N d'ordre : /2007/DM

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

UNIVERSITE DE BATNA

FACULTE DES SCIENCES DE L'INGENIEUR
DEPARTEMENT DE MECANIQUE

MEMOIRE PRESENTE POUR L'OBTENTION DU DIPLÔME DE

MAGISTERE

EN

MECANIQUE

Option : SCIENCE DES MATERIAUX

PAR

ABDELKRIM FARID

Influences des enzymes sur la corrosion localisée des céramiques biomédicales ; passivité et rupture de passivité des aciers inoxydables

---

Soutenue le :

Devant le Jury :

BRIOUA Mourad	M. C	Université de BATNA	Président
MAZOUZ Hamoudi	M. C	Université de BATNA	Rapporteur
MANAA Rabah	C. C	Université de BATNA	Examinateur
BENSAADA Said	M. C	Université de BISKRA	Examinateur

Année Universitaire 2007/ 2008

REMERCIEMENTS

Je remercie Dieu tout puissant pour la volonté, la santé et la patience qu'il m'a données durant tous ces années d'études.

C'est un grand plaisir d'exprimer ma gratitude à mon encadreur, Docteur H. MAZOUZ de m'avoir fait confiance de mener à terme cette recherche sous sa direction. C'est grâce à lui, que j'ai pu, en effet, découvrir le monde de la recherche et vivre cette expérience très riche sur le plan scientifique et humain. Je suis très reconnaissant de sa méthode attentive et de ses qualités qui m'ont été d'un grand soutien ;

Au docteur MOURAD BRIOUA, maître de conférences à l'université de Batna d''avoir accepté de présider le jury d'examen;

Aux membres de jury qui ont accepté de faire partie de ce jury de soutenance;

M .C MANAA RABAH ET BENSAADA SAID.

A tous les enseignants du département de mécanique,

A tous les professeurs et cadres qui ont contribué à notre formation de prés au de loin ;

Je n'oublie pas, enfin, d'exprimer ma profonde reconnaissance à :

-Mes parents mes frères et mes sœurs que Dieu les gardent.

-Mes amis et collègues.

ABDELKRIM

DEDICACES

A

- *MA MERE ;*
- *Mon PERE;*
- *Ma petite famille ;*
- *MEES COUSINS ET MES COUSINES ET ATOUT MES AMIES SANS EXPTION.*

Je dédie ce modeste travail.

ABDLKRIM.

SOMMAIRE

Introduction Générale

Chapitre I : Etude bibliographique

I-LES ENZYMES

Généralités 1
I-1 Définition des enzymes 2
I-1-1 Réaction enzymatique 2
I-2 Classification des enzymes 4
I-2-1Oxydoréductases (EC1).. 4
I-2-2 Transférases (EC2).. 4
I-2-3 Hydrolases (EC3).. 4
I-2-4 Lyases (EC4).. 5
I-2-5 Isomérases (EC5).. 5
I-2-6 Ligases (ou synthétases) (EC6) 5
I-3Nomenclatures des enzymes 5
I-4 Mécanisme d'action des enzymes 7
I-5 Cofacteurs 7
I-6 Thermodynamique.. 8
I-7 Cinétique enzymatique 9
I-7-1 Des facteurs affectant des taux de réactions 9
I-7-2 Caractères généraux de la cinétique enzymatique 11
I-8 Unités d'activité enzymatique 12
I-9 Inhibition d'enzymes.. 12
I-9-1Les inhibiteurs réversibles 13
I-9-2 Les inhibiteurs irréversibles 14
I-9-3 Des utilisations des inhibiteurs 14
I-10 Avantages des enzymes 14
I-11 Désavantages des enzymes 15
I-12 Application. 15

II-LES CERAMIQUES

Introduction…….. 16

II-1 Présentation des céramiques…….. 16

II-2 Définition. …….. 16

II-3 Microstructure des céramiques…….. 16

II-3-1 Céramiques ioniques et covalentes…… 17

II-4 Propriétés des céramiques…… 17

II-4-1 Propriétés physiques…….. 19

II-4-2 Propriétés mécaniques…… 19

II-4-3 Propriétés chimiques…….. 20

II-5 Les grandes caractéristiques des céramiques…… 20

II-6 Les domaines d'applications…….. 20

II-7 Classement des céramiques…….. 21

II-7-1 Les céramiques traditionnelles …… 21

II-7-2 Les céramiques techniques …….. 22

II-7-3 Céramique biomédicale…….. 23

II-7-3-1 Définition…….. 23

II-7-3-2 Types des céramiques biomédicales…… 23

II-7-3-3 Propriétés des céramiques biomédicales …….. 24

II-7-3-4 Applications des céramiques biomédicales …….. 25

II-7-3-5 Quelques exemples des céramiques biomédical …..…….. 27

II-7-3-6 Problèmes mal résolus avec les céramiques ……. 31

III - Corrosion

Généralités …….. 32

III-1 Corrosion des métaux…….. 32

III-2 Types de corrosions …….. 33

III-2-1 Corrosion générale ou corrosion uniforme.…… 33

III-2-2 La corrosion localisée…….. 33

III-3 Formes des corrosions localisées …… 34

III-3-1 La corrosion par piqûre…….. 34

III-3-2 La corrosion caverneuse ou corrosion par crevasse……. 34

III-3-3 Corrosion galvanique ou bimétallique …….. 35

III-3-4 Corrosion intergranulaire ……. 37

III-3-5 Corrosion sous contraintes……. 37

III-3-6 Corrosion biochimique …….. 38

Chapitre II : Influences des enzymes sur la corrosion localisée

Introduction…. 39

II-Influence des enzymes sur la corrosion localisée des aciers inoxydables ……..... 40

II-1 Action de hydrogénase…….…….... 40

II-2 Action de la glucose-oxydase…… 40

II-3 Comportement électrochimique des métaux dans une eau de mer artificielle additionnée d'enzymes. 46

II-3-1 Choix des matériaux……..……..…..……..... 46

II-3-2 Matériels et méthodes……..……..……. 47

II-3-3 Résultats et discussion……..……...……... 48

II-3-3-1 Evolution du potentiel de corrosion libre……...…….……. 48

II-3-3-2 Comparaison entre Ecorr en laboratoire et en eau de mer naturelle……. 48

II-3-3-3 Evolution des densités de courant cathodique…… 49

II-4Évolution du potentiel de corrosion libre d'un acier inoxydable et du platine en présence de l'enzyme glucose oxydase …….……. 50

II-4-1 Perspectives……...……..... 53

II-5 Conclusions……..……... 54

Chapitre III: passivité et film passif des aciers inoxydables

Introduction …….……. 55

III-1 Les aciers inoxydables ……..…….……. 56

III-1-1 Types d'aciers inoxydables …….……. 56

III-1-2 Principales caractéristiques des différentes familles d'aciers inoxydables …….…….. 58

III-2 Passivation ……..…….…..... 58

III-2-1 Evidence électrochimique …….…….……. 59

III-2-2 Courant critique de passivation …….……. 59

III-2-3 Passivation électrochimique des alliages Fe-Cr …….……..……..…… 62

III-3 La passivité ……..……..……..…….. 63

III-4 Le film passif ……..……..…….. 66

III-4-1 Généralités …..……..……. 66

III-4-2 Définitions d'un film passif ……..... 68

III-4-3 Formation d'un film passif …….…… 69

III-4-3-1 Cas particulier des aciers inoxydables ……..……..……... 71

III-4-4 Morphologie …….. 72

III-4-5 Propriétés électroniques et composition chimique du film passif ……. 73

III-4-6 Structure et propriétés du film passivant …… 77

III-4-7 Caractéristiques du film d'oxydes ……..……..... 82
III-4-8 Stabilités d'un film passif…… 83

Chapitre IV : rupture de la passivité des aciers inoxydables

IV- La rupture de la passivité ……..…… 85
IV-1 Généralité ……..…….…… 85
IV-2 Définition ……..…….…… 86
IV-3 Les modèles de germination ……..…… 87
IV-4 Corrosion localisée en milieu neutre chloruré …… 91
IV-4-1 Les mécanismes d'amorçage ……..... 91
IV-5 Vieillissement de film passif ……..…….…… 93
IV-6 La rupture de la couche de passivation du titane ……. 94
IV-7 L'effet de l'enzyme (glucose-oxydase) sur les films passifs des aciers inoxydables ……..... 95
IV-8 Rôle des films passifs ……..…… 95
IV-9 Conclusion 96
Conclusion générale ….…… 97
Suggestion pour des travaux futurs…… 99
Références bibliographiques……100
Annexe.....105

LISTE DES FIGURES

Chapitre I

Figure I.01: Réaction enzymatique ……..…….…… 1

Figure I.02: Représentation tridimensionnelle d'une molécule d'enzyme glucose oxydase…… 2

Figure I.03 : Influences de l'enzyme sur l'énergie d'activation ……..…….…… 3

Figure I.04 : Mécanisme d'action des enzymes …… 7

Figure I.05 : Diagramme d'une réaction catalytique ……..……. 8

Figure I.06 : Courbe présente l'effet de pH sur l'activité des enzymes ……..…… 9

Figure I.07 : Activité enzymatique en fonction de la température …….…..…… 10

Figure I.08 : Influence de la concentration en enzyme ……..…..…… 11

Figure I.09 : Variation de la vitesse en fonction de la concentration en substrat……..... …. 12

Figure I.10 : Présente les inhibiteurs concurrentiels lient réversiblement à l'enzyme…… 13

Figure I.11: Folique de coenzyme (laissé) et le methotrexate anticancéreux de drogue ……...……. 14

Figure I.12: Augmentation de ténacité pour un composite à matrice céramique…… 20

Figure I.13: Schéma de l'articulation de la hanche…… 25

Figure I.14: Schéma d'une prothèse classique de hanche …… 25

Figure I.15: Prothèse de genou ……...……..... 26

Figure I.16 : Tige fémorale……..... 26

Figure I.17: Tige fémorale après une pose…….. 27

Figure I.18 : Schéma simplifié de la corrosion par piqûre d'un alliage d'aluminium…… 34

Figure I.19 : principe de la corrosion par effet de crevasse……. 35

Figure I.20 : Exemple de corrosion galvanique pour un assemblage de tôles aluminium…… 35

Figure I.21 : Corrosion galvanique résulte du contact électrique entre deux métaux différents……. 36

Figure I.22 : Corrosion d'un tenon radiculaire en acier (corrosion galvanique)……. 36

Figure I.23 : Corrosion marginale d'un amalgame dentaire…… 36

Figure I.24 : Corrosion intergranulaire…… 37

Figure I.25 : Corrosion sous contraintes…….. 38

Chapitre II

Figure II.1 : Evolution du potentiel ……..…… 42

Figure II.2 : Evolution du pH, en fonction du temps……... 43

Figure II.3 : Corrélation entre la cinétique enzymatique et le potentiel de corrosion libre……. 44

Figure II.4 : Evolution du potentiel…… 45

Figure II.5 : Suivis de E_{corr} pour les 6 matériaux testés…… 46

Figure II.6 : Courbes densité de courant……. 49
Figure II.7 : Évolution du potentiel de corrosion libre d'un acier inoxydable…… 50
Figure II.8 : Influence de l'ajout de catalase, soit en même temps que l'ajout de glucose oxydase…… 51
Figure II.9 : Modèle de laboratoire pour expliquer l'augmentation du potentiel de corrosion libre…….. 51
Figure II.10 : Modèle enzymatique avec une oxydase……. 52
Figure II.11 : Courbes de polarisation cathodiques……..... 52
Figure II.12 : Diagrammes de Mott-Schottky…… 53

Chapitre III

Figure III.1 : Signification du courant critique de passivation i_{crit} pour différents courants cathodiques 60
Figure III.2 : Évolution du courant critique de passivation i_{crit} ……..…… 61
Figure III.3 : Effet de la température sur le courant critique ……..……..… 61
Figure III.4 : possible des films formés sur l'alliage ……..…….. 63
Figure III.5 a : Transpassivité à haut potentiel …… 65
Figure III.5 b : Piqûre à haut potentiel …..…… 65
Figure III.6 : Schématisation des flux de matière (électrons, ions) ……..…… 66
Figure III.7 : Evolution des courants anodiques i_A et cathodique i_k……..…… 67
Figure III.8 : Evolution du courant anodique et traduction électrochimique …… 68
Figure III.9 : Représentation schématique de la formation d'un film passif ……..…..…..…..... 70
Figure III.10 : Profils de composition superficielle dans le film passif …….…….…..... 71
Figure III.11: Modèle de bipolarité basée sur des résultats d'analyse …….……. 71
Figure III.12 : Schéma représentatifs des morphologies de la couche d'oxyde……..... 73
Figure III.13 : Diagramme de Mott-Schottky d'un échantillon d'acier 304…….. 74
Figure III.14: Répartition des potentiels à l'interface métal-solution……. 78
Figure III.15 : Construction d'un film d'oxyde à partir du métal……... 79
Figure III.16 : Mise en évidence des différentes compositions de la couche passive …….. 82

Chapitre IV

Figure IV.1 : Remplacement de molécules d'eau par les ions…….…….. 88
Figure IV.2 : Processus menant à la rupture du film selon le modèle de défauts ponctuels …….…… 89
Figure IV.3 : Schéma de processus de dissolution et passivation d'acier Inoxydable ……..…… 90
Figure IV.4: Schématisation de la composition et des mécanismes réactionnels. ……..……..…… 94

LISTE DES TABLEAUX

Chapitre I

Tableau I.1: Trois types de biocéramiques …….. 23
Tableau I.2 : Famille des phosphates calciques ……..…….. 29

Chapitre II

Tableau I.1: La composition du plasma sanguin humain……. 39
Tableau I.2:Composition (% en poids) de l'acier de type AISI 304……. 41
Tableau I.3: Augmentation du potentiel de corrosion libre 30 minutes après l'ajout de Ia glucose oxydase……. 42
Tableau I.4: Durée de La phase I et vitesse initiale de l'évolution du potentiel libre pour différentes teneurs en glucose-oxydase…… …….. 44
Tableau I.5: Compositions chimiques massiques de l'acier inoxydable « 316L et de l'alliage 600 (% poids)……. 47
Tableau II.6: Comparaison des potentiels de corrosion libre relevés dans la littérature……..... 48

Chapitre III

Tableau III.1 : Caractéristiques des différentes familles d'aciers inoxydables …… 58

INTRODUCTION GENERALE

Environ un demi-million de prothèses de hanches et 150 000 prothèses de genoux sont implantés chaque année au sein de l'union européenne. Ce type d'opérations améliore la qualité de vie des millions de personnes dans le monde, souffrant d'arthrose, d'accidents, etc. Actuellement, la durée de vie limitée de ces prothèses et implants est la limitation principale de leur utilisation, en particulier chez les patients jeunes et actifs. 20% des opérations ayant lieu en Europe chaque année concerne la révision ou le remplacement de prothèses endommagées. L'augmentation de la durée d'utilisation des prothèses couplée à une activité plus importante de patients plus jeunes entraîne une augmentation de la probabilité de rupture des prothèses. De plus, une seule opération chirurgicale de révision ou remplacement est en générale envisageable, du à l'importance des risques opératoires chez les personnes âgées. Le développement de matériaux plus résistants et plus fiables, permettant d'envisager une durée de vie plus proche de 30 ans pour les prothèses, devient donc de plus en plus critique.

Les matériaux à vocation médicale, utilisés pour la réalisation d'implants ou de systèmes médicaux représentent alors un challenge pour l'avenir : accroître la qualité de vie des personnes.

Citons comme exemple le développement des prothèses orthopédiques et vasculaires, dont l'usage, mais aussi la durée de vie se sont nettement accrus ces dernières années. On estime à plus de 20 milliards d'euros le marché des biomatériaux en 2001, avec une évaluation de l'ordre de **90 milliards en 2005.** Par exemple : le marché de la substitution osseuse est en augmentation de 40% par an ; le nombre de poses de prothèses orthopédiques en France, chaque année est de l'ordre de 200.000. L'objectif de ce travail est d'étudier l'influence des enzymes sur la corrosion localisée des céramiques biomédicales, passivité et rupture de la passivité des aciers inoxydables.

Le présent mémoire sera organisé en quatre chapitres, à savoir :

- **Le premier chapitre,** sera consacré à des généralités sur les enzymes ; les céramiques en générale et surtout les céramiques biomédicales et la corrosion localisée.

- L’influence des enzymes sur la corrosion localisée des céramiques biomédicales sera bien détaillée dans **le deuxième chapitre**.

- **Le troisième chapitre** sera consacré à l’étude de passivité et film passif des aciers inoxydables

- **le quatrième chapitre** sera consacré à l’étude des mécanismes de rupture de la passivité des aciers inoxydables.

- Enfin une conclusion et des recommandations viendront clôturer notre mémoire.

Chapitre (I)

Etude bibliographique

I-LES ENZYMES

Généralité

Les enzymes sont des catalyseurs, c'est-à-dire des substances capables d'accélérer des réactions chimiques. Responsables de l'ensemble des réactions qui se déroulent à chaque instant au sein des cellules vivantes, elles sont les outils permettant le fonctionnement du vivant.

Les enzymes sont toutes des protéines. Chaque enzyme est codée par un gène qui lui est propre. Leur action est étroitement spécifique des substances (appelées substrats) dont elles assurent la transformation chimique. Enfin, leur activité est souvent considérable : une seule molécule d'enzyme peut transformer jusqu'à plusieurs millions de molécules de substrat par minute.

Les enzymes assurent une fonction de catalyseurs. En présence d'une enzyme donnée, plusieurs molécules sont amenées à interagir et à subir des transformations chimiques déterminées ; Il en résulte la formation de nouvelles substances pouvant à leur tour être transformées par d'autres enzymes. On appelle substrats les substances réagissantes et produits les substances formées (figure I -1).

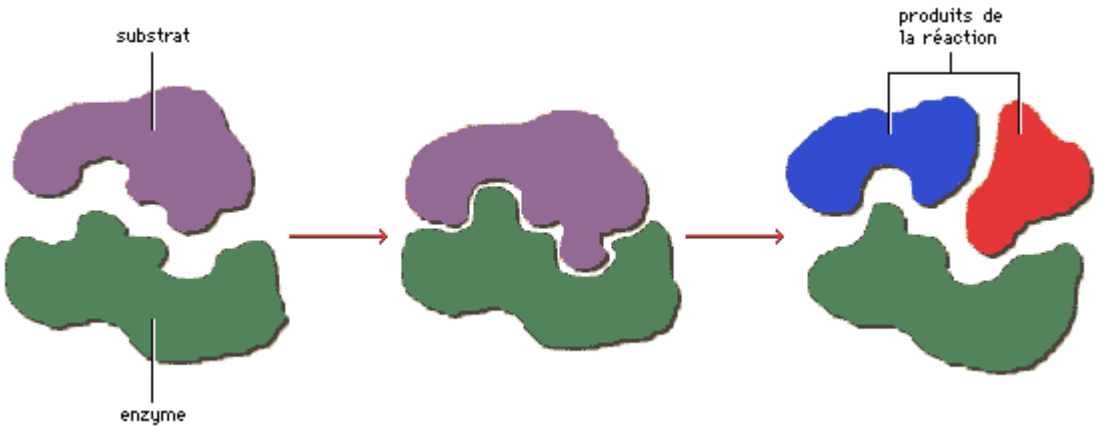


Figure I- 01 : Réaction enzymatique.

Pour pouvoir agir sur ses substrats, une molécule d'enzyme doit d'abord se lier avec eux. Cette liaison s'établit avec une région de l'enzyme, appelée site actif, dont la configuration spatiale est complémentaire de celle des molécules de substrats. On utilise souvent l'image de la clef et de la serrure pour décrire cette complémentarité de forme assurant la spécificité. On appelle complexe enzyme-substrats l'ensemble formé par la molécule d'enzyme et les molécules de substrats spécifiques fixées sur elle. Le rapprochement des substrats et les propriétés chimiques du site actif favorisent alors les interactions chimiques conduisant à la

transformation des substrats en produits. Ces derniers se détachent ensuite de la molécule d'enzyme qui, n'ayant pas été modifiée par la réaction, peut donc resservir immédiatement.

La vitesse à laquelle les substrats se fixent à l'enzyme puis sont transformés et enfin libérés caractérise l'activité de l'enzyme. Elle est au minimum de quelques centaines de molécules de substrat par seconde pour une molécule d'enzyme moyennement efficace, mais peut être beaucoup plus élevée. Comparons les vitesses d'une réaction en absence et en présence d'enzyme : l'augmentation de la vitesse de réaction assurée par l'enzyme peut atteindre quelques milliards de fois.

I -1 Définition des enzymes

Les enzymes sont des protéines, spécialisées dans la catalyse des réactions biologique.

Comme tous les catalyseurs les enzymes, à l'état de trace, activent les réactions chimiques sons subir de modification. A la fin de la réaction, l'enzyme est retrouvée dans l'état initial : même quantité, même structure, exemple glucose oxydase (figure I- 02**) [1].**

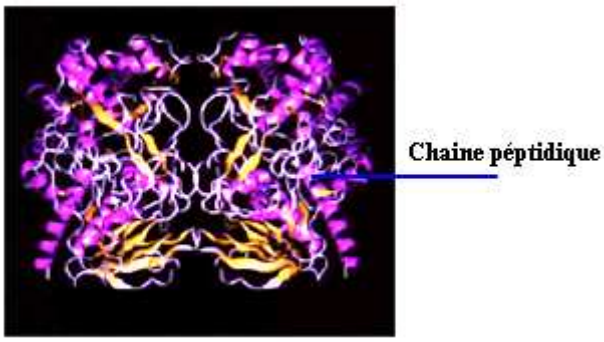


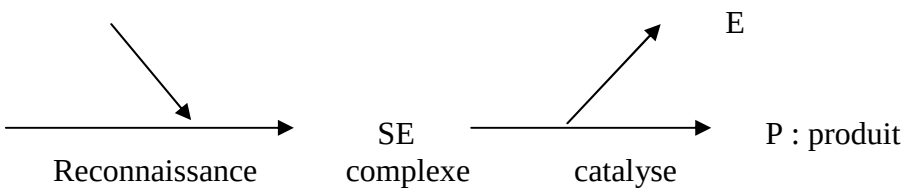
Figure I- 02 : Représentation tridimensionnelle d'une molécule d'enzyme glucose oxydase

I-1-1 Réaction enzymatique

La réaction enzymatique ou catalyse enzymatique :

Soit la réaction.

E:catalyseur

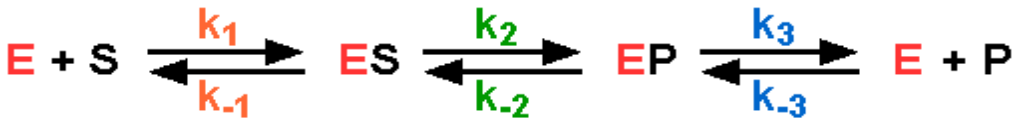


La réaction se produit au niveau d'une zone privilégiée de l'enzyme appelée site actif ou site catalytique **[1].**

Un(e) enzyme est un catalyseur biologique, donc elle accélère une réaction qui serait beaucoup trop lente sans elle **[2].**

Exemple :
Réaction catalysée par une enzyme ; il y a au moins trois réactions simples:

- Fixation du substrat (S) sur l'enzyme (E), formation du complexe (ES) ;
- Transformation du substrat lié (ES) en produit lié (EP) ;
- Dissociation du complexe (EP), largage du produit (P).



Pour chaque réaction il y a une différence d'énergie libre et une barrière d'activation à franchir. A chaque constante de vitesse correspond une énergie d'activation (plus ΔE_a est grande, plus k est petite): (figure I- 03).

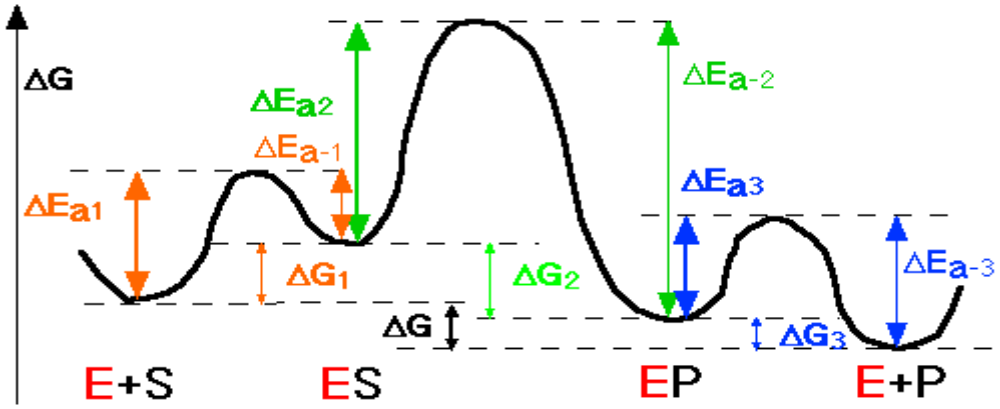


Figure I- 03 : Influences de l'enzyme sur l'énergie d'activation.

Les enzymes sont des biocatalyseurs capables d'accélérer les réactions biochimiques qui se déroulent dans une cellule pour atteindre une vitesse compatible avec le fonctionnement normal d'une cellule. Le fonctionnement d'une cellule, sa vie, sa reproduction demandent que l'ensemble des réactions se produise de façon coordonnée et régulée mais aussi à une vitesse suffisante. Les enzymes sont les acteurs indispensables du métabolisme. Sans elles, la vie telle que nous la connaissons ne serait pas possible **[3].**

Les enzymes sont des molécules indispensables aux réactions métaboliques puisqu'elles jouent le rôle de catalyseurs en abaissant l'énergie d'activation (enthalpie libre d'activation) nécessaire à la réaction **[4].**

Les enzymes sont les catalyseurs du monde vivant. Ils permettent que les réactions biochimiques qui se font ordinairement en un temps très long en l'absence de catalyseur, soient considérablement accélérées. A titre d'exemple, une réaction qui met une seconde en présence d'une enzyme mettrait 12 jours en son absence, soit une accélération d'un facteur un million **[5].**

I-2 Classification des enzymes

La classification établie par la commission des enzymes de l'union internationale de biochimie et de biologie moléculaire (sigle anglais) a été établie sur des critères de spécificité. IUBMB. (Union internationale de biochimie et biologie moléculaire).

Les enzymes Sont reparties en six (6) classes numérotées de un à six selon le type de catalyse. (Dépendant du type de réactions qu'elles contrôlent).

I-2-1 Oxydoréductases (EC1) : réaction d'oxydoréductions, accélèrent les réactions d'oxydation ou de réduction.

En biochimie, les oxydo-réductases sont des enzymes catalysant les réactions d'oxydo-réduction en transférant les ions H^+ et des électrons.

Elles sont associées à des coenzymes d'oxydoréduction (NAD, FAD, FMN...) (.nicotinamide adénine dénucléotide flavine adénine dénucléotide flavine mononucléotide)

Elles sont classées EC 1 dans la classification EC.

Plusieurs de ces enzymes sont connues en tant que :Oxydases, réductases, peroxydases, oxygénases, hydrogénases, ou déshydrogénases.

I-2-2 Transférases (EC2) : transfert de radicaux, (transfert d'un groupement chimique actif d'une molécule à une autre).

I-2-3 Hydrolases (EC3) : réaction d'hydrolyse, (accélèrent des réactions faisant intervenir des molécules d'eau, au cours desquelles une substance est décomposée (hydrolysée) en molécules plus simples.

Les hydrolases constituent une classe d'enzymes qui catalysent les réactions d'hydrolyse d'esters (estérases: carboxylester-hydrolases; phosphomonoestérases; phosphodiestérases), de liaisons peptidiques (peptidases: α-aminopeptido-aminoacide hydrolases, α-carboxypeptido-aminoacide hydrolases; peptido-peptide hydrolases = endopeptidases), et de liaisons osidiques (osidases: glucosidases). Ces enzymes ne nécessitent pas en général de coenzymes. Elles sont activables par des cations.

On rencontre des hydrolases dans les lysosomes des cellules. Les hydrolases lysosomales, particulièrement acides, présentent un pH d'environ 5 lorsqu'elles sont activées. Elles sont enfermées de façon étanche au sein du lysosome dont la libération brutale du contenu pourrait lyser la cellule.

I-2-4 Lyases (EC4): réaction d'adition sur les doubles liaisons, (transfert d'un groupe chimique, avec formation d'une double liaison), brisent diverses liaisons par d'autres procédés que l'hydrolyse et l'oxydation.

En biochimie, une **lyase** est une enzyme qui brise diverses liaisons chimiques par d'autres voies que l'hydrolyse et l'oxydation, formant souvent une nouvelle double liaison ou un nouvel anneau. Elles sont classées **(EC4)** dans la classification EC. Les décarboxylases, les aldolases et les déshydratases sont des lyases.

I-2-5 Isomérases (EC5) : réaction disomération, (réarrangement de la structure moléculaire du substrat).

En biochimie, une isomérase est une enzyme qui catalyse les changements au sein d'une molécule, souvent par réarrangement des groupements fonctionnels et conversion de la molécule en l'un de ses isomères. Les racémases et les épimérases sont des isomérases. Elles sont classées EC 5 dans la classification EC .

I -2-6 Ligases (ou synthétases) (EC6): formation de liaisons avec utilisation d'ATP (catalyse des réactions de synthèse) joignent deux molécules par des liaisons covalentes .

En biochimie, une **ligase** est une enzyme qui catalyse la jonction de deux molécules ("ligation" ou « coller entre elles ») par des nouvelles liaisons covalentes avec hydrolyse concomitante de l'ATP ou d'autres molécules similaires. Elles sont classées **EC6** dans la classification EC.

De nombreuses ligases sont connues sous le nom de « synthases » ou « synthétases » vu qu'elles synthétisent des nouvelles molécules.

Dans les laboratoires de biologie moléculaire, une des ligases les plus utilisées est l'ADN ligase. On l'utilise pour interconnecter des fragments d'ADN. **[1], [6], [7].**

I -3 Nomenclatures des enzymes

Ces 6 classes sont subdivisées en sous classes selon la nature chimique du groupement donneur (substrat) et ces S/classe sont subdivisées elles mêmes en S/S/classes selon la nature chimique de l'accepteur (substrat).

