localement à l'équilibre chimique ;
- le circuit est ouvert, c'est-à-dire que le [courant électrique](#) global est nul et donc que les flux d'espèces chargées sont couplés.

La théorie de **Wagner** présente l'intérêt de relier la constante de vitesse (constante de proportionnalité entre l'épaisseur et la racine carrée du temps) aux paramètres fondamentaux du matériau (comme les coefficients de diffusion). Dans les faits, cela donne d'assez mauvais résultats, les hypothèses de **Wagner** étant trop éloignées de la réalité (il ignore en particulier le rôle des [joints de grain](#) dans la diffusion).

I.3.8.3. Rupture de la couche ou couche poreuse

Lorsque la couche se rompt, en raison des contraintes générées, le gaz accède directement à une surface importante non-oxydée. On constate donc : une accélération de la prise de masse, une rupture de la loi quadratique.

Lorsque la couche est très fragile et se rompt ou se décolle en permanence, ou bien lorsque l'oxyde est poreux, voir volatil, rien ne s'oppose à l'oxydation, la loi est donc linéaire.

- constante des [gaz parfaits](#) $R = 8,314\ 472\ \text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1} \pm 1,5.10^{-5}\ \text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$

I.4. Différentes formes de corrosion

I.4.1. Introduction

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 ont 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 œuvre. 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.

I.4.2. La corrosion générale

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 [13]. La vitesse de corrosion est en général exprimée en termes de perte de masse

par unité de surface et par unité de temps (après desquamation dans le cas d'un oxyde adhérent) ou par l'épaisseur de métal corrodé en fonction du temps. Ces deux grandeurs sont bien évidemment reliées par la masse volumique du matériau considéré et pour les aciers, on a sensiblement : $1\text{g.dm}^{-2}/\text{an} = 12\ \mu\text{m} / \text{an}$.



Fig. I.14: Corrosion générale (rouille) d'une pièce en acier

I.4.3. La corrosion localisée

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 (alliage hétérophase, présence d'inclusions, protection de surface localement défectueuse, matériau bimétallique...) qu'au niveau de l'environnement (variation locale de composition de pH ou de température) [2, 7, 13].

I.4.3.1. La 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 (**Fig. I.15**) 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 des conditions physicochimiques à l'interface.

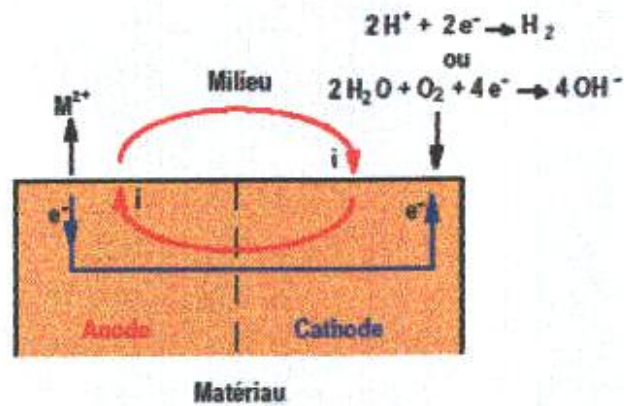


Fig. I.15 : Représentation schématique d'une pile de corrosion

I.4.3.1.1. Matériau hétérogène

Nous avons vu que pour un milieu donné, chaque métal peut être caractérisé par son potentiel de corrosion. Il est alors possible d'établir ce que l'on nomme des "séries galvaniques" qui donnent, pour un milieu considéré, le classement des différents métaux selon leur potentiel de corrosion mesuré expérimentalement. A partir de ces indications, il devient possible de prévoir le sens de la pile qui sera créée suite au couplage électrique de deux métaux différents. On observe alors un accroissement de la vitesse de corrosion du métal le moins noble (potentiel de corrosion le moins élevé) et une diminution de la vitesse de corrosion du métal le plus noble (potentiel de corrosion le plus élevé).

La corrosion due au couplage galvanique de deux matériaux va dépendre de nombreux paramètres que l'on peut regrouper dans les 4 catégories suivantes:

1) Les paramètres liés aux matériaux:

- nature et composition des alliages;
- impuretés;
- présence de produits de corrosion ou de film superficiel.

2) Les paramètres liés au milieu:

- composition, pH et impureté, résistivité, température et volume;
- débit et agitation (phénomènes diffusionnels).

3) Les paramètres liés à l'interface matériau-milieu:

- potentiels d'électrode;
- cinétiques de réaction.

4) Les paramètres liés à la géométrie:

- du couple : rapport de surfaces anode/cathode et distribution spatiale;
- de la jonction : écartement, résistance de contact.

Enfin, dans certaines conditions on peut assister à un phénomène de corrosion galvanique dû non pas au couplage de deux matériaux distincts mais aux hétérogénéités présentes au sein d'un seul alliage. C'est le cas par exemple des alliages biphasés comme les aciers inoxydables austénoférritiques ou la ferrite pourra jouer le rôle d'anode, ou d'un métal partiellement recouvert de produits de corrosion.

Ainsi, sur l'acier ordinaire les zones recouvertes d'oxyde sont plus nobles que les zones décapées et en cas de remplacement de portions de tuyauteries on peut paradoxalement observer une corrosion accélérée sur les parties neuves.

I.4.3.1.2 milieu hétérogène

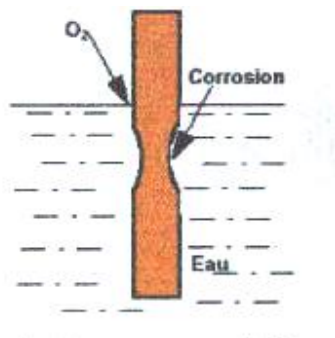
Le potentiel de corrosion résultant d'un équilibre entre la réaction d'oxydation du métal et la réaction de réduction de l'oxydant contenu dans le milieu, toute variation locale dans la composition de ce dernier pourra donner lieu à une situation de couplage galvanique. C'est le cas par exemple des attaques par piles de concentration.

En effet, dans le cas où il existe pour le matériau deux potentiels d'équilibre $E(1)$ et $E(2)$ correspondants aux deux concentrations $C(1)$ et $C(2)$ selon la loi de *Nernst*, on aura, d'après cette loi, $E(2) > E(1)$ si $C(2) > C(1)$. Le potentiel moyen E pris par le matériau sera tel que $E(1) < E < E(2)$ et l'attaque se fera préférentiellement dans les zones où la concentration en ions métalliques est la plus faible. Un autre cas bien connu de couplage galvanique dû à une variation de la composition du milieu est le phénomène d'aération différentielle mis en évidence par *Evans*. Lorsqu'une pièce en acier est plongée dans un milieu neutre non

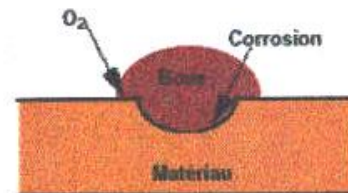
tamponné (par exemple NaCl), on observe un accroissement de la corrosion dans les zones mal aérées et au contraire une diminution de l'attaque dans les zones bien aérées.

Le pH des zones aérées (cathodiques) devient plus élevé suite à la réduction de l'oxygène entraînant la formation d'ions OH^- et contribue à la passivation de l'acier. Dans le cas où le matériau est passivable, la corrosion de la zone moins aérée peut devenir plus forte que celle de la zone aérée. La corrosion par aération différentielle est notamment responsable des attaques survenant juste en dessous de la ligne d'eau pour les coques de navires par exemple, ou sous des gouttes isolées dans le cas d'une condensation sous calorifuge. On peut également la rencontrer sur des structures enterrées dans des sols dont les perméabilités à l'oxygène sont différentes. Dans le cas de matériaux non passivables, la corrosion des zones moins aérées ne peut toutefois jamais dépasser celle des zones aérées.

La **figure I.16** illustre quelques exemples de situations pouvant donner lieu à un phénomène de corrosion par aération différentielle.



a): Structure partiellement immergée



b): Dépôt de boue

Fig. I.16

I.4.3.2. La corrosion par piqûres

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'inhibiteur 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, les aciers inoxydables, les alliages de nickel, de titane, d'aluminium ou de cuivre.



Fig. I.17 : Corrosion par piqûres d'un acier inoxydable

I.4.3.3. La corrosion par effet de crevasse

Cette forme de corrosion présente de grandes analogies avec la corrosion par piqûres que nous venons d'étudier. 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 (chlorures par exemple).

Elle se rencontre dans des zones confinées (d'où son nom de corrosion par effet de crevasse) de faible volume et où le milieu est stagnant, telles que les interstices entre deux plaques rivées, les zones sous dépôts ou les joints.

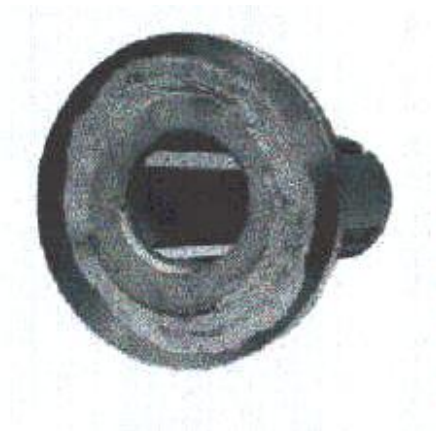


Fig. I.18 : Corrosion par crevasse sous un joint

I.4.3.4. La 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.

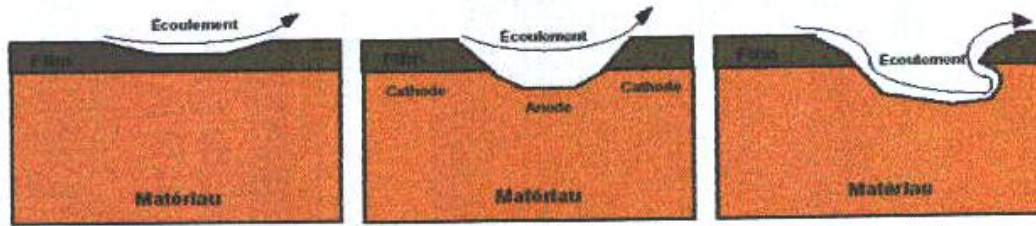


Fig. I.19 : Corrosion intergranulaire d'un inox par HCl

I.4.3.5. La corrosion-érosion et la corrosion cavitation

La corrosion-érosion affecte de nombreux matériaux (aluminium, acier...) 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.



1: Erosion du film

2: Corrosion du matériau

3 : Evolution de l'attaque

Fig. I.20 : Corrosion par érosion

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.

*Fig. I.21 : Corrosion-cavitation d'une aube de pompe*

I.4.3.6. La fragilisation par l'hydrogène

Ce phénomène provient de la capacité de l'hydrogène à diffuser dans les métaux en modifiant les propriétés. On peut distinguer trois sources possibles d'hydrogène: présence dans l'installation sous forme gazeuse (industrie pétrolière par exemple); formation par polarisation cathodique;

formation par réaction de corrosion.

D'une façon générale, la fragilisation par l'hydrogène affecte les alliages à caractéristiques mécaniques élevées (aciers martensitiques, alliages de titane...) et se traduit, comme la corrosion sous contrainte, par la propagation rapide de fissures. Bien que plusieurs mécanismes puissent être évoqués, la fragilisation est liée à la pénétration d'hydrogène dans la matrice métallique par diffusion à l'état atomique.

L'hydrogène ainsi inséré dans le réseau pourrait fragiliser le matériau en rendant le mouvement des dislocations plus difficile, ou encore en diminuant l'énergie de cohésion entre les atomes. Lorsque cette interaction se produit dans des zones sous contrainte (en pointe de défaut par exemple), la perte de ductilité qui en résulte conduit à la propagation de fissures.

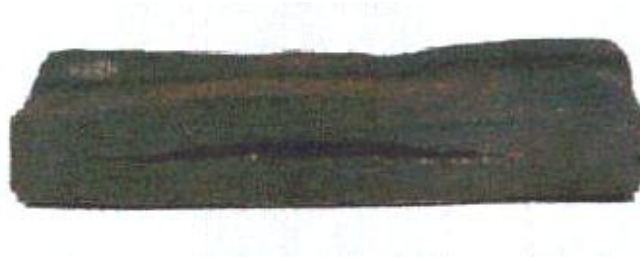


Fig. I.22 : Cloquage par l'hydrogène

I.4.3.7. La 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 de ces réactions cathodiques ou anodiques 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 ou à l'apparition d'une corrosion par la modification des conditions de fonctionnement du système.



Fig. I.23 : Colonie de Desulfovibrio vulgaris sur acier inoxydable

**Chapitre II:
Alliages Cobalt-Chrome
utilisés en odontologie**

Chapitre II:

Alliages Cobalt-Chrome utilisés en odontologie

II.1. Introduction

Généralement, mais improprement désignés sous le nom commercial déposé, de *Stellites*, les alliages cobalt-chrome utilisés en odontologie sont essentiellement destinés à la confection des châssis métalliques en prothèse adjointe (alliages coulés) et en orthopédie dento-faciale, sous forme de fils (alliages forgés), pour leur excellente rigidité sous faible épaisseur et leur très bonne tolérance biologique [24].

Chimiquement ce sont essentiellement des alliages base cobalt, soit ternaires, cobalt-chrome-molybdène (alliages classiques) soit, quaternaires cobalt-chrome-nickel-molybdène (alliages récents) auxquels sont ajoutés différents éléments en faible quantité afin d'en modifier les propriétés.

Nous envisagerons donc d'abord leur généalogie avant d'en aborder l'étude proprement dite.

II.2. Préparation

II.2.1. Composition

A l'origine le premier alliage base cobalt utilisé en odontologie (1932), le *Vitallium*, contenant 62,5 % de cobalt, 30 % de chrome, 7 % de tungstène et 0,5 % de carbone.

Peu après le molybdène a remplacé le tungstène pour améliorer la ductilité et la résistance à la corrosion en milieu biologique ; l'on a ajouté de faibles quantités de manganèse et de silicium afin d'obtenir une meilleure coulabilité. Le fer à moins d'1 % doit plutôt y être considéré comme une impureté. De nombreux alliages de composition voisine ont été réalisés en Allemagne sous le nom de *Wisil*, en Grande-Bretagne sous le nom de *Croform* et en France sous le nom de *Ducinium*.

Le pourcentage de chrome y varie de 28 à 31 %, celui du molybdène ne dépasse pas 5 % et celui du carbone se situe entre 0,35 et 0,5 %.

Plus récemment, dans certains alliages commerciaux le nickel a remplacé en partie le cobalt comme dans le *LG* de *Jelenko* et le *Crutanium* de chez *Krupp* dans lequel, en outre, l'introduction de titane (7 % environ) compense la diminution du pourcentage du chrome et de molybdène (**Tab.II.1**).

	Co	Cr	Mo	Ni	Ti	C	Si	Mn	Fe
Vitallium	62.5	30.8	5.1			0.4	0.3	0.5	0.7
Wisil	66.2	27	4.5			0.35	0.4	1	≤1
Croform	60- 64	30- 31	5			0.35- 0.45	0.30- 0.80	0.30- 0.80	
Ducinium	62	31	5			0.32	0.25	0.5	≤1
Nobilium	65	28	5	0.1		0.4	0.05	0.1	0.5
LG Jelenco	52	26.1	4	14.2		0.22	0.58	0.70	1.2
Crutanium	70.4	10.3	0.5	9.8	8.2	0.3			0.5

Tab. II.1 : Composition de quelques alliages cobalt-chrome [25].

Quant aux alliages forgés type *Elgiloy* (Co: 40; Cr : 20 ; Ni 15 Mo : 7 ; Mn : 2 ; Be 0,04 : C 0,15 ; Fe : solde) utilisés en orthopédie dento-faciale, ils ont une faible teneur en carbone (0,2 à 0,1 %) ce qui permet le travail à froid et permet leur laminage à chaud en bandes en fils. Ils sont commercialisés en *Elgiloy* bleu, jaune, vert, rose correspondant à des limites élastiques différentes et augmentant du bleu au jaune. Pour ce qui est du *Ticonium 100* (Co : 15,4 ; Cr : 24,6 ; Ni : 54,3 ; Mo 4,31; Mn : 0,03 ; Si : 0,45 ; C : 0,013 ; Al : 0,02 ; Cu : 0,03) il nous paraît plutôt devoir être considéré comme un alliage base nickel étant donné sa composition.

On considère que le chrome rend l'alliage résistant à la corrosion à cause de sa passivité, que le cobalt entraîne résistance, rigidité, dureté, que le nickel et le fer favorisent le travail à froid, que le molybdène augmente la dureté et la finesse des grains, que le manganèse et le silicium sont désoxydants, que le carbone enfin, exerce un effet majeur sur la résistance et la dureté par la formation des carbures qu'il permet.

II.2.2. Solubilité

Le système binaire cobalt- chrome (**Fig. II.1**) est caractérisé par une large solution solide et la présence d'une phase intermédiaire qui à toute température a la composition CoCr.

L'eutectique à 1 395°C correspond à 43.4 % en poids de Cr ou 46.5 atomes %.

La solubilité à l'état solide du chrome dans le cobalt atteint un maximum de 41 atomes % de Cr à 1310°C et diminue pour atteindre environ 38 atomes % de chrome à 960°C.

A cette température la solution solide de structure cubique faces centrées réagit avec la phase intermédiaire σ pour former une solution solide de structure hexagonale compacte contenant 40 atomes % de chrome.

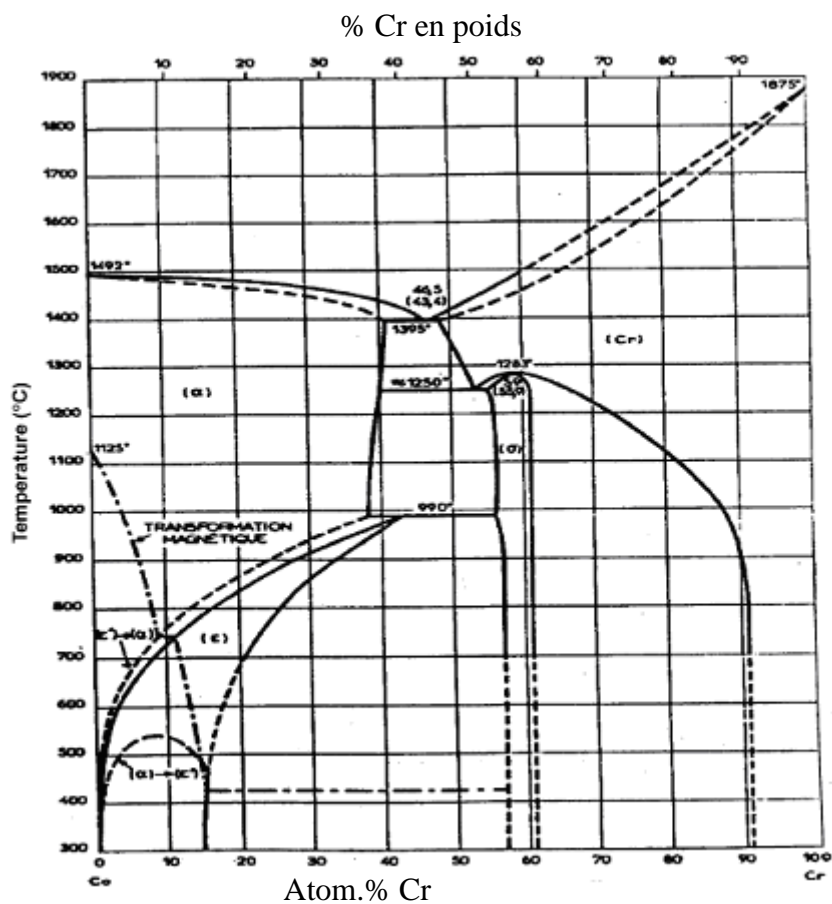


Fig. II.1 : Diagramme d'équilibre du système Co-Cr [26].

II.3. Propriétés physiques

II.3.1. Structure

a) Sur le plan cristallin : le cobalt présente deux formes allotropiques :

- une forme stable ϵ au-dessous de 417°C cristallisant dans le système hexagonal compact.
- une forme α stable de 450°C jusqu'à 1220°C voire jusqu'au point de fusion à 1495°C selon les auteurs, et cristallisant dans le système cubique faces centrées. Le chrome et le molybdène cristallisent dans le système cubique centré.

b) Sur le plan microscopique : l'alliage cobalt- chrome molybdène présente une structure de matrice à coeur, la matrice est constituée par une solution solide riche en cobalt et le coeur par un eutectique complexe de carbures de molybdène et de chrome. La formation de ces carbures est influencée par la cristallisation dendritique et ils se solidifient à la périphérie des grains, modifiant les propriétés mécaniques, tant il est vrai que la résistance de ces alliages résulte essentiellement de la combinaison de la solution solide et de la précipitation des carbures.

II.3.1.1. La matrice

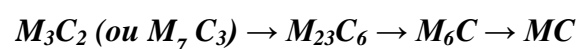
La matrice austénitique est donc une solution solide riche en cobalt, durcie par le chrome et dont le molybdène augmente l'étendue, alors que le tantale la diminue. Elle est très semblable à celle des alliages nickel-chrome, si ce n'est qu'elle contient plus de cobalt.

II.3.1.2. Les précipités

- Les carbures : la teneur en carbone des alliages base cobalt est généralement assez élevée et varie de 0,25 à 1% alors que celle des aciers inoxydables austénitiques varie de 0,02 à 0,20 %, celle des super-alliages base nickel de 0,05 à 0,20 %.

La quantité de carbures formée dépend évidemment de la quantité de métal réactif et le type de carbure est fonction du degré d'électronégativité de l'élément d'addition.

Ces carbures se forment selon le schéma général :



Les carbures précipitent aux joints de grains et dans les régions interdendritiques sous forme de fines et de grosses particules. Ceux du type **MC** sont les durcisseurs majeurs des alliages cobalt- chrome.

Les grosses particules semblent empêcher le glissement aux joints de grains et engendrer des dislocations, alors que les fines particules interfèrent sur leur mouvement.

- Les phases complexes : ces phases précipitent à la fois en plaques ou en blocs et entraînent une diminution de la résistance et de ductilité de l'alliage.