Chaque enzyme possède un N de code précédé des lettres E. C =enzyme commission.

Ce n^0 comporte 4 chiffres séparés ;

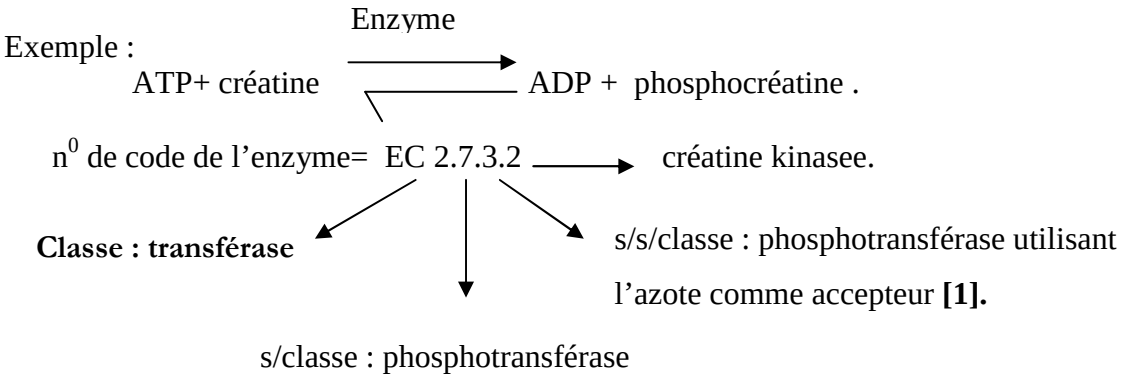
Le 1^{er} chiffre indique la classe ;

Le 2eme chiffre indique la s/classe ;

Le 3eme chiffre indique la s/s/classe ;

Le 4eme chiffre indique le n^{0} d'ordre désignant l'enzyme dans la s/s/classe considérée.

Exemple :



La nomenclature des enzymes s'écrit de manière générale sous la forme : EC. X.X.X.X. (E.C. : "Enzyme Commission").

La nomenclature EC (la Commission des enzymes) est une classification numérique des enzymes, basée sur la réaction chimique qu'elles catalysent. En tant que système de nomenclature des enzymes, chaque numéro EC est associé à un nom recommandé pour l'enzyme correspondante.

Chaque code d'enzyme consiste en les lettres majuscules « EC » suivies de quatre nombres séparés par des points. Ces nombres représentants chacun une étape dans la précision de la classification de l'enzyme. Par exemple, l'enzyme tripeptide aminopeptidase a le code EC 3.4.11.4 qui est construit comme suit : 3 signifie une hydrolase (enzymes qui utilisent l'eau pour détruire une autre molécule), 3.4 signifie hydrolases agissant sur des liens peptidiques, 3.4.11 implique celles qui détachent un acide aminé amino-terminal d'un polypeptide et 3.4.11.4 implique celles qui détachent cet acide aminé amino-terminal d'un tripeptide.

Les quatres nombres de la nomenclature EC des enzymes désignent chacun une caractéristique de l'enzyme qui permet de l'identifier. Le premier nombre de la nomenclature EC indique le type de réaction catalysée, le second le substrat général impliqué lors de la réaction, le troisième le substrat spécifique impliqué et le quatrième le numéro de série de l'enzyme.

Le nom des enzymes est obtenu en ajoutant le suffixe **-ase** au nom du substrat avec lequel elles réagissent. Ainsi, l'enzyme qui contrôle la dégradation de l'urée est l'uréase, celles qui accélèrent l'hydrolyse des protéines sont les protéases. Certaines enzymes ont cependant gardé le nom qui leur avait été donné avant la mise au point de cette nomenclature. C'est le cas, par exemple, de la trypsine, de la pepsine ou de la papaïne **[1], [7].**

I-4 Mécanisme d'action des enzymes

Nous prenons ici l'exemple d'un enzyme dont le mécanisme est parfaitement connu. La fonction de cet enzyme est de former un acide carboxylique à partir d'une fonction amide. Dans le site fonctionnel de l'enzyme, les trois acides aminés qui activent la réaction sont la sérine 195, l'histidine 57 et l'acide aspartique 102.

Le substrat (l'amide) arrive dans le site réactionnel de l'enzyme où il va venir se stabiliser par liaisons hydrogènes. La fonction alcool de la sérine va alors estérifier l'amide. Une molécule d'eau va ensuite hydrolyser l'ester formé entre l'amide initial et la serine de l'enzyme. Un acide carboxylique est libéré **[5].**

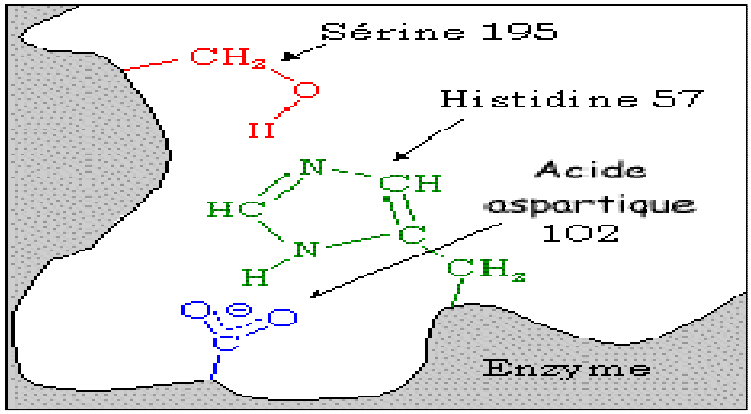


Figure I- 04 : Mécanisme d'action des enzymes.

I-5 Cofacteurs

Beaucoup d'enzymes ont besoin de la présence de « cofacteurs » pour jouer leur rôle de catalyseur. Ce sont souvent des ions en métal (composés inorganiques) comme le calcium, le fer, le magnésium ou le manganèse, qui se lient à l'enzyme pour lui permettre d'acquérir sa forme fonctionnelle. Les cofacteurs peuvent également être des coenzymes cofacteur organiques) ; dans ce cas, l'enzyme dénuée d'activité biologique est appelée apoenzyme. Apoenzyme et coenzyme s'associent pour donner l'enzyme active. Nombreuses sont les coenzymes dont les précurseurs sont des vitamines, fournies par l'alimentation.

Les coenzymes sont de petites molécules qui transportent les groupes chimiques d'une enzyme à l'autre **[3].**

I-6 Thermodynamique

Les enzymes ne changent pas la position de l'équilibre chimique de la réaction. Habituellement, en présence d'une enzyme, la réaction fonctionne dans la même direction qu'elle sans enzyme, juste plus rapidement. Cependant, en l'absence de l'enzyme, l'autre possible un catalyse, des réactions « spontanées » pourrait mener à différents produits, parce qu'en ces conditions ce produit différent est formé plus rapidement. En outre, les enzymes peuvent coupler deux réactions ou plus, de sorte qu'une réaction thermodynamiquement favorable puisse être employée « pour conduire » thermodynamiquement défavorable. Par exemple, l'hydrolyse du triphosphate d'adénosine est employée souvent pour conduire d'autres réactions chimiques.

Les enzymes catalysent les réactions vers l'avant et en arrière également. Elles ne changent pas l'équilibre lui-même, mais seulement la vitesse à laquelle il est atteint. Par exemple, l'anhydrase carbonique catalyse sa réaction dans l'une ou l'autre direction selon la concentration de ses réactifs.

$CO_2 + H_2O \xrightarrow{\text{Carbonique anhydrase}} H_2CO_3$ (Dans les tissus ; concentration élevée en CO_2).

$H_2CO_3 \xrightarrow{\text{Carbonique anhydrase}} CO_2 + H_2O$ (Dans des poumons ; basse concentration en CO_2).

$Exemple: C_6H_{12}O_6 + O_2 \longrightarrow CO_2 + H_2O$ (figure I-5).

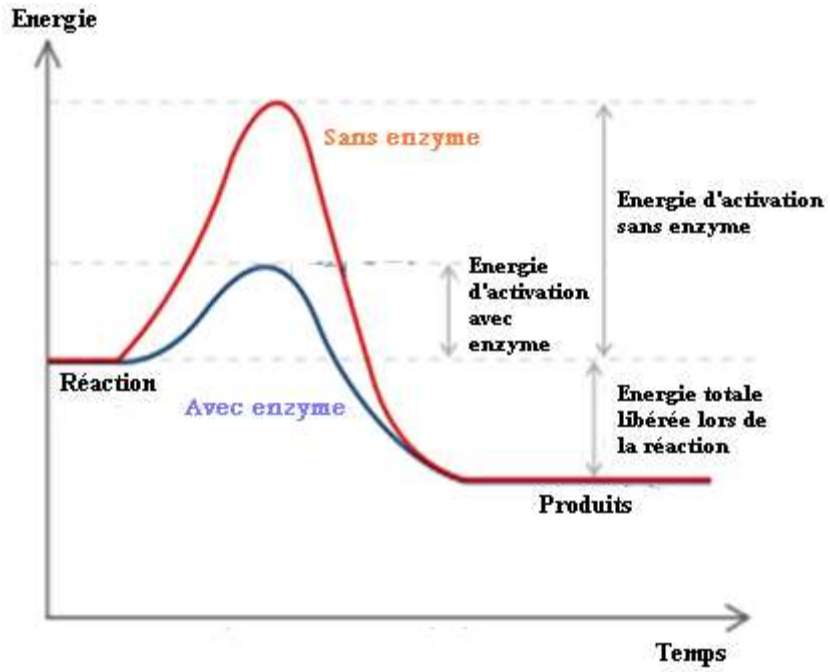


Figure I- 05: Diagramme d'une réaction catalytique, montrant le niveau d'énergie à chaque étape de la réaction. Les substrats ont besoin habituellement d'une grande quantité d'énergie pour atteindre l'état de transition, qui se délabre alors dans le produit final. L'enzyme stabilise l'état.

I-7 Cinétique enzymatique

La vitesse des réactions enzymatiques est fonction de paramètres physico-chimiques comme le pH, la température, mais également de la présence d'ions activateurs (généralement des cations métalliques comme Mg^{2+}) ou de celle d'inhibiteurs qui peuvent diminuer l'activité enzymatique.

I-7-1 Des facteurs affectant des taux de réactions

- **Effets du pH**

Les enzymes ne sont actives que dans une zone restreinte de PH de part et d'autre de cette zone, l'activité de l'enzyme décroît très vite, les ions [H] peuvent modifier l'affinité de l'enzyme pour le substrat ou le pouvoir de catalyse **[8].**

Les taux de réactions enzyme-catalysées changent avec le pH et traversent souvent un maximum pendant que le pH est changé.

La plupart des enzymes présentent un PH optimum caractéristique, PH auquel leur activité enzymatique est maximale. En dessous et en dessus et de ce PH, l'activité enzymatique décroît. La courbe de la vitesse de réaction enzymatique en fonction du PH est en général une courbe en cloche :

Une phase d'activité croissant, une phase d'activité maximale autour du PH optimum et une phase d'activité décroissante.

Cependant cette représentation n'est pas toujours aussi simple, la relation PH-activité enzymatique dépend notamment du comportement acido-basique de l'E, du S **[1].**

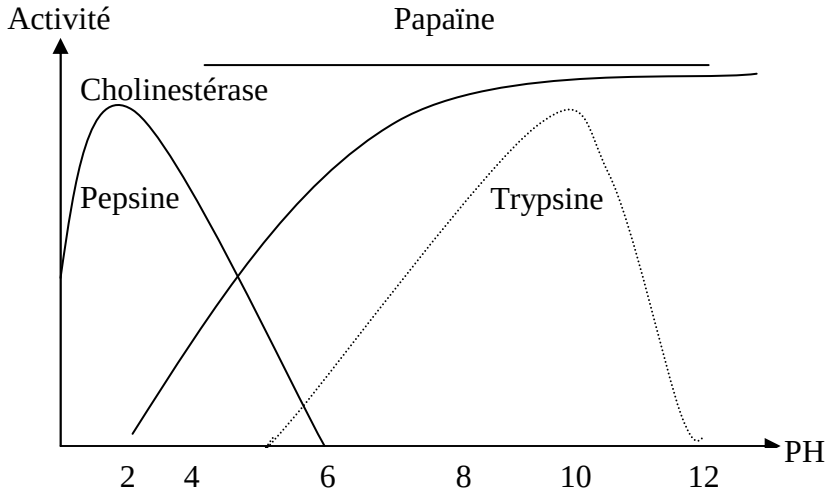


Figure I- 06 : Courbe présente l'effet de pH sur l'activité des enzymes.

La plupart des enzymes sont sensibles au pH et ont les gammes spécifiques de l'activité. Tous ont un optimum pH. Le pH peut arrêter l'activité enzymatique par denaturating (changement).

La forme tridimensionnelle de l'enzyme en cassant les liens faibles tels qu'ionique, et l'hydrogène. La plupart des enzymes fonctionnent entre un pH de 6 et de 8 ; cependant la pepsine dans l'estomac fonctionne mieux à un pH de (2) et à la trypsine à un pH de (8).

- **Saturation d'enzyme**

L'augmentation de la concentration en substrat augmente le taux de réaction (activité enzymatique). Cependant, taux de réaction de limites de saturation d'enzymes. Une enzyme est saturée quand les emplacements actifs de toutes molécules sont occupés la majeure partie du temps. Au point de saturation, la réaction n'accélérera pas, n'importe comment le substrat beaucoup additionnel est ajouté.

- **la température**

La température augmente la vitesse de réaction mais au-delà de la température optimale de l'enzyme, il y a inactivation par dénaturation de la chaîne protéique **[8].**

La vitesse des réactions enzymatique augmentent avec la température dans la mesure ou`la température n'entraîne pas de dénaturation de la protéine enzymatique ou du S.

La vitesse de la plupart des réactions enzymatiques double environ quand la température augment de 10°C : Le cœfficient 10 varie d'une enzyme à l'autre. Il existe une température optimum **[1].**

La température optimale pour les enzymes humaines est entre 35 et 40 °C ; la température moyenne pour des humains est 37°C, les augmentations de la température mènent généralement aux augmentations des taux de réaction **[8].**

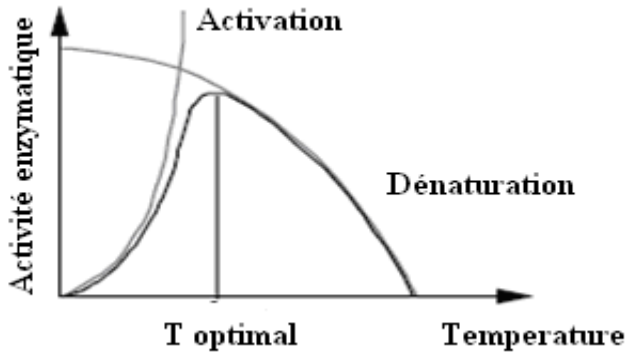


Figure I- 07 : Activité enzymatique en fonction de la température.

- **Concentration en sel**

La plupart des enzymes ne peuvent pas tolérer des concentrations extrêmement élevées en sel. Les ions interfèrent les liens ioniques faibles des protéines. Comme d'habitude il y a des exceptions telles que (sel aimant) les algues et les bactéries halophic.

- **les radiations ionisantes** (rayon X et rayonnements radioactifs) peuvent inactiver l'enzyme en dénaturant sa structure.

I-7-2 Caractères généraux de la cinétique enzymatique

A une température et un PH définis, la vitesse de la réaction dépend de plusieurs facteurs. Cette vitesse de réaction $S \longrightarrow P$ est représentée par la disparition du substrat S ou par l'apparition du produit final P dans l'unité de temps.

$$V= -ds/dt =dp/dt=k[s]$$

Ou : k est une constante de vitesse,

[S] est la concentration en substrat.

La vitesse de réaction enzymatique dépend de plus de : [E] concentration en enzyme, L'affinité de E pour S (aptitude de l'enzyme à fixer le substrat), du pouvoir de catalyse (aptitude de l'enzyme à transformer son substrat en produit).

- Influence de [E] sur vitesse initial

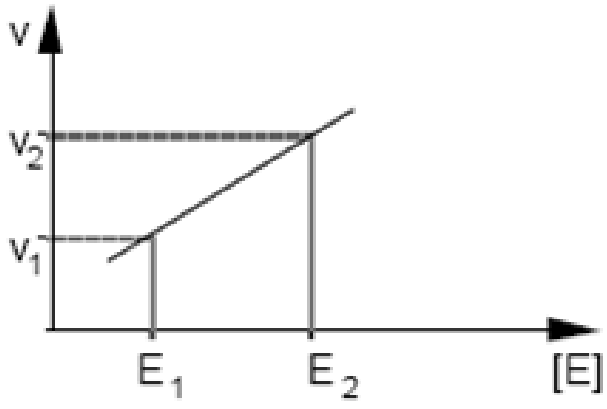


Figure I- 08 : Influence de la concentration en enzyme [9].

- Influence de la concentration en substrat sur la vitesse initial.

En fonction des différentes concentrations en substrat étudié. Nous obtenons le graphe suivant.

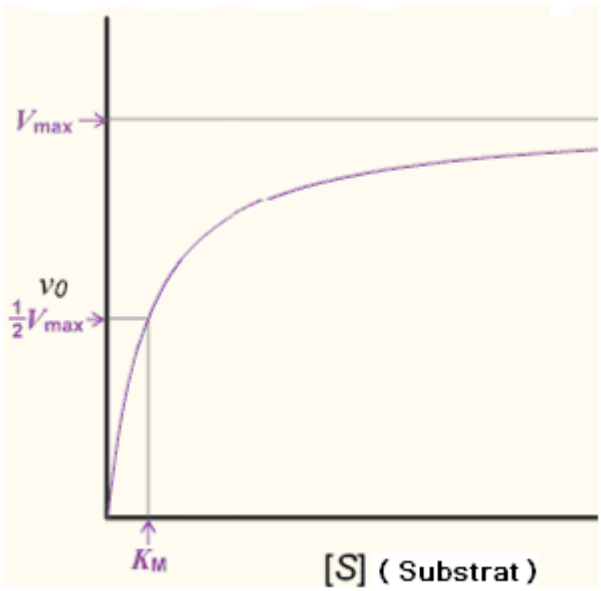


Figure I- 09 : Variation de la vitesse en fonction de la concentration en substrat ([S]).

I-8 Unités d'activité enzymatique

Unité officielle: katal (kat), quantité d'enzyme qui catalyse la transformation de 1 mole de substrat par seconde. Le katal n'est jamais utilisé, car beaucoup trop grand. On doit utiliser des sous-unités comme les µkat (10^{-6} katal), nkat (10^{-9} katal) ou pkat (10^{-12} katal).

La plupart des biochimistes préfèrent l' "unité internationale" (IU, International Unit), qui est la quantité d'enzyme qui catalyse la transformation de 1 µmole de substrat par minute. 60 IU valent donc 1 µkat.

I-9 Inhibition d'enzymes

On appelle inhibiteur une substance qui à pour effet de diminuer la vitesse de la réaction enzymatique (figure I-10) **[10].**

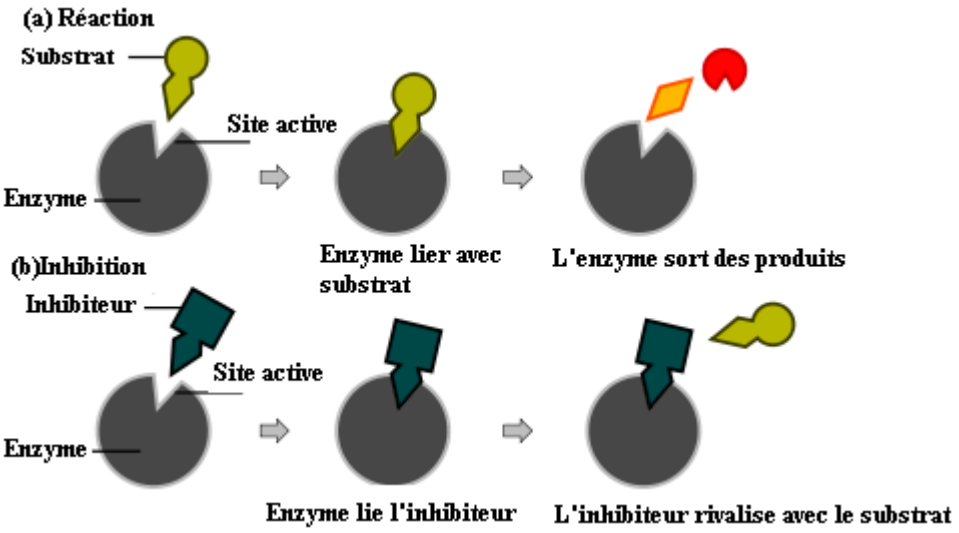


Figure I-10 : Présente les inhibiteurs concurrentiels lient réversiblement à l'enzyme, empêchant l'attache du substrat. D'une part, lier du substrat empêche lier de l'inhibiteur. Le substrat et l'inhibiteur concurrencent pour l'enzyme.

Il est possible de distinguer deux grands types d'inhibition.

I-1 Les inhibiteurs réversibles

- l'inhibition est dans ce cas un processus rapide ;
- en général, une dialyse, éliminant, restaure l'activité de l'enzyme ;
- les inhibiteurs agissant de cette façon sont assez spécifiques **[10].**

a)Inhibition concurrentielle

Dans l'inhibition concurrentielle les grippages d'inhibiteur à l'accepteur de substrat (figure I-10 empêchant le substrat de lier (complexe E-I). Les inhibiteurs souvent concurrentiels ressemblent fortement au vrai substrat de l'enzyme. Par exemple, lemethotrexate est un inhibiteur concurrentiel de la réductase de dihydrofolate d'enzymes, qui catalyse la réduction de dihydrofolate au tétrahydrofolate.

b) Inhibition non compétitive

Les inhibiteurs non compétitifs peuvent lier à l'emplacement actif, ou à d'autres parties de l'enzyme lointaine de l'emplacement substrat-liant. D'ailleurs, les inhibiteurs non compétitifs lient au complexe d'enzyme/substrate (es) et à l'enzyme libre. Leur attache à cet emplacement change la forme de l'enzyme et arrête les substrats obligatoires d'emplacement actif. En conséquence, puisqu'il n'y a aucune concurrence directe entre le substrat et l'inhibiteur pour l'enzyme, l'ampleur de l'inhibition dépend seulement de la concentration en inhibiteur et ne sera pas affectée par la concentration en substrat **[10].**

I-9-2 Les inhibiteurs irréversibles

Quelques inhibiteurs d'enzyme réagissent avec de l'enzyme et forment un additif covalent avec la protéine. L'inactivation a produit par ce type d'inhibiteur ne peut pas être renversée. Une classe de ces composés appelés les inhibiteurs de suicide inclut l'eflornithine une drogue employée pour traiter la maladie parasite de sommeil de la maladie.

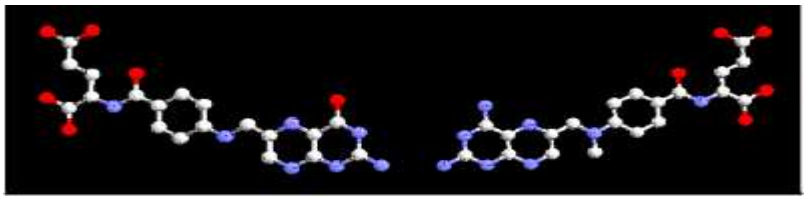


Figure I-11 :L'acide folique de coenzyme (laissé) et le methotrexate anticancéreux de drogue (droit) sont très semblables en structure. En conséquence, le methotrexate est un inhibiteur concurrentiel de beaucoup d'enzymes qui emploient des folates.

I-9-3 Des utilisations des inhibiteurs

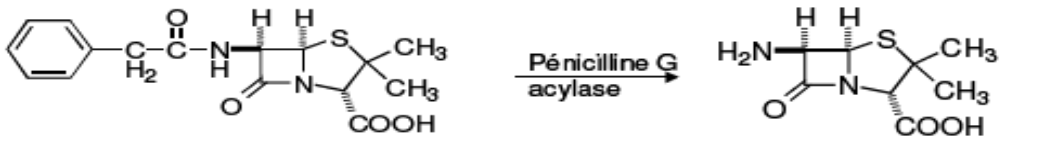
Les inhibiteurs sont employés souvent comme drogues, mais ils peuvent également agir en tant que poisons. Cependant, la différence entre une drogue et un poison est habituellement seulement une question de quantité, puisque la plupart des drogues sont toxiques à un certain niveau,un exemple d'un inhibiteur étant employé car une drogue est l'aspirine, qui empêche les enzymes COX-1 et COX-2 qui produisent la prostaglandine de messager d'inflammation, de ce fait supprimant la douleur et l'inflammation. Le cyanure de poison est un inhibiteur d'enzyme irréversible que les cartels avec le cuivre et le fer dans l'emplacement actif de l'oxydase du cytochrome d'enzymes et bloque la respiration cellulaire **[11].**

I-10 Avantages des enzymes

Les taux réactionnels atteints sont souvent 10^{10} fois plus rapide que les réactions non-catalysées (jusqu'à 10^{23} fois plus rapide) et peuvent catalyser jusqu'à 10^{5} évènements par seconde **[12].**

I-11 Autres enzymes très importantes industriellement:

Pénicilline acylase:



Le 6-APA (5000 t/an) sert à produire des pénicillines semi-synthétiques (e.g. ampicilline) à partir de la pénicilline G obtenue par fermentation. La synthèse peut se faire chimiquement ou enzymatiquement **[12].**

I-12 Désavantages des enzymes

- coûts, solubilité limitée dans les solvants organiques ;
- spécificité trop élevée pour une application généralisée et facile ;
- instabilité (même en conditions réactionnelles relativement douces, par rapport ; aux conditions de catalyse chimique) ;
- dénaturation (température) ;
- oxydation de certains résidus ;
- hydrolyse (acides, bases, protéases) ;
- mauvais repliement (perte d'activité, insolubilité) **[12].**

I-13 Application

Les enzymes sont de plus utilisée en application industrielles elles permettent notamment de remplacer les produits chimiques .elle sont produites par fermentation de microorganismes (bactéries, levures ou champignons).

Les enzymatiques commerciales sont utilisées dans divers secteurs industriels :

-Agroalimentaire : alimentation animale, production de boisson (jus de fruit, vins brassage de bière) industrie laitière et fromagère…ext ;

-industrie de fabrication du papier, industrie du textile, délavage des jeans ;

- détergents ménagers **[13].**

II-LES CERAMIQUES

Introduction

II-1 Présentation des céramiques

La céramique (du grec keramikos, « argile cuite ») est le premier matériau que l'homme ait fabriqué par transformation de matières premières. C'est l'art dont les procédés ont le moins changé Les premières céramiques employées étaient les silicates. Elles étaient utilisées pour les poteries émaillées. Elles ont connu ensuite une utilisation plus étendue allant de la porcelaine aux appareils sanitaires. Les **oxydes** purs, les **carbures**, les **borures**, les **nitrures**, les **siliciures**, les **sulfures** ont été successivement inclus dans la catégorie des céramiques.
Il faut, tout de même, distinguer deux types de matériaux :
- **les céramiques traditionnelles** (silico-alumineux), qui sont issues des matières premières naturelles (argile, feldspath, kaolin, quartz) et généralement mises en oeuvre par coulée.
- **les céramiques techniques** (associations métal-métalloïde), obtenues le plus souvent par **frittage** ou **électrofusion.**

Du point de vue de leur composition chimique, les composés céramiques sont des associations **métal-métalloïde**. Il convient de faire la différence entre un métal et un composé métallique qui peut être une céramique **[14].**
Le terme de céramique étant très large, il englobe une vaste gamme de matériaux :
Céramiques traditionnelles; Oxydes purs;Verres; Carbures et Nitrures; Ciment et bétons ; Matériaux à base de Carbone.

II-2 Définition

Les céramiques sont définies comme des produits inorganiques qui ne présentent pas un de propriétés métalliques. C'est des matériaux constitués essentiellement d'oxydes, dont la cohésion est assurée par des liaisons ioniques et/ou covalentes, et qui sont obtenue par l'action de fortes températures **[14].**
Sont des matériaux non organiques (hors précurseurs carbonés et liants), non métalliques (ce qui correspond à la meilleure définition des céramiques) **[20].**

II-3 Microstructure des céramiques

On peut séparer les céramiques en deux grandes classes, suivant qu'elles sont cristallines ou amorphes **[15].**

II-3-1 Céramiques ioniques et covalentes

On différencie les céramiques à caractère majoritairement covalent et celles à caractère majoritairement ionique dans leurs liaisons atomiques **[15] .**

a) Les céramiques ioniques

Elles sont composées d'un métal et d'un non-métal, exemples : Chlorure de Sodium (NaCl) ;Zircone (ZrO_2) ;Alumine (Al_2O_3) ;Magnésie (MgO) ;oxydes de métaux (Ti, Be).

La plupart des céramiques ioniques de formules AB ont une structure proche de celle du chlorure de sodium (NaCl) qui est utilisé comme sel de table **[15].**

- La zircone cubique (ZrO_2)

La zircone est une céramique de plus en plus répandue industriellement ; sa structure cristallographique est constituée d'un empilement CFC de Zirconium.

En générale les propriétés remarquables de zircone sont **:**

- Excellentes propriétés mécaniques aux températures élevées ;
- Conductivité thermique faible à température ambiante ;
- Conducteur électrique à T>1000°C ;
- Grande dureté, Inertie chimique, Bonne résistance aux attaques des métaux **[14].**

- Oxyde d'aluminium (Al_2O_3)

Dans le domaine biomédical, l'alumine est utilisée pour les **implants cochléaires** (prothèse auditive pour les sourds), implants, ciment, prothèses dentaires et articulaires **[14].** oxyde d'aluminium est une céramique structurale utilisée aussi dans les outils de coupe et les meules. Sa structure cristallographique est constituée d'un empilement HC d'ions oxygène avec des ions Al_3^+ situés dans les sites octaédriques. La structure HC présente un site octaédrique et deux sites tétraédriques **[15].**

b) Les céramiques covalentes : sont le bore, le carbone dur et des borures, carbures ou nitrures ; elles sont composées de deux non-métaux ou d'éléments purs **[15]**.

Exemples : Silice ($Si0_2$), diamant (C) et silicium (Si).

-Le diamant : Le diamant est la céramique covalente type, utilisée pour sa résistance à l'usure mécanique **[15].**

II-4 Propriétés des céramiques

II-4-1 Propriétés physiques

a) Propriétés physiques des céramiques oxydées

Elles se caractérisent, par rapport aux métaux, par une température de fusion très élevée et une grande stabilité chimique même à haute température.

- **Alumine Al_2O_3** : élaborée à partir de la bauxite (alumine hydratée), elle est utilisée pour Ses propriétés de stabilité, Pureté, réfractarité, inertie chimique... Le quart des alumines produites passe dans les réfractaires.

- **Silice SiO_2 :** la silice vitreuse, du fait de son coefficient de dilatation faible et de l'absence de changement de phase cristalline en température, présente une excellente résistance aux chocs thermiques. Cette propriété ainsi que sa transparence la fait utiliser, entre autres, pour fabriquer des coiffes de missile.

- **Cordiérite $2MgO, 2Al_2O_3, 5SiO_2$:** très résistante aux variations brusques de température ainsi qu'à la corrosion à chaud elle est utilisée comme réfractaire. Par exemple, sous forme d'un substrat à structure en nid d'abeille, elle sert de support aux catalyseurs (métaux précieux) pour le traitement des gaz d'échappement.

- **Zircone ZrO_2 :** la zircone existe sous l'une des trois formes cristallines (formes allotropiques) monoclinique –1100 °C – quadratique – 2300 °C – cubique –2700 °C (fusion) Ces transformations s'accompagnent de variations de volume (dilatation de 3 à 5 % lors de la transformation quadratique-monoclinique). La température de frittage se situant vers 1450 °C, il est nécessaire de stabiliser la zircone dans l'une des structures haute température afin d'éviter une fragmentation lors du refroidissement. L'addition de quelques % de MgO, CaO, Y_2O_3 ou de CeO_2 conduit à ce résultat.

Par exemple : Mg-PSZ (zircone partiellement stabilisée au magnésium) : elle est constituée de particules de zircone quadratique et monoclinique dispersées dans une matrice de zircone cubique.

- Y-TZP : (zircone stabilisée sous forme quadratique par de l'oxyde d'Yttrium (Y_2O_3).

b) Propriétés physiques des céramiques non oxydées

Les plus courantes sont les **carbures** tels que SiC, les carbures des métaux de transition TiC, ZrC, HfC ainsi que V_xC, Nb_xC, Ta_xC, Mo_xC, W_xC et les **nitrures** tels que Si_3N_4, AlN, TiN dans l'ensemble, ces matériaux vont présenter une grande dureté (B_4C, TiC, SiC, WC, …), une faible ténacité comparée à celle des métaux et alliages (généralement < 10 $MPa.m^2$) reflétant leur fragilité et une très bonne **résistance à la corrosion** et à **l'usure.**

À haute température, ils présentent une résistance mécanique qui peut être supérieure à celle des métaux et alliages usuels, une bonne résistance au fluage et à l'oxydation (surtout Si_3N_4). Du point de vue des caractéristiques thermiques, ils ont un très faible coefficient de dilatation thermique (surtout SiC) et une conductivité thermique plus ou moins élevée selon le type de matériau (celle d'AlN est élevée).

Les propriétés dépendent des modes d'élaboration qui contrôlent taille de grains, porosité, caractéristiques des joints de grain.

II-4-2 Propriétés mécaniques

Les céramiques présentent, comme les métaux, un module d'Young bien défini, c'est-à-dire que le module reste constant pendant l'application d'une charge (contrairement au polymère dont l'élasticité n'est pas linéaire), $E_{céramiques} > E_{métaux} > E_{polymères}$.

En outre, les céramiques sont constituées d'atomes légers (C, O, Si, Al) et présente une structure cristalline souvent non compacte : $\mathbf{r}_{métaux} > \mathbf{r}_{céramiques} > \mathbf{r}_{polymères}$.

Le module spécifique des céramiques est donc très favorable: $(E/r)_{céramiques} >> (E/r)_{métaux}$

Cette propriété fait que les céramiques constituent un matériau de choix comme charge renforçante dans les composites **[15].**

- Dureté

Les céramiques présentent la plus grande dureté de tous les matériaux. Elles sont utilisées comme abrasifs pour couper, meuler ou polir tous les matériaux, y compris le verre.

H céramiques > H alliages métalliques > H métaux purs >> H polymères

Dans la conception des pièces céramiques il n'est jamais nécessaire d'envisager la défaillance par plastification de la pièce car la rupture brutale = fragile = dans la zone linéaire d'un essai de traction; intervient toujours **[15].**

- Résistance à la rupture des céramiques

C'est la plasticité en tête de fissure qui confère aux métaux leur ténacité élevée

Le fait que les céramiques contiennent toujours des fissures et des porosités diminue largement leur ténacité : K1c céramique ~ 1/50 K1c métaux **[15].**

La résistance mécanique en traction dépend de la ténacité et de la longueur des plus grandes fissures, suivant la relation :

$$R_{mc} = \frac{K_{Ic}}{\sqrt{\pi am}}$$

avec 2am = longueur de la plus grande fissure. Numériquement on trouve pour les céramiques des valeurs de l'ordre de K1c~0.2 - 2MPa.m½ , am ~ 10-60 µm et Rméc~10-30MPa. Cette relation traduit que la résistance en traction décroît lorsque la longueur de la plus grande fissure augmente, l'application numérique montre que les tailles caractéristiques des fissures provoquant la rupture sont très faibles, de l'ordre de la taille des grains d'un matériau fritté. Il existe alors deux manières d'améliorer la résistance mécanique des céramiques :

Diminuer la longueur de la plus grande fissure par un contrôle de la granulométrie des

poudres et des méthodes de mise en œuvre.

Augmenter K1c à l'aide de composites ou d'alliage, comme en incorporant de la paille hachée dans les briques ou de la fibre de verre dans le ciment (Figure I-12) [**15].**

Figure I-12 : augmentation de ténacité pour un composite à matrice céramique.

II-4-3 Propriétés chimiques

La **catalyse** est l'action par laquelle une substance augmente la vitesse d'une réaction chimique sans paraître y prendre part.

Pour la catalyse, on emploie des poudres à très fortes surfaces spécifiques, en particulier les hydrates d'alumine. On utilise aussi la cordiérite, 2 Al_2O_3 - 2 MgO - 5 SiO_2.

On appelle **inertie chimique** la capacité à résister aux attaques chimiques. Les céramiques oxydes étant déjà oxydées, elles résistent beaucoup mieux aux effets corrosifs que certains métaux **[14].**

II-5 Les grandes caractéristiques des céramiques

Les matériaux céramiques présentent une caractéristique essentielle par rapport à d'autres matériaux : **les atomes ou constituants de leur réseau cristallin sont en général très solidement liés entre eux** par des liaisons fortes. Dans la majorité des céramiques oxydes (**Al_2O_3, ZrO_2, UO_2, TiO_2**…) les liaisons sont du type ionique.

température de fusion élevée, inertie chimique, barrière thermique, grande dureté ,une grande fragilité, les liaisons entre atomes sont fortes de type covalent.

les principales caractéristiques : une température de fusion élevée, l'inertie chimique.

II-6 Les domaines d'applications

L'ensemble de ces propriétés remarquables conduit à des domaines d'applications privilégiés : composants soumis à des températures élevées, outils de coupe, pièces d'usure, filières, matrices, creusets et becs de coulée de métaux en fusion…. On parlera pour ces applications de **céramiques structurales**. Mais les céramiques peuvent aussi présenter pour des compositions, des structures spécifiques, des caractéristiques autres que mécaniques et thermiques. Certaines céramiques peuvent être conductrices ioniques, supraconductrices, avoir un comportement de semi-conducteur, peuvent présenter des caractéristiques ferro- et

piézoélectriques, magnétiques, optiques, physico-chimiques remarquables. On parlera pour ces applications de **céramiques fonctionnelles**. Pour leurs différents types d'applications, les céramiques structurales et fonctionnelles sont élaborées et étudiées dans des laboratoires régionaux sous forme de poudres (ou solides divisés) qui sont mises en forme et frittées, de revêtements ou de composés massifs **[20].**

Les applications des céramiques structurales se trouvent essentiellement dans les domaines nécessitant des performances en sollicitation de contact et/ou en rigidité **[14].**

II-7 Classement des céramiques

Les différents types de céramiques existants sont :

- les céramiques traditionnelles (les verres, les liants hydrauliques) ;
- les céramiques techniques (oxydes, carbure, nitrures, borure, siliciures) ;
- les céramiques à application biomédicales.

II-7-1 Les céramiques traditionnelles : sont représentées par exemple, par la porcelaine, la faïence, la poterie, ou encore les tuiles et briques, les carreaux de sols et murs et les céramiques sanitaires, les silicates d'alumine.

II-7-2 Les céramiques techniques

La nature du métalloïde permet le classement suivant : oxyde, carbure, nitrure. borure,

La famille des **oxydes métalliques** est la plus importante parmi les composés céramiques binaires. Cette première famille de céramiques est présenté pratiquement dans tous les domaines **[14].**

La **deuxième famille** sont les **carbures** ont un point de fusion élevé, une haute stabilité, une grande **dureté** et une très bonne **conductivité thermiques et électrique**. Mais ils sont très fragiles. De plus, de nombreux carbures **réfractaires** sont disposés à subir l'attaque de l'atmosphère. Les carbures métalliques, surtout WC, VC, TaC, et TiC sont souvent employés en tant qu'outils de coupe et pour la fabrication de composante haute température dans les domaines aéronautique et nucléaire. La haute section de capture des neutrons de B_4C a permis son emploi dans les écrans des réacteurs nucléaire **[14].**

La **troisième famille** représente les **nitrures,** les éléments de transition de troisième, quatrième et cinquième groupe de la classification périodique, les séries des actinides et des lanthanides, le bore, le silicium et l'aluminium forment des nitrures à haut point de fusion.

Dans la structure des nitrures, les atomes d'azote occupent des positions interstitielles du réseau métallique. Les nitrures réfractaires ont un point de fusion plus élevé que les oxydes et les sulfures correspondant mais tendent à se dissocier plus facilement. Pour cette raison, ils

sont assez peu utilisés. Toutefois, le Si_3N_4 (nitrure de silicium) et le BN (nitrure de bore) connaissent un intérêt croissant. Ils sont stables dans l'air et résistent assez bien aux attaques chimiques. Le BN est appliqué comme abrasif ou composant en milieu oxydant à température élevée. Le Si_3N_4 est utilisé pour la fabrication de composants statiques et dynamiques pour des emplois jusqu'à 1200°C en milieux oxydants. Ce dernier est aussi utilisé en tant qu'accessoire des turbines à gaz.

La **quatrième famille** sont les **borures** ont un point de fusion très élevé, compris entre 1900 et 3000°C, et sont peu volatiles. De plus, ils ont une basse **résistivité électrique**, une haute stabilité et une **dureté** élevée. Mais ils sont très peu résistants à l'oxydation à des températures supérieures à 1200°C. L'application des borures la plus répandue est la fabrication de creusets pour les métallisations sous vide.

II-7-3 Céramique biomédicale

Introduction

Il existe essentiellement deux grandes familles de matériaux utilisés dans le secteur du biomédical distinguées selon leur composition :

-Les Phosphates de Calcium ;

-Les Oxydes de type Alumine et Zircone.

L'alumine et la zircone sont principalement utilisées pour la fabrication de pièces massives (prothèses de hanche ...) n'ayant aucune réaction avec le milieu physiologique (inertes), alors que le développement des Phosphates de Calcium permet la fabrication de pièces fortement poreuses ayant une réaction avec le milieu physiologique (Bio actives) pouvant aller jusqu'à leur résorption totale (Bio résorbables), le secteur médical utilise les céramiques en chirurgie réparatrice et dans le milieu dentaire pour :

- Leur biocompatibilité ;
- Leur résistance à l'usure et à la fatigue ;
- Leur résistance élevée à la corrosion ;

Les matériaux utilisés pour la fabrication des pièces biomédicales dépendent ainsi un premier temps ;

- De leurs propriétés physico-chimiques vis-à-vis du milieu dans lequel ils sont implantés ;
- Puis dans un deuxième temps, de leurs propriétés intrinsèques.

II-7-3-1 Définition

Les céramiques biomédicales sont des matériaux non vivants, utilisés dans un dispositif médical destiné à interagir avec les systèmes biologiques.

Elles suivent les développements des implants céramiques et ont pour fonctions principales de réparer, reconstruire, remplacer les os ou les tissus défectueux ou endommagés.

II-7-3-2 Types des céramiques biomédicales

Il est courant de distinguer trois types de biocéramiques selon les réactions des tissus biologiques avec lesquels ils sont en contact (inerte, active, résorbable). (Tableau I-01) **[17].**

CÉRAMIQUES	**PROPRIÉTÉS**	**MATÉRIAUX**	**APPLICATIONS**
INERTES	Aucune réaction avec le milieu physiologique	Al_2O_3 ZrO_2 SiO_2	Substituts Tête de fémur Implants dentaires
ACTIVE	Réaction avec le milieu physiologique	Phosphate de Calcium Hydroxyapatite (HAP)	Comblements osseux Prothèses oculaires
RESORBABLES	Céramique remplacée Par les tissus vivants	Phosphate Tricalcique (TCP) Phosphate de Calcium	Comblements

Tableau I- 01 : trois types de biocéramiques

a) Les céramiques inertes

Les biocéramiques inertes ne présentent aucune ou peu de réaction avec le milieu biologique (l'organisme) car celui-ci l'isole par encapsulation fibreuse (alumine, zircone Stabilisée, pyrocarbone), mais engendre une réaction inflammatoire immédiatement après l'opération. Elles sont souvent utilisées pour la fabrication de valves cardiaques ou de prothèses articulaires pour lesquelles des propriétés, comme la durée de vie et la stabilité, sont très importantes. Les plus répandues sont l'alumine, la zircone et le carbone pyrolytique.

b) Les céramiques bioactives

Les céramiques bio–actives présentent une activité chimique par rapport à L'environnement physiologique. Elles contiennent des ions que l'on trouve couramment dans l'os (calcium Ca^{2+}, phosphate PO^{4-}, magnésium Mg^{2+}, sodium Na^{2+}), et sont caractérisées Lors d'un contact direct avec la matière osseuse, par la création d'une liaison biologique avec le matériau.. Ces matériaux, souvent à base de phosphate de calcium, ont une formule chimique

proche de celle des tissus (os ou dents), et peuvent être utilisés seuls ou en pulvérisation sur d'autres matériaux (Revêtement d'hydroxyapatite sur les tiges fémorales).

Les céramiques bioactives développées afin de proposer des matériaux dont la composition chimique se rapproche le plus possible de celle de l.os naturel,. Ainsi, de structure et de rapport Ca/P voisins de la matière osseuse (l'os contient lui-même 60 à 70% de HAP), les céramiques hydroxyapatite (HAP) et phosphate tricalcique (TCP), de formule respective $Ca_5(PO_4)3(OH)$ et $Ca_3(PO_4)2$ **[19].**

c) Les céramiques résorbables

En revanche, les céramiques résorbables accompagnent le développement du nouveau tissu. La reconstruction osseuse et la résorption de l'implant se produisent simultanément. Au fur et à mesure que la bio–céramique se dissout dans le milieu physiologique, sa porosité augmente, ce qui permet la repousse du tissu dans l'implant. Parmi ce type de bio–céramiques, on rencontre celles à base de phosphate tri–calcique.

II-7-3-3 Propriétés des céramiques biomédicales

a) Propriétés de bioréactivité

Dans le domaine biomédical, la **réactivité** entre l'implant et les tissus mène à distinguer deux types de matériaux. Il existe des céramiques qui ne réagissent pas de façon notable et celle qui réagissent fortement.

Les céramiques peuvent offrir les avantages d'une composition chimique ne conduisant pas au dégagement de composés toxiques et d'une excellente résistance au frottement et à l'usure. Par exemple, jusqu'ici les articulations artificielles mettaient en contact une partie métallique avec une cavité en polyéthylène, ce qui provoquait la production de poussières avec des conséquences néfastes. Désormais, on recouvre les parties en contact à l'aide d'aluminates à haute dureté qui assurent une faible production de corps étrangers.

b) Propriétés bio inertes

La **bio-inertie** est l'absence de réaction du milieu physiologique.

Les **céramiques bio-inertes** sont essentiellement des céramiques à base d'*oxydes*, de carbones ou de nitrures. L'alumine, mis à part le carbone, est la principale céramique bioinerte. La zircone a des caractéristiques intéressantes car elle présente une élasticité identique à celle des métaux et une ductilité élevée. elle apparaît comme une biocéramique d'avenir. elle est, en général, stabilisée à l'aide d'additifs comme MgO, CaO, Y_2O_3, Al_2O_3, dont le taux est de l'ordre de 5 à 10%.

Les carbures et les nitrures de titane font aussi partie des **céramiques bio-inertes [21].** L'alumine est parfaitement biocompatible, c'est à dire qu'elle est chimiquement inerte et électriquement neutre. Elle est utilisée, entre autres, pour les applications dentaires **[14].**

II-7-3-4 Applications des céramiques biomédicales

Dans **le domaine médical**, on utilise des céramiques structurales pour l'élaboration de **prothèses osseuses** ; Les prothèses de hanche les plus répandues sont les prothèses avec une tête en alliage de titane ou chrome-cobalt montée sur une tige fémorale en titane. Ce système s'articule dans une cupule en polyéthylène fixée sur la hanche. Des débris de polyéthylène apparaissent à cause du frottement tête-cupule. Ceci provoque une ostéolyse fémorale et limite la durée de vie de la prothèse. L'usure du polyéthylène peut atteindre quelques millimètres en une dizaine d'années. Les têtes métalliques sont donc, de plus en plus, remplacées par de l'alumine ou de la zircone. Ces céramiques étant dures et très rigides, elles peuvent plus facilement être polies, certains produits ont une rugosité ne dépassant pas cinq nanomètres.

Le schéma de l'articulation de la hanche est donné sur la figure (I- 13) ainsi que le schéma d'une prothèse classique implantée actuellement (figure I- 14), pour comparaison **[21].**

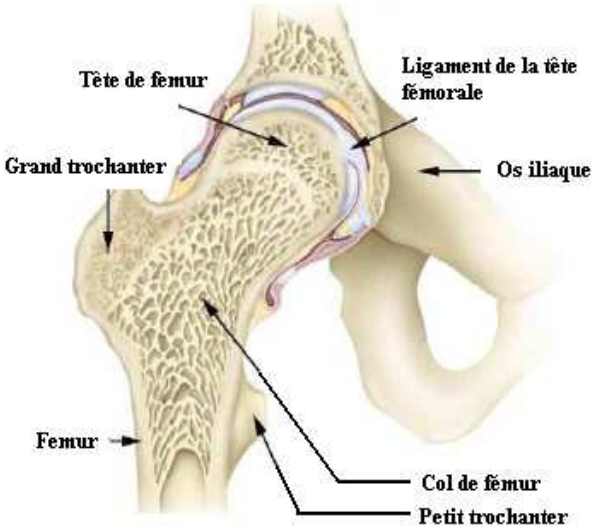


Figure I-13 : Schéma de l'articulation de la hanche [21]

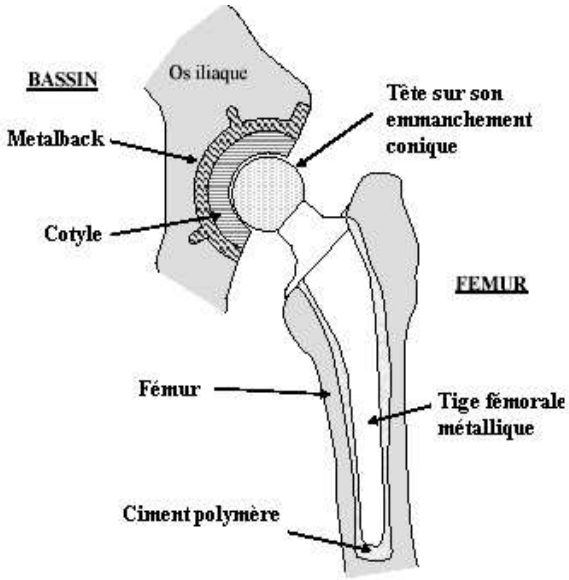


Figure I- 14 : Schéma d'une prothès classique de hanche actuelle et ses différents composants [21].

Les céramiques ont été choisies pour leurs excellentes propriétés :

- de biocompatibilité (inertie chimique et pureté des constituants) ;
- leurs propriétés tribologiques ;
- et leur bonne résistance mécanique.

Les céramiques sont utilisées pour d'autres prothèses comme celles de l'épaule ou du Genou (figure I-15) **[14].**

Figure I-15 : Prothèse de genou.

Dans le domaine médical, on utilise aussi des céramiques pour la fabrication de **tubes médicaux** et de produits scientifiques et médicaux.

Les nombreuses applications des céramiques dans le domaine médical proviennent souvent de Leurs propriétés de bio réactivité.

Les photos ci-dessous (figure I- 16 et figure I- 17) montrent une tige fémorale.

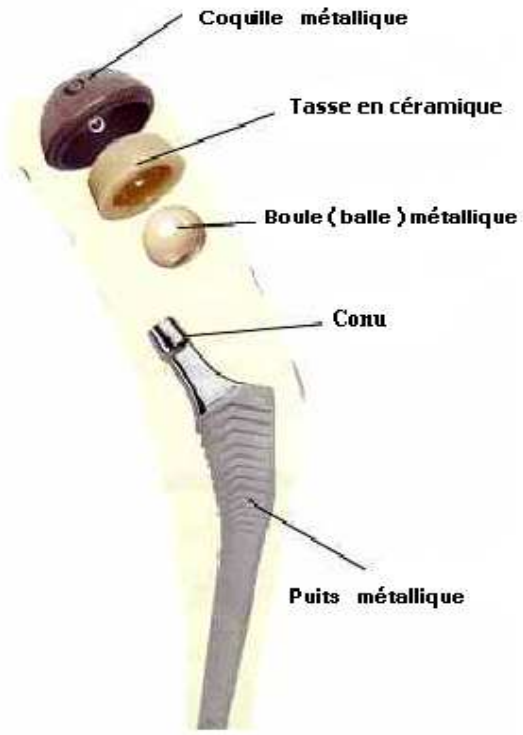


Figure I- 16 : Tige fémorale.

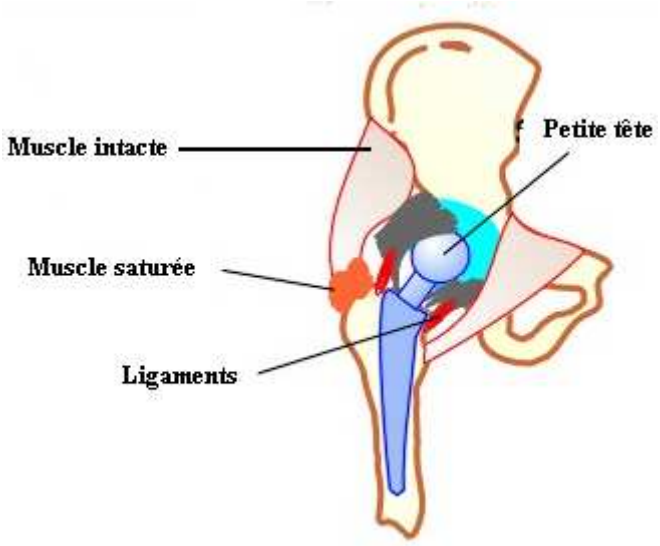


Figure I-17: tige fémorale après une pose.

Une autre application des céramiques structurales est celle des **implants en dentisterie**. En effet, l'implant en dentisterie en céramique, résiste très bien aux problèmes d'environnement acide et peut permettre un bon accrochage du tissu osseux.
Les dents artificielles sont réalisées à partir de céramiques à haute fusion. Elles sont en Principe non fritté **[14].**

II-7-3-5 Quelques exemples des Céramiques biomédical et aciers inoxydables

Parmi les céramiques utilisées en domaine biomédical on a:

- oxyde de zirconium (ZrO_2) ;
- oxyde d'aluminium (Al_2O_3) ;
- oxyde de silicium (SiO_2) ;
- les céramique a base de phosphate de calcium (Phosphate Tricalcique [Ca_3 (O_4)2] ; l'hydroxyapatite [Ca_{10} (P O_4) $_6$ (O H) $_2$];
- Les alliages métalliques **:** Les alliages à base de titane, chrome-cobalt, acier inoxydables (acier austénitiques 316L ; 304L …ext) ;
- composite C/C.

a) Oxyde de zirconium ou zircone (ZrO_2)

- Céramiques oxydes monolithiques ;
- Liaisons atomiques ioniques ;
- Existe sous différentes variétés cristallines, selon la température : >1100°C : matériau sous forme tétragonale en dessous de cette température il se transforme vers une phase monoclinique **[14].**

Il existe deux types de Zircone, Zircone non stabilisée : utilisée en tant qu'additif, matériau de revêtement, poudre abrasive, Zircone stabilisée:

- à l'Yttrium ZrO_2/Y_2O_3 : TZP ;
- à la Magnésie ZrO_2/MgO : PSZ.

a -1) Zircone 3Y-TZP (Zircone yttriée a 3 mol. %) pour applications biomédicales

La zircone 3Y-TZP a été introduite en orthopédie en 1985 pour la réalisation de têtes de prothèses de hanche en céramiques. Ses qualités exceptionnelles (propriétés mécaniques, frottement) ont permis à la zircone 3Y-TZP de se développer au dépend de l'alumine, des

Pour des applications biomédicales, l'évaluation de la durée de vie des matériaux et des pièces en fonctionnement est capitale ; la zircone, comme toutes les céramiques, est sensible au phénomène de propagation sous critique des fissures.

b) Les céramiques biomédicales à base de phosphate de calcium

Généralités

Un bio–matériau doit être par nécessité 'bio– fonctionnel', c'est à dire remplir la fonction désirée, mais aussi 'bio–compatible', autrement dit, interagir au mieux avec les tissus dans le corps humain. La bio–fonctionnalité est directement liée aux propriétés mécaniques ou physiques qui permettent l'utilisation d'un matériau donné, et la bio–compatibilité permet d'assurer sa fonction aussi longtemps que nécessaire.

Les céramiques se caractérisent par une température de fusion élevée, un comportement fragile et une grande inertie chimique. Elles possèdent d'excellentes propriétés de frottement (état de surface, mouillabilité), et ne sont pas sensibles à la corrosion électrochimique.

Leur principal défaut est la fragilité qui peut mener à une rupture en service.

b-1) Famille des phosphates calciques

L'hydroxyapatite et le phosphate tri–calcique sont parfaitement bio–compatibles et ostéo–conducteurs ; Les apatites (phosphates de calcium) stoechiométriques ne précipitent pas spontanément : d'autres précurseurs amorphes précipitent d'abord. Après une maturation plus ou moins longue où le rapport calcium/phosphore évolue, les compositions d'HAP peuvent être obtenues. Le produit final dépend du rapport *Ca/P*, de la température et du *pH*. L'hydroxyapatite et le phosphate tri–calcique appartiennent à la famille des ortho–phosphates dont les six principaux Composés, caractérisés par leur rapport *Ca/P*, sont répertoriés dans le tableau suivant (Tableau I- 02).

Symbole	Formule	Nom	Ca/P
DCPD	CaHPO4 2H2O	Phosphate di-calcique dihydrate	1
DCPA	CaHPO4	Phosphate di- calcique	1
OCP	Ca5H2(PO4)6 5H2O	Phosphate octa-calcique	1.33
TCP	$Ca_3 (PO_4)2$	Phosphate tri-calcique	1.5
HAP	Ca10(PO4)6OH2	Hydroxyapatite	1.67
TCPM	Ca4(PO4)2O	Phosphate tétra-calcique	2

Tableau I-02 : Famille des phosphates calciques.

b-2) Phosphate tri -calcique

Le phosphate tri–calcique (β–*TCP*), de formule $Ca_3 (PO_4)2$, est plus rapidement résorbé par les tissus. Le problème rencontré avec cette céramique est sa relative faible contrainte à la rupture, en particulier lorsque les processus de résorption sont enclenchés, au début des années quatre-vingt-dix, une nouvelle génération de matériaux de synthèse à base de phosphate de calcium à ouvert la voie au développement de matériaux bio–actifs.

Les phosphates de calcium occupent une place essentielle compte tenu de leur parfaite bio–compatibilité, de leur possibilité de bio–dégradation et de leur bio–réactivité.

b-3L'hydroxyapatite(HA)

L'hydroxyapatite (HAP), de formule chimique $Ca_{10}(PO_4)6OH_2$, est l'apatite la plus connue, étant donnée sa composition chimique très proche de celle des tissus calcifiés que sont l'os, l'émail et la dentine ;Elle a une excellente affinité avec les tissus. Son avantage principal est de créer de fortes liaisons chimiques avec l'os.

L'hydroxyapatite (HA) est très utilisée pour recouvrir le métal des prothèses afin d'améliorer leur biocompatibilité ; exemple revêtement sur l'alumine ou le titane **[14].**

c) Les alliages métalliques

Les alliages métalliques sont régulièrement employés comme **implants ou prothèses**. Ils doivent posséder une très bonne biocompatibilité ainsi qu'une bonne résistance à la fatigue et à la corrosion, un module d'Young faible, et une bonne adhésion des tissus cellulaires **[16].**

c-1) Les alliages à base de titane

Du fait de leur haute résistance spécifique (résistance mécanique/densité) d'une part, et de leur bioinertie d'autre part, le titane et ses alliages représentent des matériaux de choix pour les applications biomédicales **[16].**

Il faut également mentionner particulièrement le titane, qui est utilisé principalement en chirurgie orthopédique et pour réaliser des implants dentaires. On le trouve également dans les stimulateurs cardiaques et les pompes implantables. L'un des avantages principaux du titane est sa bonne biocompatibilité : l'os adhère spontanément au titane **[18].**

c-2) Les aciers austénitiques

Présentant une grande dureté et une ténacité élevée, les aciers de type austénitique sont surtout utilisés pour des articulations artificielles (tiges ou têtes d'articulations).