II.3.2. Masse volumique

Leur légèreté, source certaine de confort due à leur faible masse volumique de l'ordre de 8 à 8,5 g/cm³ implique la prévision d'une masse d'alliage plus importante que nécessaire, pour obtenir lors de la centrifugation une pression d'injection suffisante, et une meilleure coulabilité.

II.3.3. Propriétés thermiques

- Intervalle de fusion :

Les alliages cobalt-chrome ont un intervalle de fusion relativement élevé et ce d'autant plus que la teneur en Co est importante. La fusion débute aux environs de 1250°C et se termine aux environs de 1400°C, la plage de fusion pâteuse s'étendant de 150°C environ.

- Dilatométrie thermique :

Le coefficient moyen de dilatation linéaire est de $13 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ à 20°C, et celui de la dent de $11,4 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ au niveau de la couronne.

- Conductibilité thermique :

Le coefficient de conductibilité thermique entre 0°C et 100°C est de l'ordre de 7,95 W/m.K encore plus faible que celle du cobalt entre 0°C et 100°C : 68,9 W/m.K et celle de l'argent étant 418 W/m.K (1 en syst. C.G.S.).

- Retrait :

Le retrait théorique total du liquidus au solidus, et du solidus à l'ambiante, est compris entre 2,13 et 2,25 % pour la plupart de ces alliages. En pratique, le retrait est limité par les frottements liés à la complexité géométrique du châssis, et par l'augmentation de la valeur du rapport surface-volume.

-Traitement thermique :

Il consiste en un vieillissement à 870°C-900°C, afin de permettre la précipitation des carbures. En prothèse adjointe, les alliages cobalt- chrome étant déjà suffisamment durs, ce type de traitement doit être évité. En orthodontie, au contraire, les alliages du type *Elgiloy* peuvent être chauffés à 480°C pendant 3 mn afin d'améliorer de plus de 50% leur résistance à la déformation permanente aux dépens toutefois de la ductilité qui diminue dans les mêmes proportions. Pour ce faire on utilise, comme pour les alliages **Ni-Cr** de même destination, soit un four approprié, soit l'effet Joule au moyen d'un dispositif monté sur les soudeuses électriques, la fusion d'une pâte thermosensible à la surface du fil, indiquant le moment d'interruption du courant à la température désirée.

Valeurs moyennes	Alliages cobalt-chrome type Stellite	Alliages nickel-chrome type chromanit H	Alliages d'or	
			Type III durs prothese conjointe	Type IV Extra-durs Prothes adjointe
Intervalle de fusion en °C	1290-1395 1230-1400	1250-1275	930-1000	890-950
Masse volumique g/cm ³	7.8-8.4	8-8.5	14-15	
Coefficient de Dilatation thermique X 10 ⁻⁶ /°C	Cobalt pur 13.8 Elgiloy 12.7	15-17 Dent 11.2	Or pur 14.3	
Conductibilité Thermique coefficient en W/m.k	7.95 Amalgame 23	14.6 Email 0.88	250 Dentine 0.59	Ciment Oxyphosfate 1.17
Coefficient de frottement	0.3 Cobalt ε / cobalt ε 0.3	Articulation 0.03-0.04	Or sur or 2	

Tab. II.2 : Propriétés physiques comparées des alliages communs et précieux[27].

II.3.4. Propriétés mécaniques

1. Module d'élasticité, limite élastique, résistance à la rupture, sont les plus élevés de tous les alliages utilisés en odontologie.

Leur grande limite élastique permet pratiquement d'éviter toute déformation plastique permanente au niveau des barres des châssis et des crochets les plus fins et les plus minces, grâce, en outre, à la rigidité que leur confère leur haut module d'élasticité. Toutefois, s'il est vrai que la rupture ductile est pratiquement impossible en utilisation, la rupture fragile est relativement fréquente du fait de leur faible pourcentage d'allongement, ce qui contre-indique en principe toute rectification brutale à la pince (**Tab. II.3**).

	Alliages cobalt-chrome type Stellite	Alliages nickel-chrome type Wiron S	Alliages d'or			
			Type III prot. conjointe durs		Type IV prot. adjointe extra-durs	
			Recuit durci		Recuit durci	
Module d'élasticité E en GPa	210-250	200-230	75	80	95	100
Limite élastique σ_E en MPa	390-660	400-600	160-200	160-400	240-360	410-630
Résistance à la rupture σ_M en MPa	680-840	550-800	330-390	410-560	410-560	690-830
Dureté en V.H.N.	360-390	200-350	90-140	120-170	130-150	210-230
Allongement à la rupture A en %	3-4	1-3	20-25	10-20	4-25	4-10

Tab. II.3 : Propriétés mécaniques comparées des alliages communs et précieux[27].

2. Dureté:

La dureté globale de ces alliages varie entre 280 Hv et 365 Hv alors que celle de la dentine est de 70 Hv et celle de l'émail de 320 Hv.

3. Coefficient de frottement:

Etant donné la dureté des alliages cobalt-chrome paraissent supérieurs aux alliages d'or dont le coefficient de frottement est supérieur.

Mathématiquement le coefficient de frottement est le rapport F/P où F désigne la force de glissement et P la force normale à la surface, ce qui peut s'écrire $F = \mu P$.

Lorsque $\mu = 0,20$ cela signifie que pour déplacer un corps de 100 g horizontalement, il faut exercer une force de 20 g autrement dit 5 fois plus petite que celle nécessaire à le soulever.

Ceci n'est vraiment intéressant que dans le cas du frottement à sec, où il y a proportionnalité entre la charge et la force de frottement, cette dernière étant indépendante des dimensions des surfaces mises en jeu.

D'où le risque important d'usure dentaire créée par l'emploi des alliages métalliques (crochets, taquets d'appui) chez les bruxomanes, sinon dans le cas de prothèses mal équilibrées. A cet égard, les alliages cobalt-chrome paraissent supérieurs aux alliages d'or dont le coefficient de frottement est supérieur.

Pour ce qui est du frottement liquide, c'est-à-dire en lubrification hydrodynamique (salivaire et surtout alimentaire) l'épaisseur du film, même faible, réduit cependant le coefficient de frottement, et donc diminue la force de frottement, c'est-à-dire l'usure.

II.4. Propriétés chimiques et électrochimiques

II.4.1. Résistance à la corrosion chimique

Cette propriété n'est vraiment intéressante pour les alliages cobalt-chrome, qu'au niveau de la coulée puisqu'ils n'ont pas vocation d'infrastructure pour restaurations céramo-métalliques. De fait il est préférable que la fusion ait lieu à l'abri de toute oxydation et de tout apport d'éléments étrangers tel le carbone, apporté par l'arc électrique par exemple ou l'oxygène par la flamme d'un chalumeau mal réglé.

En réalité la pellicule protectrice formée à la surface de l'alliage en fusion, l'isole de l'air ambiant et le rôle du chrome est, à cet égard, fondamental dans la résistance à l'oxydation à chaud.

Il faut toutefois redouter la formation de carbures qui précipitent aux joints de grains appauvrissant en chrome les régions voisines, les rendant sensibles à la corrosion intergranulaire.

II.4.2. Résistance à la corrosion électrochimique

Dépendant de nombreux facteurs internes (structure du métal, état de surface, efforts subis) et externes (milieu, pH, taux d'oxygène, température...) la résistance à la corrosion électrochimique de ces alliages a fait l'objet d'études in vitro, et s'est révélée très bonne dans des solutions salivaires artificielles même en présence d'acide lactique. Les fractures observées après usage semblent plutôt dues à des défauts de fonderie (impuretés, retassures) comme l'ont confirmé les examens radiographiques, qu'à des phénomènes de corrosion sous fatigue.

II.5. Propriétés biologiques

Parmi les propriétés biologiques [28-30], il faut tenir compte simultanément de la corrosion et des effets toxicologiques. La **figure II.2** montre l'évolution du potentiel de dissolution de quelques alliages dentaires dans une solution de salive synthétique. Dans toute restauration dentaire, la salive doit être considérée comme un électrolyte et l'on peut déterminer expérimentalement la valeur du potentiel métal - solution. La résistance à la corrosion électrochimique des alliages **Co-Cr**, principalement étudiée in vitro, s'est révélée assez bonne dans des solutions de salive artificielle. Notons que les alliages **Co-Cr** ont un meilleur comportement en bouche que les aciers inoxydables.

De Micheli et coll [31] ont constaté, sur les alliages Co-Cr, que, pour des proportions en chrome inférieures à 11,4 % en poids, l'attaque en présence de salive artificielle est importante et de grandes quantités de Co et de Cr passent en solution. Si les teneurs en chrome et molybdène augmentent, la dissolution est plus faible. Pour ces alliages, une faible teneur en nickel est un atout supplémentaire sur le plan de la toxicité. Les éléments qui jouent un rôle favorable sont: le molybdène à des potentiels très négatifs, le tungstène et le niobium qui interviennent pour limiter la corrosion intergranulaire. Outre le milieu agressif, il faut tenir compte aussi d'autres paramètres liés à l'emploi : sollicitations mécaniques externes, milieu buccal en présence de la plaque dentaire et le rôle très important des microorganismes.

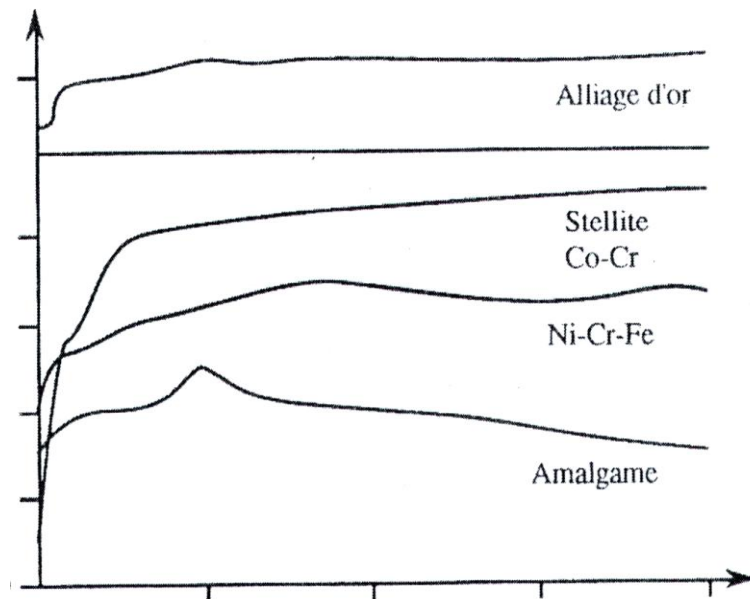


Fig.II.2 : Evolution du potentiel de dissolution de quelques alliages dentaires dans une solution de salive artificielle [32].

II.6. Utilisation

II.6 .1. Mise en œuvre

a) Mise en revêtement: après confection de la maquette en cire sur un duplicata (en revêtement réfractaire à liant de phosphate) tiré du maître-modèle, l'ensemble maquette-duplicata percé en son centre, est placé sur le cône de coulée puis investi dans une masse de revêtement fluide identique au précédent. Le cylindre ainsi obtenu est porté au four après durcissement et progressivement chauffé jusqu'à 900°C , température à laquelle on le maintient pendant une heure.

b) Fusion du métal réalisée soit à l'arc électrique, soit au chalumeau oxyacétylénique, soit de préférence par induction électronique.

- A l'arc le carbone des électrodes risque de fragiliser et de durcir le métal coulé.

- Au chalumeau oxyacétylénique, il semble préférable d'utiliser un bec multitrous, qui permet d'obtenir une flamme douce et mieux répartie, recouvrant mieux le bain de métal fondu et d'éviter ainsi toute oxydation du métal chaud par l'air.

- Par induction procédé de choix, on évite l'oxydation et l'adjonction d'éléments étrangers, puisqu'elle n'exige aucun fondant et que la fronde incorporée simplifie la manoeuvre de coulée, qui peut en outre avoir lieu sous atmosphère inerte (argon), sous azote, sous hydrogène ou sous ammoniac cracké.

c) Polissage : au polissage mécanique classique, l'on préfère non seulement à cause de la géométrie compliquée des châssis mais aussi de leur dureté, le polissage électrolytique, le châssis métallique jouant le rôle d'anode soluble en sa surface.

II.6.2. Indications

Essentiellement destinés à la confection de châssis métalliques (dits squelettés ou décolletés) en prothèse adjointe et à la réalisation d'arcs et de ressorts en orthopédie dento-faciale.

En cas de fracture partielle leur soudage est particulièrement délicat et précaire, voire impossible valablement ; sauf en orthopédie dento-faciale où il est réalisé soit électriquement, soit avec des brasures d'or à 450/1000.

Chapitre III:
Matériaux et procédures expérimentales

Chapitre III:**Matériaux et procédures expérimentales****III.1. Alliages étudiés**

Les alliages ont été élaborés sous forme de barreaux, à l'Ecole des mines de Saint-Etienne, par solidification dirigée sous une atmosphère protectrice d'argon-hydrogène.

Les dimensions de barreaux sont (300 x 50 x 30) mm³, puis découpés sous forme parallélépipédique (4 x 2 x 2) mm³ pour les essais de l'ATD, (5 x 4 x 3) mm³ pour les essais d'oxydation et de la microdureté, pour les essais électrochimiques et tribologiques les échantillons sont découpés sous forme de cylindre (5 mm de hauteur et 15 mm de diamètre). Le **tableau III.1** donne leur composition chimique.

Désignation de l'alliage	Elément (% en poids)										
	Co	Cr	W	C	Si	Mn	Fe	Mo	Ni	Cu	Nb
W0	solde	20	0	éléments résiduels				-	-	-	-
W4	solde	20	4	éléments résiduels				-	-	-	-
W8	solde	20	8	éléments résiduels				-	-	-	-
Stellite	solde	26.5-28	<0.5	0.1max	0.5et1	-	<0.75	5-7	<0.8	-	-

Tab. III.1 : Composition chimique des matériaux étudiés.

Quatre échantillons ont été étudiés W0, W4, W8 contenant respectivement 0 ; 4 ; 8 % (en poids) en tungstène et le Stellite.

III.2. procédures expérimentales**III.2.1. Différents essais****III.2.1.1. Essais électrochimiques**

Les essais électrochimiques sont réalisés avec une cellule à trois électrodes (**Fig. III.1**), fabriquée en verre et possédant une contenance de 275ml.

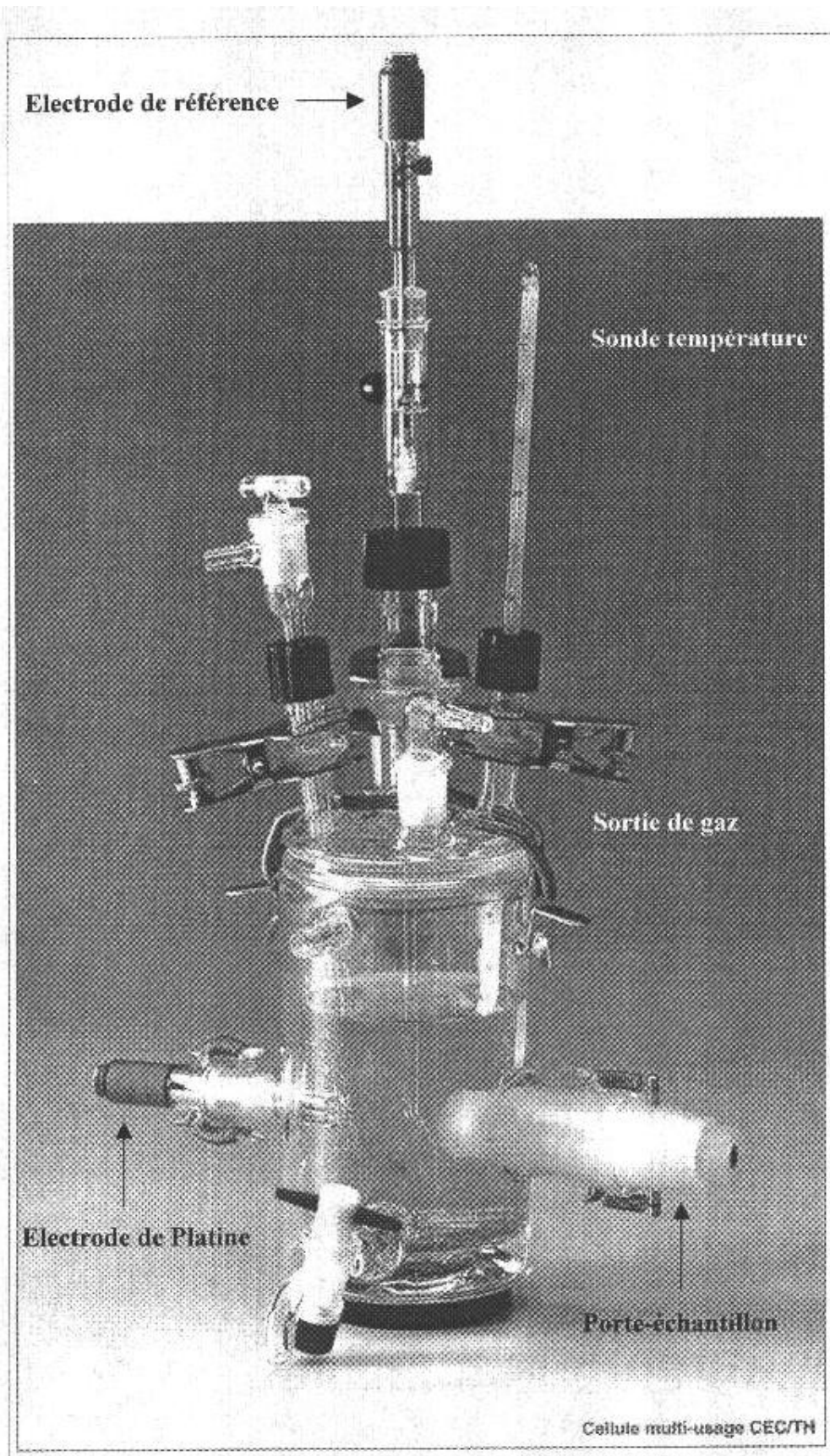


Fig. III.1 : La cellule utilisée CEC/TH Tacussel.

Les électrodes utilisées sont : une électrode au calomel saturé (SCE) comme électrode de référence, une contre électrode de platine, et l'électrode de travail (nos échantillons).

L'électrolyte utilisé est la salive artificielle proposée par BRUGIRARD [39] (**Tab. III.2**), et légèrement modifiée dans le cadre de la normalisation A.F.N.O.R. [33,34]:

Composition	Concentration(g/l)
Na Cl	0.7
K Cl	1.2
Na ₂ HPO ₄	0.2
KH ₂ PO ₄	0.2
NaH CO ₃	1.5
KSCN	0.33
Urée	1.3

Tab. III.2 : Composition chimique de la salive artificielle.

La dilution de l'eau permutée est faite juste avant emploi, l'urée se dégradant rapidement dans le temps.

Le Ph est stabilisé à 6,7 par adjonction de l'acide lactique.

La salive sera maintenue à 36 °C (température moyenne de la salive humaine). Cette salive est préparée et changée après chaque manipulation.

III.2.1.2. Essais d'oxydation

Les essais d'oxydation ont été effectués dans un four "Adamel", ils consistent à maintenir les différents échantillons, W0, W4, W8, aux températures 950, 1000 et 1050°C, pendant des durées allant de 30mn jusqu'à 2h.

III.2.1.3. Essais tribologiques

Dans cette étude, une bille fixe en acier 100C6 est placée en contact avec la surface de nos échantillons sous les conditions suivantes :

La force normale appliquée est : 2 DaN ;

La vitesse de rotation de disque est : 20 t/mn ;

Nombre de cycle est : 1000.

III.2.2. Techniques expérimentales

III.2.2.1. Microscopie optique

La microscopie optique sert à déterminer ou à observer la microstructure de l'échantillon (taille des grains, forme des grains.....etc.). On a utilisé un microscope métallographique à grand champ OLYMPUS de type B X 51M relié à un appareil photo numérique (**Fig. III.2**). C'est un appareil optique muni de lentilles qui permettent l'agrandissement de l'image et par conséquent, l'observation des petits détails.



Fig. III.2 : Le microscope optique de type OLYMPUS BX51M.

Les échantillons de différentes dimensions sont initialement polis avec du papier abrasif jusqu'au grain 1200, puis sur feutres garnis de pâtes diamantées de granulométrie 3 μm .

L'attaque métallographique est réalisée au réactif suivant : 80% chlorhydrique (HCL) + 20% d'eau oxygénée (H_2O_2) durant 1 à 2 minutes.

III.2.2.2. Microscopie électronique à balayage

Nous avons utilisé un microscope électronique à balayage de type Philips XL 30 équipé d'un canon d'électrons à émission de champ, avec une tension accélératrice de 30 kV. Le courant d'émission a une très grande stabilité. La sonde a une très petite taille, de 1 à 2 nm. La détection a été effectuée par capture des électrons secondaires.

III.2.2.3. Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X (DRX) est la technique essentielle utilisée dans l'étude des solutions solides ordonnées (cristaux) ayant la propriété, lorsqu'ils sont irradiés par les rayons X, de provoquer un phénomène discontinu (contrairement aux gaz, aux liquides et aux solides amorphes dont le comportement vis-à-vis des rayons X donne lieu à un phénomène de diffusion continue) en ne renvoyant le faisceau X incident que dans certaines directions privilégiées. Ce phénomène de diffraction est une conséquence de la disposition ordonnée des atomes dans les cristaux.

L'interaction des rayons X avec la matière entraîne une diffusion cohérente qui est caractérisée par le fait que :

- le champ électromagnétique des RX incidents fait vibrer les électrons des atomes du cristal,
- chaque atome devient alors une source de rayons de même longueur d'onde que les RX incidents.

La diffraction du faisceau diffracté est donnée par la loi de Bragg :

$$2d_{h,k,l} \sin \theta = n\lambda$$

Où : λ est la longueur d'onde du rayonnement diffracté, n l'ordre de diffraction d (hkl) la distance interréticulaire du plan cristallographique correspondant et θ l'angle qui est mesuré à partir du plan.