Aussi, à l'instar de **l'alliage 316L** (Fe, C:0.02%, Cr:17%, Ni:12%, Mo:2%), afin d'améliorer la résistance à la corrosion, des solutions solides en austénite stable (Ni > 12 à 14%) sont utilisées. Une concentration de Mo supérieure à 2% assure une plus haute résistance envers la corrosion perforante alors qu'une faible teneur en carbone ($\leq$ 0.03%) inhibe la formation de carbures et de martensite de déformation. Par ailleurs, pour les instruments chirurgicaux comme les scalpels, les ciseaux ou les aiguilles, on a souvent recours à des aciers chromés qui supportent des contraintes plus élevées **[16].**

c-3) Les alliages cobalt-chrome

Les alliages cobalt-chrome sont principalement utilisés en chirurgie cardiovasculaire et orthopédique (ex : Vitallium : Co, Cr:28%, Mo:6%, Ni:2%). La teneur en Cr voisine de 25-30% confère aux alliages Co-Cr une bonne résistance à la corrosion du fait de la formation spontanée d'une couche superficielle d'oxyde stable Cr_2O_3 alors que l'addition de 4 à 7.5 % de Mo ou de Ni provoque un durcissement par substitution (dû aux différences des rayons atomiques avec le Co) [**16].**

c-4) Les alliages à base nickel

Les alliages Ni-Cr ont longtemps été appréciés pour la confection de prothèses dentaires *;* du fait de la ductilité de ces alliages à base de Ni qui les rendait facile à travailler, certains alliages Ni-Ti présentent l'intérêt exceptionnel de la mémoire de forme.

Une application spectaculaire concerne la fabrication de filtres sanguins qui, injectés dans une veine sous forme compacte, se déploient au cours de la mise en équilibre thermique dans l'organisme. Malgré une amélioration de la résistance à la corrosion liée à la formation d'une couche stable de TiO_2, ces alliages restent utilisés pour des implantations de courte durée

d'application, ou dans le cas d'utilisation extracorporelle comme les actionneurs d'orthèses dynamiques programmables **[16].**

d) Les composites

Les composites sont utilisés pour améliorer les propriétés des céramiques structurales ou fonctionnelles, notamment leur fragilité qui reste leur grand point faible.

Ce sont des fibres réfractaires continues : graphite, carbure de silicium, alumine, zircone,...etc. Par exemple composite C/C utilisé dans les ciments et prothèses dentaires et articulaires

.**Intérêt** : légèreté, propriété de transfert thermique, résistance au choc thermique et à la rupture. Ne résiste pas à l'oxydation. Meilleures caractéristiques à hautes températures **[14].**

II-7-3-6 Problèmes mal résolus avec les céramiques

Les principaux problèmes mal résolus avec les céramiques sont :

- Les mécanismes de dégradation ;
- La durabilité ;
- La résistance à la fracture ;
- l'activité de surface ;
- L'adhésion des protéines ou des cellules en surface.

Avec les céramiques biorésorbables, les problèmes sont :

- La mesure et le contrôle de la biorésorption et l'effet sur le tissu local ;
- La connaissance des effets des enzymes sur la dégradation ;
- Les effets sur la cicatrisation et la formation de l'os **[18].**

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

- Corrosion électrochimique et durabilité ;
- Mécanismes de dégradation non électrochimiques incluant les interactions protéine/métal ;
- Réactions immunitaires et d'hypersensibilité ;
- Adaptation des propriétés mécaniques ;
- Propriétés de frottements et problèmes de débris **[18].**

III-**Corrosion**

Généralités

La **corrosion** désigne l'altération d'un objet manufacturé par l'environnement. Il faut en exclure les effets purement mécaniques (cela ne concerne pas, par exemple, la rupture sous l'effet de chocs) mais la corrosion intervient dans certaines formes d'usure des surfaces dont les causes sont à la fois physicochimiques et mécaniques.

Les exemples les plus connus sont les altérations chimiques des métaux dans l'eau (avec ou sans oxygène), telles la rouille du fer et de l'acier ou la formation de vert-de-gris sur le cuivre et ses alliages (bronze, laiton). Cependant, la corrosion est un domaine bien plus vaste qui touche toutes sortes de matériaux (métaux, céramiques, polymères) dans des environnements variables (milieu aqueux, atmosphère, hautes températures).

L'étude des phénomènes de corrosion est un domaine de la science des matériaux, qui comporte à la fois des notions de chimie et de physique (physico-chimie). La corrosion est un problème industriel important car à l'origine d'accidents (rupture d'une pièce). Par ailleurs, il représente un coût important (on estime que chaque seconde, 5 tonnes d'acier sont perdues dans le monde, soit un coût de 2% du produit brut mondial).

III-1 Corrosion des métaux

La corrosion des métaux est un phénomène naturel. En effet, à quelques rares exceptions près (l'or et plus généralement tous les métaux de la famille du platine que l'on trouve à l'état natif naturellement, fer de provenance météoritique), le métal est présent sur Terre sous forme d'oxyde, dans les minerais (bauxite pour l'aluminium, hématite pour le fer). Depuis la préhistoire, le travail de métallurgie a consisté à réduire ces oxydes dans des bas-fourneaux puis des hauts-fourneaux pour fabriquer le métal. La corrosion n'est qu'un retour à l'état d'oxyde naturel.

La corrosion des métaux est dans la grande majorité des cas une réaction électrochimique (une oxydo-réduction) qui fait intervenir la pièce manufacturée et l'environnement.

Le matériau dont est fait la pièce n'est pas le seul facteur conditionnant la vitesse du processus d'oxydation, puisque la forme de la pièce et les traitements subis (mise en forme, soudure, vissage) jouent un rôle primordial. Ainsi, un assemblage de deux métaux différents (par exemple deux nuances d'acier, ou le même acier traité différemment) peut créer une corrosion accélérée ; on voit d'ailleurs souvent des traces de rouille au niveau des écrous. Si la pièce présente un interstice (par exemple entre deux plaques), cela pourra former un milieu confiné qui évoluera différemment du reste de la pièce et donc pourra aboutir à une corrosion locale

accélérée. Toute hétérogénéité peut conduire à une corrosion locale accélérée, comme par exemple aux cordons de soudure**.**

III -2 Types de corrosions

III -2 -1 Corrosion générale ou corrosion uniforme

C'est la manifestation typique de l'action des acides minéraux sur le fer. Le métal est dissout de manière uniforme sur toute la surface exposée.

La vitesse de corrosion s'exprime en micron ou mm / an de perte d'épaisseur.

Ce type de corrosion est donc souvent peu dangereux mais peut être très coûteux **[22].**

III -2 - 2 La corrosion localisée

On regroupe sous ce terme des formes de corrosion dans lesquelles les pertes de métal n'affectent que certaines zones spécifiques du matériau ; elles affectent surtout les matériaux passivables.

Les trois formes de corrosion les plus couramment rangées sous la vocale de corrosion localisée sont la corrosion par piqûre, la corrosion caverneuse et la corrosion inter granulaire avec la corrosion galvanique **[23].**

a) Zone d'embruns:Corrosion localisée

La corrosion localisée se manifeste par des zones fortement décapées (crevasses, cratères, perforations).Cette corrosion sévère que subit l'acier dans la zone des éclaboussures s'explique par la juxtaposition d'un ensemble de facteurs défavorables :

la présence quasi permanente d'un mince film d'eau de mer dû à l'aspersion des vagues ou à l'humidité toujours supérieure à 95 % qui règne dans cette zone,

la saturation continue du film d'eau par l'oxygène de l'air cause un abondant excès de dépolarisant, les périodes de séchage, surtout côté ensoleillé, provoquent une concentration en sels et des écarts de température jouant sur la dilatation des écailles de rouille, les piles d'aération différentielle locales dues à des différences de recouvrement par les écailles de rouille, les piles entre les oxydes (cathodiques) et l'acier sous-jacent (anodique).

III -3 Formes des corrosions localisée

III -3 -1 La corrosion par piqûre

a) Généralités

La piqûration est un phénomène de corrosion qui survient lorsqu'une pièce est protégée contre la corrosion généralisée (par exemple, acier inoxydable ou aluminium).

Il s'agit d'une corrosion localisée. En surface, on ne voit qu'un petit point, mais en dessous, il y une cavité bien plus importante. Ceci entraîne à terme la perforation de la pièce et sa fragilisation.

La piqûration est un phénomène d'autant plus redouté qu'il surprend l'utilisateur : celui-ci a pensé à la corrosion généralisée, il pense être protégé, et la trace extérieure de corrosion est quasiment indétectable.

La piqûration est due aux hétérogénéités microscopiques du métal, il s'agit en fait d'une corrosion galvanique localisée.

C’est une dissolution localisée qui peut être très rapide et provoque la formation de trous plus ou moins hémisphérique en générale millimétrique, distribués de façon apparemment aléatoire sur les surfaces métalliques, les cas les plus connus : les aciers inoxydables, les alliages d’aluminium en milieux chlorurés suffisamment oxydants **[24].**

b) Cas de l'aluminium (Figure I-18).

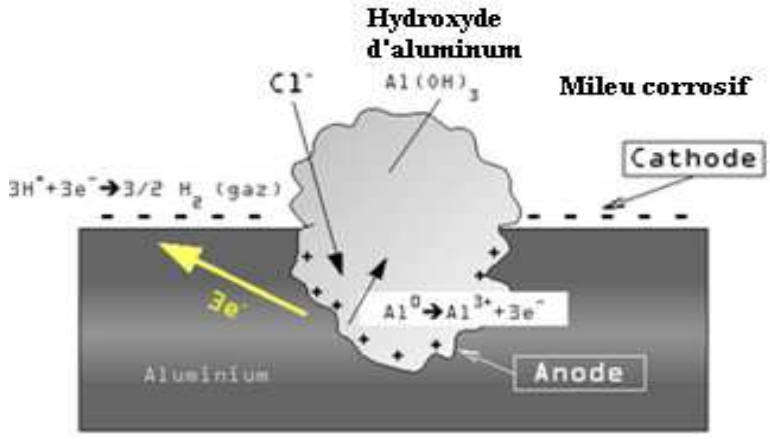


Figure I-18 : Schéma simplifié de la corrosion par piqûre d'un alliage d’aluminium[24].

III-3-2 La corrosion caverneuse ou corrosion par crevasse

Il s’agit de formes de corrosion se développant dans des zones confinées, par exemple sous des joints d’étanchéité, dans des interstices entre plaques, sous des dépôts ou le milieu corrosif peut évoluer du fait d’une limitation des échanges avec l’environnement **[26].**

La corrosion caverneuse résulte d’un déficit localisé en oxygène (faible renouvellement de l’électrolyte **[30].**

La corrosion caverneuse se produit selon un mécanisme à trois étapes (Figure I-19):

- incubation : H_3O^+, M^{n+} et Cl^- s'accumulent dans la caverne, tandis que O_2 y est consommé.
- rupture de la passivité dans la caverne, en raison du pH très acide.
- propagation rapide de l'attaque **[37].**

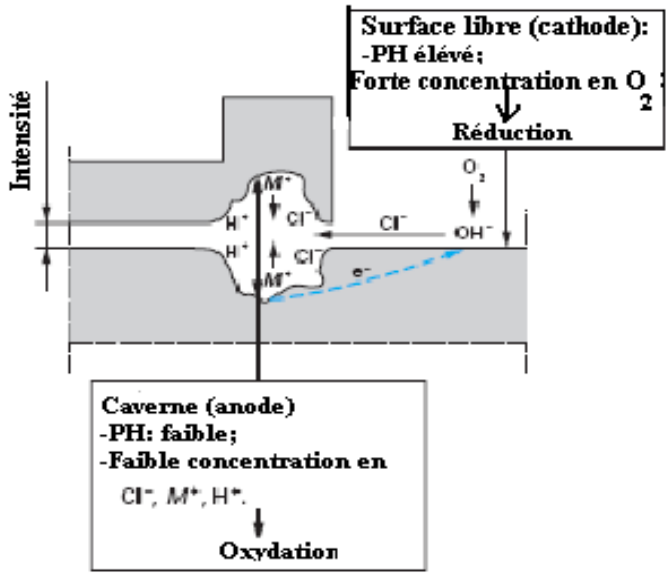


Figure I-19 : principe de la corrosion par effet de crevasse [37].

III -3 -3 Corrosion galvanique ou bimétallique (pile électrochimique)

a) Généralités

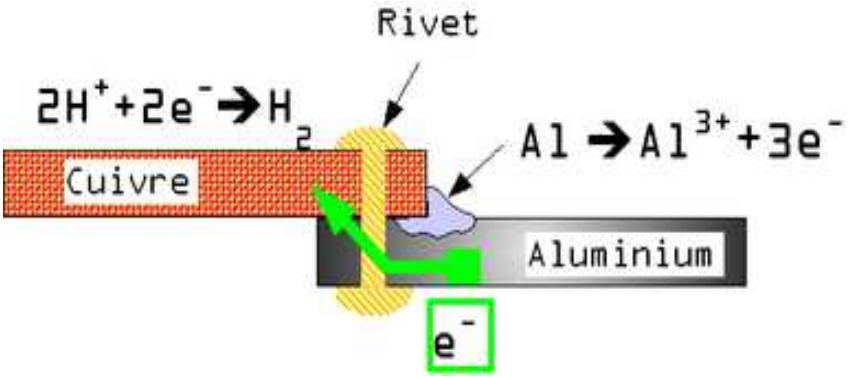


Figure I-20 : Exemple de corrosion galvanique pour un assemblage de tôles aluminium et cuivre par un rivet sans isolation. Le potentiel de dissolution de l'aluminium étant inférieur à celui du cuivre, il y a corrosion

Une pile électrochimique est créée lorsque deux métaux de natures différentes sont mis en contact. Un des métaux s'oxyde et se dissout (anode), tandis que sur l'autre métal a lieu une réduction (cathode), et éventuellement formation d'une couche de produits de réaction **[27].**

La corrosion galvanique résulte du contact électrique entre deux métaux différents (figure I-21) ; le métal le moins noble sera plus fortement oxydé que s'il n'était pas en contact avec un métal plus noble **[30].**

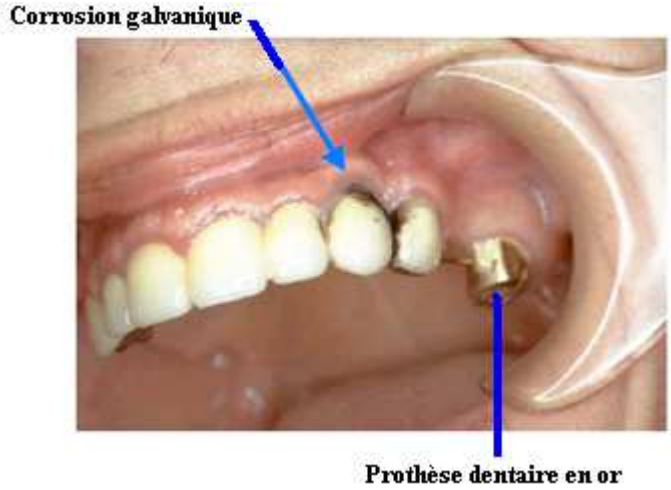


Figure I-21 : corrosion galvanique résulte du contact électrique entre deux métaux différents.

Cas d'une patiente se plaignante de colorations noires sur des dents restaurées, après analyse, les dépôts noirs proviennent de la corrosion d'un tenon radiculaire en **acier** (Figure I-22 et I-23), suite à un couplage galvanique entre ce tenon, un faux-moignon en **amalgame**, et une couronne en **alliage noble [30].**

Figure I- 22 : corrosion d'un tenon radiculaire en acier (corrosion galvanique)

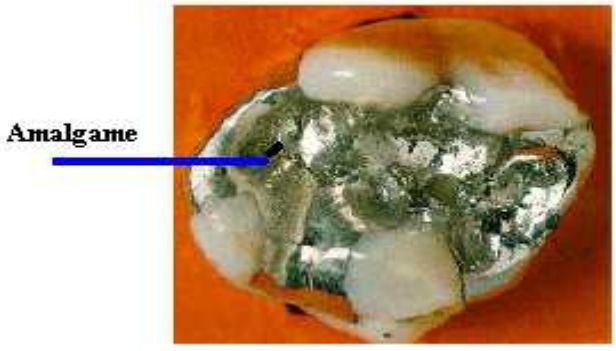


Figure I-23 : Corrosion marginale d'un amalgame dentaire

III -3 -4 Corrosion intergranulaire

C'est type d'attaque localisée aux joints de grains d'un métal, conduisant à une perte de résistance et de ductilité. Le joint de grain agit comme anode.

Cette attaque est souvent très rapide et catastrophique. Les alliages au Cr et Cr-Ni (18-8) qui on subi un traitement thermique non approprié (la composition des aciers aux joint est différente de celle de l'intérieur du grain). La cause de la corrosion intragranulaire des aciers inoxydables (Figure I- 24) est supposée le résultat de dépôt aux joints de grains de carbides de chrome :$Cr_{23}C_6$ ou $(Cr, Fe)_{23}C_6$ lors du chauffage à t= 450C….850C , car à cette température la vitesse de diffusion du carbone est supérieur à celle du chrome et par conséquent la formation de carbides appauvrit l'alliage aux joint de grain en chrome d'où l'absence de passivation aux joints, ou les alliages duralumin (AL, Cu 4%) sont succeptibles à la corrosion intergranulaire**[28].**

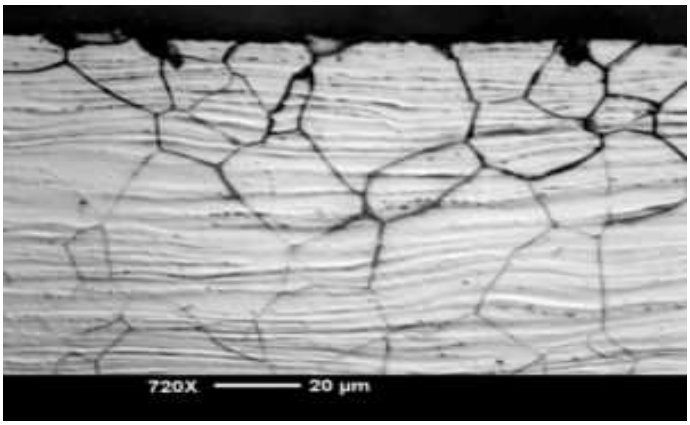


Figure I-24 : Corrosion intergranulaire.

III -3 -5 Corrosion sous contraintes

L'orsqu'un métal est soumis à des efforts de traction répétés ou alternés dans un milieu corrosif, il se fissure .il ya action conjointe de l'environnement et de contraintes mécaniques et il s'agit d'un phénomène synergique.

Cette corrosion dépend du métal et du milieu. Il existe des couples sont caractérisés par une température minimale pour laquelle il n'ya plus de risque **[28].**

La corrosion sous contrainte (tension) des aciers inoxydables nécessite, en règle générale, la réunion des trois conditions suivantes :

- présence de chlorure ;
- température élevée (> 50C) ;
- présence de contraintes mécaniques de traction.

La corrosion sous tension des aciers inoxydables est due, à l'échelle du réseau cristallin, à une perturbation de la passivité provoquée par un microfluage du métal **[39].**

La corrosion sous contraintes combinaison de l'effet de contraintes localisées et d'un milieu corrosif. Les contraintes augmentent fortement le processus de corrosion (Figure I-25).

Figure I-25 : corrosion sous contraintes

III -3 -6 Corrosion biochimique

La corrosion biochimique peut être définie comme un phénomène dans lequel les bactéries jouent un rôle primordial, soit en accélérant un processus déjà établi soit en créant un terrain favorable à son établissement.

En effet, on peut considérer que les bactéries ne jouent qu'un rôle d'accélérateur de la corrosion électrochimique, en empêchant la polarisation de se produire par :

- Fixation de l'hydrogène cathodique (bactérie sulfato- réductrice).
- Transformation de sels ferreux en hydroxydes ferreux (Ferro- bactérie) **[28].**

Chapitre (II)

Influences des enzymes sur la corrosion localisée

INTRODUCTION

La corrosion est la cause principale de dégradation des céramiques biomédicales, il est donc important de connaître les mécanismes responsables, pour la minimiser.

L'environnement buccal est favorable à la biodégradation des métaux à cause de ses propriétés ioniques, thermiques, microbiologiques et **enzymatiques** qui accélèrent le processus de corrosion. En effet, dans la cavité buccale, il peut se produire des réactions électrochimiques qui font appel à des transferts de charges électriques.

La salive et les liquides biologiques sont des milieux électrolytiques qui assurent la conduction ionique. Il est important de souligner la grande variabilité de ces milieux d'un individu à l'autre, mais aussi chez un même patient d'un moment de la journée à l'autre. Certaines caractéristiques physico-chimiques de ces milieux, telles que le potentiel d'oxydo-réduction, la conductivité électrique et le pH, ont une très grande influence sur les phénomènes éventuels de corrosion **[31].**

La grande population des bactéries et des champignons présents en bouche accélère la corrosion des appareillages orthodontiques. De plus, les acides organiques et **enzymes**, en particulier, peuvent affecter les métaux. Le pH à également une action sur la vitesse de corrosion.

Le tableau ci-dessous donne la composition du plasma sanguin humain.

Ion	**Concentration/mM**
Na^+	142,0
K^+	5
Mg^{2+}	1,5
Ca^{2+}	2,5
CI^-	103,0
HCO^-_3	27,0
HPO_4^{2-}	1,0
SO_4^{2-}	0,5

Tableau I I-1 : la composition du plasma sanguin humain

Les fluides corporels agissent comme des solutions tampons car leur pH change peu ($7,35<pH<7,45$). Cependant, le pH peut diminuer à environ 5,2 dans les tissus récemment implantés.

La présence d'ions Cl, anions pernicieux quant à l'endommagement de la couche de passivation **[32].**

L'environnement buccal est favorable à la biodégradation des métaux à cause de ses propriétés ioniques, thermiques, microbiologiques et enzymatiques qui accélèrent le processus de corrosion **[32].**

Les acides organiques et enzymes, en particulier, peuvent affecter les métaux.

L'environnement buccal est favorable à la biodégradation des métaux à cause de ses propriétés ioniques, thermiques, microbiologiques et enzymatiques qui accélèrent le processus de corrosion **[32].**

En plus du fluide buccal qui constitue un électrolyte très agressif pour les métaux, **le sang** peut constituer un agresseur supplémentaire. Les fluides interstitiels ont une concentration en ions chlorures sept fois supérieure à celle des fluides buccaux et donc plus agressifs malgré leur plus faible quantité **[32].**

L'eau de mer est un milieu particulièrement agressif vis-à-vis de la plupart des matériaux métalliques, l'addition d'oxydase a une eau de mer synthétique provoque un comportement électrochimique de ces aciers inoxydables, similaire à celui observé en milieu naturel, le comportement électrochimiques de ces matériaux en eau de mer synthétique avec oxydase, est comparable à celui observé en eau de mer naturelle **[38].**

II Influence des enzymes sur la corrosion localisée des aciers inoxydables

II -1 Action de hydrogénase

Certains microbiologistes ont supposé que l'activité hydrogénase des bactéries sulfato-réductrices joue un rôle dans la réduction de l'hydrogène sur des aciers au carbone. Ils ont suggéré que la « dépolarisation cathodique » était le moteur du phénomène de corrosion microbienne en présence des bactéries sulfat-réductrices. Cette approche n'est pas en accord avec les fondements de la corrosion aqueuse. Cependant, récemment des travaux ont montré que les hydrogénases pouvaient accélérer la réaction cathodique **[34].**

II -2 Action du glucose-oxydase

a) Glucose-oxydase

La glucose-oxydase, notée GOD, est une enzyme de la classe des oxydoréductases. Sa formule brute est $\mathbf{C_{2808}H_{4289}N_{767}O_{877}S_{14}}$ et sa référence dans la nomenclature EC1.1.3.4 **[43].**

La réaction catalysée par le glucose oxydase est la suivante :

$$\underbrace{C_6H_{12}O_6}_{glucose} + O_2 + H_2O \rightarrow \underbrace{C_6H_{12}O_7}_{acide\ gluconique} + H_2O_2.$$

Le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) peut alors jouer un rôle important dans la modification des processus cathodiques en agissant comme un oxydant, et favoriser ainsi la présence d'une

réaction cathodique supplémentaire. Ceci peut expliquer l'augmentation de E_{corr} et montre encore une fois le rôle que peut jouer ce produit dans un biofilm **[34].**

La présence de peroxyde d'hydrogène est étroitement liée à la réduction de l'oxygène, qui est le phénomène de base en corrosion aérobie **[34].**

Washizu et al, ont confirmé le rôle du peroxyde d'hydrogène dans un biofilm, formé en eau de mer naturelle à la surface d'un acier inoxydable **AISI 316L**, par l'utilisation de deux enzymes qui catalysent la dégradation de H_2O_2 : la catalase et la peroxydase (EC.1.11.1.7) **[34].**

En réalité, certaines bactéries sécrètent des enzymes extracellulaires responsables de la formation de ces espèces réactives. Certaines réactions enzymatiques consistent à réduire l'oxygène de l'air pour former du peroxyde d'hydrogène (H_2O_2). Ce produit interagit avec la couche passive des aciers inoxydables et **affecte fortement** leur comportement électrochimique, même dans les milieux faiblement chlorurés **[36].**

La seule enzyme référencée qui permet d'oxyder les ions manganèse est le manganèse peroxydase (1.11.1.13). Cette enzyme est capable de catalyser la réaction suivante :

$$2Mn(II) + 2H^+ + H_2O_2 \rightarrow 2Mn(III) + H_2O.$$

L'utilisation de cette enzyme (peroxydase (1.11.1.13)) en corrosion microbienne peut avoir des résultats utiles, étant donné la particularité de la réaction citée :

Elle permet à la fois l'oxydation de Mn^{2+}, et la consommation du peroxyde d'hydrogène **[34].**

b) Matériau utilisé

L'acier inoxydable choisi est de type **AISI 304**, sa composition chimique est présentée dans le tableau I-2.

Elément	Fe	Cr	Ni	C	Mn	N	S
Teneur en %	Balance	18.27	8.66	0.047	1.19	0.078	0.0007

Tableau I-2 : Composition (% en poids) de l'acier de type AISI 304.

c) Milieux étudiés

Pour se rapprocher la composition des eaux douces industrielles, une solution à base d'eau distillée additionnée de 1000 ppm de ch1oruIes, introduits sous la forme de sel de NaCl a été réalisée. Cette quantité de chlorure a permis de favoriser la formation des piqûres. Des ions inhibiteurs de ce type de corrosion, ont été ou non ajoutés; il s'agit des nitrates et des sulfates, introduits sous la forme de sels de $NaNO_3$ et Na_2SO_4 Les concentrations respectives de 500 ppm ont été choisies afin d'obtenir un effet passivant sur la surface de l'acier inoxydable AISI 304, effet confirmé par les mesures électrochimiques.

Lors de l'étude du modèle enzymatique, quatre concentrations en **glucose-oxydase** ajoutées a ce milieu ont été étudiées : 10, 100, 1000 et 10000 u/L. La concentration en glucose, substrat de cette enzyme bactérienne, est fixée à 20 mM **[33].**

d) Influence de la glucose-oxydase

L'effet de la teneur en glucose-oxydase (entre 10 et 10000 u/L) a été évalué dès son ajout dans le milieu inhibant additionné des 20 mM de glucose. Contrairement. à l'addition de glucose, L'enzyme est responsable, dès son ajout d'une augmentation du potentiel de corrosion libre**.** L'influence de la teneur en enzyme a été mise en évidence par l'étude de l'évolution du potentiel de corrosion libre relevé au cours des 30 minutes d'immersion **(fig. I I -1) [33].**

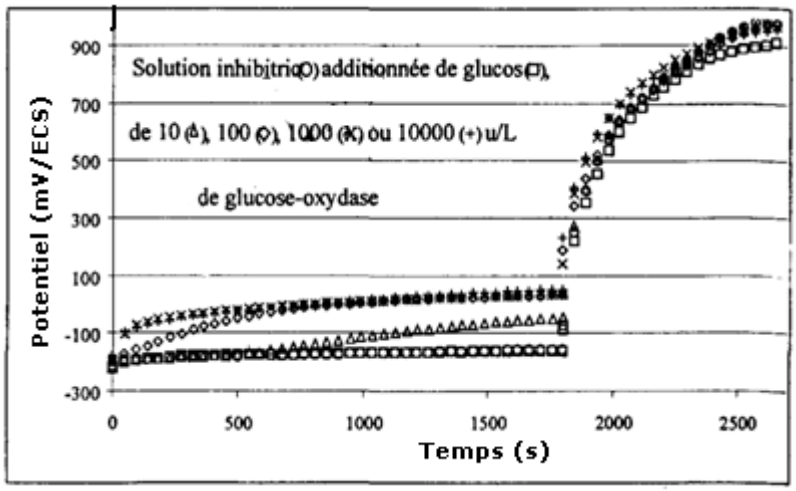


Fig. I I-1 : Evolution du potentiel (I = 0 / 30mm, puis 10 µA.cm^{-2} /15 mm) pour différentes teneurs en glucose-oxydase ajoutée dans Ia solution inbibitrice a t = Oh.

Le tableau II-3 montre qu'au delà de 10 u/L, les accroissements de Ecorr sont quasiment similaires et de l'ordre de + 250 mV. Ces augmentations semblent se stabiliser après 30 minutes d'immersion, bien que la réaction enzymatique soit toujours active **[33].**

Teneur (u/L) en glucose-oxydase	0	10	100	1000	10000
Augmentation de E_{corr} (mv)	+70 ±10	+150 ±3	+230 ±3	+240 ±10	+265± 30

Tableau I I-3 : Augmentation du potentiel de corrosion libre 30 minutes après l'ajout de Ia glucose oxydase.

D'après L'Hostis, qui a appliqué le modèle enzymatique sur un acier inoxydable immergé dans une solution de NaC1 a 35 g /L durant 24 heures, il existe une valeur critique de teneur enzymatique égale à 500 u /L. Au dessus de cette valeur, l'écart en potentiel décroît.