La relation de Bragg comporte trois paramètres : $d_{h,k,l}$, θ et λ . Le terme $d_{h,k,l}$ est déterminé par la nature du matériau. Pour réaliser les conditions de diffraction sur une famille de plans (hkl), un seul des deux autres est nécessairement fixé, l'autre étant nécessairement variable. Le choix du paramètre variable détermine deux groupes de méthodes de diffraction des RX :

- θ fixé, λ variable : la méthode de LAUE,
- λ fixé, θ variable : la méthode du cristal tournant et la méthode des poudres.

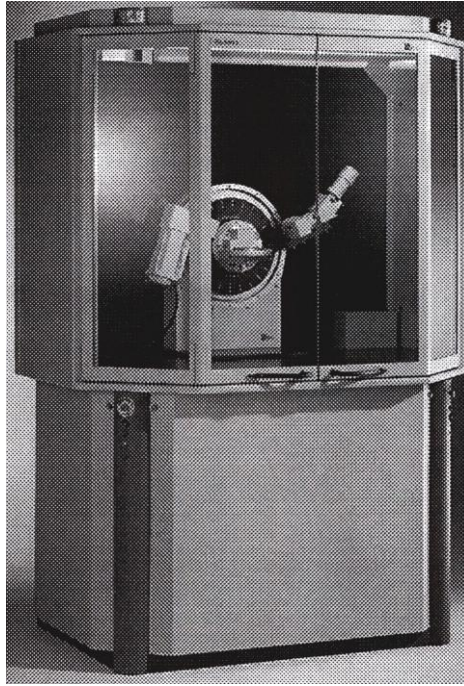


Fig. III.3 : Le diffractomètre utilisé de type Siemens D8 Advance.

Dans le cadre de notre travail on a choisi la 2^{ème} méthode, à l'aide d'un diffractomètre à poudre automatisé Siemens D8 Advance (**Fig. III.3**), pour déterminer la structure cristalline à partir des spectres de diffraction enregistrés avec une anticathode de cuivre ($I = 20 \text{ mA}$ et $V = 40 \text{ KV}$). Le balayage a été fait pas par pas, entre 10 et 120° .

III.2.2.4. La microdureté

La microdureté est une partie complémentaire de l'examen métallographique qui donne un aperçu sur les caractéristiques mécaniques, en mesurant la dureté des matériaux.

La valeur de la microdureté est liée à l'estimation des dimensions d'empreintes produites dans l'échantillon au moyen d'un pénétrateur, sous l'effet d'une charge appliquée, sur la surface de l'échantillon S (généralement bien polie), ce qui donne la dureté H ($H = P/S$).

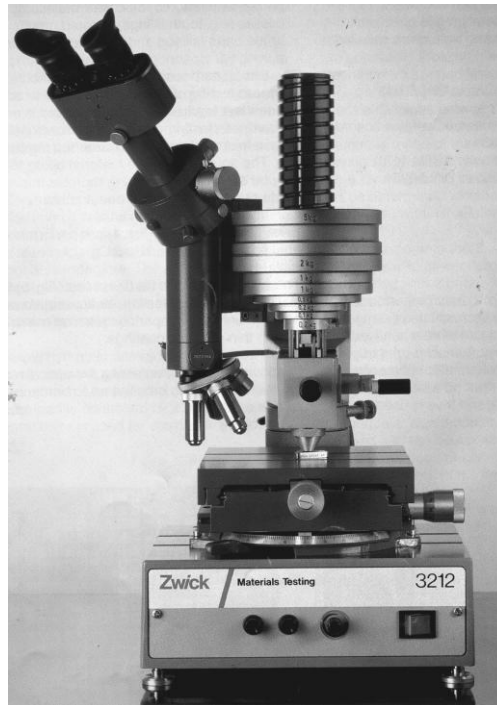


Fig. III.4 : Le microduromètre utilisé de type ZWICK.

Une série de mesures a été effectuée sur un microduromètre semi-automatique de type ZWICK (Fig. III.4), à pénétrateur Vickers, ce dernier a une forme pyramidale à base carrée. La dureté Vickers notée H_V est déterminée suivant la formule :

$$H_V = 1.8544 \frac{P}{d^2} \quad / \quad S = \frac{1}{2} \cdot \frac{d^2}{\sin \frac{136}{2}}$$

d est la moyenne arithmétique des deux diagonales de l'empreinte, en (μm).

P la charge appliquée, en (g).

Cet appareil est relié à un micro-ordinateur qui facilite la mesure de l'empreinte à l'aide d'un logiciel adéquat.

Lors de chaque essai, avec une charge faible ($P = 300$ g) on a réalisé une moyenne de 10 mesures.

III.2.2.5. Dispositif potentiocinétique

Principe:

L'étude des processus électrochimiques nécessite un appareillage capable de contrôler et mesurer les potentiels et/ou les courants électriques sur une interface électrochimique. La première méthode potentiostatique a été utilisée par Cottrel en 1903 pour la vérification des

équations de transfert de masse par diffusion contrôlée. Il a utilisé une cellule avec deux électrodes auxquelles il a connecté une batterie en série avec un galvanomètre pour la mesure du courant (**Fig. III.5**)

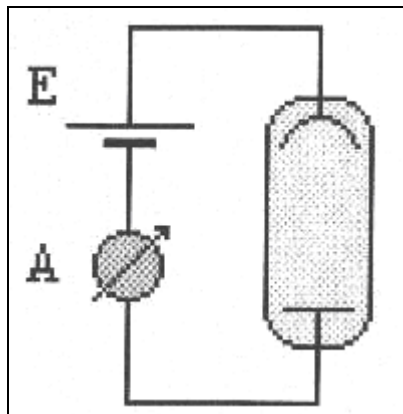


Fig. III.5 : Le premier potentiostat.

Avec de tels instruments, on ne peut étudier que des processus extrêmement lents. L'une des deux électrodes est l'électrode de travail, électrode à laquelle se produit le processus électrochimique étudié, l'autre électrode est à la fois l'électrode de référence et la contre-électrode. Existe ici plusieurs inconvénients en ce qui concerne la cellule électrochimique.

La différence de potentiel fournie par la batterie est reportée sur la cellule, principalement en trois parties: aux deux interfaces électrode- solution et sur la résistance de la solution.

$$E = E_{r-s} + IR - E_{l-s} \quad (1)$$

Où E_{r-s} et E_{l-s} sont respectivement les différences de potentiel électrode de référence-solution, électrode de travail - solution; I représente le courant qui traverse la solution et R est la résistance de la solution.

L'électrode de référence est supposée non polarisable, c'est à dire que son potentiel ne change pas lors de la variation du courant. En réalité, conformément à la relation de Butler-Volmer il n'existe pas d'électrode de ce type, mais dans certains cas on peut considérer l'électrode comme étant non polarisable si le courant est maintenu à des valeurs très petites.

Dans la relation (1) les termes IR et E_{r-s} dépendent du courant et empêchent la connaissance exacte de la différence de potentiel de l'électrode de travail E_{l-s} . Pour réduire

l'influence de ces termes, il faut travailler avec des courants faibles et une solution de conductivité élevée (R petit).

En 1942, Hickling eu l'idée de faire intervenir dans le montage une troisième électrode et d'utiliser un contrôle automatique du potentiel. Son appareil mesurait la différence de potentiel entre l'électrode de référence et l'électrode de travail et appliquait le courant par l'intermédiaire de la troisième électrode nommée "Auxiliaire". Le temps de réponse était de l'ordre des quelques secondes. Son appareil était le premier qui utilisait la réaction négative pour la mesure et le contrôle des électrodes et le principe est le même jusqu'à aujourd'hui.

Le développement des amplificateurs opérationnels a apporté un important gain de temps de réponse et de précision. Le schéma simplifié d'un potentiostat à trois électrodes, qui utilise des circuits opérationnels, est présenté **Figure III.6**

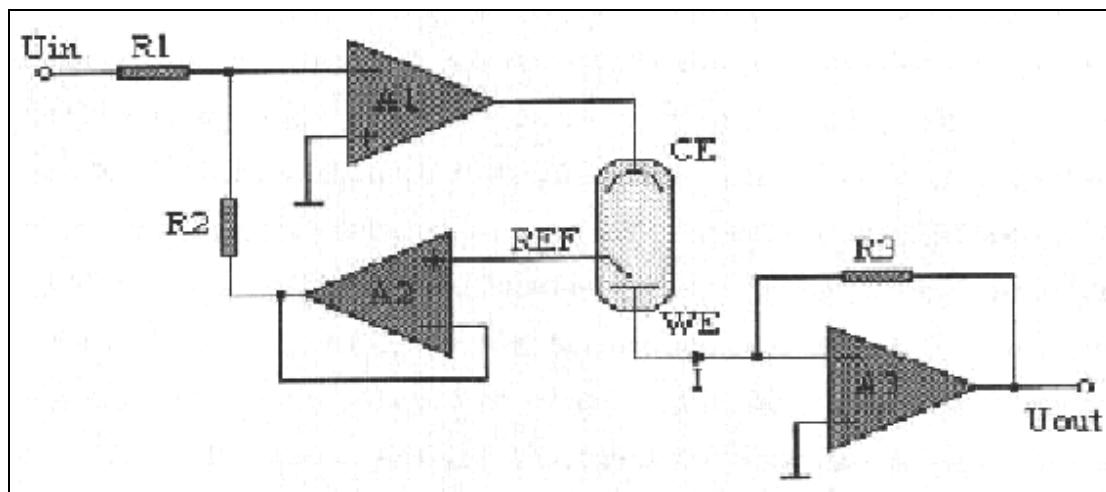


Fig. III.6 : Le schéma de principe d'un potentiostat à trois électrodes.

L'amplificateur **A1** fonctionne avec réaction négative sur la boucle de réaction formée de: l'électrode auxiliaire (**CE**), la solution, l'électrode de référence (**REF**), l'amplificateur **A2** et la résistance **R2**. Soit **Uref** le potentiel de l'électrode de référence. L'amplificateur **A2** est structuré comme répéteur de potentiel donc le potentiel à la sortie de celui-ci est aussi **Uref**. Conformément à la première loi de Kirchoff appliquée au noeud de l'entrée inverseuse de **A1**, la somme des courants est nulle:

$$\frac{U_{in}}{R1} + \frac{U_{ref}}{R2} = 0 \quad (2)$$

Si on suppose le courant d'entrée en **A1** négligeable, pour **R1=R2** la relation (2) devient:

$$U_{in} = -U_{ref} \quad (3)$$

A l'amplificateur **A3** les entrées directe et inverse sont approximativement au même potentiel fixé à 0. Donc, l'électrode de travail est au potentiel 0 et la différence de potentiel qu'elle a par rapport à l'électrode de référence est : $0 - U_{ref} = U_{in}$

Le courant qui traverse la cellule, par l'électrode de travail et par l'électrode auxiliaire, est mesuré par le convertisseur courant-tension **A3**.

$$U_{out} = IR_3 \quad (4)$$

En utilisant diverses méthodes électro-analytiques, on peut déduire les paramètres électrochimiques du système à l'aide de la relation **I (U_{in})**.

La densité de courant **i** est égale au courant mesuré **I**, divisé par la surface **A** de l'électrode de travail.

$$i = \frac{I}{A} \quad (5) \quad A = 1 \text{ cm}^2$$

III.2.2.6. Analyse thermique différentielle

III.2.2.6.1. Principe de l'analyse thermique différentielle

Le principe d'un appareil destiné aux analyses thermiques différentielles est schématisé sur la **figure III.7**, il comprend essentiellement:

*Un four doté d'un dispositif régulateur permettant une élévation de la température à une vitesse constante et programmable.

*Deux creusets: le premier pour y mettre l'échantillon et le second pour y mettre l'étalon (mais ce deuxième creuset peut être laissé vide).

*Un thermocouple différentiel pour mesurer la différence de températures correspondant à l'échantillon et au témoin respectivement.

*Un thermocouple pour mesurer la température du four.

*Un amplificateur du signal ATD.

*Un enregistreur.

Le couple différentielle qui permet de mesurer $\Delta T = T_e - T_s$ est formé par deux couples simples en opposition. La liaison entre **S** et **R** est constituée, par exemple, par un fil de

platine et les deux autres branches du couple par un fil de platine-rhodié. Si l'échantillon et l'étalon sont à la même température, aucune force électromotrice n'apparaît aux bornes du couple, le signal ATD correspondant sera donc nul. Par contre lorsqu'un effet thermique se manifeste dans l'échantillon, sa température est différente de celle de l'étalon et une force électromotrice peut être mesurée aux bornes du couple différentielle.

Les extrémités du couple différentielle sont reliées aux bornes d'un enregistreur qui trace directement après amplification des tensions, la courbe donnant la différence de température entre les échantillons en fonction de la température. Dans le cas de plusieurs types de transformation; la température de l'échantillon demeure constante au cours de la transformation (transformation de phase, transformation allotropique ...). L'écart $T_e - T_s$ sera donc négatif ce qui se traduit par un pic orienté vers le bas du thermogramme.

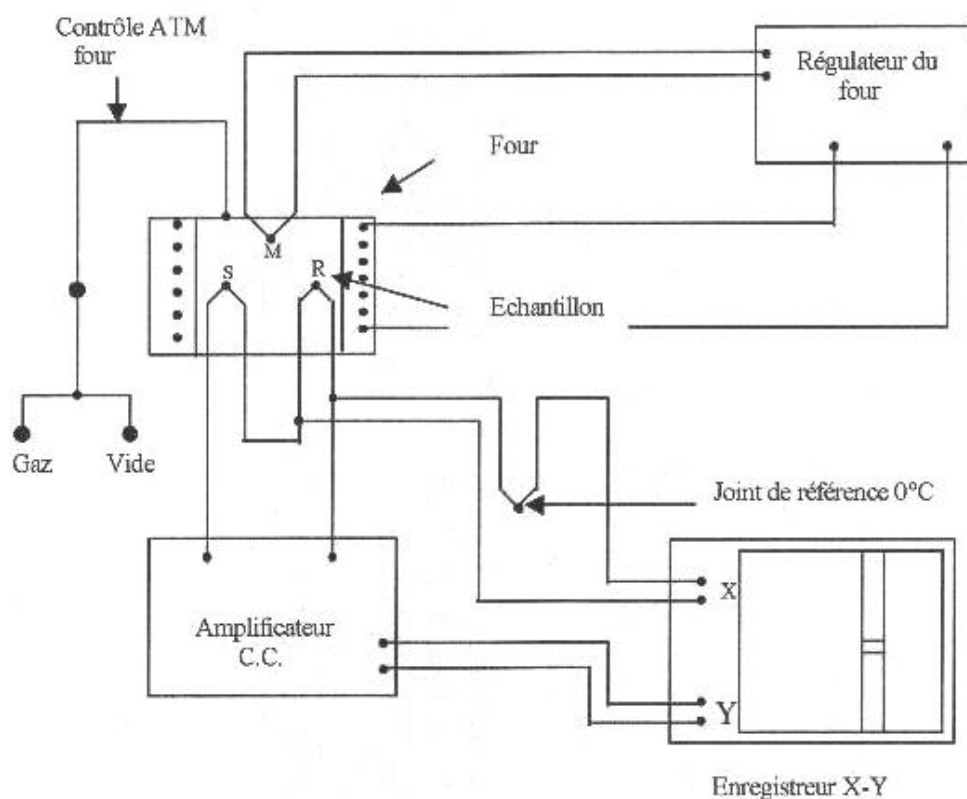


Fig. III.7 : Installation-type d'analyse thermique différentielle.

Si, à l'inverse, l'échantillon est le siège d'une réaction chimique (par exemple) exothermique sa température va augmenter vite que celle de l'étalon. L'écart $\Delta T = T_e - T_s$ sera donc positif, ce qui donne un pic orienté vers le haut du thermogramme.

Les courbes ATD ou les thermogrammes (**figure III.8**) contiennent donc, des pics endothermiques orienté vers le bas du thermogramme et des pics exothermiques orienté vers le haut.

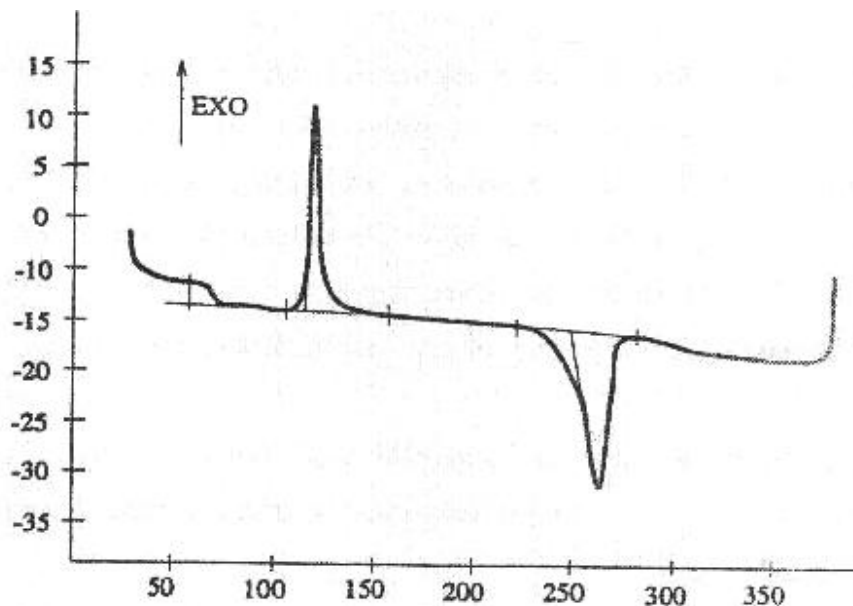


Fig. III.8 : Représentation des pics endothermiques et exothermiques.

III.2.2.6.2. Détermination des températures de transformation (signal ATD)

Sur un thermogramme ou une courbe ATD on distingue généralement trois types de transformation [35] :

- *Transformation endothermique (type fusion ou transformation de phase).
- *Transformation exothermique (type cristallisation ou réaction chimique).
- *Transition vitreuse.

III.2.2.6.2.1. Transformation endothermique

On convient de déterminer les températures suivantes

*Température **T_{im}** de début de pic correspondant au décollage vers le bas du pic par rapport à la ligne de base tracée entre le début et la fin du pic.

*Température **T_{eim}** correspondant à la température **onset**, soit l'intersection de la ligne de base avec la tangente au point d'inflexion du pic dans la phase croissante.

*Température **T_{pm}** correspondant au sommet du pic.

*Température **T_{efm}** correspondant à la température **endset**, soit l'intersection de la ligne de base avec la tangente au point d'inflexion du pic dans la phase décroissante.

*Température **T_{fm}** de fin de pic correspondant au retour du pic sur la ligne de base.

Dans le cas particulier d'un corps pur cristallin, la température de fusion est mesurée à la température **onset T_{eim}** et pour les corps semi-cristallins, comme de nombreux polymères, la température de fusion (ou de ramollissement) est mesurée à la température **T_{pm}** au sommet du pic.

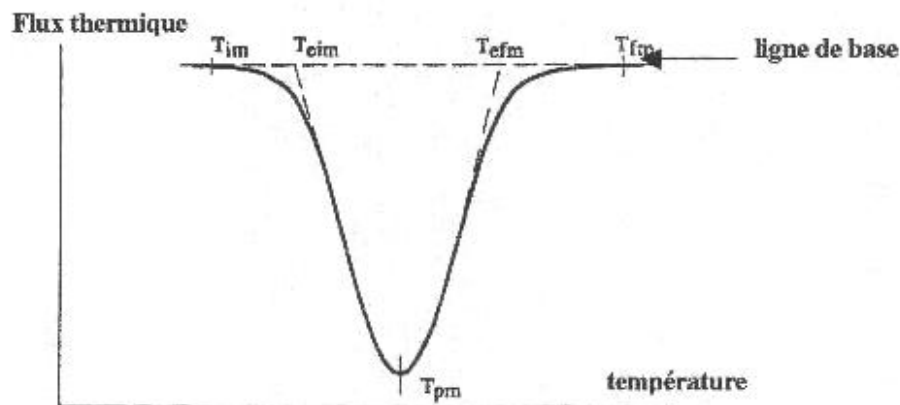


Fig. III.9 : Thermogramme correspondant à une transformation endothermique.

III.2.2.6.2.2. Transformation exothermique

On convient de déterminer les températures suivantes

*Température **T_{ic}** de début de pic correspondant au décollage vers le haut du pic par rapport à la ligne de base tracée entre le début et la fin du pic.

*Température **T_{EIC}** correspondant à la température **onset**, soit l'intersection de la ligne de base avec la tangente au point d'inflexion du pic dans la phase croissante.

*Température **T_{pc}** correspondant au sommet du pic.

*Température **T_{efc}** correspondant à la température **endset**, soit l'intersection de la ligne de base avec la tangente au point d'inflexion du pic dans la phase décroissante.

*Température **T_{fc}** de fin de pic correspondant au retour du pic sur la ligne de base.

De la même façon que pour la fusion, la température de cristallisation d'un corps pur cristallin est mesurée à la température **onset T_{EIC}** et pour un corps semi-cristallin, elle est mesurée à la température **T_{pc}** au sommet du pic.

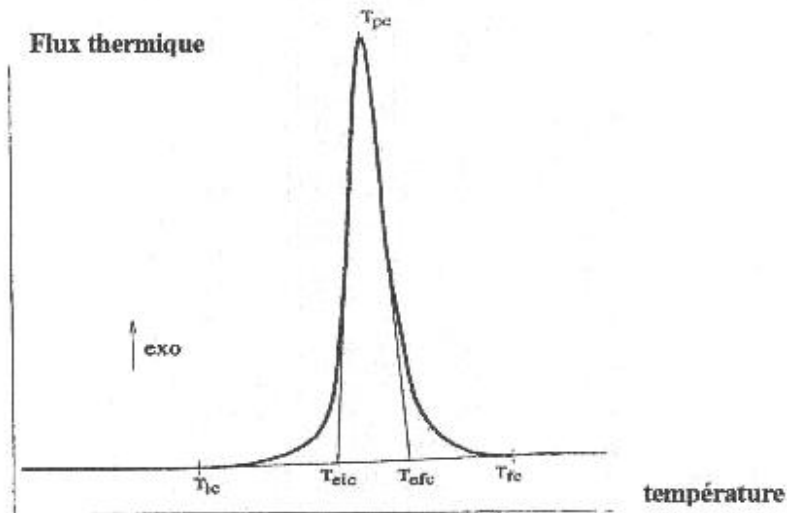


Fig. III.10 : Thermogramme correspondant à une transformation exothermique.

III.2.2.6.2.3. Transition vitreuse

La transition vitreuse correspond au passage progressif des caractéristiques d'un solide à celles d'un liquide viscoélastique.

Comme il s'agit d'une transformation progressive, la transition vitreuse est caractérisée par trois températures caractéristiques :

*La température de début de transition **T_{ig}** donnée par l'intersection de la ligne de base (avant la transition) avec la tangente au point d'inflexion (ligne de la plus grande pente).

*La température de la fin de transition **T_{eg}** donnée par l'intersection de la ligne de base (après la transition) avec la tangente au point d'inflexion.

*La température conventionnelle de transition vitreuse **T_g** obtenue par l'intersection de la courbe et de la ligne médiane entre les deux lignes de base.

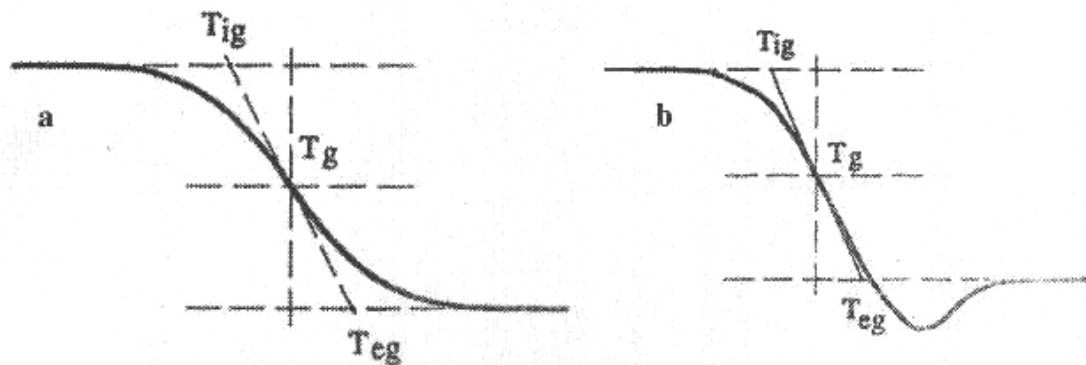


Fig. III.11 : a/ transition vitreuse sans relaxation

b/ transition vitreuse avec relaxation

III.2.2.6.2.4. Remarques

Lors d'une analyse thermique différentielle, on devrait choisir des vitesses de chauffe relativement basse ($2^{\circ}\text{C}/\text{min}$) varier très lentement pour obtenir à chaque instant la structure thermodynamiquement la plus stable. Dans ces conditions, l'essai sera très long mais la différence de température entre l'échantillon et l'étalon sera une différence entre des températures d'équilibre. A l'inverse, si on fait varier la température assez rapidement ($600^{\circ}\text{C}/\text{h}$), il en résulte un décalage des températures des transformations vers le haut au cours du chauffage et vers le bas lors du refroidissement.

La méthode d'analyse thermique différentielle est assez simple dans son principe, elle nécessite cependant, un grand soin dans sa mise en oeuvre.

Choix de l'étalon: l'étalon doit être choisi de façon à ce qu'il possède des propriétés physico-chimiques assez voisines de celle de l'échantillon pour éviter la dérive des courbes ATD.

La masse de l'échantillon doit être choisie judicieusement, elle ne doit pas être trop petite (sinon le signal ATD sera trop faible et ne peut pas être exploité) ni trop grande (sinon le phénomène de dérive sera plus manifesté).

Le choix de l'atmosphère de l'essai est également important; si on veut étudier les réactions intervenant « in situ » de l'échantillon, il faut travailler sous vide ou sous atmosphère neutre. Si au contraire, on veut étudier des phénomènes d'oxydation ou de réduction, on peut faire des essais sous oxygène ou sous hydrogène.

III.2.2.7. L'Analyse dilatométrique

C'est aussi l'une des méthodes d'analyse thermique qui permet de suivre les anomalies qui apparaissent dans la loi de variation d'une propriété physique du métal au moment où se produit la transformation.

L'analyse dilatométrique consiste à déterminer des points de transformations et des températures de transformations avec le changement de volume du matériau considéré. Au cours des analyses, si une transformation se produit à une certaine température, on constate un changement de dimensions au niveau de l'échantillon, ainsi qu'une variation du coefficient de dilatation qui se traduit par une anomalie sur la courbe dilatométrique.

Dans notre étude on a utilisé un dilatomètre différentiel ADAMEL LHOMARGY du type DI24, pour déterminer avec précision les caractéristiques des changements de phases qui peuvent apparaître, lors d'un cycle thermique. Le cycle thermique comprend un chauffage de

la température ambiante jusqu'à 1100°C suivi d'un refroidissement avec la même vitesse que celle du chauffage jusqu'à l'ambiante sous argon. La vitesse appliquée est de 5 °C/min.

Le pilotage du dilatomètre est assuré automatiquement par un système informatique. L'exploitation des courbes dilatométriques enregistrées se fait à l'aide d'un logiciel particulier (LOGIDIL) qui permet le traitement des courbes de dilatation en fonction du temps ou de la température pour chaque segment du cycle thermique imposé, avec la courbe dérivée correspondante

III.2.2.8. Usure et frottement

Le frottement caractérise la résistance du mouvement relatif entre 2 surfaces en contact. Il existe une grande variété d'équipements pour les essais tribologiques, qui peuvent être classés par le mode de contact. Le frottement n'est pas une propriété intrinsèque et dépend des corps en présence (2 ou 3), de l'environnement et du mécanisme de contact.

Dans le cas d'un tribomètre bille sur disque, le contact est qualifié d'hertzien.

Il permet d'accéder au coefficient de frottement et aux paramètres tribométriques d'un système tribologique en fonction des conditions opérationnelles.

Ces analyses sont destructives et permettent de tester des échantillons circulaires. La vitesse de frottement peut être modifiée ainsi que la charge appliquée (2N et 5N).

Ce tribomètre fonctionne avec une bille de diamètre 6mm. La nature de cette bille peut quant à elle être modifiée mais la plupart des essais menés au laboratoire utilisent une bille en acier 100C6.

Théorie

Le coefficient de frottement est défini comme le rapport $\mu = \frac{F_T}{F_N}$ ou F_T est la force tangentielle et F_N la force normale. La force tangentielle est mesurée par des jauges de contraintes et le logiciel associé au tribomètre trace l'évolution de ce rapport en fonction de la distance de frottement.

Les résultats des mesures dépendent énormément des conditions d'essais : vitesse de rotation du disque, charge appliquée, état de surface des échantillons, distance de glissement, durée de l'essai (nombre de cycles), couple de matériaux en contact, humidité ambiante et température.

La charge appliquée va impliquer des déformations du matériau qui peuvent être plastiques ou élastiques et régit donc l'ensemble du réseau de contraintes superficielles.

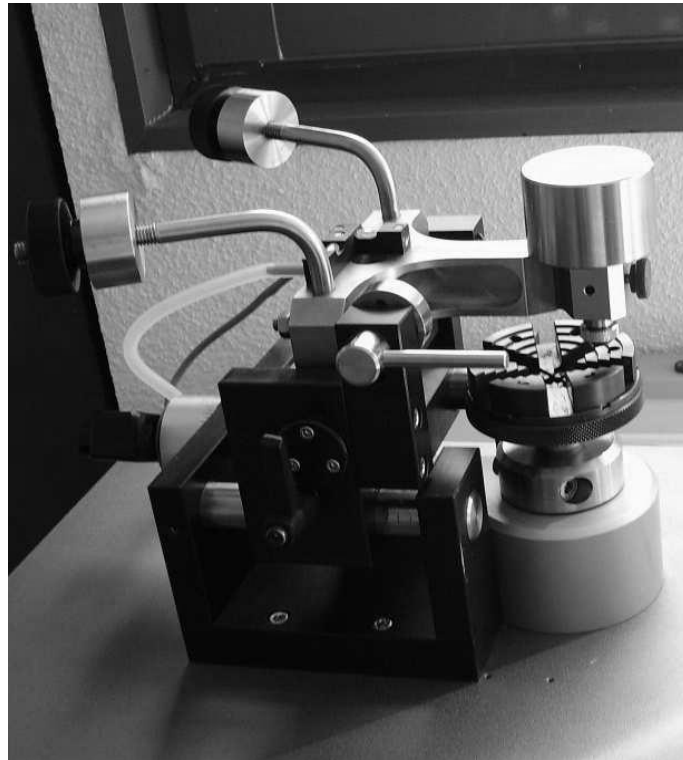


Fig.III.12. Tribometre bille sur disque de type CSM.

Chapitre IV:

Résultats et interprétations

Chapitre IV:

Résultats et interprétations

IV.1. Caractérisation intrinsèque des matériaux utilisés

IV.1.1. Microstructure et détermination des phases des alliages

L'aspect micrographique représenté par les figures IV.1 et IV.2, révèle une structure à gros grains avec des précipités de couleur blanche disposés en lamelles.

L'analyse des phases par diffraction de RX montre que la matrice est formée de solutions solides de cobalt hexagonal (Co hc) et de cobalt cubique à faces centrées (Co cfc).

Notons que le précipité intermétallique sigma (σ) prévu par le diagramme d'équilibre binaire Co-Cr représenté par la figure II.1 n'a pas pu être décelé dans les diffractogrammes que nous avons réalisés.

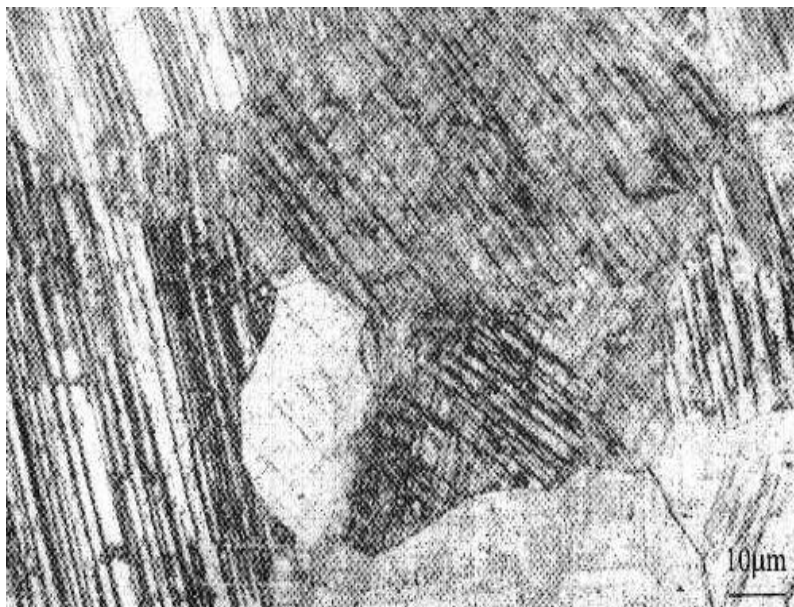


Fig. IV.1 : Micrographie optique de l'alliage W0.



Fig. IV.2 : Micrographie optique de l'alliage W8.

IV.1.2 Influence du tungstène sur la microstructure

La phase Co cfc est toujours présente dans le cobalt et ses alliages. Elle est stable à haute température, et devient une phase résiduelle après refroidissement de l'alliage (c'est-à-dire à température ambiante).

La concentration de la phase Co cfc peut être augmentée par l'addition d'éléments dans le cobalt. A ce sujet, nous pouvons citer le travail de Diderich et coll. [36] dans lequel, ils ont étudié l'effet d'addition d'éléments dans le cobalt pur sur la formation de la phase de Co cfc.

Ils ont pu conclure que les éléments d'addition les plus favorables sont dans l'ordre décroissant Al, Nb, Ti, Fe, Zr, N, Ta, Cr et Ni. Le pourcentage de la phase Co cfc a été déterminé par diffraction de rayons X en utilisant la relation suivante [37]:

$$\% \text{ phase Co cfc} = \frac{I(200)}{I(200) + 0.45I(10\bar{1}1)} \times 100$$

Où $I(200)$ et $I(10\bar{1}1)$ sont respectivement, les intensités diffractées par les plans (200) et $(10\bar{1}1)$ des phases cubique et hexagonal. Nous avons utilisé la relation précédente pour déterminer le pourcentage de la phase de cobalt cfc présente dans nos échantillons. Les résultats obtenus à partir de la figure IV.3, sont respectivement de 3.65, 7.5 et 9% de phase Co cfc pour W0, W4 et W8.

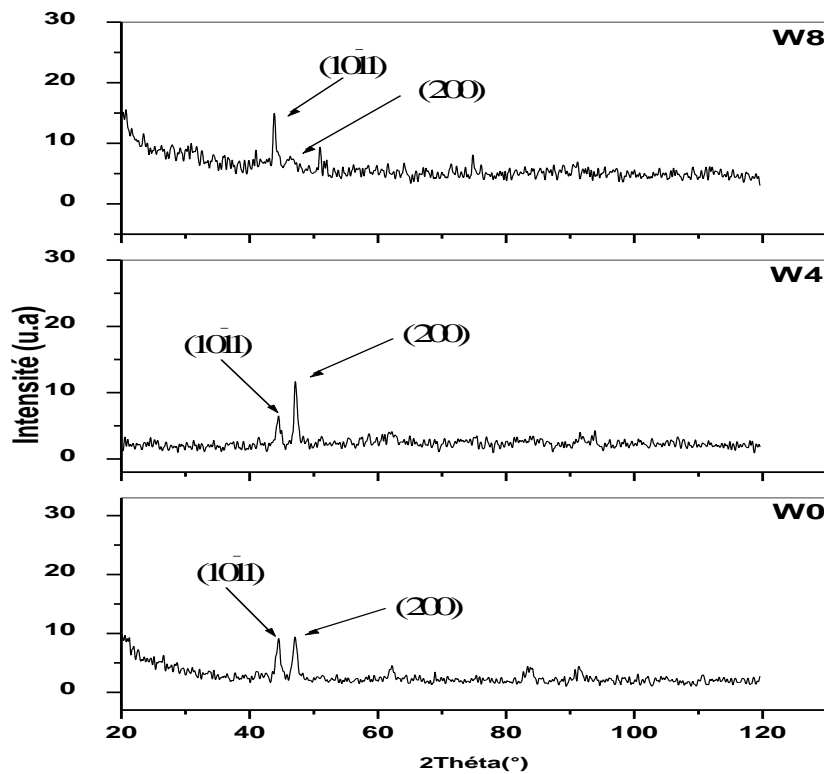


Fig. IV.3 : Spectres de diffraction de rayons X des alliages W0, W4 et W8.

IV.1.3. Influence du tungstène sur la microdureté

Les valeurs de la microdureté (Hv) des trois alliages étudiés sont présentées dans le tableau ci-dessous.

L'échantillon	W0	W4	W8
Microdureté Hv	250	270	290

Tab.IV.1 : Valeurs de la microdureté.

On constate que les valeurs de la microdureté augmentent légèrement avec l'augmentation de la teneur en tungstène.

IV.1.4. Analyse thermique différentielle

Les courbes enregistrées en analyse thermique différentielle à partir des échantillons W4 et W8 sont représentées respectivement sur les figures IV.4 et IV.5.

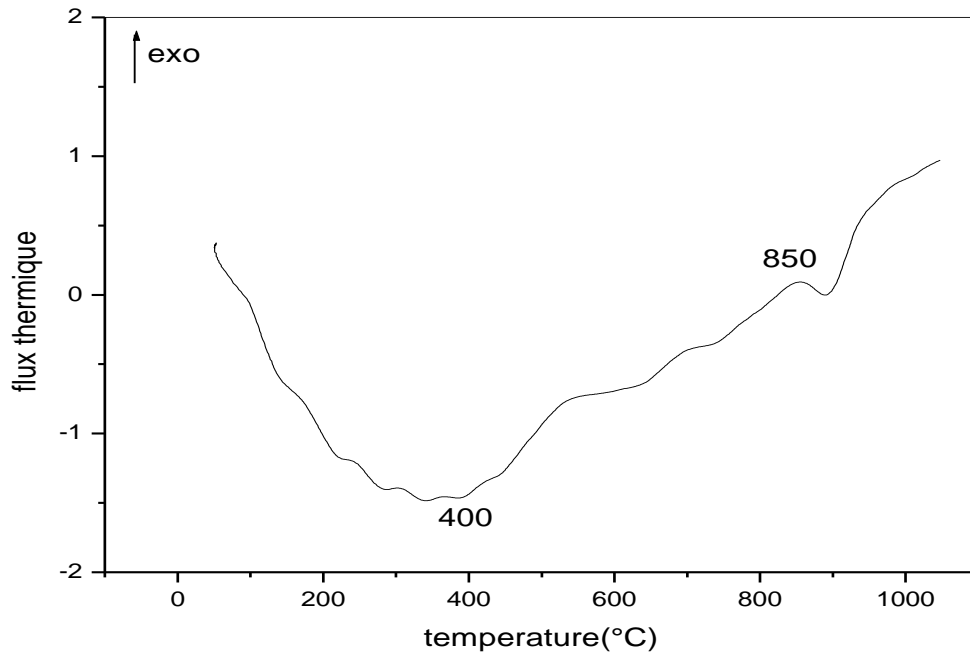


Fig. IV.4 : Courbe de ATD de l'alliage W4.

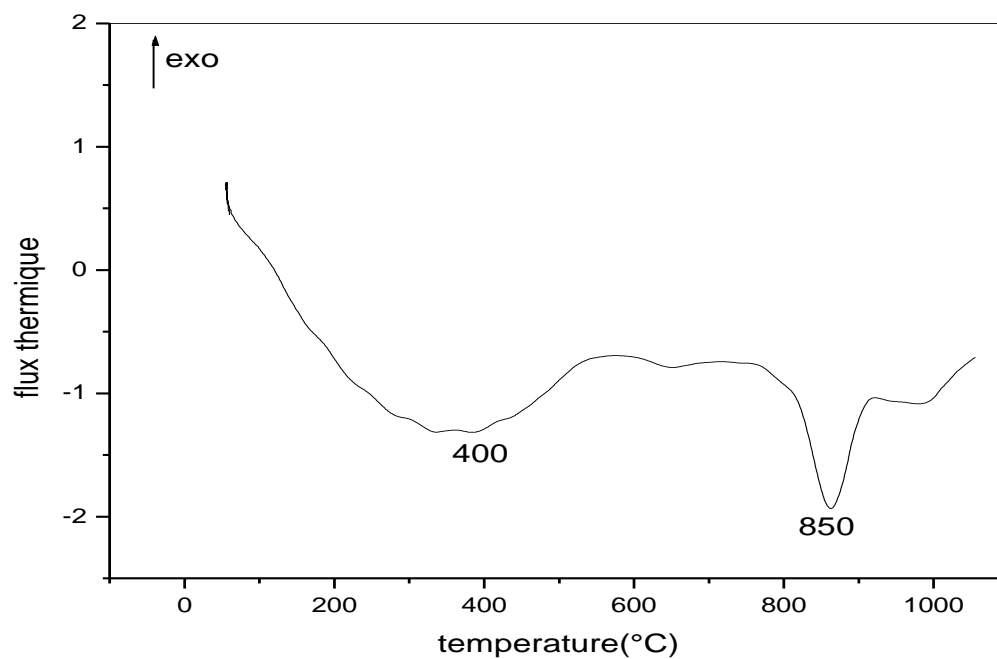


Fig. IV.5: Courbe de ATD de l'alliage W8.

Ces courbes mettent en évidence :

Un pic endothermique de très faible amplitude pour les deux alliages W4 et W8, se manifestant aux environs de 400°C ; lié la transformation magnétique.

Un autre pic endothermique aussi dans les deux cas à partir de 850°C, traduisant la transformation allotropique $hc \longrightarrow cfc$ ($\epsilon \longrightarrow \alpha$) [38].

IV.1.5. Analyse dilatométrique

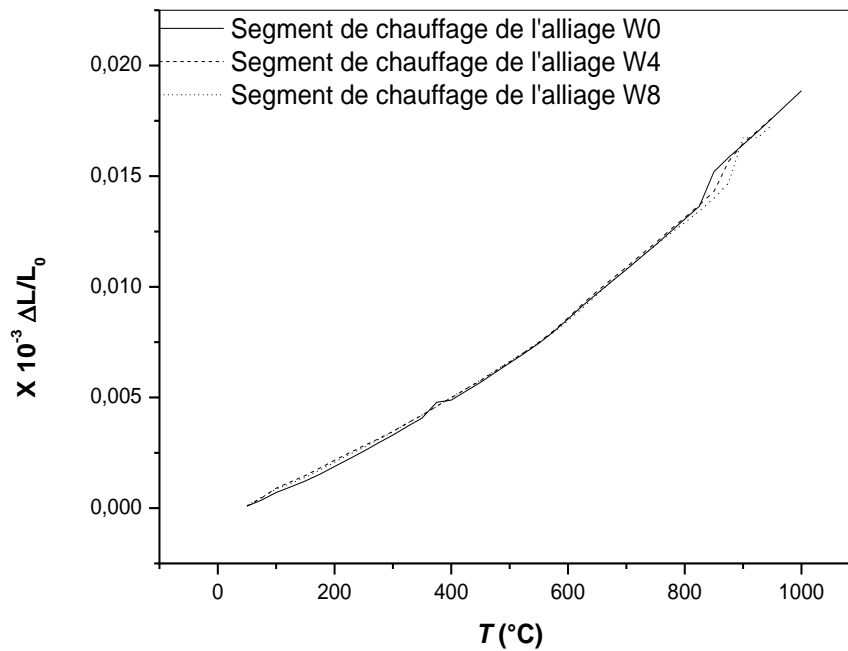


Fig.IV.6 : Courbes dilatométriques $\Delta L/L_0 = f(T)$ des alliages étudiés.