Cette diminution est attribuée à l'abaissement du pH, qui est, dans ces conditions, suffisamment importante pour décomposer le peroxyde d'hydrogène.

Au cours des 45 minutes, l'abaissement du pH d'une unité **(fig. I I-2)** ne permet pas d'atteindre des valeurs suffisamment faibles (pH 4,5) pour entraîner une décomposition du peroxyde d'hydrogène dont la présence semble être un des facteurs importants pouvant influencer l'évolution du potentiel de corrosion libre.

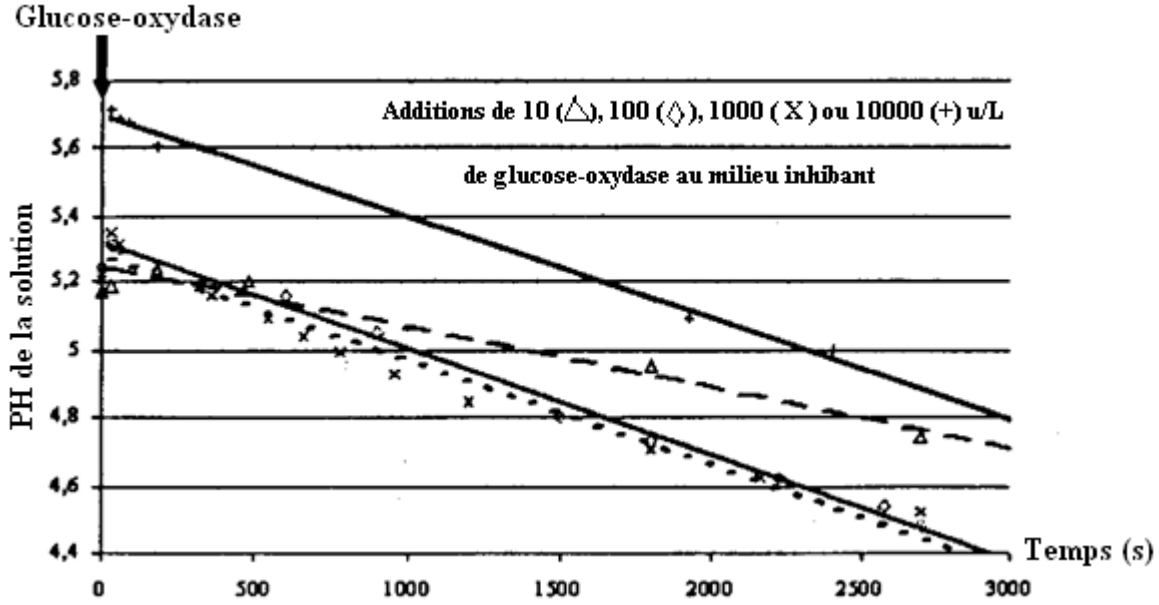


Fig. II-2 : Evolution du pH, en fonction du temps, pour différentes teneurs en glucose-oxydase.

L'étude de la vitesse initiale de l'évolution du potentiel de corrosion libre prend donc toute son importance. Sa courbe d'évolution semble comparable a celle de Ia cinétique enzymatique. Au cours d'une réaction enzymatique, la courbe de l'évolution de la concentration de(s) produit(s) synthétisé(s), [P], en fonction du temps comporte quatre phases bien distinctes, qui sont successivement:

- Phase I: formation du complexe enzyme-substrat [E-S], sans synthèse de produit;

-Phase II: augmentation linéaire de la teneur en produit [P], dont Ia valeur reste inférieure a celle du substrat [S];

- Phase III: formation du complexe enzyme-produit, [E-P];

- Phase IV: équilibre entre les différents complexes.

La durée de chacune de ces quatres phases dépend fortement de la teneur enzymatique. La courbe représentant l'évolution du potentiel de corrosion libre, en fonction du temps **(fig. II-3)** semble montrer ces mêmes phases:

- Phase I: stabilité ($\Delta(Ecorr_{t=x} - Ecorr_{t=0}) < 10$ mV);

- Phase II: augmentation linéaire (pente> 1 mV /s);

- Phase III : augmentation;

- Phase IV : stabilité (pente < 20 μV /s).

Ces phases peuvent être identifiables sur la courbe représentant l'évolution du potentiel de corrosion libre, en fonction du temps **(fig. I I-3) [33].**

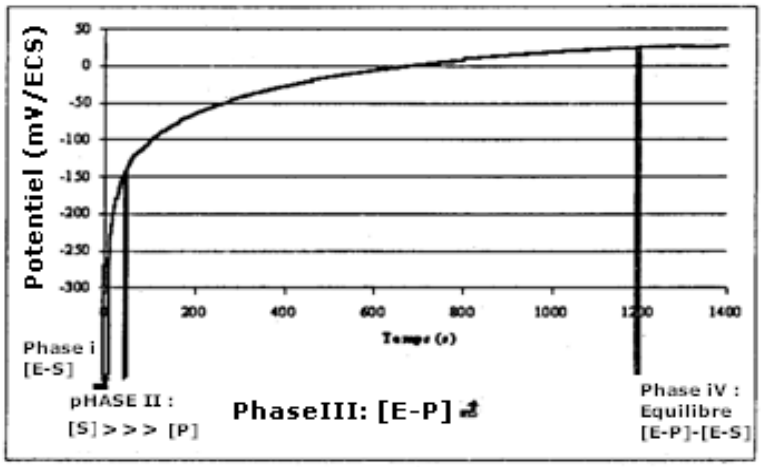


Fig. II-3 : Corrélation proposée entre la cinétique enzymatique et le potentiel de corrosion libre (solution inhibitrice + 20 mM glucose + 1000 u /l glucose-oxydase).

Cette détermination permet d'évaluer Ia durée de la phase I (tableau I I-4).

La vitesse initiale de l'augmentation du potentiel de corrosion libre est estimée à partir de la pente $\Delta E_{corr}/\Delta t$, Δt correspondant à la durée de la phase II.

Teneur en glucose-oxydase (u/L)	10	100	1000	10000
Durée de la phase I(s)	+370 ±40	+24 ±2	+10 ±3	+5.5 ±2
Vitesse initial de l'augmentation de E_{corr}(mV/s)	+0.11 ±0.01	+0.3 ±0.1	+1.9 ±0.2	+10.5 ±1

Tableau II-4 - Durée de La phase I et vitesse initiale de l'évolution du potentiel libre pour différentes teneurs en glucose-oxydase.

De la même manière, la vitesse initiale de Ia réaction enzymatique est déterminée, des l'entrées dans la phase II de production, a partir de la pente $\Delta[P]/\Delta t$. Bien que l'augmentation initiale de Ecorr soit d'autant plus importante que la teneur en enzyme est élevée, l'évolution n'est pas linéaire.

Dans la solution inhibitrice, correspondant a une eau industrielle contenant un mélange d'ions agressif et inhibiteurs, sont ajoutés 20 mM de glucose et différentes concentrations en glucose-oxydase citées précédemment. Le test galvanostatique **(Fig II-1)** est réalisé pour chacune des ; solutions, afin de suivre les modifications éventuelles du potentiel de piqûres apportées par l'effet enzymatique. Dans ces conditions expérimentales, aucune influence n'a été remarquée: les cinétiques de passivation sont semblables et le potentiel final reste élevé, de l'ordre de +1000 mv/ECS.

Ces résultats montrent que l'effet passivant des nitrates et des sulfates est suffisamment important pour ne pas être perturbé par l'action de la glucose-oxydase, et ce quelle que soit la concentration utilisée. Ce résultat est confirmé en fin de test par l'observation des surfaces des échantillons, aucune trace de piqûre n'est constatée.

L'effet de la solution inhibitrice n'étant pas perturbé par la présence de la glucose-oxydase, la solution de base contenant seulement 1000 ppm de chlorures a été alors testée. Une teneur de 100 u/L d'enzyme, a été additionnée aux 20 mM de glucose.

La solution de base est suffisamment agressive pour permettre de déterminer, lors du test galvanostatique, un potentiel d'amorçage des piqûres. A cette teneur, la nucléation des piqûres peut avoir lieu et le potentiel Enp relevé lors de l'essai est en moyenne égal a +420 mV/ECS **(fig. II- 4).** L'indication de la formation des piqûres, par le biais des oscillations notées sur le graphe, est confirmée au microscope optique par l'observation des surfaces. En fin de test, le potentiel se stabilise à une valeur moyenne de +20 mV/ECS **[33].**

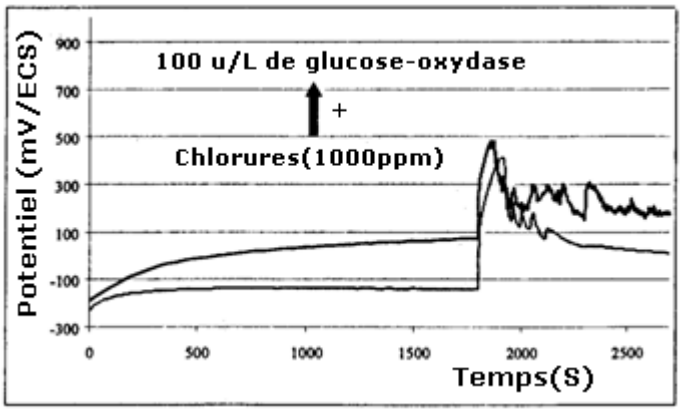


Fig. II-4 - Evolution du potentiel (I = 0 / 30mm, puis 10 pA.cm^2 /15 mm) pour différentes teneurs teneur en glucose-oxydase ajoutée a 1000 ppm de chlorures à t = 0 h.

En présence de glucose-oxydase (100 u /L additionnées a Ia solution de base), la forme de la courbe obtenue **(fig. II- 4**) est légèrement modifiée. L'évolution du potentiel, jusqu'à E_{np}.

Est plus rapide et la valeur obtenue est aussi légèrement plus élevée, soit environ + 480 mV/ECS; le potentiel E_{np} est déplacé d'approximativement +60 mV, ce qui indique que pour ces conditions, la présence de glucose-oxydase influe non seulement sur la valeur du potentiel de corrosion libre mais aussi sur le potentiel de piqurartion. L'accroissement de ce dernier implique que le métal est légèrement plus résistant à la corrosion par piqûres.

A l'issue des 45 minutes, les instabilités de potentiel ne sont observables que lorsque la solution de base est additionnée de glucose et de glucose-oxydase. L'écart relevé entre les deux valeurs de E_f est de l'ordre de +200 mV. La présence d'enzyme, qui retarde l'apparition

des piqûres, rend la stabilisation en potentiel plus difficile et est de ce fait responsable d'une amplification de la piqurartion dans la solution de base.

L'effet conduisant à l'augmentation du potentiel de corrosion libre est principalement dû à la présence du peroxyde d'hydrogène formé lors de la réaction enzymatique.

Il est aussi possible que sa présence explique la raison du déplacement du potentiel note lors du test de polarisation galvanostatique.

Au cours de la réaction enzymatique, le peroxyde d'hydrogène est formé simultanément avec de l'acide gluconique. Tant que l'enzyme est active, il y a augmentation de la concentration en acide, ce qui conduit à un abaissement du pH. Cette variation de pH, inférieure a une unité pour 45 minutes d'essai, est assez faible (**fig. II-2);** son influence peut alors être considérée comme étant négligeable dans ces conditions expérimentales **[33].**

II -3 Comportement électrochimique des métaux dans une eau de mer artificielle additionnée d'enzymes

II -3-1 Choix des matériaux

-Un laiton amirauté : alliage de cuivre avec addition de 30% de zinc, largement utilisé pour les tubes d'échangeurs de chaleur et de condensateurs, grâce à sa bonne conductivité thermique et électrique d'une part, et sa résistance à la corrosion d'autre part .

- **Un alliage base nickel** (alliage 600) : représentant une catégorie d'alliages passivables utilisés pour des applications particulières où une résistance importante à la corrosion est souhaitée.

- **Du titane** : servant souvent de matériau de référence en ce qui concerne la résistance à la corrosion en eau de mer naturelle (corrosion sous contrainte, corrosion caverneuse, corrosion galvanique). Ce comportement est attribué à la présence d'un film d'oxydes (principalement TiO_2) stable et protecteur à la surface du métal.

A ces trois matériaux, deux métaux « purs » ont été ajoutés : le nickel et le chrome, qui sont des éléments d'addition majoritaires des aciers inoxydables austénitiques ou des éléments majeurs des alliages base nickel.

Par ailleurs, l'acier inoxydable type **« 316L »** a été choisi comme matériau de référence pour ces essais. Sa composition chimique est reportée dans le tableau II-5.

Alliage	Fe	Cr	Ni	Mo	C	Mn	Si	Cu	Co	N	S	P
AISI 316L	Ball	16.9	10.3	2.14	0.025	1.44	1.43	0.32	0.09	0.046	0.029	0.026
Alliage600	8.65	15.65	Ball	-	0.08	0.15	0.29	0.29	0.37	-	0.004	-

Tableau II-5: Compositions chimiques massiques de l'acier inoxydable « 316L » et de l'alliage 600 (% poids*).*

II -3-2 Matériels et méthodes

L'eau de mer synthétique de norme ASTM D 1141-90 (1992) a été utilisée. Elle contient les six éléments majeurs de l'eau de mer naturelle selon la composition suivante : Na Cl 24,53 g/L ; $MgCl_2$ 5,20 g/L ; Na_2SO_4 4,09 g/L ; $CaCl_2$ 1,16 g/L ; KCl 0,695 g/L ; $NaHCO_3$ 0,201 g/L. Cette solution a une salinité de 35 g/L, et un PH égal à 8,0.

Après 24 heures d'immersion des échantillons dans l'eau de mer synthétique la composante micro-biologique de l'eau de mer naturelle est apportée par l'addition de 100 unités/Litre **de glucose oxydase** et de 20 mmol/Litre de glucose le cas du titane, aucune variation électrochimique n'ayant été observée avec l'addition du glucose oxydase.

Toutes les études sont effectuées dans un réacteur contenant 600 mL d'électrolyte.

La concentration de la solution en oxygène dissous est de 0,25 mM lorsqu'elle est en équilibre avec l'air ambiant, à la pression atmosphérique et à 25°C.

L'enzyme (glucose oxydase) catalyse l'oxydation du glucose pour produire du peroxyde d'hydrogène et de l'acide gluconique. Ce modèle a été testé et validé sur un acier inoxydable austénitique de type **« 316L** » en conditions de corrosion par effet de crevasses et sur un acier inoxydable super austénitique, type « **254SMO** » **[35].**

Pour chaque échantillon, trois types de mesures ont été effectués :

- Evolution du potentiel de corrosion libre avec le temps (48 heures) ;
- Courbes densité de courant – potentiel ;
- Diagrammes de Mott-Schottky.

II -3-3 Résultats et discussion

II -3 -3-1 Evolution du potentiel de corrosion libre

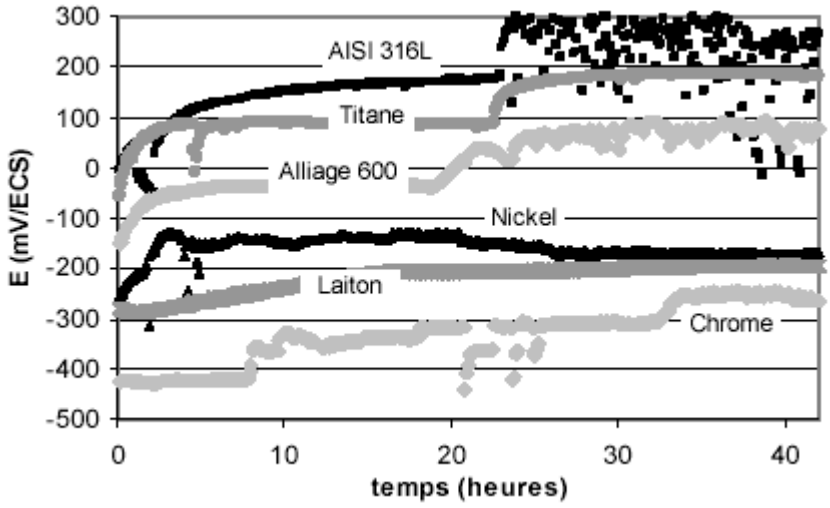


Figure I I-5 : Suivis de Ecorr pour les 6 matériaux testés. Addition des composés biochimiques au temps ~20 heures.

Deux groupes de matériaux se distinguent sur la **figure I I-5.** L'acier inoxydable « AISI 316L », le titane et l'alliage 600 voient, lorsque l'enzyme est additionnée, leur potentiel de corrosion libre se stabiliser à des valeurs supérieures a –100 mV/ECS et, Ecorr augmente d'environ 100 mV.

Le nickel, le laiton et le chrome ont un potentiel inférieur a –100 mV/ECS et qui évolue peu après l'ajout de glucose oxydase **[35].**

II-3-3-2 Comparaison entre Ecorr en laboratoire et en eau de mer naturelle

Matériau	E_{corr}(40°) mV/ECS	E_{corr}(ASTM) mV/ECS	E_{corr}(10°C) mV/ECS	E_{corr}(modèle enzymatique) mV/ECS
316L	-100/+100	0/+200	+100/+300	+250/+350
Titane	0/+100	0/+100	+200/+300	+200
Inconel 600	0/+100	-150/-50	+300/+400	+50/+100
Nickel	-200/-100	-250/-150	0/+100	-150
Laiton amirauté	-250/-100	-300/-200	-350/-250	-300/-200
Chrome	NE	-400/-250	NE	-400/-250

Tableau II-6: Comparaison des potentiels de corrosion libre relevés dans la littérature.

Pour les matériaux étudiés (pas des valeurs en milieu naturel pour le chrome), les potentiels expérimentaux relevés dans la solution ASTM sont identiques à ceux rencontrés en milieu naturel à 40°C. Ces résultats sont en accord avec le fait qu'à 40°C, il n'y a pas d'effet dû au biofilm.

À plus basses température, à 10°C, pour les matériaux passivables, les valeurs de Ecorr relevées dans les conditions du modèle enzymatique sont en accord avec celles relevées en eau de mer naturelle. Pour les autres matériaux, le potentiel relevé en eau de mer naturelle n'est que très légèrement plus élevé **[35].**

II -3 -3-3 Evolution des densités de courant cathodique

Dans les conditions du modèle enzymatique, les densités de courant, correspondant au domaine de la réduction de l'oxygène (-300 à -900 mV/ECS) relevées après 48 heures d'immersion sont supérieures aux valeurs notées initialement et ceci pour tous les matériaux (figure **II-6)**.

Le modèle enzymatique, mettant en cause l'accélération de la réaction cathodique, peut être ainsi justifié par ces résultats **[35].**

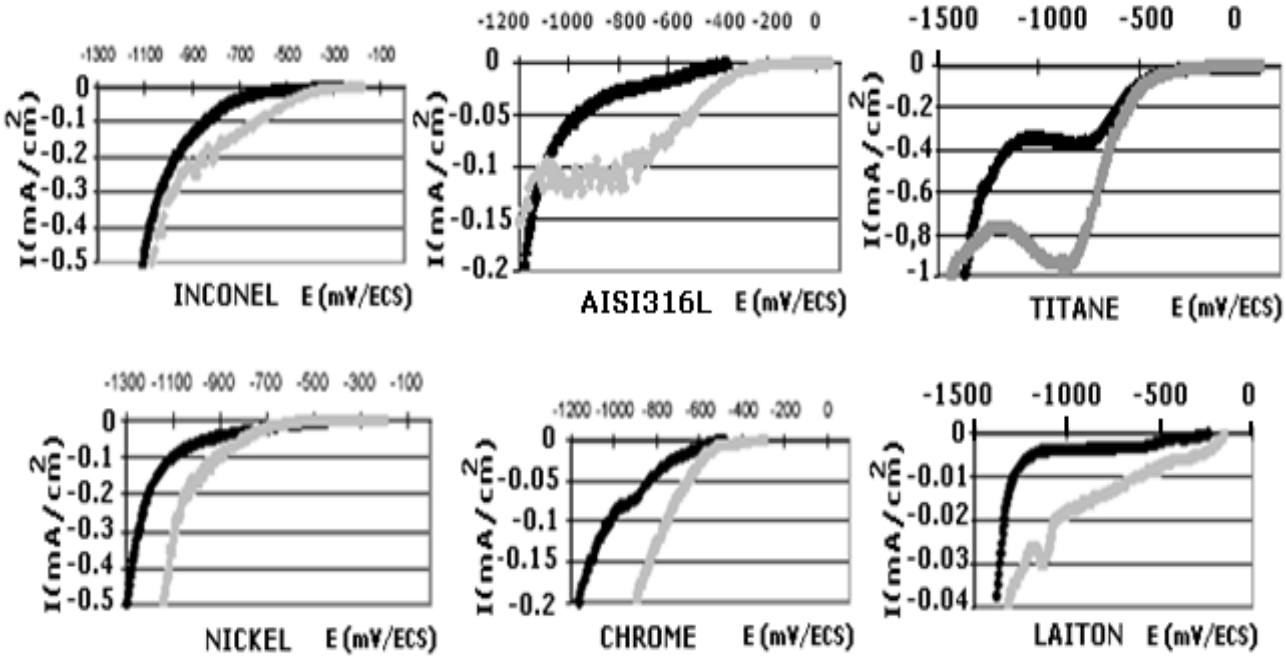


Figure II-6 : Courbes densité de courant – potentiel, pour les 6 matériaux testés, tracées dans la solution de norme ASTM seule (noir) et avec enzymes (gris).

II -4 Évolution du potentiel de corrosion libre d'un acier inoxydable et du platine en présence de l'enzyme glucose oxydase.

Les premiers essais ont aussitôt mis en évidence qu'en eau mer stérile et aérée, l'addition de glucose et de glucose oxydase conduit à une augmentation du potentiel de corrosion libre des aciers inoxydables, et du potentiel du platine, les valeurs atteintes, de l'ordre de +350 mV/ECS comme illustré en **figure I I-7** sont semblables à celles observées sur ces matériaux en eau de mer naturelle, de plus, il a été rapidement observé que :

- Les concentrations de peroxyde d'hydrogène et l'acidité obtenues avec la glucose oxydase et nécessaires pour observer ces augmentations de potentiels, sont compatibles avec celles observées dans les biofilms en eau de mer naturelle (quelques dixièmes de millimolaire d'H_2O_2, et des pH de l'ordre de 3–5) **[35].**

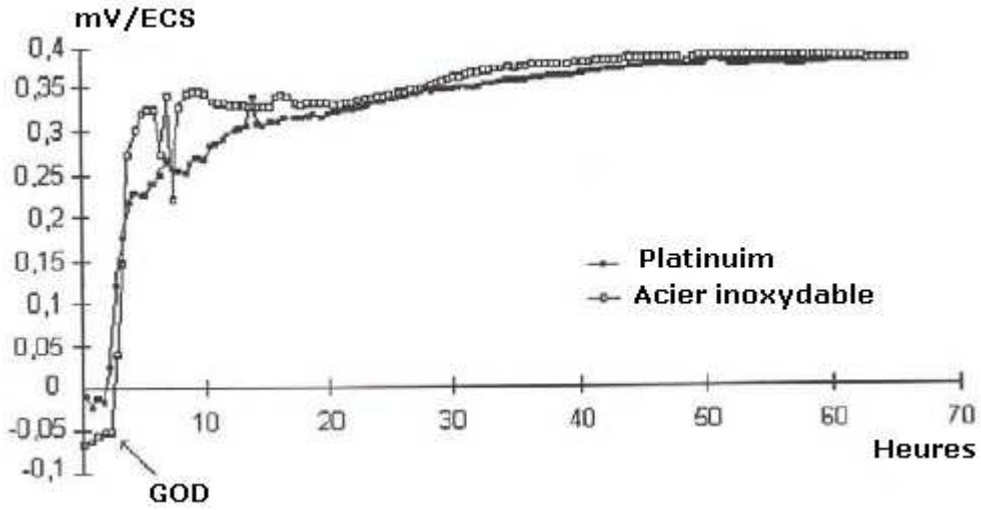


Fig. II-7 : Évolution du potentiel de corrosion libre d'un acier inoxydable et du platine en eau de mer stérile aérée additionnée de glucose et présence de glucose oxydase.

L'addition d'autres enzymes, type catalases ou peroxydes, qui consomment le peroxyde d'hydrogène, non seulement ne conduit pas à une augmentation du potentiel de corrosion libre, mais peuvent diminuer ces potentiels, comme illustré en **figure II-8** lorsque la catalase est ajoutée soit en même temps que l'oxydase, soit 75 heures après l'ajout d'oxydase.

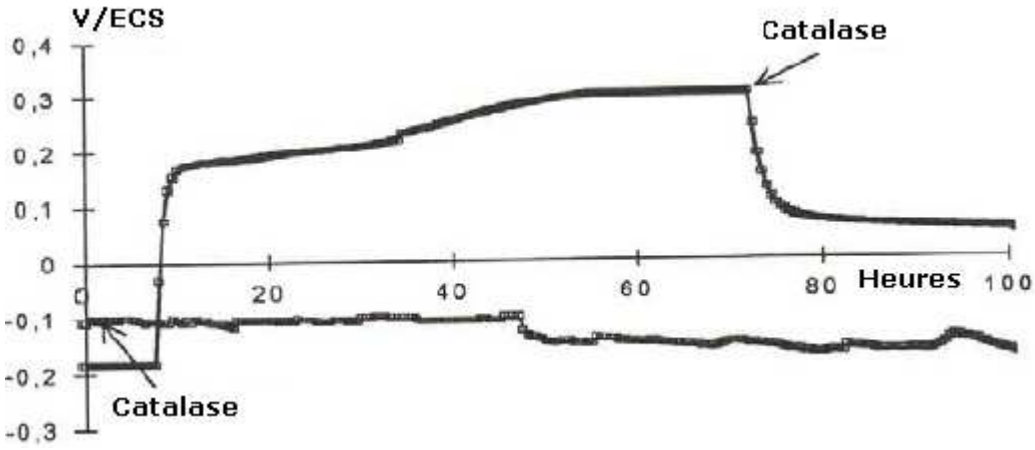


Fig. II-8 : Influence de l'ajout de catalase, soit en même temps que l'ajout de glucose oxydase, soit après 75 heures, sur le potentiel de corrosion libre d'une électrode en acier inoxydable.

Ces constatations ont conduit au modèle de laboratoire proposé **en figure II-9** généralisé **en figure II-10** pour expliquer le comportement électrochimique des aciers inoxydables en eau de mer naturelle et d'une façon générale des alliages passivables en eaux naturelles.

Ce mécanisme enzymatique suppose que les enzymes présents dans le biofilm à 20°C sont capables d'oxyder les sucres ou autres produits organiques pour produire des acides organiques et du peroxyde d'hydrogène qui seraient à l'origine de la catalyse de la réaction cathodique.

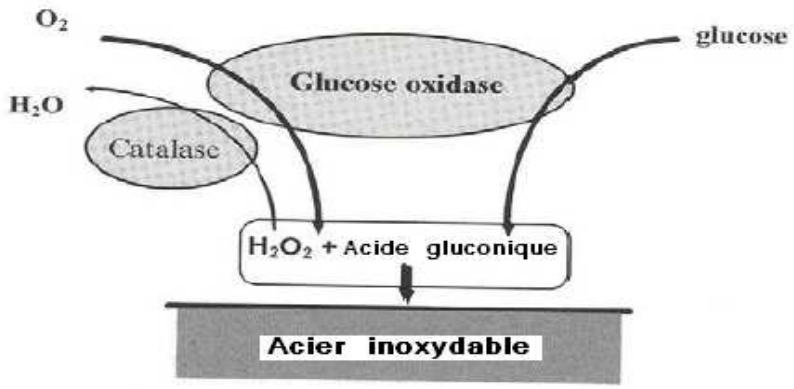


Fig. II-9 Modèle de laboratoire pour expliquer l'augmentation du potentiel de corrosion libre des aciers inoxydables en eaux naturelles.

Ces substances (acides organiques et peroxyde d'hydrogène) peuvent également être dégradées par d'autres enzymes. En l'absence d'oxydase, la catalyse de la réaction cathodique ne se produit pas (cas du biofilm à 40°C); ce peut être également le cas si d'autres enzymes (catalases ou peroxydase) sont présentes, ce qui peut expliquer également que les potentiels n'augmentent pas à 40 °C en eau de mer ou que les potentiels de corrosion des alliages passivable n'augmentent pas dans toutes les eaux naturelles aérées. Ce mécanisme peut également être étendu à toute enzyme capable d'augmenter la vitesse de réaction cathodique et notamment

- aux enzymes capables de produire ’autres oxydants que le peroxyde d’hydrogène ; en particulier dans les eaux douces chargées en manganèse, des enzymes extracellulaires sont capables d’oxyder le Mn^{2+} en Mn^{4+} qui précipite sous forme MnO_2 (**Fig. II-10 b)** ;
- aux enzymes éventuellement capables d’utiliser directement les électrons de la réaction cathodique.

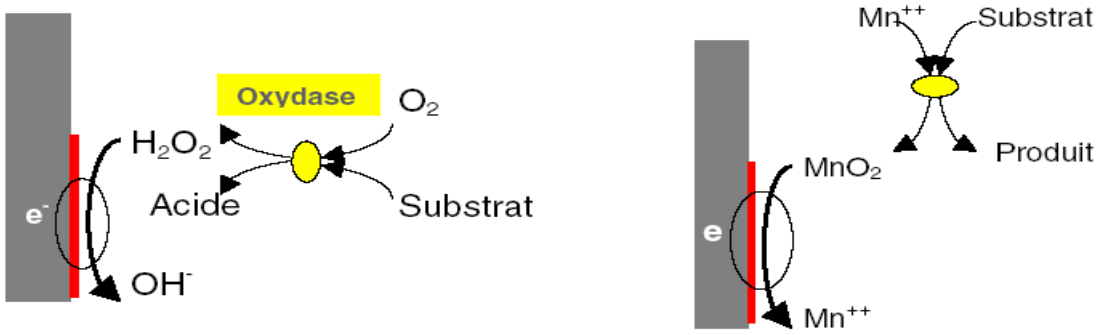


Figure II-10. Modèle enzymatique avec une oxydase (Fig. I I-10 a) produisant le peroxyde d’hydrogène ou avec une enzyme produisant l’oxyde de manganèse (Fig. II-10 b).