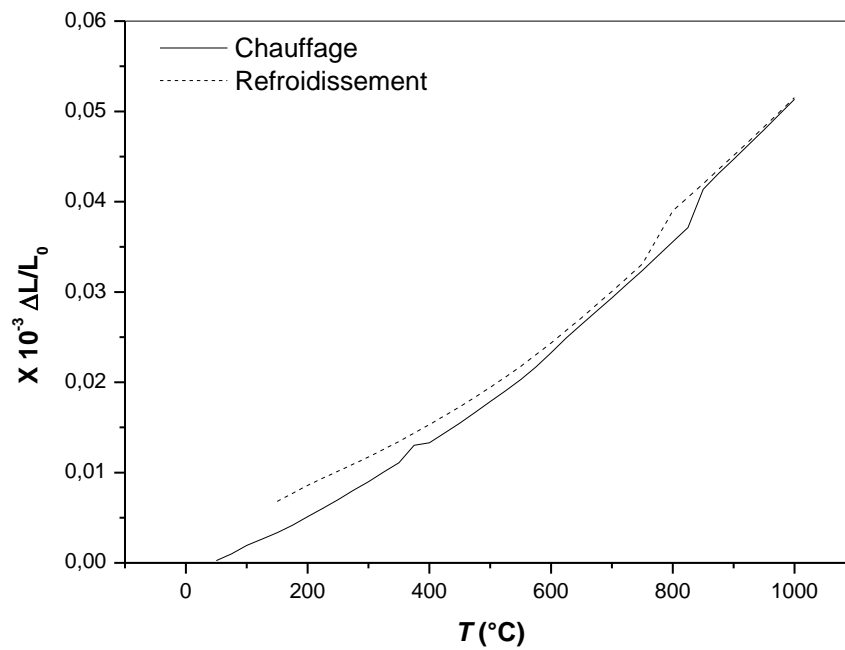


Fig.IV.7 : Courbe dilatométrique $\Delta L/L_0 = f(T)$ du cycle complet de l'alliage W0.

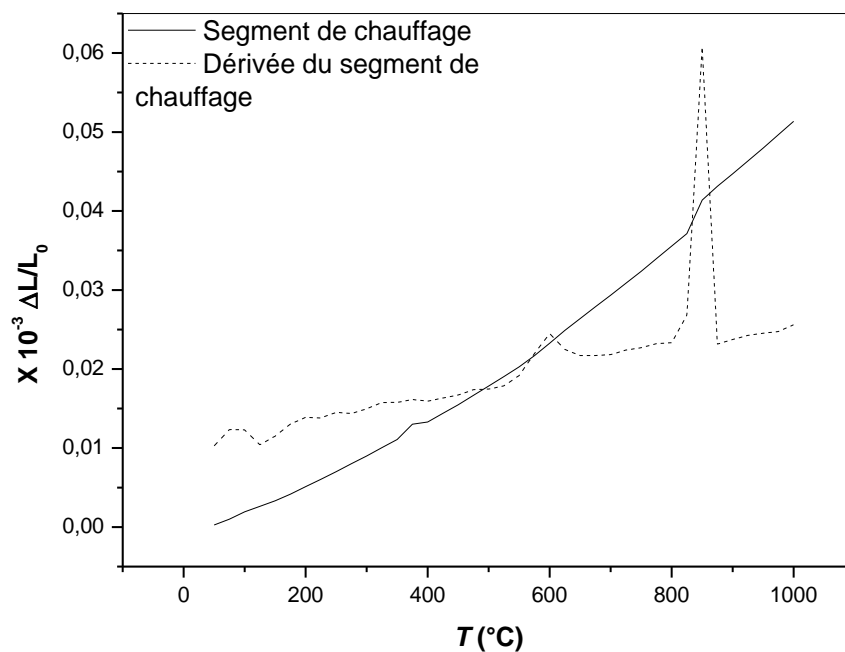


Fig.IV.8 : Courbe dilatométrique $\Delta L/L_0 = f(T)$ du segment de chauffage de l'alliage W0 et sa dérivée.

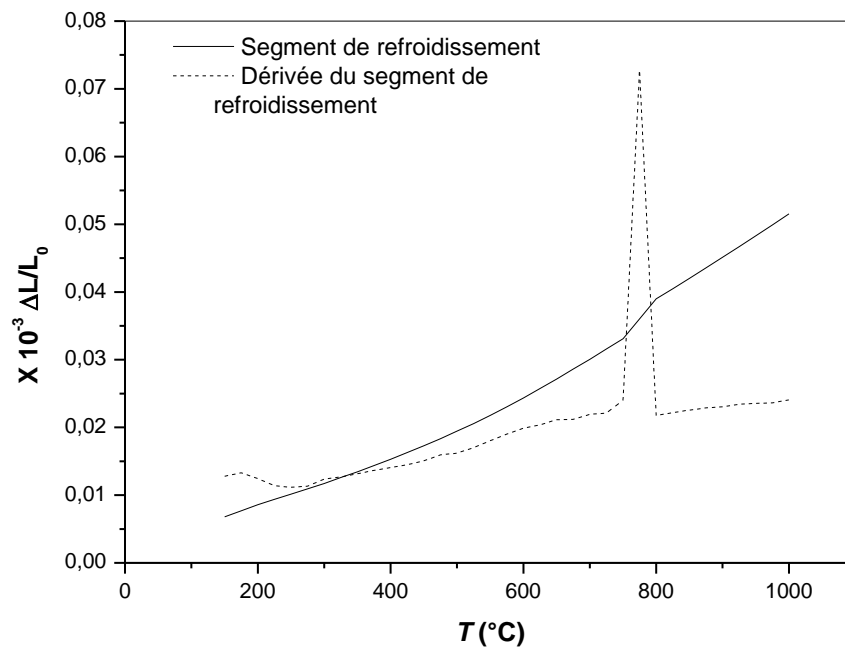


Fig.IV.9 : Courbe dilatométrique $\Delta L/L_0 = f(T)$ du segment de refroidissement de l'alliage W0 et sa dérivée.

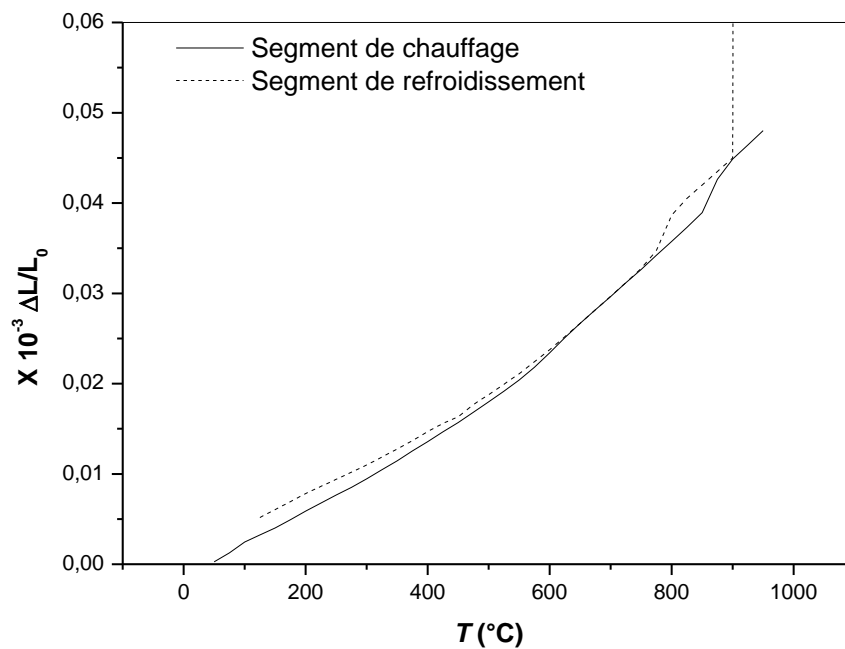


Fig.IV.10 : Courbe dilatométrique $\Delta L/L_0 = f(T)$ du cycle complet de l'alliage W4.

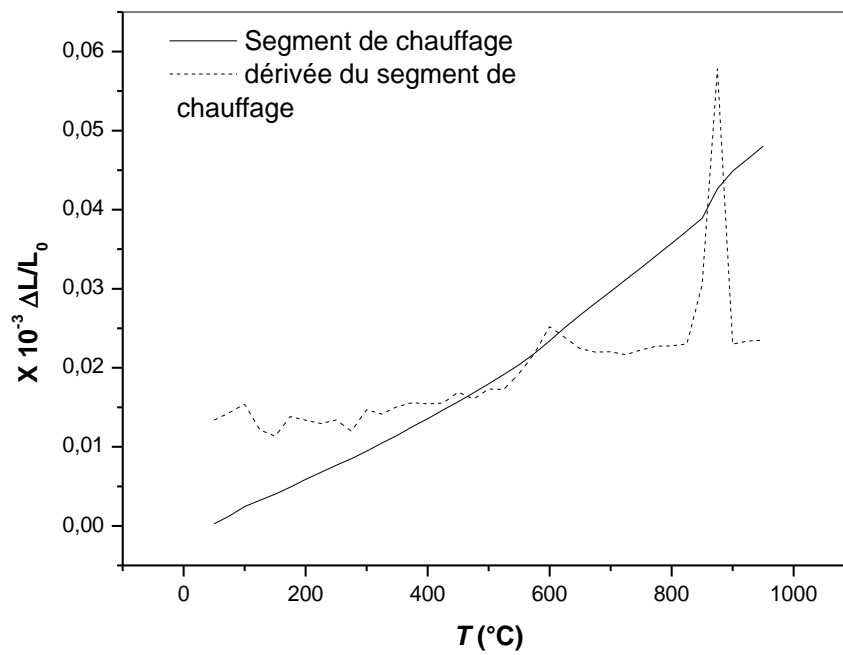


Fig.IV.11 : Courbe dilatométrique $\Delta L/L_0 = f(T)$ du segment de chauffage de l'alliage W4 et sa dérivée.

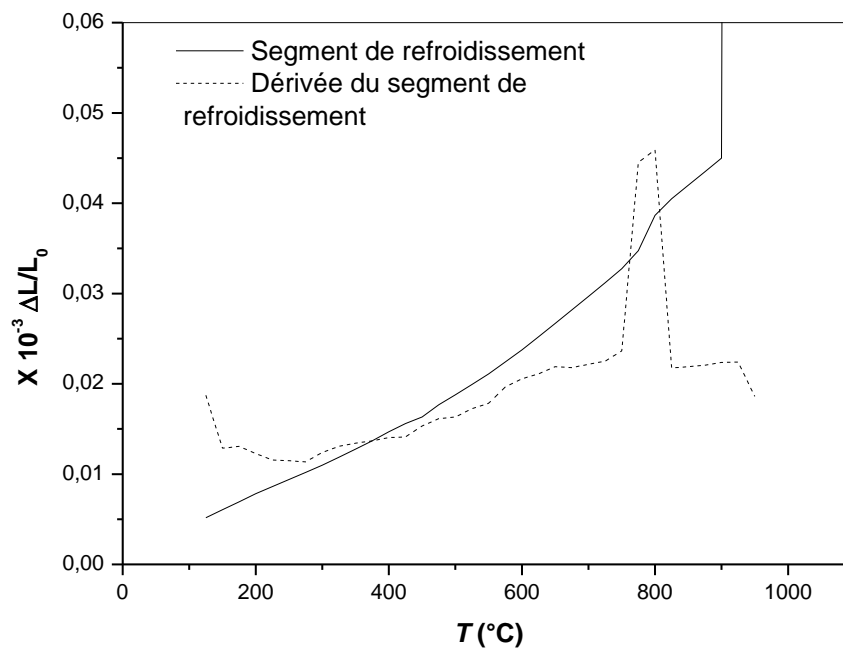


Fig.IV.12 : Courbe dilatométrique $\Delta L/L_0 = f(T)$ du segment de refroidissement de l'alliage W4 et sa dérivée.

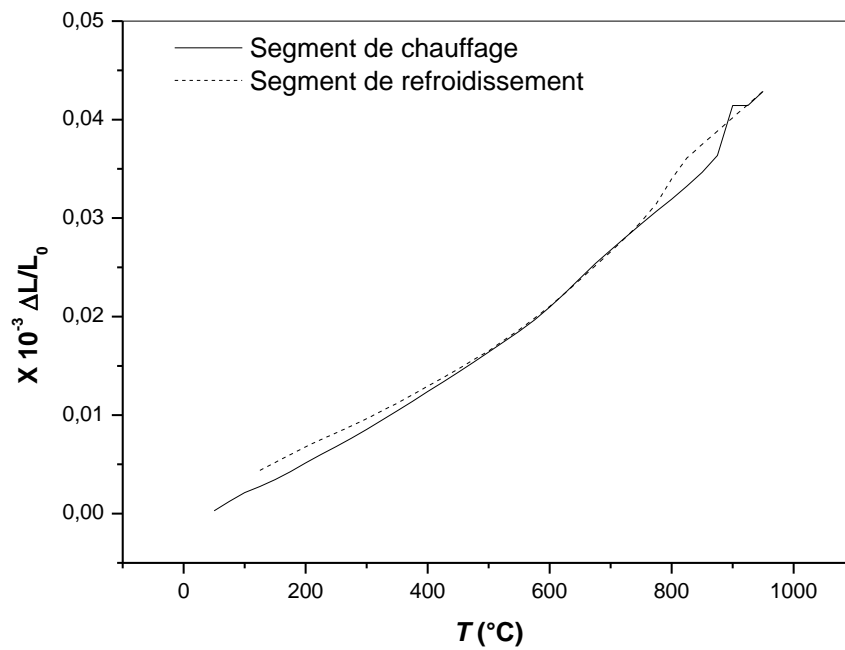


Fig.IV.13 : Courbe dilatométrique $\Delta L/L_0 = f(T)$ du cycle complet de l'alliage W8.

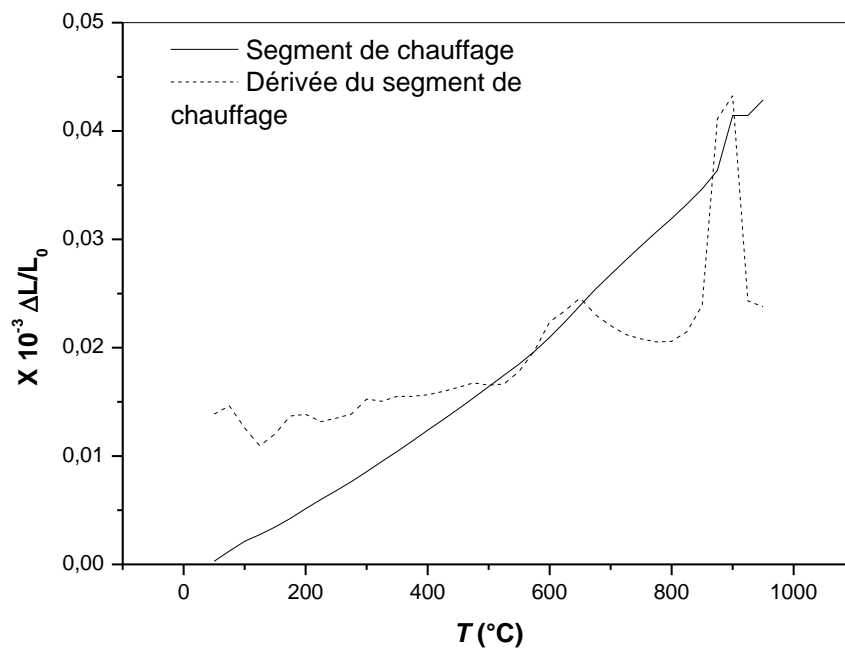


Fig.IV.14: Courbe dilatométrique $\Delta L/L_0 = f(T)$ du segment de chauffage de l'alliage W8 et sa dérivée.

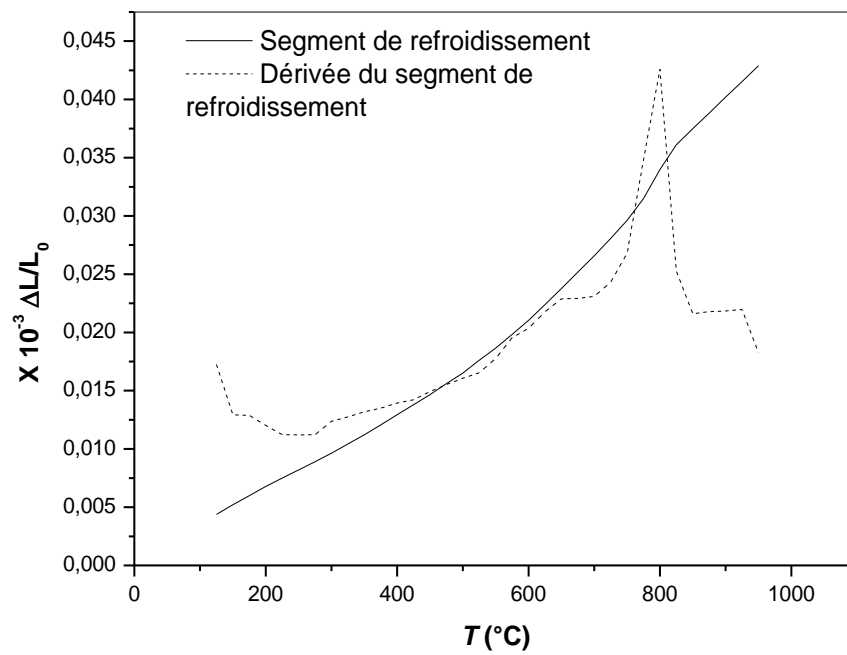


Fig.IV.15 : Courbe dilatométrique $\Delta L/L_0 = f(T)$ du segment de refroidissement de l'alliage W8 et sa dérivée.

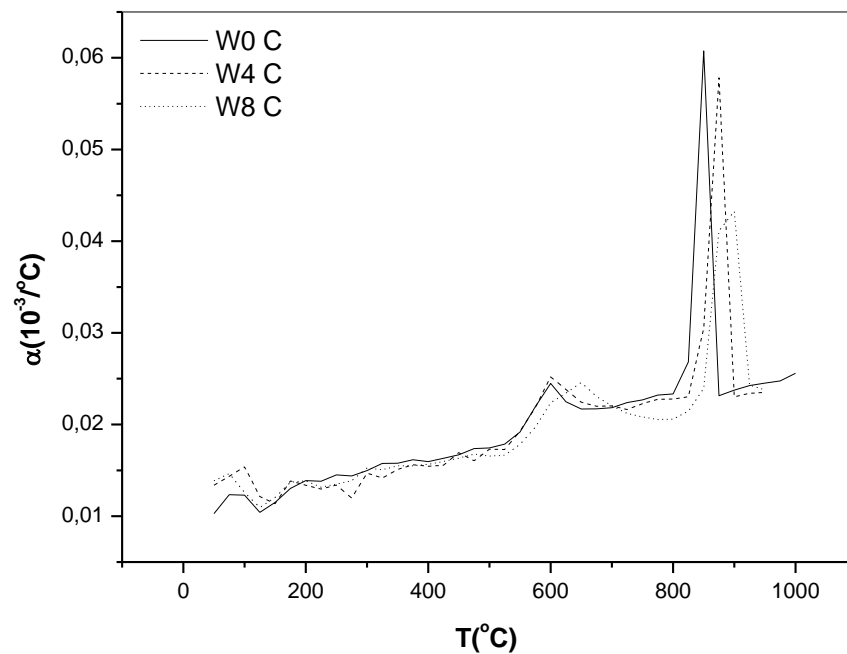


Fig.IV.16 : Coefficients de dilatation vrais des alliages étudiés.

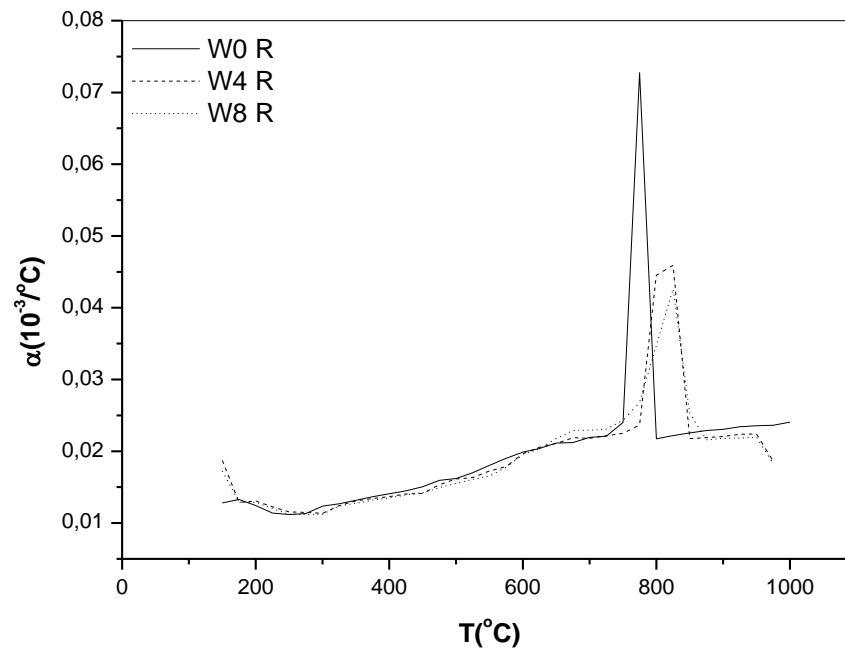


Fig.IV.17 : Coefficients de contraction vrais des alliages étudiés.

La figure IV.6 montre les courbes dilatométriques obtenues sur les échantillons des trois alliages étudiés W0, W4 et W8, sur ces trois courbes on note :

Un premier domaine de dilatation linéaire à basse température avec un pic de dilatation qui se manifeste aux environs de 400°C pour les trois alliages.

Un autre pic de dilatation à 800°C pour W0 et à 850°C pour W4 et W8,

Un nouveau domaine de dilatation linéaire à haute température.

Les courbes dilatométriques des alliages représentées par les figures IV.16 et IV.17 montrent que l'addition du tungstène influence peu sur le coefficient de dilatation des alliages base Co-Cr. Cependant, il retarde la transformation $hc \rightarrow cfc$ ($\varepsilon \rightarrow \alpha$) de 50°C (800°C pour W0 et 850°C pour W4 et W8). La transformation inverse s'effectue avec une hystérèse de 50°C lors du refroidissement.