- Des courbes densités de courant cathodique

– potentiel tracées en eau de mer naturelle sur des électrodes en acier inoxydable ont été comparées avec celles obtenues en milieu stérile additionné d’enzymes : comme illustré en **figure II-11 [37].**

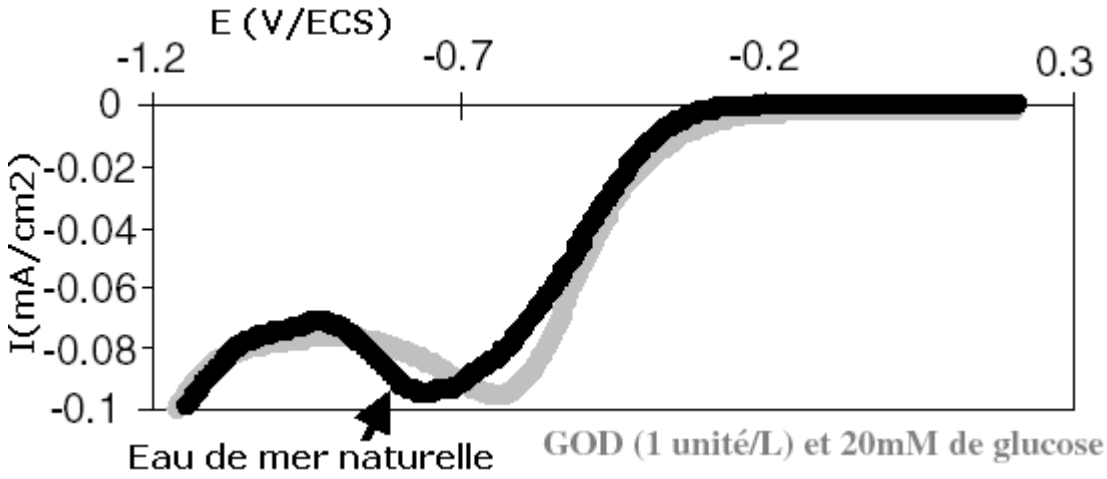


Fig. II-11. Courbes de polarisation cathodiques obtenues lors des essais effectués après exposition durant 10 jours en eau de mer naturelle et après immersion durant 2 jours dans une solution de NaCl à 3,5 % contenant 1 unité/L de glucose oxydase et 20 mM de glucose (acier inoxydable 254SMO).

Les conditions de laboratoire en milieu stérile chloruré avec addition de glucose et de glucose oxydase reproduisent fidèlement le milieu naturel, avec une réaction cathodique dont le maximum est situé autour de –0,7 V/ECS. Les propriétés semi-conductrices des films passifs qui se développent en eau de mer naturelle et en milieu chloruré en présence d’enzymes ou de peroxyde d’hydrogène, ont également été comparées.Il est à souligner que dans ces trois

conditions d'exposition, mais pour des durées différentes (10 jours en eau de mer naturelle, 24 heures en présence de glucose oxydase ou de peroxyde d'hydrogène) le film passif qui se développe, a des propriétés semi-conductrices équivalentes, alors qu'en milieu stérile, sans peroxyde d'hydrogène, le diagramme de **Mott-Schottky** présente une allure très différente, comme illustré en **figure II-12.**

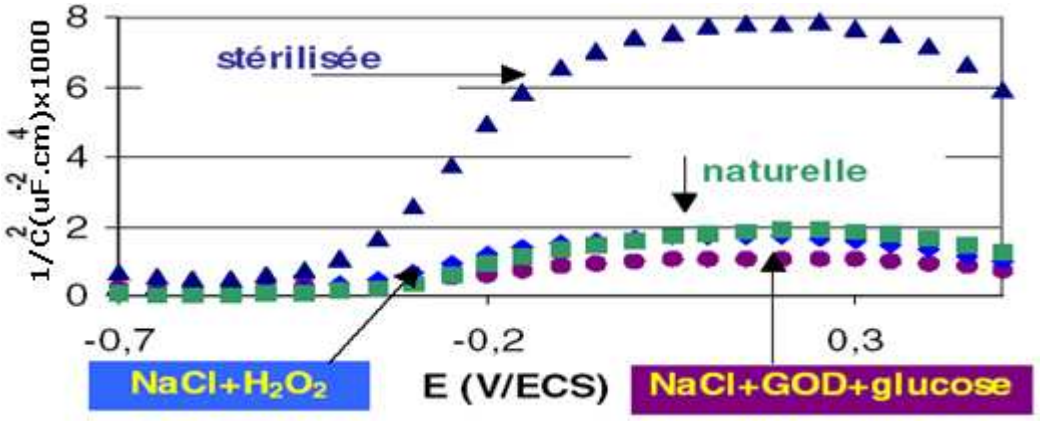


Fig. II-12 : Diagrammes de Mott-Schottky obtenus en eau de mer stérilisée, naturelle, en milieu chloruré (NaCl à 3,5 %) avec addition de peroxyde d'hydrogène (1 mM) ou de glucose oxydase (1 U/L) et de glucose (20 mM) (acier inoxydable 254 SMO).

Les films passifs qui se développent dans ces différentes conditions ont également été analysés par spectrométrie d'électrons (XPS). Ces analyses ont mis en évidence que les épaisseurs des films passifs étaient équivalentes dans les trois conditions précédentes, que les spectres du chrome, de l'oxygène et du carbone étaient similaires pour les surfaces exposées en eau de mer naturelle et celles en présence d'enzymes.

De plus, ces investigations ont mis en évidence que non seulement le peroxyde d'hydrogène produit par la glucose oxydase mais également l'acide organique (acide gluconique) jouent un rôle sur le comportement de l'acier inoxydable en milieu marin, ce qui conduit à penser que non seulement les enzymes mais également d'autres produits organiques (acides organiques ou polymères extracellulaires) sont à considérer pour rendre compte du comportement des aciers inoxydables en eau de mer naturelle **[37].**

II -4- 1 Perspectives

L'augmentation des vitesses de la réaction cathodique sur ces matériaux semble être une généralité et que le rôle des biofilms sur ces matériaux serait essentiellement de contenir ces catalyseurs organiques que sont les enzymes. Le biofilm deviendrait un **réservoir d'enzymes** dans lesquels des réactions concurrentes sont catalysées. Les enzymes extracellulaires accélèrent la vitesse de la réaction cathodique.

II-5 Conclusions

L'ajout de glucose-oxydase est responsable:

- d'une augmentation du potentiel de corrosion libre (+250 mV en 30 minutes). L'activité enzymatique entraînant la production de peroxyde d'hydrogène doit être suffisante pour favoriser ce déplacement en potentiel. Cette concentration seuil est comprise entre 10 et 100 u/L. La vitesse initiale de cette augmentation de Ecorr semble être directement dépendante de la cinétique enzymatique, elle même fonction de la concentration en enzyme ;
- d'une décroissance au (delà de 10 u/L) d'environ une unité pH en 45 minutes. Cette décroissance, relative à la production d'acide gluconique, devrait à plus long terme s'accentuer et conduire à une décomposition du peroxyde d'hydrogène entraînant de nouvelles modifications du comportement de l'acier inoxydable.

L'influence de la glucose-oxydase sur l'évolution du potentiel de corrosion libre comme sur celle du potentiel sous polarisation dépend du milieu auquel elle est ajoutée. En milieu uniquement chloruré (1000 ppm), l'enzyme (100 u/L) est responsable d'un léger de Ia corrosion par piqûre inhibiteur des ions nitrates et sulfates (1000 ppm Cl^- 500 ppm NO + 500 ppm SO_4^{2-}), responsables d'une annihilation des risques de piqûration a ces teneurs, n'est pas modifié, dans nos conditions, par le pouvoir oxydant du peroxyde d'hydrogène et ce, quelle que soit la teneur enzymatique.

L'augmentation de la durée d'immersion préalable au test galvanostatique et/ou de la durée de cette polarisation serait aussi susceptible de faire évoluer les paramètres caractéristiques de la corrosion et de mettre en évidence une influence éventuelle de la teneur en enzyme.

Dans le cas de matériaux passivables (aciers inoxydables, alliages base nickel, titane), l'évolution du potentiel de corrosion libre observée en eau de mer naturelle est semblable à celle obtenue dans les conditions du modèle enzymatique. La réaction cathodique à la surface, ainsi que la densité de donneurs de leur film d'oxydes sont augmentées.

L'addition de glucose oxydase influence la couche d'oxydes des matériaux passivables et la réaction cathodique. Dans les conditions du modèle enzymatique, pour les matériaux dont l'oxyde est de type p, Ecorr n'évolue pas. La couche d'oxydes contient des accepteurs d'électrons, susceptibles de participer à des réactions anodiques. Comme le potentiel de corrosion libre, somme des réactions anodiques et cathodiques, reste constant dans ces conditions, l'augmentation de la réaction cathodique relevée doit être compensée par une réaction anodique plus importante**.**

Chapitre (III)

Passivité et film passif des aciers inoxydables

Introduction

Les formes de corrosion localisée, sont des phénomènes mettant en jeu des processus électrochimiques complexes, liés à des paramètres géométriques (existence de Zones confinées…) et métallurgiques (inclusions, précipités…). Ces processus interviennent principalement à la surface des métaux passivable, tels que les aciers inoxydables ; leur amorçage est ainsi directement lié au film passif et à sa détérioration locale. Une fois celle-ci établie, la dissolution anodique du métal se produit au niveau des points faibles de la surface, ce qui provoque localement des conditions plus agressives et accélère la corrosion localisée. L'étude de ces processus passe donc par la bonne connaissance du **rôle du film passif** présent à la surface du métal**.**

La résistance à la corrosion de l'acier inoxydable est due à une couche d'oxyde, « passive », riche en chrome qui se forme naturellement à la surface de l'acier. C'est l'état normal des surfaces d'acier inoxydable, connu sous le nom d'« état passif ». Les aciers inoxydables se passivent eux mêmes naturellement lorsqu'une surface propre est exposée à un environnement qui peut fournir assez d'oxygène pour former la couche d'oxyde riche en chrome. Cela se produit automatiquement et instantanément, à condition qu'il y ait assez d'oxygène à la surface de l'acier. Toutefois, la couche passive s'épaissit quelque temps après sa formation initiale. Des conditions naturelles comme le contact avec de l'air ou de l'eau aérée créent et maintiennent la résistance à la corrosion de la surface passive résistante. De cette façon, les aciers inoxydables peuvent conserver leur résistance à la corrosion, même en cas de dommage mécanique (par exemple : rayures ou usinage) Le chrome de l'acier inoxydable est le principal responsable du mécanisme d'autopassivation. Contrairement aux aciers au carbone ou faiblement alliés, les aciers inoxydables doivent contenir au minimum 10,5 % de chrome (de leur poids) et au maximum 1,2 % de carbone.

La résistance à la corrosion de ces aciers au chrome peut être améliorée en y ajoutant d'autres éléments d'alliage, comme le nickel, le molybdène, l'azote et le titane (ou niobium). Ceci permet d'obtenir un éventail d'aciers résistants à la corrosion pour une vaste gamme d'utilisations, en améliorant aussi d'autres propriétés utiles comme la formabilité, la résistance mécanique et la résistance aux températures élevées (et au feu) **[39].**

III -1 Les aciers inoxydables

Les aciers inoxydables jouent un grand rôle dans d'innombrables domaines : vie quotidienne, industrie mécanique, agroalimentaire, chimie, transports, médecine et chirurgie, etc. Comme les autres aciers, ce sont des alliages de fer et de carbone auquel on vient ajouter du chrome et d'autres éléments, notamment le nickel, mais aussi parfois le molybdène et le vanadium, afin d'améliorer la résistance à la corrosion **[40].**

III -1-1 Types d'aciers inoxydables

Les aciers inoxydables sont classés selon leur structure métallurgique en quatre catégories. Chaque catégorie possède une composition de base, ayant pour fonction de stabiliser les structures, suivie d'une variété de compositions dérivées liées à l'application visée. Actuellement, on peut dénombrer plus de cinquante compositions.

On compte actuellement une grande variété d'aciers inoxydables dont les propriétés sont des plus diverses suite à l'addition d'éléments comme le nickel, le manganèse, le titane, le silicium, l'aluminium, le tungstène… Ces éléments permettent, entre autres, d'améliorer la résistance à la corrosion, les propriétés mécaniques ou encore la mise en oeuvre et la soudabilité de ces aciers.

On distingue quatre types d'aciers inoxydables : **ferritique, martensitique, austénitique, austénoferritique**. Chaque famille possède ses caractéristiques propres **[41] :**

- **Les aciers inoxydables ferritiques**

Ces aciers contiennent de 12 à 30 % de chrome. La teneur en carbone ne dépasse pas 0,1 %, ce qui n'autorise pas la trempe martensitique. Leurs éléments d'alliages sont le molybdène qui améliore la résistance à la corrosion localisée dans les milieux chlorés, et l'aluminium qui apporte une meilleure résistance à l'oxydation à chaud. Les aciers à 17 % de chrome résistent bien à l'oxydation mais sont difficilement soudables. Ceux contenant plus de 20 % de chrome ont une excellente résistance à l'oxydation et au fluage à haute température et sont dits réfractaires.La nuance ferritique la plus connue est le 430 (ASTM), qui contient à peu près 17 % de chrome. On l'utilise surtout pour **des applications domestiques peu coûteuses et pour des revêtements [35].**

Les aciers superferritiques. Présentent une bonne résistance à la corrosion par piqûres et par crevasses en milieux riches en chlorures **[40].**

- **Les aciers inoxydables martensitiques :**

Les aciers inoxydables martensitiques contiennent une teneur en chrome de 12 % à 18 %. Leur teneur en carbone est comprise entre 0,05 % et 1,2 % ce qui permet d'effectuer des traitements thermiques mettant en jeu la diffusion du carbone. Ils possèdent une résistance mécanique et une dureté élevées, mais leur résistance à la corrosion est la moins bonne des aciers inoxydables du fait de leur faible teneur en chrome et de leur teneur élevée en carbone. Du molybdène peut être ajouté à ces aciers pour améliorer la trempabilité et la résistance à la corrosion localisée, en particulier en milieux chlorurés. L'ajout de nickel permet d'augmenter la ténacité et les caractéristiques mécaniques par effet de durcissement.

Les aciers martensitiques sont utilisés pour la fabrication d'arbres de pompes, de couteaux, d'instruments chirurgicaux et plus généralement pour les pièces mécaniques travaillant en milieu agressif **[41].**

- **Les aciers inoxydables austénitiques :**

C'est la famille la plus importante des aciers inoxydables. Ils contiennent comme principaux éléments d'alliage du chrome (de 16 % à 35 %) et du nickel (de 7 % à 26 %). La teneur en carbone est inférieure à 0,12 %. Ces aciers sont ductiles, résistants aux chocs et amagnétiques. La présence de nickel améliore la résistance à la corrosion générale et l'usinabilité.

A partir de 20 % de nickel, on obtient une augmentation de la résistance à la corrosion sous tension. Leur résistance à la corrosion est excellente même à haute température.

Ces aciers sont utilisés dans les industries chimiques, alimentaires, pharmaceutiques, automobiles, papetières et prothèse de hanche exemple acier 316L, L'acier 304L utilisé dans la plupart des applications alimentaires **[41].**

L'addition de molybdène (de 2 à 3 %) leur confère une bonne tenue dans les milieux acides et ceux générateurs de piqûres ou de corrosion caverneuse **[40].**

- **Les aciers inoxydables austéno-ferritiques (duplex) :**

Ces aciers ont une structure mixte. Ils sont dérivés des aciers austénitiques par diminution de la teneur en nickel et augmentation de la teneur en chrome. Ils contiennent de 22 % à 27 % de chrome et de 4 % à 8 % de nickel. Ces aciers peuvent également contenir du molybdène, du cuivre et de l'azote comme éléments d'addition, pour améliorer les propriétés de tenue à la corrosion généralisée et localisée. Ils sont un compromis entre les austénitiques et les ferritiques : leur limite d'élasticité est très supérieure à celle des austénitiques et ils n'ont pas la fragilité des ferritiques.

Les aciers austéno-ferritiques ont connu un essor important ces dernières années. Ils peuvent être utilisés pour la construction d'appareils chimiques, dans l'industrie pétrolière lors du transport de pétrole brut et des gaz naturels, ainsi que dans la construction de plates-formes de forage. Leur coût reste toutefois élevé **[41].**

Les incorporations de molybdène (3 ou 4 %) et d'azote (0,1 à 0,3 %) permettent de limiter les corrosions par piqûres et par crevasses. Ces derniers sont également appelés aciers inoxydables duplex car ils présentent une structure biphasée à température ambiante **[40].**

III -1-2 Principales caractéristiques des différentes familles d'aciers inoxydables

familles	Traitement de références	Caractéristiques principales
aciers inoxydables ferritiques	Trempe à l'air depuis 800°C	-Bonne à très bonne résistance à la corrosion. -Insensibilité à la corrosion sous tension. -Fragilité et fragilisation à chaud (250 à 300°C).
aciers inoxydables martensitiques	Trempe et revenus	-Bonnes caractéristiques mécaniques. -Ductilité limitée. -Résistance à la corrosion moyenne à bonne. -Sensibilité à la corrosion sous tension et à la fragilisation par l'hydrogène.
aciers inoxydables austénitiques	Hypertrempe (1050 à1150°C)	-Grand ductilité à chaud et à froid. -Bonne soudabilité. -Très large plage de résistance à la corrosion. -Sensibilité à la corrosion sous contrainte. -Propriété mécaniques faibles à moyennes.
aciers inoxydables austéno-ferritiques (duplex)	Hypertrempe (1050 à1150°C)	-Propriété mécaniques intéressantes. -Très large plage de résistance à la corrosion. -Insensibilité à la corrosion intergranulaire. -Résistance améliorée à la corrosion sous tension. -Fragilisation à chaud (250 à300°C).

Tableau III -1 : caractéristiques des différentes familles d'aciers inoxydables

La propriété essentielle des aciers inoxydables est de former au contact de leur environnement une couche de passivation qui doit rester, inerte **[41].**

III -2 Passivation

Passivation, phénomène, naturel ou provoqué, de modification de la surface d'un matériau, qui rend celle-ci capable de s'opposer aux processus de corrosion.

Lorsqu'un métal est mis en contact avec un acide ou avec un milieu oxydant, il se corrode. Dans un acide, les atomes métalliques passent en solution sous la forme d'ions ; on observe

une perte de masse (corrosion électrochimique). Dans un milieu oxydant, comme l'oxygène de l'air, le métal s'oxyde (corrosion sèche). Dans les deux cas, un phénomène, dit de passivation.

III -2-1 Evidence électrochimique

Lorsqu'un alliage n'est pas "passif" (on dit alors qu'il est "actif"), sa surface est le siège d'une réaction anodique (A),et d'une réaction cathodique (K).

Consommatrice d'électrons. Par exemple, en milieu acide (K) est du type :

(K1) : $H^+ + e^- \rightarrow H_{ads} \rightarrow 1/2\ H_2$

en milieu neutre, on aura plutôt :

(K2) $1/2\ O_2 + H_2O + 2\ e^- \rightarrow 2\ OH$ dans 1 sel ferrique, on devra considérer

(K3) $Fe^{+++} + e- \rightarrow Fe^{++}$ …exte ; suivant les milieux.

Les réactions (A) et (K) se traduisent par des courants électriques anodique (i_A) et cathodique (i_K), fonctions de la différence de potentiel E entre le métal et la solution aqueuse. A l'état stationnaire, la somme $i_G = i_A + i_K$ est évidemment nulle, ce qui détermine le "potentiel de corrosion" Ecor . Lorsqu'on s'éloigne de Ecor, par exemple, en imposant une surtension positive E-Ecor, la réaction de dissolution (A) devient prépondérante et le courant de dissolution $i_G \sim i_A$ augmente surtout une loi qui, dans le cas le plus simple, obéit au modèle de tafel .Si en revanche, l'adsorbat intermédiaire généralement impliqué dans la réaction (A) et forme une espèce oxydée protectrice, par exemple :

(P) (Fe OH) ads + $H_2O \rightarrow Fe(OH)_2 + H^+ + e^-$, Cela se traduit sur la courbe iA (E) par une baisse notable de la densité de courant, au moins dans le domaine de potentiel où la couche est stable. Pour une composition du milieu corrosif donné, le domaine de passivation s'étend du potentiel de passivité Ep au potentiel de "transpassivité" Etp, où la couche oxydée redevient moins protectrice **[44].**

III -2-2 Courant critique de passivation

Il est intéressant de considérer ce que l'on appelle parfois le "pic d'activité", caractérisé par le courant global maximum, ou "courant critique" de passivation icrit et un "potentiel critique" Ecrit;par définition, icrit=iA(Ecrit). Lorsque E < Ecrit, la réaction de dissolution

(A1) (Fe) m + (H_2O) s → Fe(OH) ads + (H+)s + e^-

(A2) Fe(OH)ads + (H^+)s → (Fe^{++})s + H_2O

Qui conduit globalement à la réaction (A).

(A) = (A1) +(A2) est prépondérante. Lorsque Ecrit < E < Ep (domaine "prépassif"), on observe en début de passivation, (A2) étant remplacée progressivement par (P). Lorsque E > Ep (début du pallier de passivité), un film passivant stationnaire et protecteur s'établit.

La signification de Ecrit est évidente sur le plan des mécanismes de dissolution / passivation : elle correspond à la situation où les mécanismes de passivation prennent le pas sur ceux de dissolution. En outre, icrit revêt une importance pratique considérable : il représente la densité de courant cathodique supplémentaire a fournir à l'alliage pour stabiliser l'état passif. Considérons, en effet, la situation représentée sur la figure III -1: le courant anodique i'A représenté est ici la somme du courant anodique intrinsèque iA et du courant cathodique de réduction du proton **[44].**

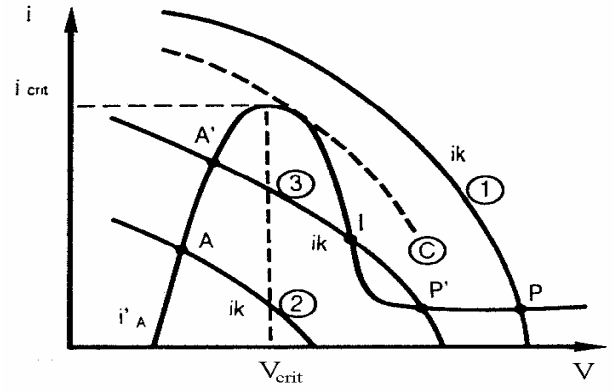


figure III -1 : Signification du courant critique de passivation icrit pour différents courants cathodiques iK

Le courant iK doit être attribué à l'oxydation d'une autre espèce présente en solution (par exemple, réaction K3 ci-dessus).Plusieurs situations peuvent se présenter:

-a) Dans le cas (1), il n'existe pas d'état actif stable, et le film passif sera donc la forme de quasiéquilibre observée (point de fonctionnement P).

-b) Dans le cas (2), il n'existe pas d'état passif stable et le métal se dissous donc à l'état actif (point de fonctionnement A).

-c) Dans le cas intermédiaire (3) il existe un état passif métastable (P') un état actif stable (A') et un état prépassif instable (I). Le point A sera celui à considérer pour l'évolution à long terme du matériau et la sécurité des installations qui en dépendent.

-d) La limite entre les cas (1) et (3) correspond à une courbe "cathodique" critique (C). Il est clair que, plus icrit est élevé, plus restreint est le domaine de conditions expérimentales correspondant à la situation (1). C'est en ce sens que icrit est un critère d'aptitude à la

passivation des alliages inoxydables. La composition de l'alliage, et notamment sa teneur en chrome déterminent l'étendue du domaine de passivité, et l'amplitude du courant icrit.

La figure III -2 montre l'évolution de E_{cor}, i_{cor} et icrit en fonction de la teneur en chrome; i_{cor} est le courant de corrosion anodique iA au potentiel de corrosion E_{cor} ,égal aussi en valeur absolue au courant cathodique iK à ce potentiel de sorte que la somme algébrique

iA +iK y est nulle. On note que l'augmentation de la teneur en chrome élargit le domaine de passivité (diminution de icrit) mais augmente le courant de corrosion à l'état actif **[44].**

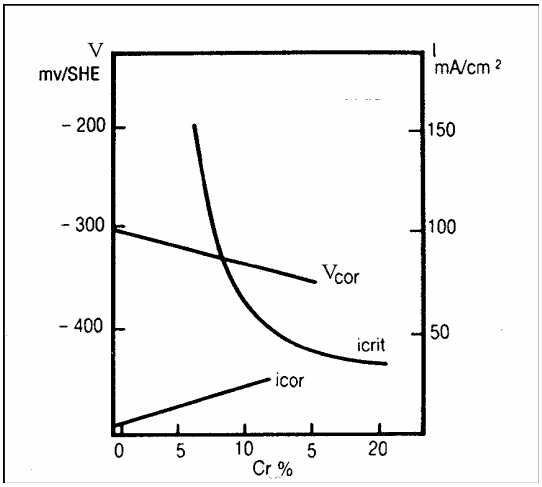


Figure III -2 : Évolution du courant critique de passivation icrit, du potentiel de corrosion Ecor et du courant de corrosion icor en fonction de la teneur en Chrome

La figure III -3 montre les valeurs de icrit obtenues pour plusieurs aciers inoxydables normalisés, dans un milieu H_2SO_4 (2M) à diverses températures **[44].**

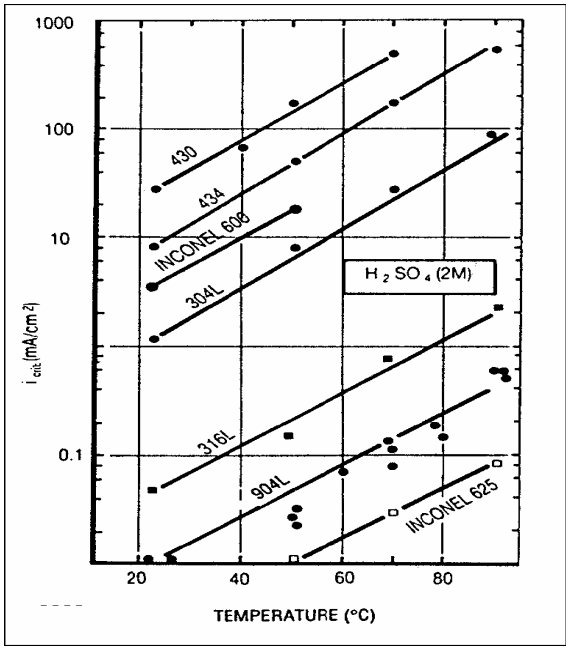


Figure III -3 : Effet de la température sur le courant critique de passivation pour différentes catégories d'aciers inoxydables, dans une solution aqueuse H_2SO_4 (2M)

III -2-3 Passivation électrochimique des alliages Fe-Cr

En milieu acide, les films sont présentés sous forme bicouche simplificatrice. La partie externe, hydroxylée et hydratée, est constituée de **$Cr(OH)_3$** auquel se mêleraient des anions sulfates de l'électrolyte **$Cr_2(SO4)_3$** (Fe-Cr15 et 20%, 0,5 M H_2SO_4 , il semblerait qu'à bas potentiel et aux temps courts le film soit plus hydraté et plus hydroxylé.

La composition de la partie interne n'est pas franchement définie : **Cr_2O_3,** oxyde mixte **$(Fe, Cr)_2O_3$ anhydre** , **oxyde mixte** avec une faible quantité d'ions **OH^-** , **Cr_2O_3** dans lequel **Fe(II) serait emprisonné** ou bien un mélange **$FeCr_2O_4$ (chromites) / Cr_2O_3** .

De façon générale, ces films passifs sont réputés enrichis en chrome ; L'établissement d'une passivité stable et d'un film protecteur ne parait possible que lorsque la concentration en oxyde de chrome dans le film excède 50% ; permettant alors d'inhiber efficacement et la dissolution du fer **[53].**

L'élévation du pH diminue la solubilité des produits du film passif et favorise leur croissance. **Cr^{3+}, Fe^{3+} et Fe^{2+}** sont les différents cations qui entrent dans la composition des film formés en milieu basique (0,1 M NaOH , 1M KOH et tampon borate pH = 9,2) (Figure III- 4).

La présence de Fe bivalent n'est pas systématique et dépend du potentiel passif choisi L'absence de Fe(II) peut aussi s'expliquer par un artéfact de transfert d'échantillons, le Fe(II) étant artificiellement oxydé en Fe(III) au contact de l'air, les films formés seraient traversés d'importants gradients de concentration où le chrome serait majoritairement localisé près de l'interface interne **[53].**

La présence de composés hydratés superficiels est rarement reportée en milieu basique. Cependant l'existence d'une couche d'oxy-hydroxyde de fer superficielle pouvant renfermer des traces de borate de l'électrolyte.