IV.2. Caractérisation électrochimique des matériaux utilisés

IV.2.1. Les mesures électrochimiques

Nous avons tracé les courbes de polarisation cyclique dans un intervalle de [-2.4V, 1.2V] avec une vitesse de balayage de 5mV/S et après avoir atteint l'équilibre au bout d'une demi heure. Les figures IV.18, IV.19, IV.20 et IV.21 nous montrent respectivement la variation d'intensité de courant en fonction de potentiel appliqué en mode linéaire des échantillons W0, W4, W8 et du Stellite.

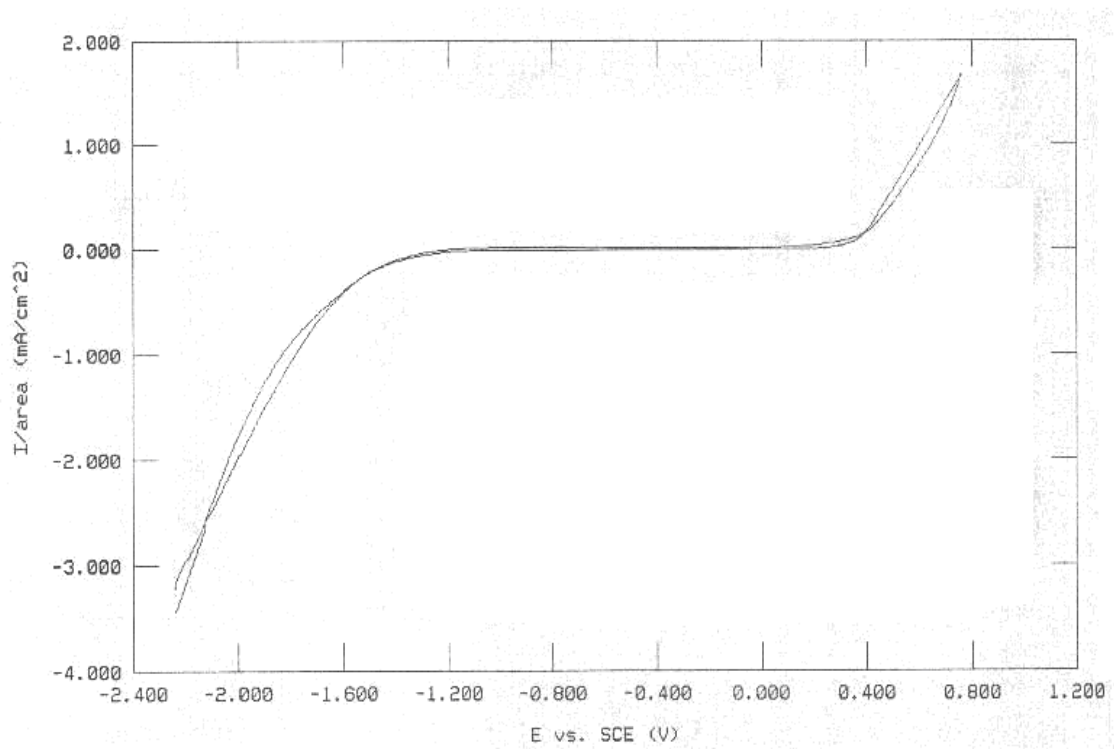


Fig. IV.18: Courbe de polarisation intensité-potentiel de l'alliage W0.

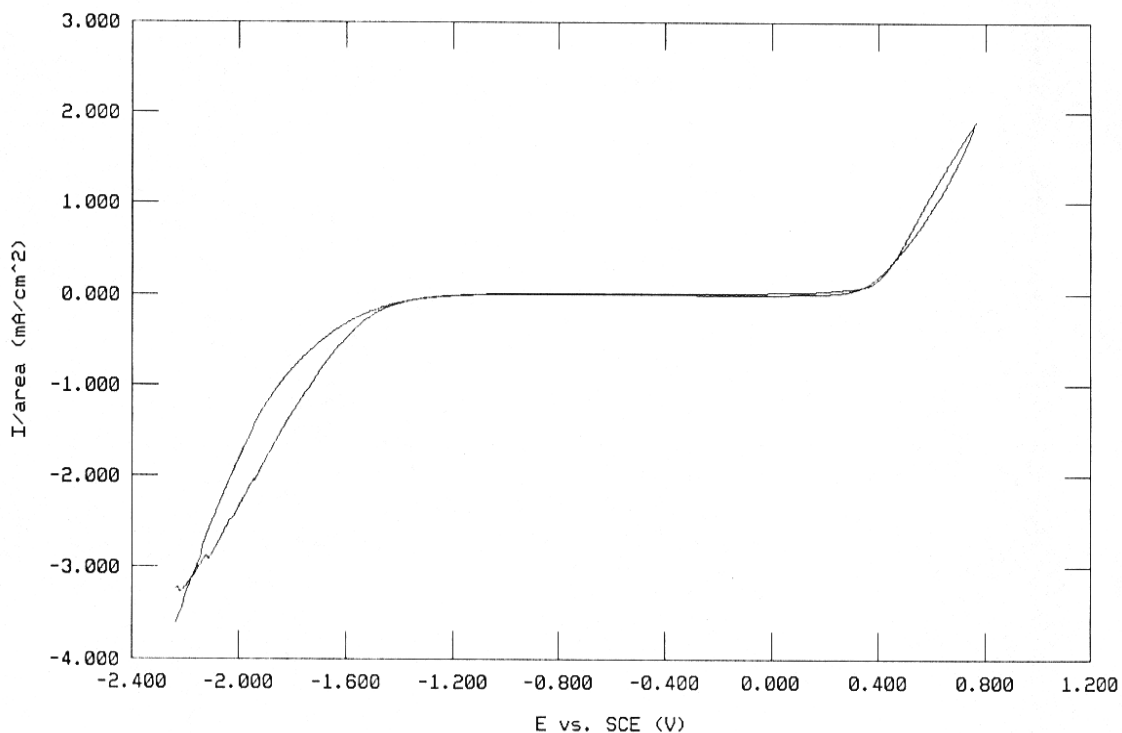


Fig. IV.19: Courbe de polarisation intensité-potentiel de l'alliage W4.

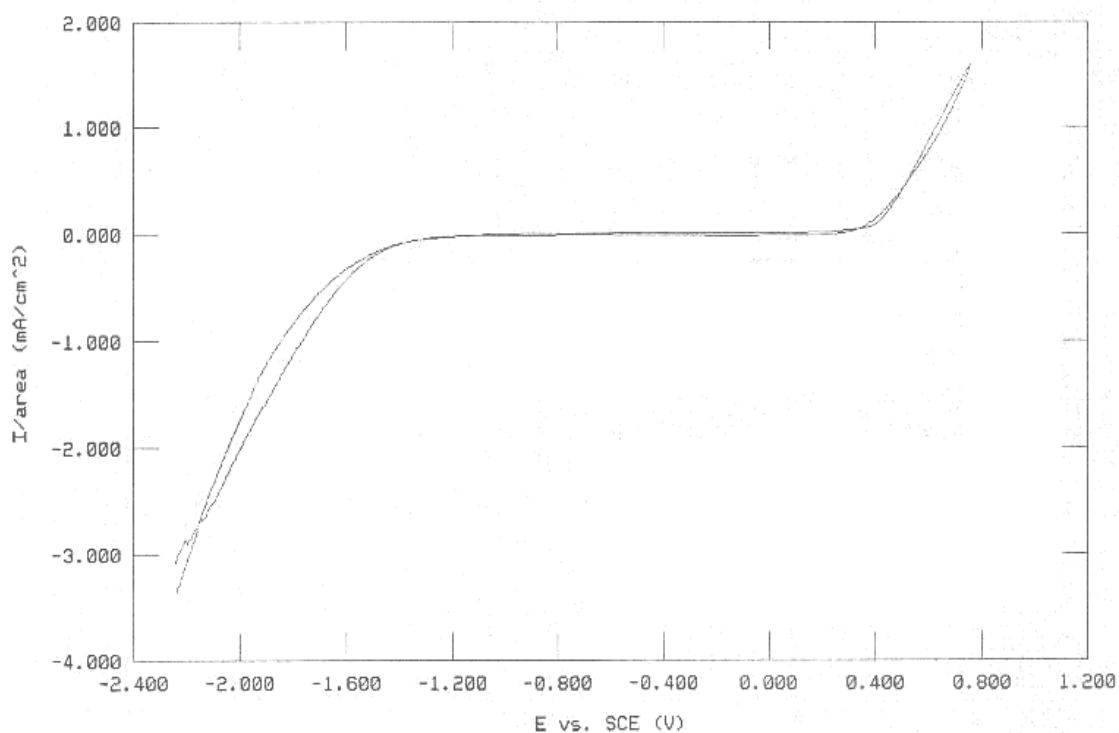


Fig. IV.20: Courbe de polarisation intensité-potentiel de l'alliage W8.

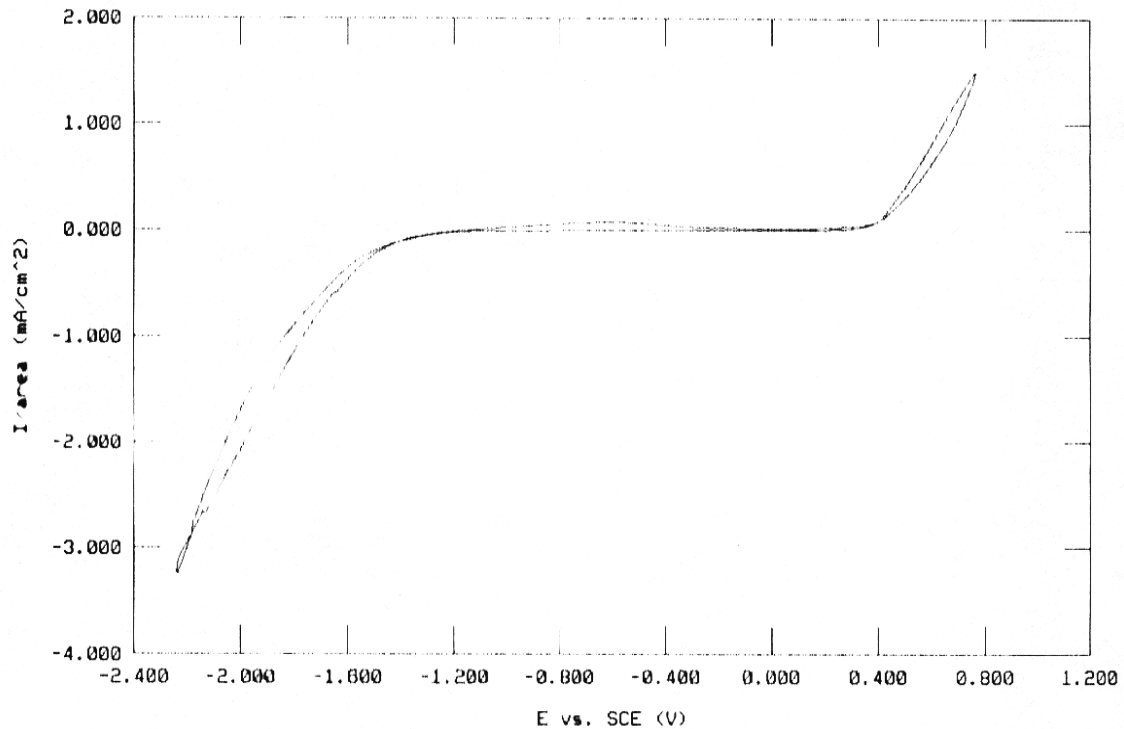


Fig. IV.21: Courbe de polarisation intensité-potentiel du Stellite.

Ces courbes sont presque identiques "aller" et "retour" ce qui implique qu'il n'y a aucune détérioration de l'état de surface des échantillons [33]. Elles montrent dans le domaine intermédiaire un palier, ce dernier correspond à une passivation provisoire des échantillons. On a formation d'un film passif stable sur la surface des échantillons à partir d'un potentiel E_p jusqu'à un potentiel E_{rp} où l'on observe une rupture, ce potentiel de rupture ou potentiel de piqûre est dû à la présence d'ions de chlore dans la solution assurant la destruction du film passif dès que le potentiel critique est atteint. Les intervalles de passivité des différents échantillons W0, W4, W8 et le stellite sont respectivement : [- 1.42 V, 400 mV], [- 1.45 V, 400 mV], [- 1.47 V, 400 mV] et [- 1.39 V, 400 mV].

On constate que le domaine de passivité est plus étendu pour le Stellite puis respectivement pour W0, W4 et enfin W8.

Les densités de courant de corrosion des différents échantillons sont évaluées par la méthode d'exploration des droites de *Tafel* grâce au logiciel que nous avons utilisé (**Corr. Analys. Soft, v. 2.23**). Le tableau suivant représente les paramètres de corrosion correspondant :

Echantillons	i_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	E (i=0) (mV)	β_a (V/Dec)	β_c (V/Dec)
W0	2,43	349,7	$170,4 \cdot 10^{-3}$	$776,7 \cdot 10^{-3}$
W4	5,75	413,8	$202,2 \cdot 10^{-3}$	$172,3 \cdot 10^{18}$
W8	5,15	466,8	$194,4 \cdot 10^{-3}$	$3,92 \cdot 10^6$
Stellite	$4,42 \cdot 10^{-3}$	441,2	$- 11,02 \cdot 10^{18}$	$81,56 \cdot 10^{-3}$

Tab.IV.2 : Paramètres de corrosion de nos échantillons.

L'échantillon sans tungstène, W0, montre une valeur de densité de courant (i_{corr}) plus noble que les deux autres échantillons qui contiennent du tungstène W4 et W8. Par contre, il montre une valeur de densité de courant moins noble que celle du Stellite.

Ces résultats indiquent que l'ajout du tungstène aux alliages base Co-Cr n'améliore pas leurs comportement électrochimique. Par contre, il les rend moins nobles [39, 40].

IV.2.2. la microscopie optique

Nous montrons respectivement dans les figures IV.22, IV.23, IV.24 et IV.25, l'état de surface des échantillons W0, W4, W8 et du Stellite après polarisation cyclique.

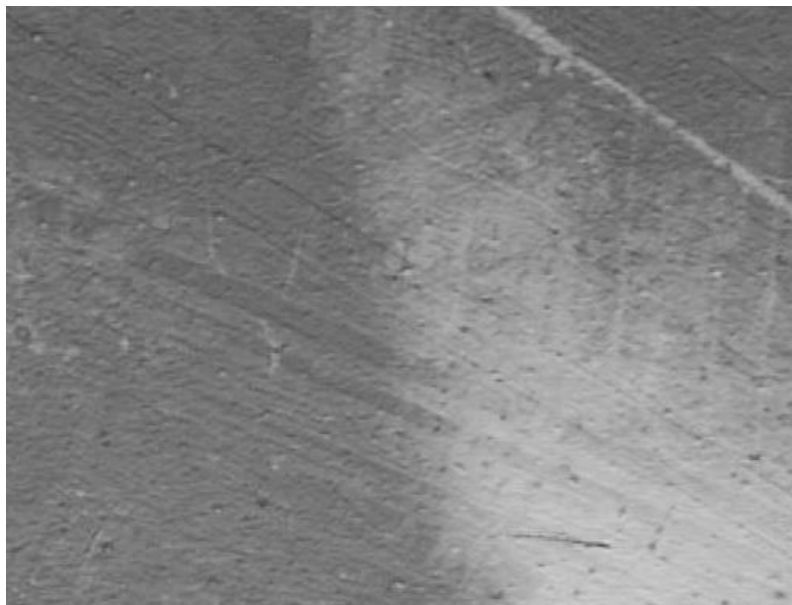


Fig. IV.22 : Etat de surface après polarisation cyclique de l'alliage W0(X 100).

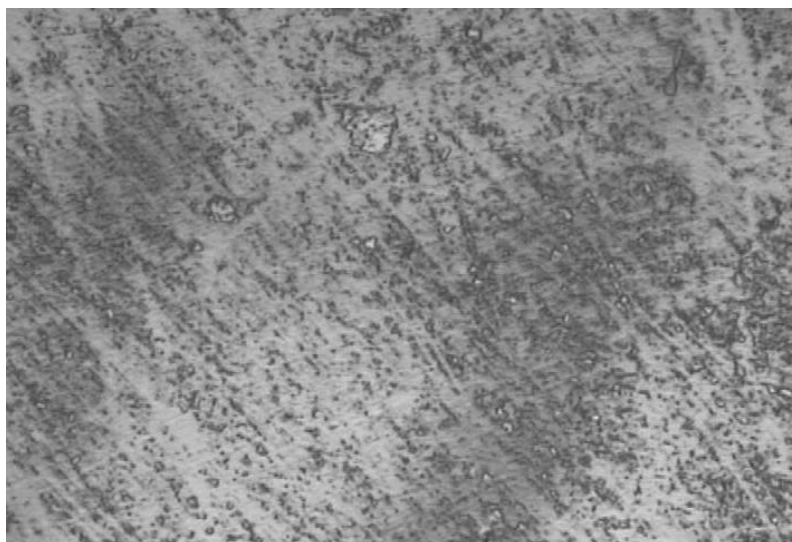


Fig. IV.23: Etat de surface après polarisation cyclique de l'alliage W4(X 100).

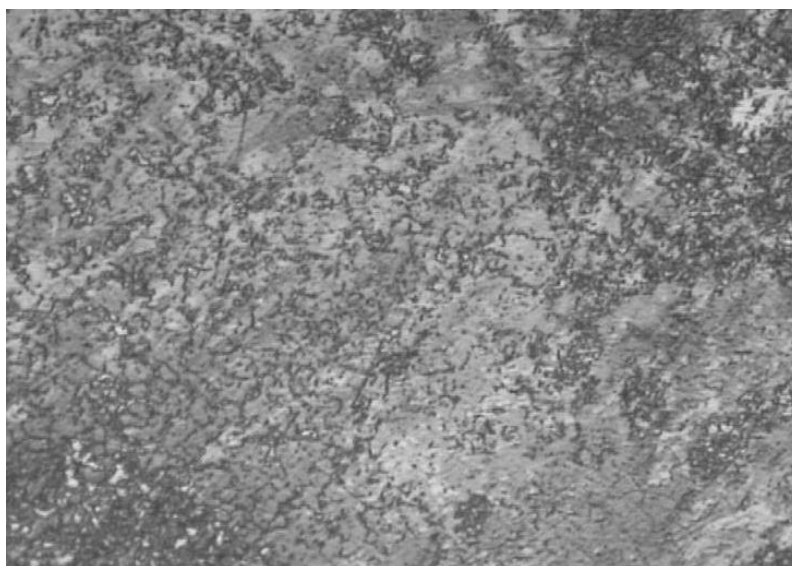


Fig. IV.24 : Etat de surface après polarisation cyclique de l'alliage W8(X 100).

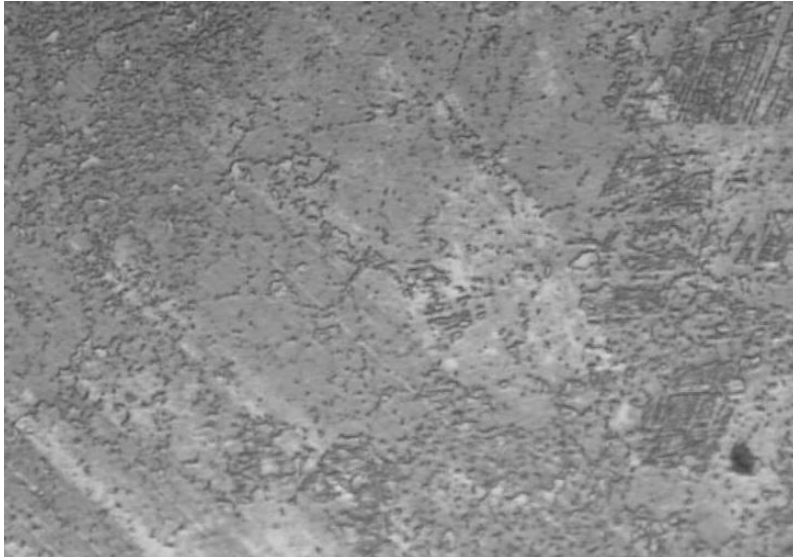


Fig. IV.25 : Etat de surface après polarisation cyclique du Stellite (X 100).

Ces figures montrent un aspect des surfaces oxydées lors d'un essai électrochimique. Ces alliages sont auto-protégés par la formation d'un film d'oxyde très mince qui agit comme une barrière de protection entre la surface des échantillons et le milieu agressif en retardant la vitesse de dissolution des alliages dans ce dernier.

IV.2.3. Diffraction des rayons X

Nous représentons respectivement dans les figures IV.26, IV.27, IV.28 et IV.29 les spectres de diffraction RX des échantillons W0, W4, W8 et du Stellite après polarisation cyclique.

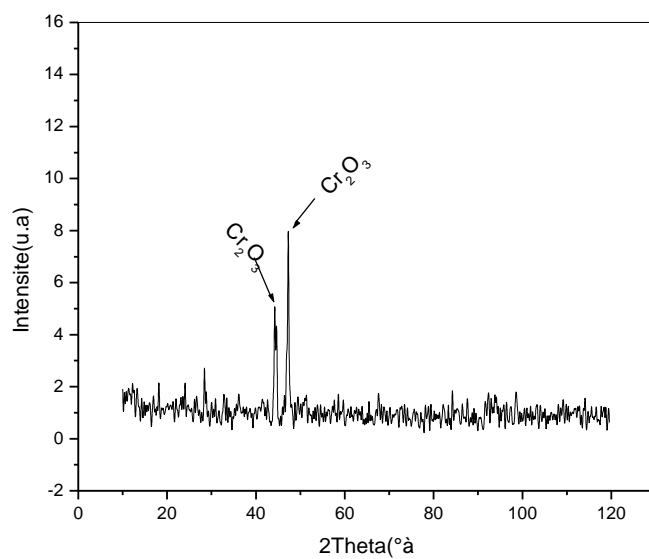


Fig. IV.26: Spectre de diffraction de rayons X de l'alliage W0 après polarisation cyclique.

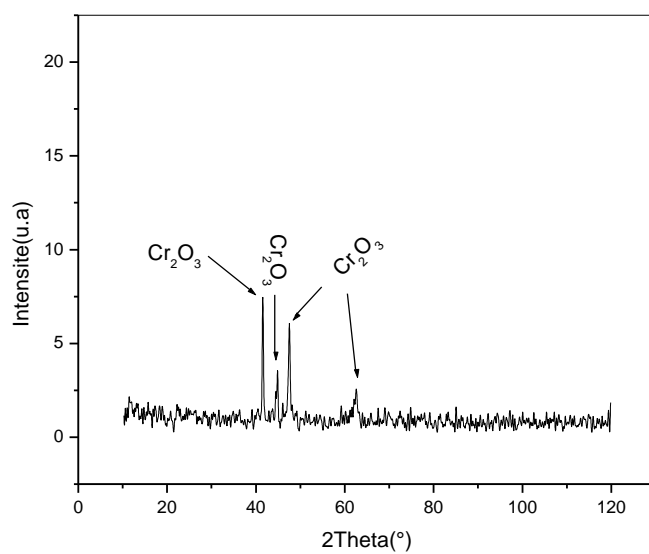


Fig. IV.27: Spectre de diffraction de rayons X de l'alliage W4 après polarisation cyclique.

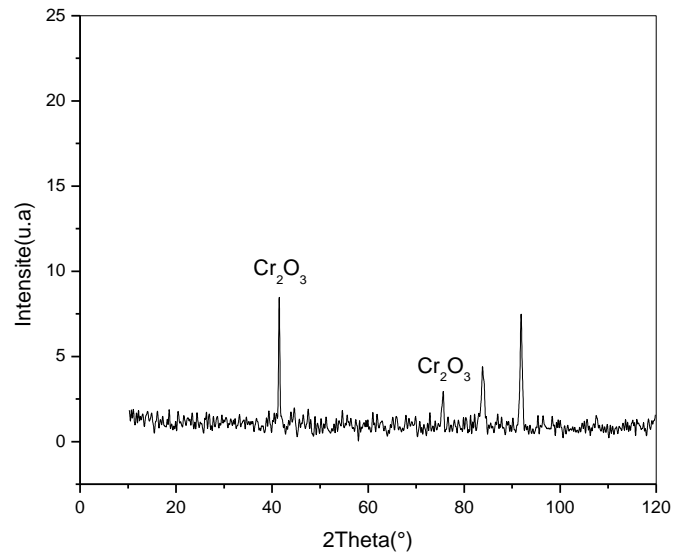


Fig. IV.28: Spectre de diffraction de rayons X de l'alliage W8 après polarisation cyclique.

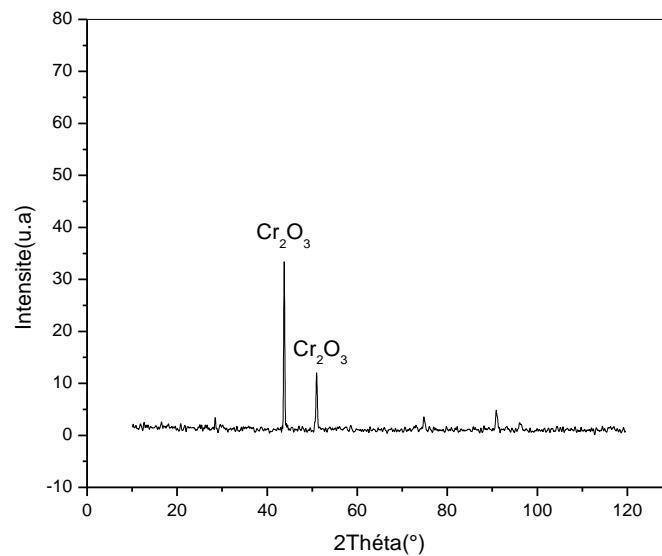


Fig. IV.29: Spectres de diffraction de rayons X du Stellite après polarisation cyclique.

On constate que le produit principal de corrosion formé sur la surface des alliages étudiés est l'oxyde de chrome (Cr_2O_3). L'oxyde s'étale sur toute la surface corrodée des échantillons,

conduisant ainsi à la passivation des alliages. Ce résultat est en parfait accord avec l'étude menée par I. Milosev sur des alliages CoCrMo [41].

IV.3. Caractérisation d'oxydation des matériaux utilisés

IV.3.1. Morphologie des couches d'oxydes

Lors des essais d'oxydation des alliages W0, W4 et W8 à $T = 950, 1000$ et 1050°C et pendant des temps de 30 mn jusqu'à 2 h, on peut remarquer la formation (sur tous les échantillons à différentes températures) de deux couches bien distinctes contenant des porosités et sensiblement de même épaisseur : une couche externe de structure colonnaire et une autre couche stratifiée correspond à la couche interne. La figure ci-dessous montre la morphologie des couches oxydées :

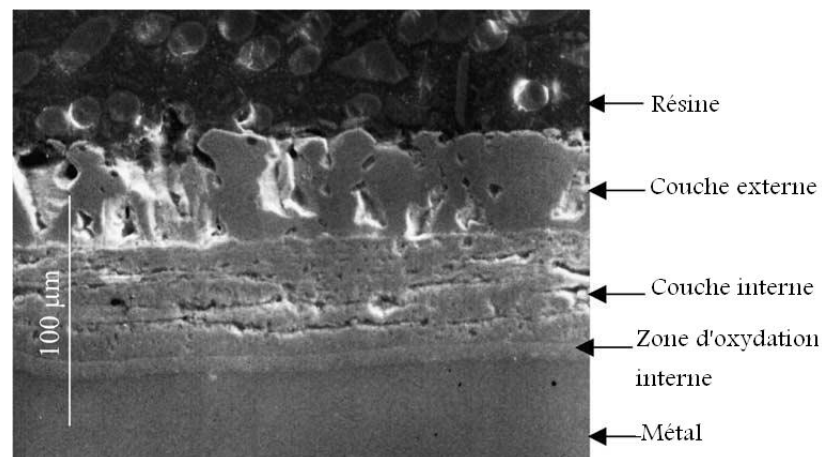


Fig.IV.30 : Image électronique d'une coupe transversale de l'alliage W0 oxydé à 950°C pendant 2h.

La diffraction de RX classique sur des échantillons oxydés montre que l'oxyde en surface est le monoxyde de cobalt(CoO). La diffraction des RX rasants a été utilisée pour caractériser la couche interne qui se compose d'une matrice spinelle CoCr_2O_4 [42].

Les spectres de diffraction classique et rasante de l'alliage W0 oxydé à 1000°C sont représentés respectivement sur les figures IV.31 et IV.32.

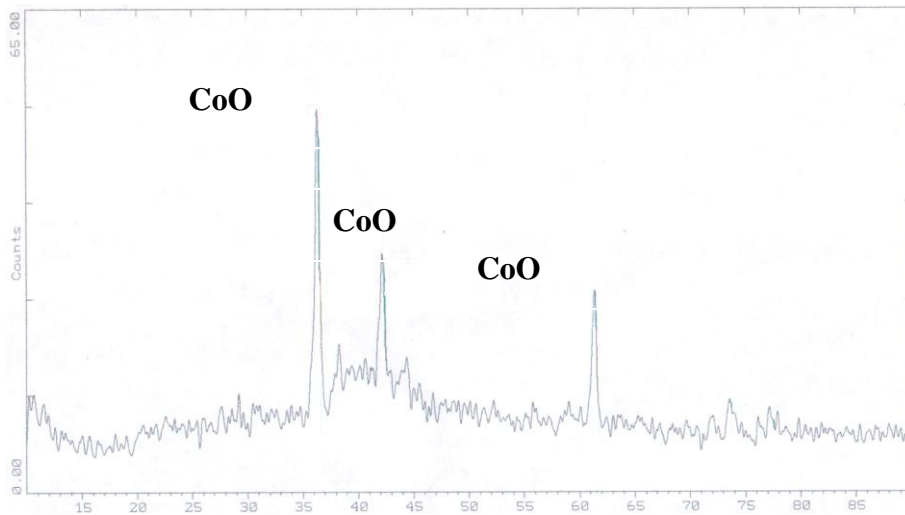


Fig.IV.31 : Spectre de diffraction de RX de l'échantillon W0 oxydé à 1000°C pendant 2h.

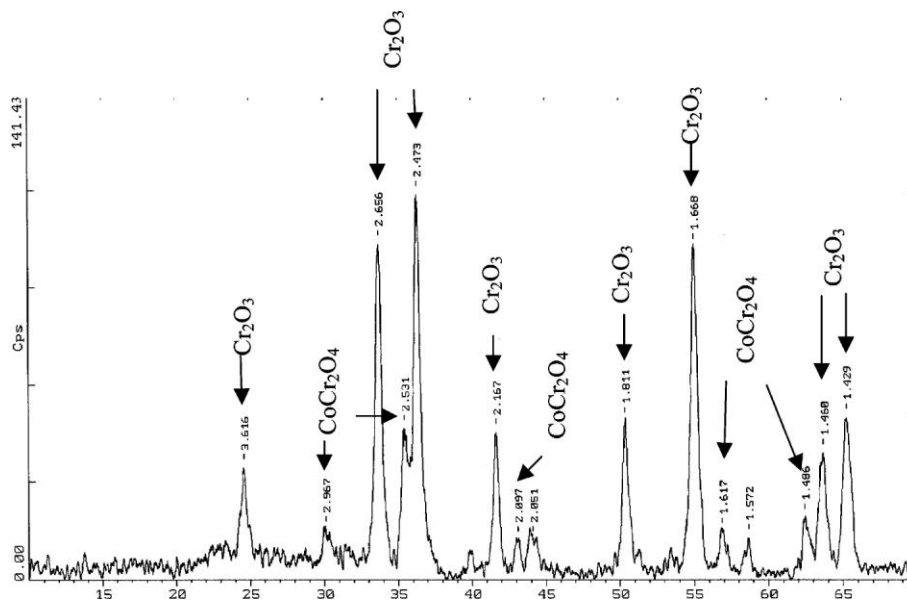


Fig.IV.32 : Spectre de diffraction rasante de RX de la couche interne formée sur l'échantillon W0 oxydé à 1000°C pendant 2h.

IV.3.2. Cinétique d'oxydation

Dans cette étude, on mesure les gains de poids à l'aide d'une balance de précision. Les figures IV.33, IV.34 et IV.35 représentent respectivement les gains de poids en fonction de la racine carré du temps d'oxydation à $T=950$, 1000 et 1050°C .

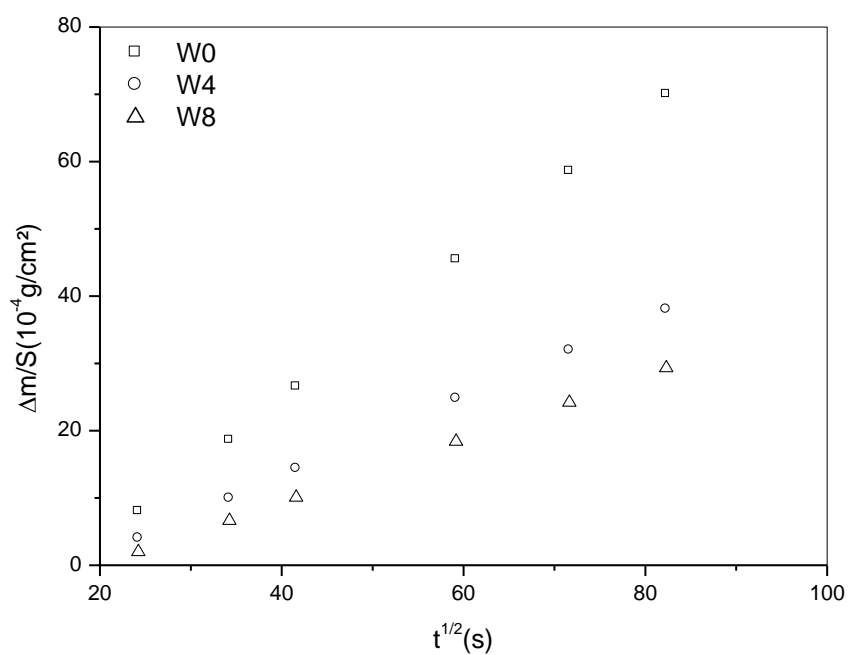


Fig.IV.33 : Gains de poids des alliages étudiés à $T=950^{\circ}\text{C}$.

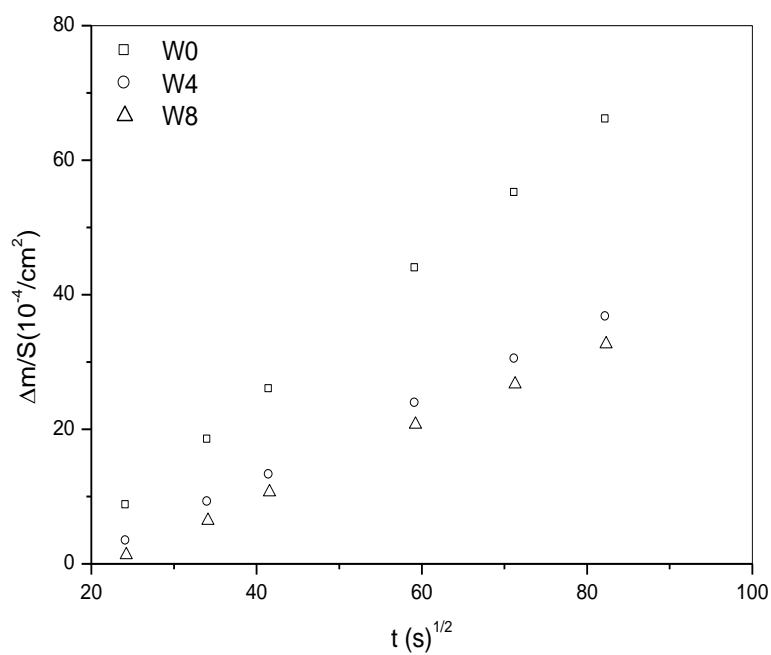


Fig.IV.34 : Gains de poids des alliages étudiés à T=1000°C.

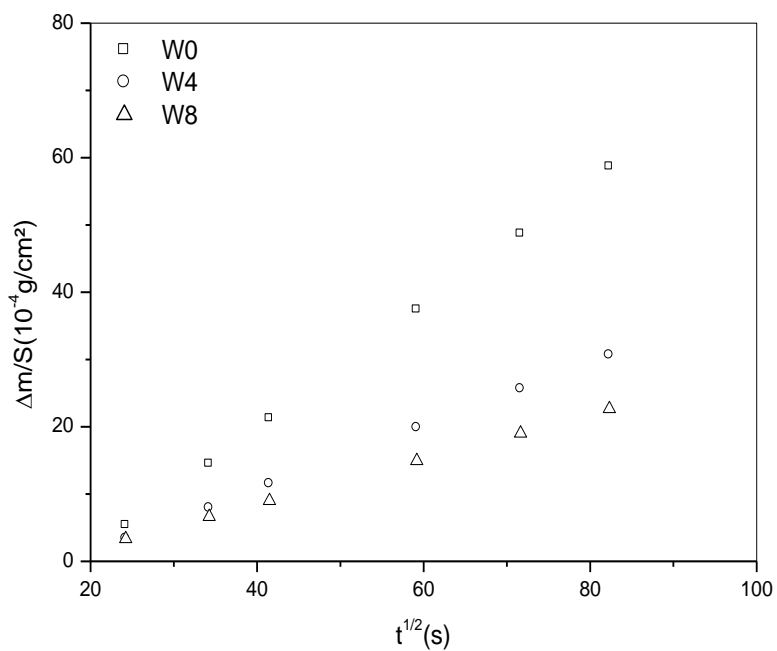


Fig.IV.35: Gains de poids des alliages étudiés à T=1050°C.

Les courbes obtenues sont conformes à une loi d'oxydation sensiblement parabolique et les constantes de vitesse d'oxydation correspondantes sont données dans le tableau suivant :

Température (°C)	$K_p(10^{-11} \text{ g}^2 \text{ cm}^4 \text{ s}^{-1})$		
	W0	W4	W8
950	994	303	251
1000	2426	646	481
1050	5008	1362	854

Tab.IV.3 : Valeurs des constantes de vitesse d'oxydation des alliages étudiés.

La figure IV.36, représente le logarithme de K_p en fonction de l'inverse de la température absolue. On remarque une évolution linéaire de type Arrhénius conduisant à des énergies d'activation qui diminuent quand la teneur en tungstène augmente dans l'alliage.

Les énergies d'activation (Q) sont de 224, 204 et 178 KJ/mole respectivement pour W0, W4 et W8.

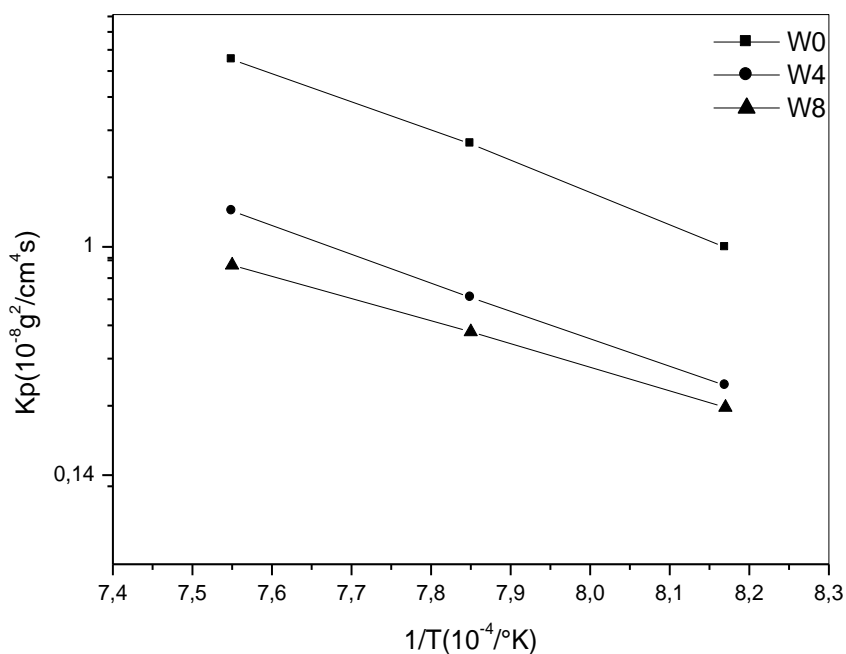


Fig.IV.36 : Courbes d'Arrhénius des constantes paraboliques de vitesse d'oxydation des alliages étudiés.

IV.4. Caractérisation d'usure et de frottement

IV.4.1. Coefficient de frottement

Les figures ci-dessous présentent l'évolution du coefficient de frottement des différents échantillons en fonction du nombre de cycle (temps).

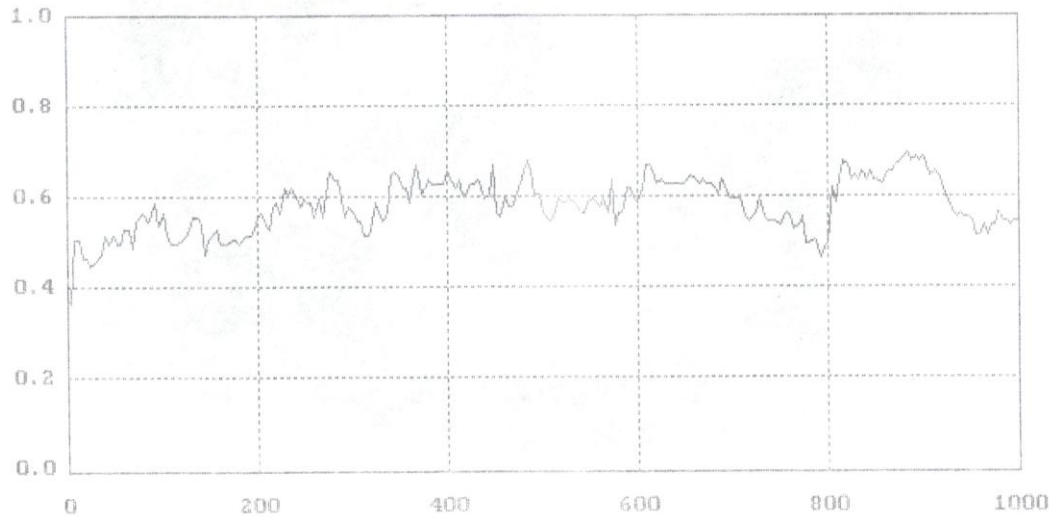


Fig.IV.37 : Evolution du coefficient de frottement de l'alliage W0 en fonction du Nbre de cycle.

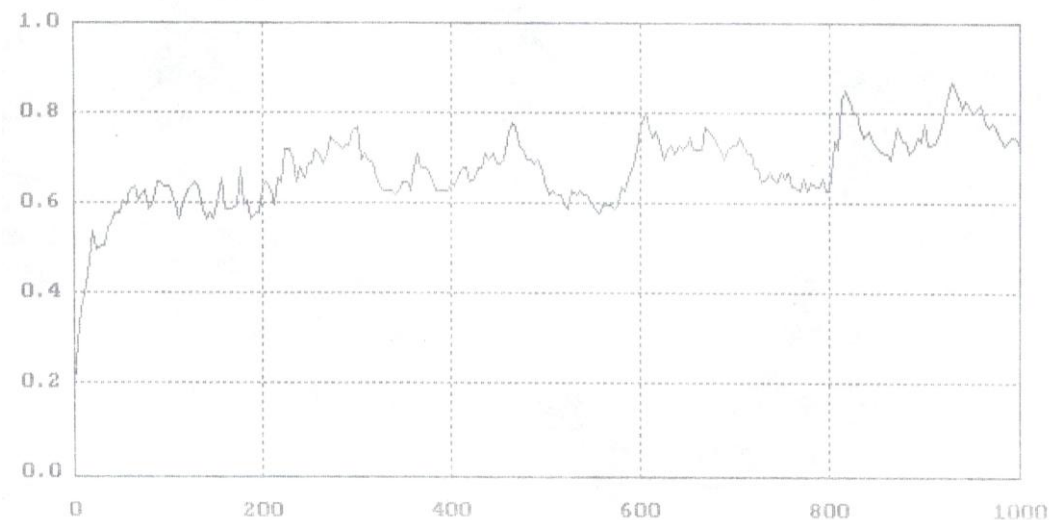


Fig.IV.38: Evolution du coefficient de frottement de l'alliage W4 en fonction du Nbre de cycle.