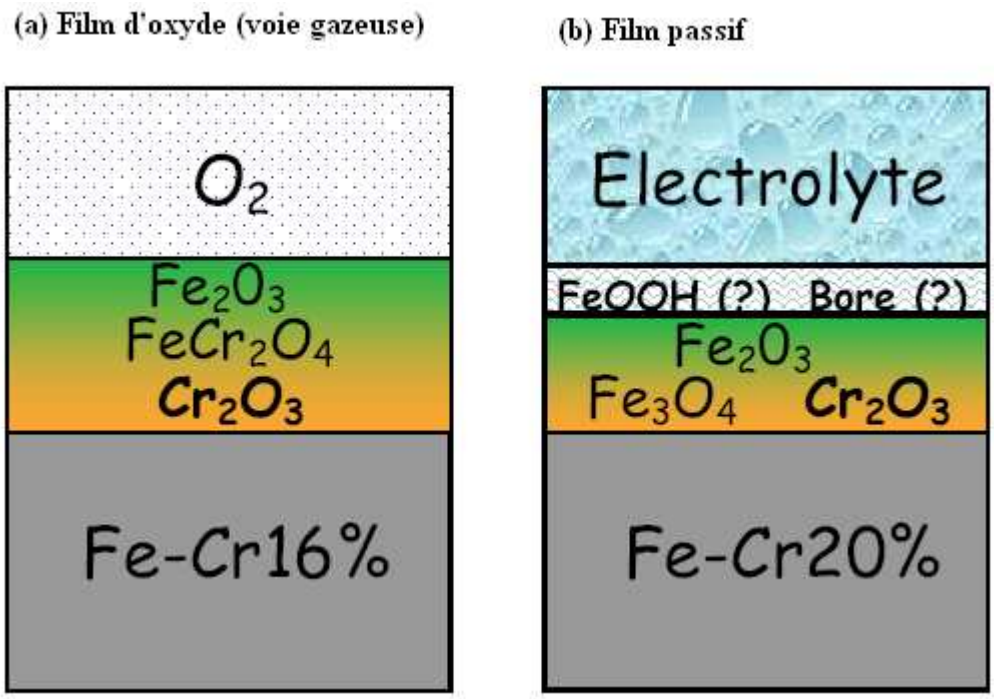


Figure III- 4 : possible des films formés sur l'alliage (a) Fe-Cr16% sous pression partielle d'oxygène à la température ambiante et (b) Fe-Cr20% à 0,2V/ECS en solution tampon borate [53].

Tous milieux confondus, l'épaisseur des films évolue de 1,2 à 2,5 nm. En milieu acide, elle est plus importante à hauts potentiels et pH élevés.
D'autre part, la partie oxydée du film s'épaissirait pendant le vieillissement des films alors que la partie externe hydratée disparaîtrait progressivement**.**

Les mécanismes de formation des films oxydés par voie sèche sont assez bien connus, ceux des films passifs le sont moins en raison de la rapidité des processus mis en jeu par voie aqueuse **[53].**

III -3 La passivité

La passivité des aciers inoxydables est due à la formation d'une couche d'adsorption, tandis que celle des métaux réfractaires comme le titane ou le tantale est due à la croissance d'une couche d'oxyde qui est beaucoup plus épaisse. On peut passiver le métal en provoquant une oxydation anodique préalable. Dans certains cas, où le phénomène de passivation ne se produit pas naturellement, on modifie les conditions électrochimiques ambiantes de façon à ce qu'une couche passive prenne naissance. On peut polariser la pièce à protéger de manière à ce que son potentiel se situe dans une zone dite de passivité **[27].**

La surface d'un matériau métallique exposée à un milieu aqueux se recouvre assez fréquemment d'un film passif, qui est une couche barrière très fine généralement formée d'oxydes qui diminue de façon très importante la vitesse de corrosion sans toutefois la stopper complètement **[27].**

La caractéristique anodique d'un matériau passivable se présente, sous la forme schématisée par la (fig. 5. a, b), avec Trois domaines :

- un domaine d'activité (E<Epp) ou le métal subit une corrosion active.
- un domaine de passivité ou domaine passif, ou la surface du métal est protégée par une couche oxydée dite couche passive ou film passif.
- un domaine de corrosion rapide à haut potentiel (E<Etr) suivant les cas, il peut s'agir soit d'une dissolution de couche passive et l'on parle alors de domaine de Transpassivité, soit d'une corrosion localisée qui prend généralement la forme d'une corrosion par piqûre **[27].**

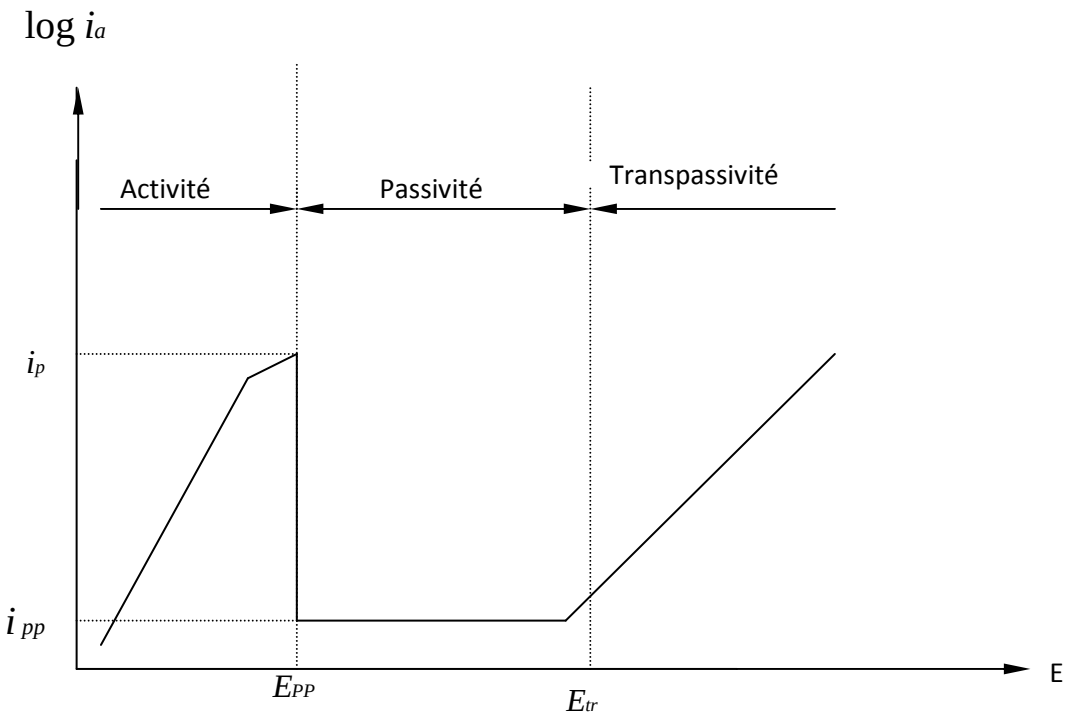


Figure III- 5. a : Transpassivité à haut potentiel.

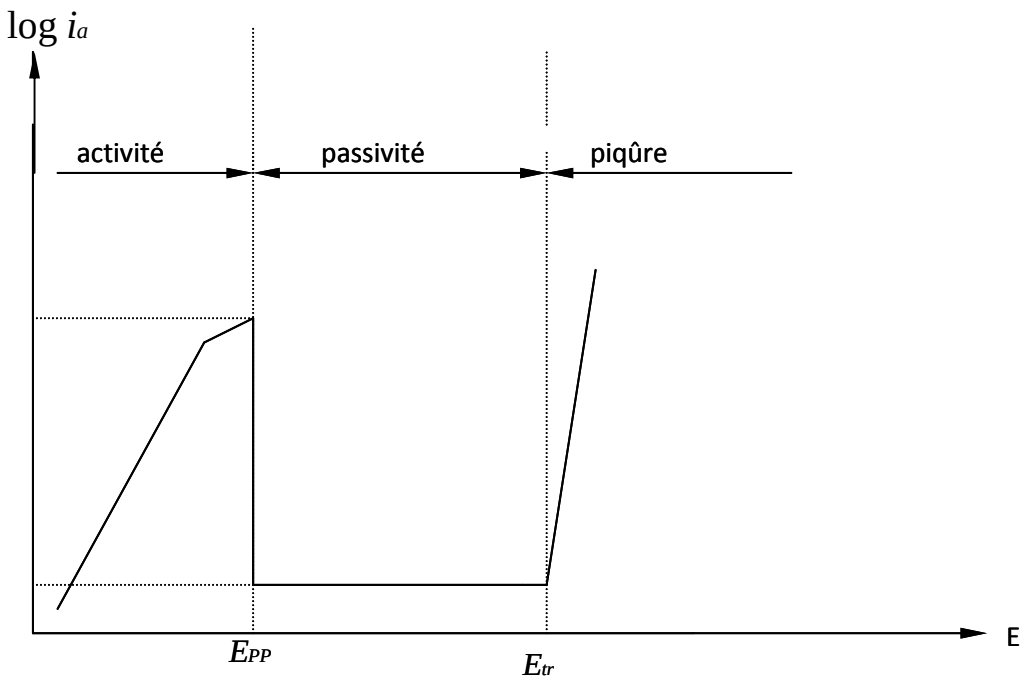


Figure III- 5.b : Piqûre à haut potentiel

La résistance à la corrosion des aciers inoxydables est assurée par la présence, à la surface du matériau, d'un film ou **couche passive** qui agit comme une barrière entre l'alliage et le milieu environnant **[45]**.

Le film passif est continu, non-poreux et insoluble dans un grand nombre de milieux. De plus, le film passif possède la propriété de se reconstituer spontanément après un endommagement.

Dans des solutions de sueur synthétique :

a) Les aciers inoxydables à faible teneur en soufre (AISI 304 et 316L) possèdent une excellente résistance à la corrosion, caractérisée par la présence d'un **état passif [45]**.

Le molybdène, renforce les propriétés de la couche passive et rend tous les aciers en contenant (martensitiques, ferritiques, austénitiques et duplex) particulièrement résistant à la corrosion par piqûre dans les milieux chlorurés **[45]**.

III -4 Le film passif

III -4-1 Généralités

En milieu aqueux, rappelons les processus concurrents suivants (figure III-6) :

(1) **la formation des cations métalliques Mn^+** à l'interface interne métal/oxyde par la réaction anodique :

$$M \rightarrow M^{n+} + ne^-$$

(2) **la dissolution** des produits de corrosion lorsque le pH de l'électrolyte l'autorise **[53].**

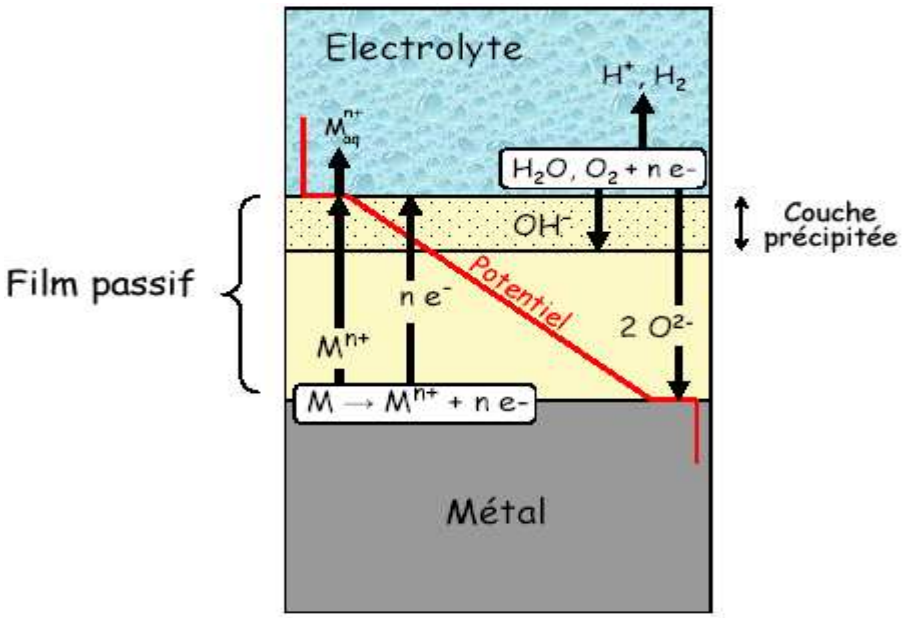


Figure III -6 : Schématisation des flux de matière (électrons, ions) et réactions électrochimiques participant au processus de croissance d'un film passif formé sur un métal placé en solution aqueuse à température ambiante [53].

Lorsqu'un métal se dissout dans un milieu, sa surface est le siège d'une réaction anodique qui correspond à l'oxydation des atomes métalliques, c'est-à-dire dans le cas du fer :

$$Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e^{-} \quad \text{(eq. III -1)}$$

Où z est la valence du métal, en milieu acide, la réaction cathodique correspond à :

$$H^{+} + e^{-} \rightarrow \tfrac{1}{2} H_2 \ (\text{ou } H_3O^{+} + e^{-} \rightarrow H_2O + \tfrac{1}{2} H_2) \quad \text{(eq. III -2)}$$

et en milieu neutre aéré

$$\tfrac{1}{2}O_2 + H_2O + 2e^{-} \rightarrow 2OH^{-} \quad \text{(eq. III -3)}$$

La réaction anodique (eq. III -1) se décompose en fait en plusieurs réactions Intermédiaires. Dans le cas du fer, les espèces intermédiaires de la réaction anodique en milieu aqueux sont des espèces hydroxylées qui sont adsorbées sur la surface.

Des mécanismes simples ont été proposés

$$Fe + H_2O \rightarrow Fe(OH)^{+}_{ads} + H^{+} + 2e^{-} \quad \text{(eq. III -4)}$$

$$Fe(OH)^{+}_{ads} + H^{+} \rightarrow Fe^{2+} + H_2O \quad \text{(eq. III -5)}$$

Lorsque le métal est au potentiel d'abandon dans la solution, l'intensité de la réaction Anodique (*iA*) est égale à celle de la réaction cathodique (*iK*) en valeur absolue (fig.III -7).

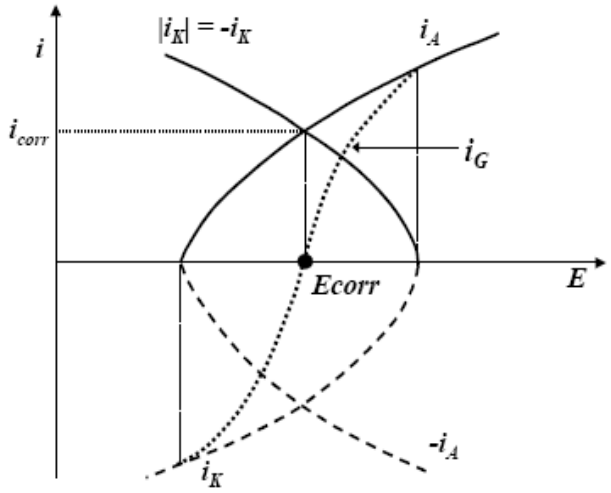


Figure III -7 : Evolution des courants anodiques i_A et cathodique i_K en Fonction de la différence de potentiel métal-solution (*E*). Le courant global $i_G = i_A + i_K$ s'annule au potentiel de corrosion E =E_{corr}

Le Potentiel pris par le métal est appelé potentiel de corrosion (*Ecorr*) ou encore potentiel libre ou potentiel d'abandon. Le courant global, *iG = iA + iK*, s'annule au potentiel de corrosion. Si le métal est polarisé positivement (*E*-Ecor ≥0), la réaction de dissolution anodique sera Prépondérante. L'intensité de cette réaction dépend aussi bien du potentiel appliqué entre le métal et le milieu que du pH de la solution **[42].**

Le courant n'augmente plus et commence à diminuer notablement (fig.III -8) suite à la formation d'une couche constituée par des espèces oxydées, par exemple :

$$Fe(OH)^{+}_{ads} + H_2O \rightarrow Fe(OH)_2 + H^{+} + 2e^{-}$$ **(eq. III-8)**

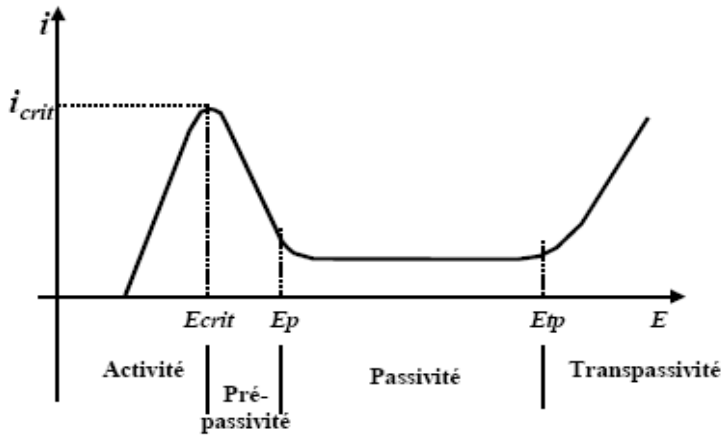


Figure III -8 : Evolution du courant anodique et traduction électrochimique des Phénomènes de passivité sur le courbe *i = f (E)*.

En fait, dans le cas des aciers inoxydables, ce sont les hydroxydes et oxydes de chrome de l'alliage qui joue un rôle important voire primordial dans cette passivation Puisque la teneur minimale en chrome dans l'alliage pour obtenir une passivation naturelle se Situe entre 12 et 18 % selon le milieu ambiant. Les espèces intermédiaires adsorbées sur la surface conduisent à la formation d'une Couche stable d'hydroxydes et cette couche est suffisamment compacte pour que la dissolution du métal soit bloquée. Lorsque *E* est inférieur à *Ecrit*, c'est-à-dire dans une région Appelée la zone de dissolution active, la réaction anodique est l'équation III-1, elle-même étant la somme des équations III-4 et III-5.

En revanche, lorsque *E* est supérieur à *Ecrit*, l'équation III- 6 remplace l'équation III -5. Dans le domaine prépassif (*Ecrit* < *E* < *Ep*), l'équation III-5 est Remplacée progressivement par l'équation III-6. C'est la raison pour laquelle le courant diminue dans cette zone. Lorsque *Ep* < *E* < *Etp*, le film se stabilise et la vitesse de corrosion est très faible et constante **[42].**

III -4-2 Définitions d'un film passif

Les aciers inoxydables ont la particularité de se recouvrir d'un film d'oxydes dit film passif protecteur leur conférant une bonne résistance à la corrosion. L'existence de ces formes oxydées superficielles peut être prévue par des diagrammes potentiel-pH de Pourbaix.

Cependant, la stabilité et les propriétés protectrices des films d'oxydes relèvent plutôt de facteurs structuraux et cinétiques. Les éléments d'alliage comme le chrome améliorent la stabilité des films passifs. Pour déterminer la plus ou moins grande résistance à la corrosion

des aciers inoxydables, il convient donc de connaître les caractéristiques physico-chimiques de ces couches d'oxydes [**40].**

III -4-3 Formation d'un film passif

La couche d'oxydes passivante se forme spontanément en milieu aqueux et dans l'air ambiant. Le modèle le plus cité décrivant la formation du film passif est le modèle d'Okamoto Les principaux constituants de la couche d'oxydes sont les cations métalliques M^{n+} (principalement Fe^{2+}, Fe^{3+} et Cr^{3+}) qui ont une forte affinité avec l'oxygène et s'oxydent rapidement. Les molécules d'eau proches de la surface se déprotonent et forment des ions HO^- ou O^{2-} afin d'équilibrer les charges à proximité de la surface (électroneutralité).
Les cations M^{n+} s'associent avec les anions HO^- et O^{2-} pour former respectivement des hydroxydes et des oxydes.

Il en découle une structure bicouche pour le film passif en fonction de son hydratation : la couche interne, proche de l'interface métal/film passif, serait constituée d'oxydes, et la couche externe, en contact direct avec le milieu aqueux, serait plus hydratée et constituée d'hydroxydes et de molécules d'eau « liées » à la surface **[42].**

Les principes de base de formation d'un film d'oxydes sont les suivants :
-l'oxydation des constituants de l'alliage,
-le transport des ions à travers les couches déjà formées,
-les interactions avec l'électrolyte : dissolution, précipitation, adsorption d'espèces en solution.
Suivant la nature du film qui peut être du type "oxyde cristallisé" ou du type "oxyde hydraté", plusieurs modèles de formation des oxydes ont été proposés **[40].**
Certains auteurs proposent une adsorption préalable de l'oxygène de l'eau sur la surface, suivie d'une dissolution des cations métalliques de l'alliage, qui échangent alors leur position avec l'oxygène. D'autres suggèrent la formation initiale d'un film constitué de molécules d'eau amorphe ou semi-organisé dans lequel les cations métalliques de l'alliage s'insèrent en fonction de leur affinité pour l'oxygène de l'eau.

Une déprotonation partielle expliquerait l'évolution progressive d'une structure "métal-eau liée" H_2O-M-H_2O vers un hydroxyde OH^-M-OH puis un oxyde O-M-O. Les couches internes du film seraient ainsi enrichies en oxydes alors que les parties externes seraient constituées d'hydroxydes et de structure "eau liée".L'oxygène présent dans la couche passive proviendrait non pas de l'oxygène moléculaire dissous dans l'eau de mer, mais de l'oxygène de la molécule d'eau **[40].**

a. Modèle d'un oxyde cristallisé

Dans le modèle dit « place Exchange model » de Sato et Cohen, une couche d'oxygène ou d'eau est adsorbée à la surface du métal et change de place avec les atomes métalliques sous-jacents. La répétition du processus mène à la formation du film passif, avec déshydratation progressive de l'interface film-métal **[42].**

b. Modèle d'un oxyde hydraté polymérisé

Ce modèle, le plus couramment adopté, est celui proposé par Okamoto La figure III-9 représente schématiquement ce modèle. L'eau joue un rôle important sur la passivation en liant les « chaînes polymères » d'oxyde sur la surface dans une structure amorphe ou semi organisée. Dans les régions où le film n'est pas présent, la production des ions métalliques a lieu avec la formation de l'espèce MOH^+. Cette espèce est alors « capturée » par les molécules d'eau environnantes et « précipitée » sous forme d'un film solide avec un haut degré d'hydratation. La polarisation anodique ou le vieillissement naturel dans l'eau, conduisent à la déprotonisation progressive du film Okamoto postule que trois sortes de ponts existent entre les ions métalliques : HO-MHO, -OH-M-OH- et -O-M-O-. Ce modèle était proposé initialement pour l'acier inoxydable, mais il a été également appliqué au fer. En résumé, Okamoto suppose que le film passif est constitué d'un oxyde hydraté ou ayant une structure de gel. La couche externe est essentiellement sous forme hydroxyde alors que la couche interne est plus sous forme d'oxyde.

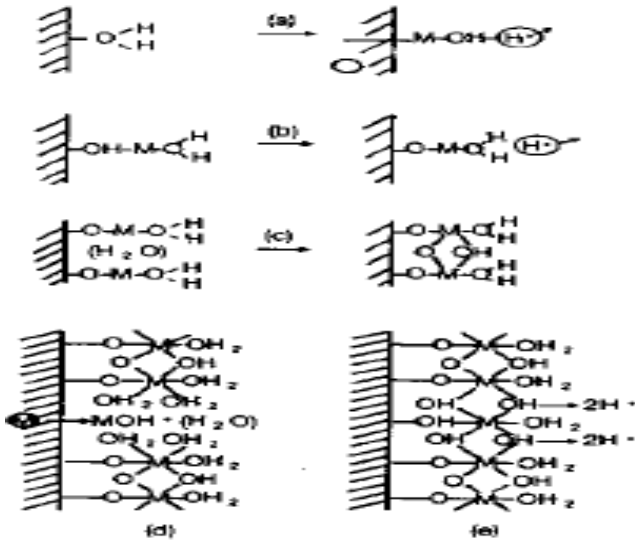


Figure III -9 : Représentation schématique de la formation d'un film passif par déprotonation de l'eau
(a): dissolution d'un cation et déprotonation
b): répétition du processus;
(c)"pontage" entre sites voisins
(d) film partiellement formé: il subsiste un point de dissolution facile
(e) film consolidé par déprotonation et formation d'un "pont" au point de dissolution facile; le résultat est un film moins hydraté [46].

II -4-3-1 Cas particulier des aciers inoxydables

Les films passifs formés sur acier inoxydable sont plus minces que ceux formés sur le fer pur et ont une composition plus complexe. Bien qu'il soit connu que le film formé sur acier inoxydable est enrichi en chrome par rapport au substrat (fig. III-10), beaucoup de doutes subsistent encore au sujet de la composition et de la structure du film, aussi bien que sur le rôle des éléments d'alliage [**42]**.

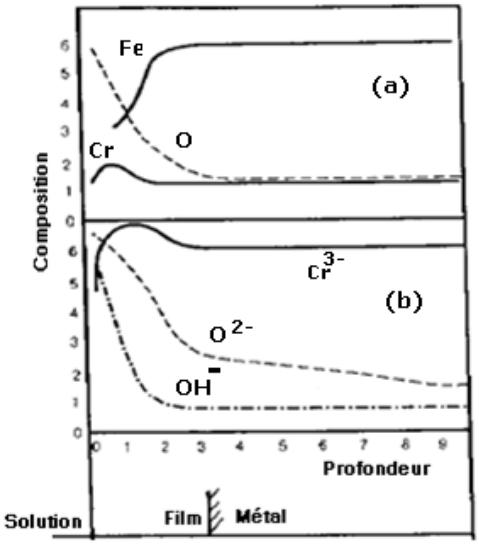


Figure III-10 : Profils de composition superficielle dans le film passif obtenus sur un acier à 17% de chrome : (a) spectrométrie Auger (AES); (b) spectrométrie ionique (SIMS) [42].

Pour ce qui concerne la structure du film, les études les plus récentes confirment la présence d'un type d'oxyde duplex avec une couche intérieure enrichie en chrome et une couche externe enrichie en fer comme le suggère la figure III-11**[42]**.

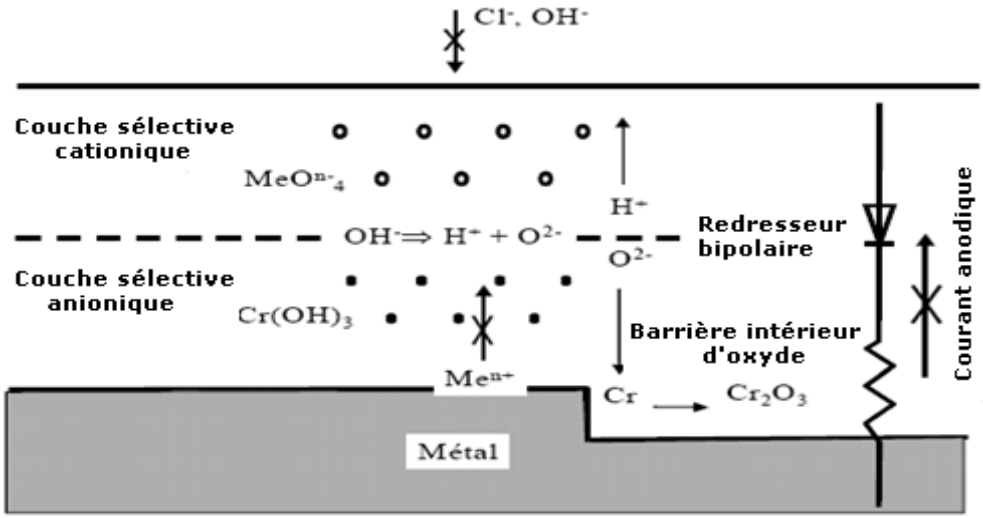


Figure III -11 : Modèle de bipolarité basée sur des résultats d'analyse RHEED et XPS obtenus sur AISI 304 en solution H_2SO_4 [42].

*** Modèle de bipolarité (fig. III -11)**

Le modèle décrit précédemment le film comme un redresseur ionique bipolaire. La couche intérieure est constituée par Cr_2O_3 et $Cr(OH)_3$. Elle est sélective anionique sous l'effet de la réaction directe du Cr avec H_2O. La couche extérieure riche en Fe, incorpore des ions SO_4^{2-}, ce qui la rend sélective cationique.

Lorsqu'un potentiel anodique est imposé au système, une réaction de déprotonisation a lieu dans la couche interne près de l'interface interne du film duplex, ayant pour résultat la diffusion de proton vers la solution à travers la couche externe. Puisque la couche interne est sélective anionique, il est difficile pour des cations métalliques de quitter le substrat.

Par conséquent, les ions O^{2-} provenant de la réaction de déprotonisation s'accumulent à l'interface, puis diffusent vers l'interface film/substrat et conduisent à la formation d'un oxyde déshydraté **[42].**

III -4-4 Morphologie

La figure III-12 représente quelques morphologies de la couche d'oxyde formées à haute température. Dans les solutions acides, la couche d'oxyde forme un film épais multi-laminé qui se développe au cours du temps selon une loi linéaire (figure III-12.c).

Dans les solutions alcalines, plusieurs types d'oxydes ont été observés :

− Une couche unique d'oxyde formée par des cristaux denses de magnétite, (figure III-12.d). Des examens métallographiques ont révélé l'existence d'une couche poreuse irrégulière et fine sous les cristaux. Cette microstructure est observée dans des capsules en acier à des températures élevées de 300 à 350°C.

− Une couche poreuse peu protectrice formée par la magnétite en poudre est observée dans des solutions très alcalines (figure III-12.b). L'oxyde se développe selon une loi linéaire.

− Un double couche de magnétite, figure III.12.a, Le film se développe selon une loi parabolique. Il est généralement admis que la couche interne occupait le même volume que le métal consommé, sa croissance s'effectue vers l'intérieur. Elle est constituée par des petits grains equiaxiaux de taille de 0.05 à 0.2µm. Cette sous-couche est compacte, adhérente et continue ; Différents structures ont été reportées concernant cette sous couche interne :

- Structure poreuse : la porosité varie de 0.3 à 15 %,
- Structure microporeuse : la porosité est globalement occlue, c'est à dire qu'il n'y a pas d'interconnections entre les pores ;
- Structure dense non poreuse.