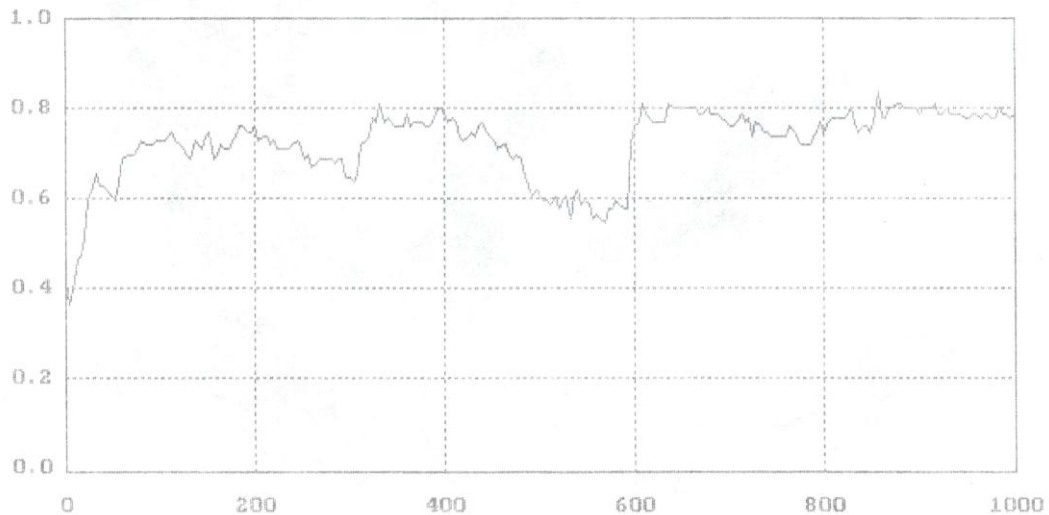


Fig.IV.39: Evolution du coefficient de frottement de l'alliage W8 en fonction du Nbre de cycle.

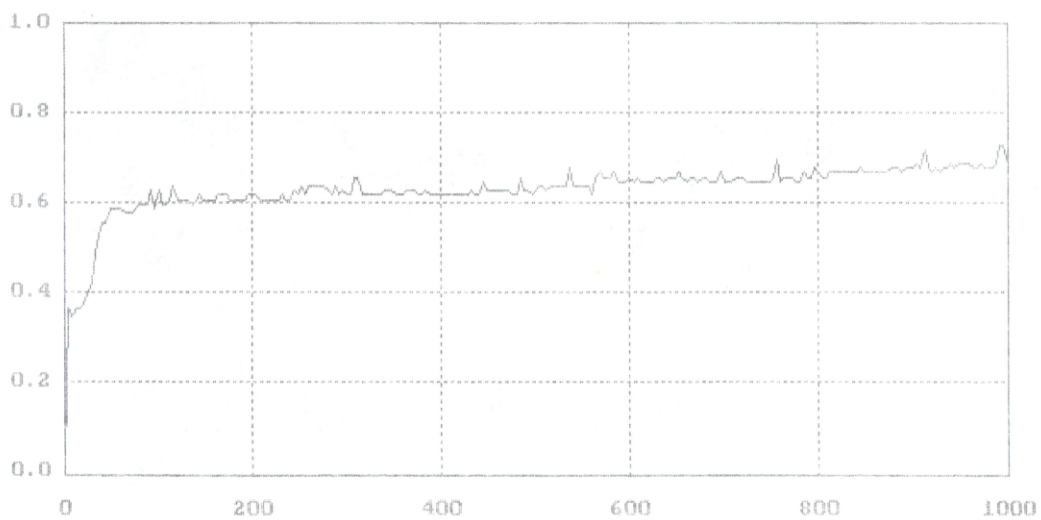


Fig.IV.40: Evolution du coefficient de frottement du Stellite en fonction du Nbre de cycle

Le coefficient de frottement est suivi au cours de l'essai par la mesure de la force tangentielle. L'évolution du coefficient de frottement en fonction du nombre de cycle présente d'abord une augmentation dans une première phase de l'essai puis une phase de stabilisation. La première phase correspond à la formation du tribofilm, la deuxième à l'entretien de celui-ci. On détermine ainsi un coefficient de frottement initial (moyenne entre 0 et 400 cycles) : 0.5 pour W0, 0.6 pour W4 et W8 et 0.4 pour le Stellite, et un coefficient de frottement

stabilisé (moyenne entre 400 et 1000 cycles) : 0.6 pour W0, 0.7 pour W4, stellite et 0.8 pour W8 [43].

On constate que, le coefficient de frottement augmente légèrement quand la teneur en tungstène augmente dans nos échantillons.

IV.4.2. Etude du tribofilm

Les figures : IV.41, IV.42, IV.43 et IV.44 montrent respectivement l'état de surfaces des échantillons W0, W4, W8 et du Stellite après l'essai tribologique.

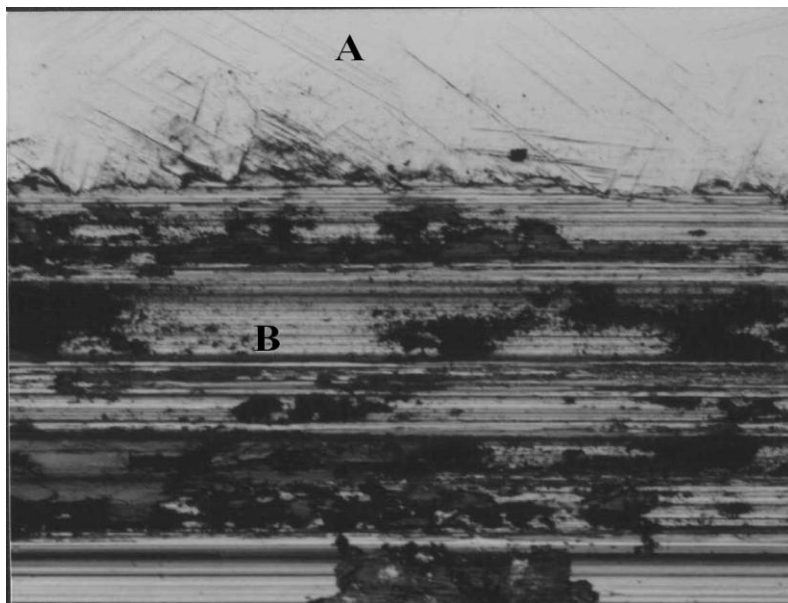


Fig.IV.41 : Image microscopique de la surface de W0 après l'essai tribologique (X10).

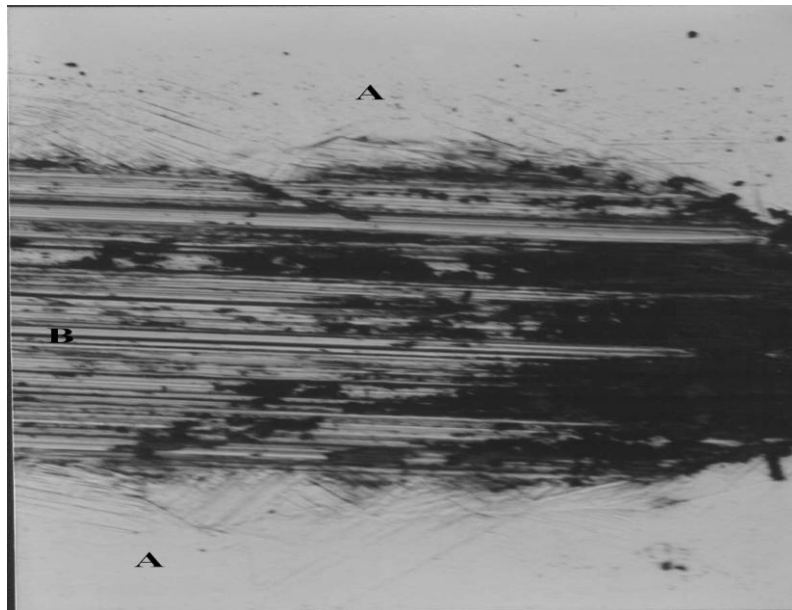


Fig.IV.42: Image microscopique de la surface de W4 après l'essai tribologique (X10).

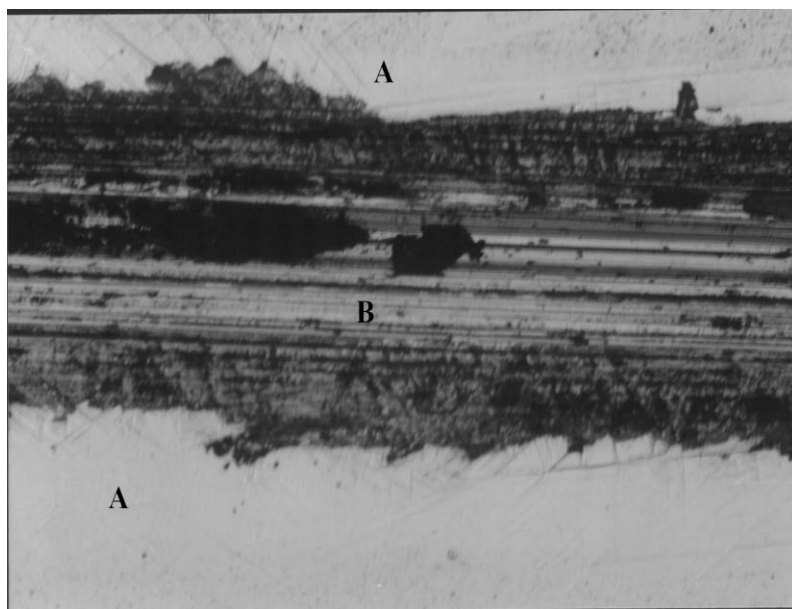


Fig.IV.43: Image microscopique de la surface de W8 après l'essai tribologique (X10).



Fig.IV.44 : Image microscopique de la surface du Stellite après l'essai tribologique (X10).

Lors de tous les essais réalisés, un tribofilm est observé sur les cicatrices d'usure. Ce comportement est analogue à celui classiquement observé par ailleurs [44]. Pour chaque échantillon, on peut observer deux surfaces : une partie de la surface en contact(B) et une autre sans contact(A) qui montre l'état initial de la surface de l'échantillon.

Conclusion générale

Conclusion générale

Le principal but de ce travail est de mettre en évidence l'influence du tungstène sur l'état microstructural des alliages base Co-Cr, leur comportement électrochimique, et leur oxydation ainsi que leur comportement tribologique.

Pour ce but, nous avons utilisé les techniques suivantes: la diffraction de rayons X, la microscopie optique, la microscopie électronique à balayage, l'analyse thermique différentielle, la dilatométrie, la microdureté, la cellule de corrosion pour l'étude potentiocinétique et un tribomètre pour l'étude tribologique.

Au cours de cette étude, nous avons pu dégager les conclusions suivantes:

-L'addition du tungstène conduit à:

- une augmentation de la concentration des phases Co cfc ;
- une légère augmentation des valeurs de la dureté ;
- une légère augmentation des valeurs du coefficient de frottement.

-Nous avons montré que l'augmentation de la teneur en tungstène influence peu sur les coefficients de dilatation et de contraction des alliages Co-Cr. Cependant, il déplace la température de transformation $\epsilon \rightarrow \alpha$ de 50°C vers les hautes températures.

-Nos alliages avec ou sans tungstène montrent un bon comportement électrochimique, et l'adition de ce dernier jusqu'à 8% (en poids) influence négativement à la résistance à la corrosion de ces alliages dans la salive artificielle. Il les rend, en fait, moins noble.

-L'apparition d'un palier de passivation au cours des essais électrochimiques, est due à la formation d'une couche relativement compacte et adhérente, formée essentiellement de Cr_2O_3 .

-L'adition du tungstène aux alliages Co-Cr ne change pas la morphologie des couches d'oxyde formées durant l'oxydation.

-L'oxyde formé sur la surface de tous les échantillons à différentes températures est divisé en deux couches d'oxyde bien distinctes : une couche externe contient que le monoxyde de cobalt (CoO) et une autre interne se compose d'une matrice spinelle CoCr_2O_4 .

- Les valeurs des énergies d'activation des alliages Co-Cr diminuent avec l'augmentation de la teneur en tungstène dans ces alliages.

Références

Références

- [1]: A. Khiredine, Corrosion Electrochimique des Métaux et Alliages, Polycopié U.M.C., (2005).
- [2]: D. Landolt, Corrosion et Chimie de Surfaces des Métaux, 12, Traité des Matériaux, Presses Polytechniques et Universitaires, Romandes, (1993).
- [3]: J. P. Mathieu, A. Kastler, Dictionnaire de Physique, Masson, (1985).
- [4]: K. E. Heulsen, D. Landolt, Pure and Appl. Chem., 61, 19, (1989).
- [5]: J. L. Crolet, Interfaces et Surfaces en Métallurgie, Trans. Tech. Publ., 455, (1975).
- [6]: J. Benard, A. Michel, Métallurgie Générale, Masson, Paris, (1969), 324-356.
- [7]: Y. Adda, J. M. Dupouy, Eléments de Métallurgie Physique-Corrosion, Oxydation, Application, Tome 6, (1991).
- [8]: J. C. Scully, The Fundamentals of Corrosion, 2eme edition, Pergamon press, (1975), 56.
- [9]: E. Nouicer, Thèse de magister, Annaba, (2004).
- [10]: M. F. Ashby, D. Jones. Matériaux, Propriétés et Applications, Dunod, Paris, (1998), 181.
- [11]: J. C. Scully, Corrosion Protection, Principes Fondamentaux, Masson, Paris, (1995), 51.
- [12]: J. Dhers, R. Neven, Usures Avaries Corrosion, Facteurs de Destruction des Matériels Industriels, Technique et Vulgarisation, Paris, (1978) ,105.
- [13]: Jean-Jacques Lamoureux, Précis de corrosion, (1994).
- [14]: F. Toumelin-Chemla, Propriétés Electrochimiques des Alliages Utilisés en Odontologie, Ency. Med. Chir., Odontologie, 23-063-C-10, Elsevier, Paris, (1998).
- [15]: D. Desjardins, R. Oltra, Corrosion Sous Contrainte, Phénoménologie et Mécanisme, Les édition de physique, (1992), 26.
- [16]: L. L. Shreir. Corrosion, Corrosion control, George newness, Great Britain, (1963).
- [17]: A. T. Fromhold, Theory of Metal Oxidation, Fundamentals Vol. 1, North holland publishing company, (1976).
- [18]: J. Bénard et coll., Oxydation des Métaux, Gauthier-Villars, (1962).
- [19]: P. Kofstad, High Temperature Corrosion, Elsevier, (1988).
- [20]: Corrosion 5^e éd. , vol. 13 de ASM Handbook, éd. ASM International (American Society for Materials), (1996).
- [21]: J. Nowotny, Diffusion in Solids and High Temperature Oxidation of Metals, Trans Tech Publications, (1992).
- [22]: J. Philibert et coll., [Métallurgie, Du minerai au matériau](#), Masson, (1998).
- [23]: H.J. Grabke, D.B. Meadowcroft, Guidelines for Methods of Testing and Research in High Temperature Corrosion, vol. 14 , European Federation of Corrosion Publications, (1995).
- [24]: G. Burdairon, Abrégé de Biomatériaux Dentaires, Masson, Paris, (1990), 231.
- [25]: J. Meyer, M. Degrange, Alliages Nickel-chrome et Cobalt-chrome pour la Prothèse Dentaire, Ency. Med. Chir., Stomatologie-odontologie, 23065T10, Editions techniques, Paris, (1992).
- [26]: Asm Handbook Committee, Metallography, Structures and Diagrams, Vol. 8, American Society for Metals, Ohio, (1973), 287.
- [27]: A. Karaali, Thèse de doctorat, Constantine, (2005).
- [28]: J. Tucillo, U. S. Department of Health, Education and Welfare, M. D. Bethesda, Valega Editor, (1977), 40.
- [29]: T. Stenberg, J. Dent. Res., 41, (1982), 71.

- [30]: **Metallurgie Dentaire, CIMD80, Textes réunis et coordonnés par J. Guiraldenq et J. Blanc Benon, (1980), 334.**
- [31]: **S. M. De Micheli, O. Riesgo, Biomaterials, 3, (1982), 209.**
- [32]: **D. Communal J. Exbrayat, Thèse de Troisième Cycle, Lyon, (1973).**
- [33]: **H. K. Guendil, Thèse de Doctorat, Oran, (1989).**
- [34]: **O. Riesgo, G. L. Bianchi, Revista de metallurgia, 28, 4, (1992), 215.**
- [35]: **Setaram, Groupe sfim, "Notice technique", p.30-33.**
- [36]: **E. Didderrich, J. M. Drapier, D. Coutsouradis, L. Habraken, Cobalt, 1, (1975), 7.**
- [37]: **A. Karaali, K. Mirouh, S. Hamamda, P. Guiraldenq, Materials Science and Engineering A, 390, (2005), 256.**
- [38]: **K. Ishida, T. Nishizawa, Bulletin of Alloy Phase Diagrams, 11, (1990), 357.**
- [39]: **A. Kwokal, M. Metikos- Hukovic, Materials in Medicine, 14, (2003), 605.**
- [40]: **V. S. Saji, H-C. Choe, Trans. Nonferrous Met. Soc. China, 19, (2009), 785.**
- [41]: **I. Milosev, H. H. Strehblow, Electrochimica Acta, 48, (2003), 2769.**
- [42]: **A. Karaali, K. Mirouh, S. Hamamda, P. Guiraldenq, Computational Material Science, 33, (2005), 40.**
- [43]: **S-J. Huang, Y-R. Jeng, K-F. liu, Wear, 263, (2007), 1266.**
- [44]: **V. Banchet, V. Fridrici, J. C. Abry, Ph. Kapsa, Wear, (2007), 3.**

RESUME

Les alliages métalliques utilisés en odontologie sont en contact permanent avec les fluides et les tissus vivants de la bouche, de plus ils subissent des contraintes complexes au cours de la mastication. A cet effet, ces alliages dentaires doivent posséder certaines qualités qui sont nécessaires à leur utilisation, telles que : l'absence de toxicité et une bonne résistance à la corrosion, une dureté modérée, une limite élastique élevée et une grande rigidité pour que l'alliage ne subisse pas en bouche des déformations permanentes, une température de fusion inférieure à 1400°C, permettant ainsi l'utilisation de moyens classiques de laboratoire pour leur élaboration.

Dans ce travail, nous nous intéressons à l'étude de l'influence d'une addition mineure : le tungstène, sur l'état microstructural des alliages dentaires à base de cobalt-chrome et sur leur comportement en milieu salivaire et leur oxydation, ainsi que leur comportement tribologique. Pour ce faire, l'étude nécessite l'utilisation de plusieurs techniques classiques de caractérisation notamment : la microdureté, la microscopie optique, la microscopie électronique à balayage, l'analyse thermique différentielle (ATD), la dilatométrie, la diffraction de rayons X (DRX), la cellule de corrosion pour l'étude potentiocinétique et un tribomètre pour l'étude tribologique.

Les résultats montrent que l'addition du tungstène a un effet négatif sur la résistance à la corrosion des alliages dentaires base Co-Cr.

Mots clés: Co-Cr-W; Alliages dentaires; corrosion; salive artificielle; ATD.

ABSTRACT

Metallic alloys used in odontology are in permanent contact with the fluids and living tissues of mouth, moreover they undergo complex constraints during the chewing. So, these dental alloys must have certain qualities which are necessary for their use, such as: the absence of toxicity and good corrosion resistance, a moderate hardness, a great rigidity and a melting point lower than 1400°C, which helps for their elaboration in laboratory.

In this work, we are interested in the study of the influence of a minor addition of tungsten, on the microstructural state of cobalt-chromium dental alloys and on their behaviour in salivary medium and their oxidation. With this intention, the study in particular requires the use of several traditional techniques of characterization such as microhardness measurements, optical microscopy, scanning electron microscopy, differential thermal analysis (DTA), dilatometry, x-ray diffraction (XRD), the cell of corrosion for the potentiokinetic study and a tribometer for tribological study.

The results show that the addition of tungsten has a negative influence on the corrosion resistance of Co-Cr dental alloys.

Key words: Co-Cr-W; dental alloys; Corrosion; Artificial saliva; DTA.

ملخص

السبائك المعدنية المستعملة في ميدان الأسنان موجودة في احتكاك مستمر مع السوائل و الأنسجة الحية في الفم، إضافة إلى هذا فهي تتعرض إلى اجهادات معقدة أثناء عملية الهضم. لذلك تتطلب هذه السبائك بعض الخواص المهمة للاستعمال ، مثل: غياب التسمم ومقاومة جيدة للتآكل وصلادة معتدلة ودرجة حرارة أقل من 1400°C ، التي تسمح بتحضيرها مخبريا.

في هذا البحث قمنا بدراسة تأثير إضافة عنصر التنغستن على حالة البنية المجهرية للسبائك Co-Cr وعلى سلوكها الألكترو-كيميائي في الوسط اللعابي و تأكسدها. تتطلب هذه الدراسة عدة تقنيات تقليدية للتشخيص، منها: الصلادة المجهرية، المجهر الضوئي، المجهر الماسح الألكتروني، التحليل الحراري التفاضلي ، التمدد الحراري، انعراج أشعة X و خلية التآكل للدراسة البتونسيو-حركية و كذلك جهاز قياس الاحتكاك. النتائج توضح أن زيادة عنصر التنغن تؤثر سلبا على مقاومة التآكل لهذه السبائك.

الكلمات الدالة: Co-Cr-W; سبائك الأسنان، التآكل، اللعاب الاصطناعي، التحليل الحراري التفاضلي.