Concernant la sous-couche externe, elle est constituée de gros cristaux tétraédriques ou octaédriques (0.5 à 5µm). Elle se forme par redéposition des ions ferreux en solution. Puisqu'elle se développe en espace non confiné, cette sous-couche n'est pas forcement continue et uniforme et, elle est peu adhérente. Sa croissance est contrôlée par la solubilité et la concentration du fer en solution. La nucléation des premiers cristaux d'oxyde est influencée par l'état de surface initial de l'acier.

cette oxydation en double couche pouvait être généralisée pour tout types d'acier en solutions moins agressives et à des températures inférieures à 200°C **[51].**

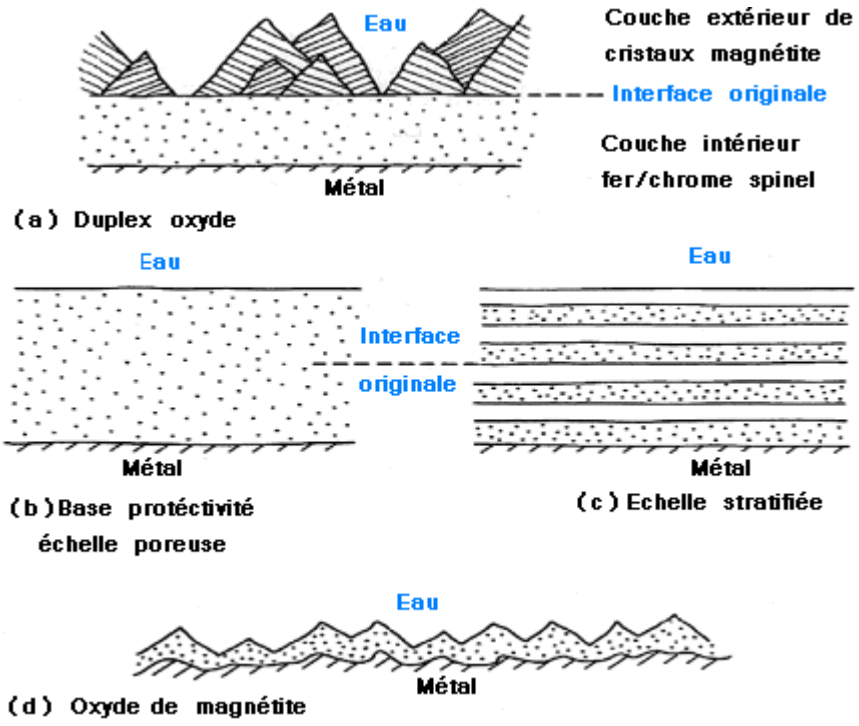


Figure III - 12: Schéma représentatifs des morphologies de la couche d'oxyde obtenues à haute température [51].

III -4-5 Propriétés électroniques et composition chimique du film passif

Certains auteurs proposent une structure bicouche des films passifs formés sur acier inoxydable en fonction du profil de composition chimique. En raison de la faible mobilité du chrome et de la dissolution préférentielle du fer, les couches les plus internes seraient enrichies en chrome, alors que les couches externes seraient plutôt enrichies en fer. Ces résultats sont toutefois à nuancer, car ils sont très fortement affectés par les conditions expérimentales : composition chimique de l'électrolyte, pH, traitement de surface

semblerait en particulier que le pH de la solution d'immersion ait une forte influence sur la composition et sur les propriétés électroniques des films passifs d'acier inoxydable. La zone interne serait enrichie en chrome et la zone externe en fer en conditions neutres ou basiques, alors qu'un pH acide aurait plutôt tendance à enrichir la zone externe en chrome et la zone interne en fer. En eau douce naturelle, les conditions neutres ou très légèrement basiques devraient donc générer un film plutôt enrichi en chrome en zone interne et enrichie en fer en surface**,**l'étude des films passifs doit donc prendre en compte le pH de l'électrolyte environnant **[43].**

- **Milieux neutres ou légèrement basiques**

Des mesures de Mott-Schottky effectuées sur un inox 304 en solution tampon acide borique/borates (pH 9,2) ont montré que le comportement semi-conducteur du film passif se divise en deux régions (figure III-13).

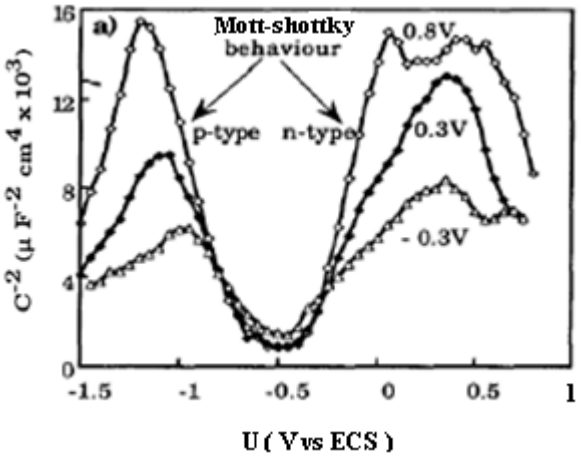


Figure III-13 : diagramme de Mott-Schottky d'un échantillon d'acier 304 en solution tampon acide borique/borates (pH 9,2) [43].

En dessous d'un potentiel de bandes plates U_{fb} d'environ -0,5 V/ECS, le film passif se comporte comme un semi-conducteur de type p (pente négative sur la courbe $C^{-2}(E)$).

Au-dessus de U_{fb}, le film passif se comporte comme un semi-conducteur de type n. Cette allure est trouvée de façon très générale en milieu aqueux **[46].**

Il s'avère que la couche d'oxydes formée sur du fer pur se comporte comme un semi conducteur de type n au-dessus de -0,5 V/ECS, alors que le comportement de type p n'est pas retrouvé. Le comportement de type n au-dessus de U_{fb} serait donc dû aux oxydes de fer du film passif.

Par ailleurs le tracé des diagrammes de Mott-Schottky pour différents alliages Fe-Cr (avec une teneur en chrome allant de 0 à 30 % par pas de 5%) montre que lorsque la teneur en chrome augmente, la pente de la partie linéaire correspondant à un semi-conducteur de type p

croît, alors que la zone correspondant à la semi-conductivité de type n n'est pas affectée. D'après plusieurs auteurs, les oxydes de chrome sont généralement des semi-conducteurs de type p. Pour le film passif, le comportement de semi-conducteur de type p en dessous de -0,5 V/ECS semble être dû aux oxydes de chrome.

Ceci est confirmé par la ressemblance des diagrammes de Mott-Schottky réalisés sur le 304 et sur un alliage Fe- 15%Cr. Les analyses Auger révèlent une structure duplex, composée d'une fine couche interne d'oxydes de chrome (3-4 couches atomiques, probablement de la chromine Cr_2O_3), et d'une zone externe mélange d'oxydes de fer (Fe_2O_3 probablement) et de nickel. La couche interne d'oxydes de chrome est responsable de la semi-conductivité de type p (potentiels inférieurs a -0,5 V/ECS) alors que la couche externe d'oxydes de fer donne un caractère semi-conducteur de type n (potentiels supérieurs à 0,5 V/ECS). Une autre étude portant sur l'acier inoxydable 304 dans la même solution tampon a confirmé que le film passif à une couche interne principalement constituée de Cr_2O_3 **[43].**

Des mesures de photoélectrochimie, d'impédance et des analyses Auger ont montré sur les aciers inoxydables 304 et 316 que les films d'oxydes formés à haute température et les films passifs ont une structure duplex. La couche interne, formée majoritairement d'oxydes de chrome (chromine Cr_2O_3) et d'oxydes mixtes contenant du fer (spinelles type chromite $FeCr_2O_4$), se comporte comme un semi-conducteur de type p.

La couche externe, composée principalement d'oxydes de fer (magnétite Fe_3O_4, qui est un spinelle inverse) et d'oxydes mixtes contenant du nickel (spinelles inverses type $Ni_{0,75}Fe_{2,25}O_4$), se comporte comme un semi-conducteur de type n. Un tel film passif se comporte donc globalement comme une jonction p-n. La conduction peut être assurée par des électrons et par des trous **[43].**

Dans le modèle de structure électronique proposé, le film est décrit comme une hétérojonction p-n où les zones de charges d'espace ne sont pas juxtaposées mais localisées au niveau des interfaces métal/Cr_2O_3 et oxydes de fer/électrolyte **[47].**

En milieu **aqueux neutre ou basique**, le film passif est un film stratifié en fonction de sa composition chimique (oxydes de chrome proches de l'interface métal/film passif, oxydes de fer proches de l'interface film passif/électrolyte).

La couche interne riche en chrome soit constituée principalement de Cr_2O_3 et de spinelles directs (type chromite $FeCr_2O_4$), alors que la couche externe riche en fer serait constituée principalement de Fe_2O_3 et de spinelles inverses (Fe_3O_4, oxydes mixtes contenant du nickel) **[43].**

- **Milieux acides**

Dans un travail récent, le film passif développé sur un alliage Fe-18Cr en solution neutre ou légèrement basique (tampon acide borique/borates de pH 8,4) est comparé au film passif développé sur le même alliage en solution acide (0,1 M de H_2SO_4). Dans les deux conditions,

les résultats de photoélectrochimie permettent de dire que les films sont constitués d'une couche interne d'oxydes ayant une énergie de gap Eg de 3,4-3,5 eV (caractéristique de Cr_2O_3) et d'une couche externe d'hydroxydes ayant un Eg de 2,4 eV (caractéristique de $Cr(OH)_3$). Aucun oxyde de fer n'est détecté par mesure de photocourant. L'accent est ici mis sur la stratification oxyde/hydroxyde [**43]**.

D'après une autre étude, en milieu acide, le nombre de porteurs de charges est élevé (pente du diagramme de Mott-Schottky faible), l'épaisseur faible, le film passif est fin et très conducteur. En milieu neutre ou alcalin, le film passif est plus épais, sa densité de porteurs de charges est plus faible, la couche externe est enrichie en hydroxydes de fer et la couche interne enrichie en oxyde de chrome **[43].**

- **Eau de mer artificielle**

Les analyses Auger montrent que les films forment sur deux aciers inoxydables austénitiques (16,4Cr-1,98 Mo-11Ni et 25Cr-4,7 Mo-25 Ni) en eau de mer artificielle (pH compris entre 7,5 et 8) sont très minces et principalement constitués d'oxyde de chrome. Le rapport Cr/O donne une stoechiométrie caractéristique de Cr_2O_3. L'alliage contenant le moins d'éléments d'alliage contient un peu d'oxyde de fer en extrême surface. Du nickel est détecté principalement entre les oxydes de fer et les oxydes de chrome (zone intermédiaire du film passif). Le potentiel de bandes plates de -0,5 V/ECS caractéristique des oxydes de fer est trouvé dans les deux cas, même dans le cas de l'alliage ne présentant quasiment pas de fer dans sa couche passive **[43].**

Le film contient très majoritairement de la chromine Cr_2O_3, les oxydes de fer et de nickel restant très minoritaires. Les oxydes de fer influencent néanmoins les propriétés de semi-conductivité et génèrent un comportement de type n au-dessus de Ufb (qu'ils imposent égal à -0,5 V/ECS) **[43].**

D'autres travaux montrent que les films passifs formés sur acier inoxydable en eau de mer naturelle sont stratifiés. La couche interne est particulièrement enrichie en chrome, alors que la couche externe (proche de l'électrolyte) est enrichie en fer **[43].**

Les diagrammes de Mott-Schottky montrent qu'en eau de mer artificielle, le temps d'immersion a une influence sur les propriétés de semi-conductivité du film passif. Au cours du temps, le nombre de porteurs de charge diminue pour la partie semi-conductivité de type n (potentiel supérieur à -0,5 V/ECS), et donc l'épaisseur de la couche de charges d'espace augmente. Enfin, certains ions (tels que $Cr_2O_7^{--}$) peuvent inhiber l'action nocive des chlorures en se substituant aux molécules d'eau sur certains sites, en concurrence avec les ions Cl^-**[43].**

III-4-6 Structure et propriétés du film passivant

- **Epaisseur et composition**

L'épaisseur du film de passivité est, suivant le cas, de l'ordre de à 10 à 100 A°.Du point de vue compositionnel, le film est composé majoritairement de molécules d'eau, d'anions OH^- et de cations de métaux oxydables (dans les aciers inoxydables industriels: Fer, Chrome, Silicium, Aluminium...). pour un acier à 17 % Cr. On note un maximum relatif de concentration en Cr dans le film passivant ;un maximum de ce type est également obtenu pout tous les éléments plus oxydables que le fer(Si, Al.)Lorsqu'ils sont en quantité suffisante, mais son intensité dépend beaucoup des conditions de préparation de la surface **[44].**

Dans les aciers austénitiques, il ne semble pas que le Nickel participe directement à la composition du film passif ; cet élément semblant agir plutôt par son rôle modérateur lors de la dissolution anodique en régime actif. De même, dans les aciers au Molybdène, cet élément ne se détecte que sur la partie la plus externe du film passivant et son rôle exact dans les mécanismes de passivation fait l'objet de nombreuses discussions **[44].**

En particulier, la composition du film passif dépend à la fois :

-Du substrat métallique ;

-Des traitements de surface subis par le métal ;

-Et de la solution aqueuse dans laquelle il est immergé.

A ce propos, soulignons que, sous nos climats, l'air atmosphérique agit sur les surfaces métalliques comme une solution aqueuse, au point qu'on a pu simuler le vieillissement "naturel" des surfaces en atmosphère par des immersions de données plus courtes, dans des solutions de compositions convenables **[44].**

- **Propriétés électriques**

La figure III-14 représente schématiquement les différences de potentiel Emf, Efs et Ef aux interfaces métal film (mf), film solution (fs) et à l'intérieur du film (f). Si L est l'épaisseur du film (de l'ordre de quelques dizaines d'A°), le champ électrique e = Ef/L peut atteindre des valeurs très élevées, de l'ordre de 106 V/cm. Il en résulte une pression d'électrostriction, qui doit être équilibrée par la tension superficielle intrinsèque (énergie de surface) du film.

Selon,l'écart p entre cette pression et la pression extérieure est égal à :($p = \varepsilon (\varepsilon - 1) q^2 /2 - t /L$) où t est la tension de surface et la constante diélectrique.Un ordre de grandeur de 500 kgf / cm^2 peut facilement être atteint pour p dans les conditions d'épaisseur et de champ électrique qui règnent dans le film **[44].**

Le transfert des espèces ioniques était très limité, on peut souvent considérer le film passif comme une résistance, une capacité, ou plus généralement une impédance, pour lesquels la conductivité électronique et largement prépondérante. De plus, dans un certain nombre de cas, le comportement du film apparaît comme celui d'un semi-conducteur, ce qui explique la réponse photoélectrique que l'on peut observer lors d'une irradiation convenable.

Ce comportement semi conducteur induit la possibilité d'une charge d'espace aux interfaces mf et/ou fs **[44].**

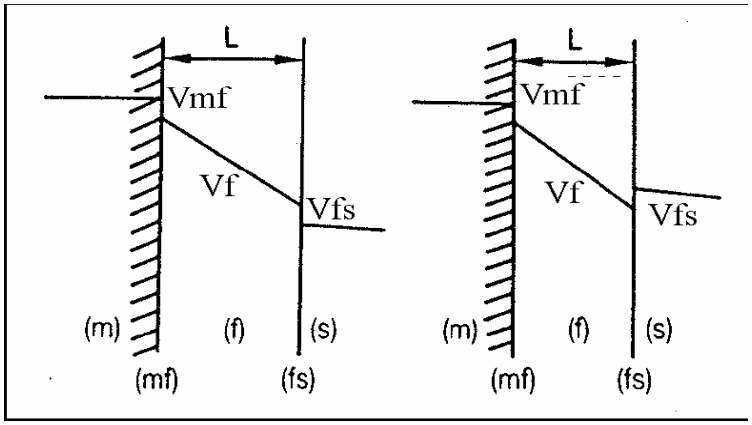


Figure III -14: Répartition des potentiels à l'interface métal-solution

- **Structure**

Les premiers modèles concernant le film passif faisait référence à un oxyde bien défini, du type $\{Fe, Cr\}_2O_3$ par exemple. Par la suite, on a été amené à supposer que le film est constitué d'oxyhydroxydes hydratés peu organisés.

Dans la quasi totalité de ces modèles, néanmoins, la force motrice assurant la croissance du film est due à l'existence du champ électrique.

Dans les modèles faisant intervenir un oxyde défini, l'oxygène (de l'eau) se fixerait d'abord par adsorption sur la surface métallique,puis les ions métalliques et l'oxygène échangeraient leurs positions (mécanisme dit de "changement de place"), la répétition de ces processus conduisant à la formation du film (fig III-15) **[44].**

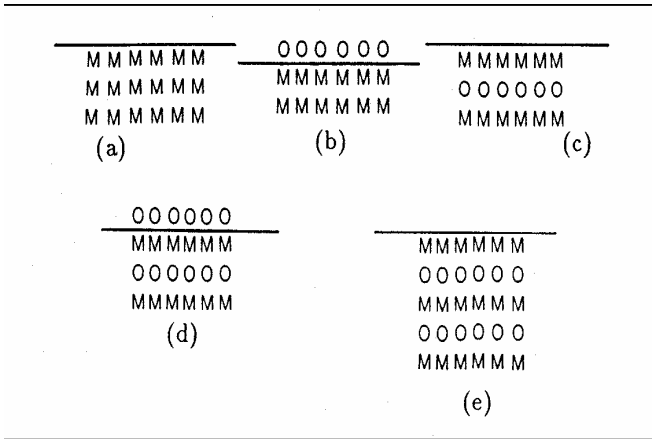


Figure III- 15:Construction d'un film d'oxyde à partir du métal "libre" (a) par adsorption d'oxygène (b), puis "changement de place" (c) et répétition du processus (d + e)

D'autres modèles suggèrent que le film se développe à partir d'un film initial à base de molécules d'eau, plus ou moins "amorphe" ou semi-organisé à la surface du métal .Dans ce réseau très perturbé, les cations en provenance du substrat sont injectés sous l'influence de la différence de potentiel métal solution, et ce, d'autant plus, que leur affinité pour l'oxygène de l'eau est importante. La neutralité électrique du film serait conservée par l'éjection du nombre de protons correspondant aux charges cationiques injectées. Cette "déprotonation" ferait progressivement évoluer le film depuis une "structure" d'eau adsorbée vers celle d'un oxyde, avec tous les intermédiaires possibles **[44].**

Finalement, on retrouve dans le film de l'eau résiduelle ("eau liée") des ions O^{--} et oH^{-}, et des cations métalliques liés à l'oxygène sous forme "oxyde" ou "hydroxyde". Il est probable que les couches internes du film se rapprochent d'un oxyde et les couches externes d'une structure d'eau liée et/ou d'hydroxydes.

Ce modèle très général, a été d'abord suggère indépendamment de la nature de l'alliage, puis à reçu une confirmation indirecte dans le cas des aciers inoxydables avec les travaux d'Okamoto. Pour expliquer leurs résultats, ces auteurs doivent en effet supposer que le film passif est constitué d'un oxyde hydraté ou ayant une structure de gel. La polarisation anodique conduit à la déprotonation progressive du film et au passage de cations à travers l'interface mf

La formation préalable d'un composé intermédiaire (MOH) qui, une fois capturé par les molécules d'eau environnante "précipite" sous forme d'un film solide. Un film fraîchement formé de cette façon comporte encore de nombreuses molécules d'eau liée, mais son "vieillissement" s'accompagne d'une déshydratation et la structure H_2O-M-H_2O est progressivement remplacée par une structure OH-M-OH, qui évolue ensuite
vers l'oxyde O-M-O **[44].**

- **Le transport ionique à travers le film**

Même si, par définition, la conductivité ionique du film est faible, elle n'est pas nulle et correspond à une densité de courant de l'ordre de 1 A/cm^2 c'est-à -dire qu'un atome de surface est concerné toutes les 103 sec. Il en résulte un certain nombre de perturbations, même dans un film à l'état stationnaire. Plusieurs phénomènes accompagnent ce transfert ionique de cations à travers le film:

1°) Les cations fournis à la solution extérieure doivent être évacués ; en l'absence de mouvements de convection, cette évacuation se fait par diffusion et engendre un gradient de concentration dans la solution, au voisinage de l'interface fs. Les cations en excès s'hydrolysent et provoquent ainsi une augmentation locale d'acidité.

2°) Dans le cas où le film est un oxyde, on conçoit que l'extraction d'un cation à l'interface fs engendre la présence d'une lacune dans le film, au voisinage de cet interface. Lorsque la structure du film est plus complexe, nous postulons que l'extraction d'un cation peut également s'interpréter en termes de "défaut ponctuel", du type "lacune". Cette hypothèse est rendue plausible parce que le flux de cations qui traverse le film est faible et que l'on peut raisonner le transfert d'un cation en terme de faible perturbation, par rapport à une structure de film passif globalement inchangée.

3°) La "lacune" produite à l'interface (fs) se propage par diffusion en champ électrique fort jusque vers l'interface (mf). Il en résulte un gradient de concentration en lacunes dans le film passif.

4°) Les cations métalliques du substrat franchissent l'interface (mf) et viennent annihiler les lacunes présentes dans le film près de (mf). Il revient d'ailleurs au même de dire que les lacunes franchissent l'interface (mf) puis diffusent vers le coeur du substrat. Il en résulte à la fois un excès de lacunes dans le film (au voisinage de mf), et un excès de lacunes à la surface du métal, qui régule la diffusion de la surface au coeur du métal.

5°) A l'état stationnaire, les diverses concentrations en défauts (lacunes, excès d'acidité à l'interface sf...), sont fonction croissante du flux j_M. Nous verrons plus loin comment une augmentation de ce flux peut engendrer des instabilités dans ce système dynamique **[44].**

-Interaction avec les ions Cl^-

La présence d'ions chlorures a tendance à favoriser les réactions de destruction du film passif au détriment des réactions qui participent à sa construction. Il s'ensuit une modification du point de fonctionnement du système thermodynamique métal/film/solution avec comme conséquence dans certains cas la rupture générale ou localisée du film. Pour expliquer ces phénomènes, de nombreux mécanismes ont été proposés (particulièrement pour les milieux neutres):

La première idée, très simple, est de considérer que, tout au moins dans certaines conditions de potentiel ou de pH, un chlorure d'ion métallique (par exemple MCl_3 dans le cas d'un ion trivalent comme le chrome) devient plus stable que l'oxyde ou l'hydroxyde du même ion. Cette idée est ancienne et a été quantifiée à l'aide de développements mathématiques avancés Elle reste fondamentalement discutée, en regard au manque de justification thermodynamique sur la stabilité relative des phases chlorure et oxy-hydroxyde. Signalons cependant, que, selon les auteurs la formation d'un "chlorure" MCl_3 se fait à partir de l'interface film-solution, ou à l'interface métal-film (ce qui suppose alors une étape de pénétration des ions cl^- depuis l'interface (mf) à travers le film (f), assez peu compatible avec les temps d'incubation mesurée pour l'amorçage de la corrosion par piqûres) **[44].**

Une autre idée, qui a permis d'expliquer semi-quantitativement nombre de résultats, est de considérer la possibilité d'adsorption des ions cl^- en surface (interface fs) sous l'action du champ électrique, par exemple en lieu et place des molécules (polaires) H_2O fixées sur les cations métalliques présents dans le film. La quantité d'ions Cl^- adsorbée dépend alors de la différence de potentiel Efs (donc de E) et peut être simplement évaluée à partir d'un isotherme d'adsorption .Dans l'hypothèse d'un film passif assimilable à un oxyde parfait, Mac Donald a proposé de considérer que les ions cl^- de la solution pouvaient se fixer sur les lacunes d'oxygène O^{--} du film, augmentant de la sorte la concentration des lacunes cationiques.

Enfin, notons que l'incorporation de Cl^- dans le film, même limitée à son extrême surface fs, est susceptible de modifier l'ensemble de ses propriétés, en particulier, selon SATO, de diminuer la tension superficielle qui équilibre la pression d'électrostriction .

Très rapidement, avait remarqué que les ions chlorures sont susceptibles d'accélérer la dissolution des cations à l'interface (fs), en favorisant la formation d'un complexe chloruré transitoire instable (par exemple MCl_3), qui se redissoudrait ensuite dans la solution en régénérant $3Cl^-$ mais en ayant extrait M^{+3} du film.

certains ions (tels que $Cr_2O_7^{--}$) peuvent inhiber l'action nocive des chlorures en se substituant aux molécules d'eau sur certains sites, en concurrence avec les ions Cl^- **[44].**

III -4-7 Caractéristiques du film d'oxydes

Les films superficiels sont des oxydes dont la structure et la stochiométrie dépendent à la fois du substrat métallique, des traitements de surface et des conditions de formation. D'une manière générale, ils sont composés de cations des métaux tels que le fer et le chrome, de molécules d'eau, d'anions (O_2^-, OH^-). D'autres anions provenant de l'électrolyte (Cl^-, SO_4^{2-}, ...) peuvent également se retrouver en quantité faible dans le film passif **[40].**

Le profil de composition chimique de la couche passive, conserve certaines caractéristiques principales schématisées à la figure **(**III- 16).

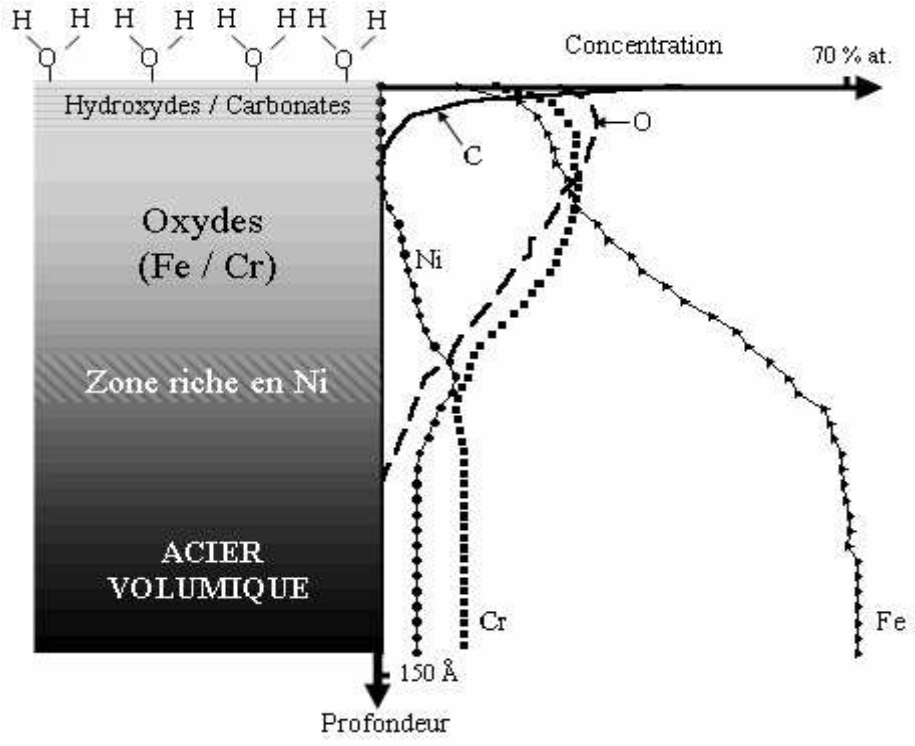


Figure III- 16 : Mise en évidence des différentes compositions de la couche passive d'un acier inoxydable. (*Échelles qualitatives).

Une couche d'eau est en permanence adsorbée à la surface du matériau. Une couche extrêmement mince d'hydroxydes et de carbonates se trouve en-dessous de cette couche d'eau .Les carbonates, provenant de contaminations extérieures, sous la couche d'hydroxydes/carbonates, se trouve une couche plus épaisse formée d'oxydes de chrome principalement, et moindrement de fer, qui constitue la partie principale de la couche passive. La concentration en chrome dans cette région est supérieure à sa concentration en volume dans l'acier; les atomes de chrome ont donc diffusé du volume vers la surface.

Cette diffusion des atomes de chrome crée une zone de déplétion, dont les lacunes sont comblées par les atomes de nickel qui diffusent à leur tour, formant ainsi une interface oxyde-métal enrichie en nickel **[48].**

La cinétique de formation de la couche passive exposée à l'air (ou à tout milieu oxydant) a fait l'objet de nombreuses théories. D'une manière générale, la croissance de la couche passive est rapide dans les premières secondes ou minutes d'exposition, puis ralentit.

Le réarrangement à longue portée des atomes de la couche est quant à lui un processus beaucoup plus lent qui demande plusieurs heures. Les films d'oxyde ne sont donc pas des milieux inertes. Ils sont le siège permanent de réactions dont l'équilibre dynamique engendre un caractère protecteur au métal, caractère accru par une augmentation de la teneur en chrome dans l'oxyde. Cet équilibre pourra être rompu selon les conditions auxquelles est exposé le métal: ce sont les phénomènes de corrosion **[48].**

III -4-8 Stabilités d'un film passif

La stabilité du film passif traduit la propriété de résistance à la corrosion d'un alliage.

La capacité de résistance est liée à la structure et la composition de ce film **[42].**

L'oxydation en milieu aqueux, suppose la stabilisation d'un mince film d'eau superficiel dans lequel plusieurs impuretés peuvent se dissoudre, et diverses réactions électrochimiques se développer **[43].**

Le rôle du Chrome est essentiel dans la stabilisation d'un film passivant, car cet élément est beaucoup plus oxydable que le Fer. On considère habituellement qu'un acier est "inoxydable" à partir d'une teneur en Chrome de l'ordre de 12 %. Bien entendu, la stabilité de cette couche dépend du milieu corrosif, dans certains milieux, 17 % Cr, voire 20 % au plus pourront s'avérer indispensable. Néanmoins, la limite des 12 % Cr semble constituer un seuil pour les milieux aqueux les moins agressifs **[43].**

La force motrice assurant la croissance et la stabilité de la couche passive est due à l'existence d'une différence de potentiel entre le métal et l'environnement, provoquant ainsi l'apparition d'un champ électrique élevé à l'interface**.**

L'ajout d'éléments d'alliages (nickel, molybdène) ou d'addition (niobium, azote, titane, ..) accroît sa stabilité et étend le domaine d'utilisation de l'acier inoxydable **[49].**

la présence des sulfures produits par les bactéries sulfato-réductrices entraîne une diminution du domaine de stabilité de la couche passive et une grande difficulté à reconstituer cette couche passive **[50].**

Lorsqu'une couche passive a été formée l'addition d'ions chlorure dans les solutions d'acide sulfurique entraîne une augmentation de la stabilité de l'oxyde **[52].**

Chapitre (IV)

Rupture de la passivité

Des aciers inoxydables

IV- La rupture de la passivité

IV-1 Généralité

Les facteurs susceptibles d'affecter la stabilité du film passif sont : la différence de potentiel métal-solution, le PH de la solution et la teneur en Cl^-, la différence de potentiel métal-solution est fixée par "l'équilibre" des réactions anodiques (dissolution ou passivation) et des réactions cathodiques ; Ces dernières déterminent ce que l'on appelle le pouvoir oxydant de la solution, dont une description plus précise est donnée dans les manuels d'électrochimie.

L'augmentation de la quantité de protons présente dans la solution à tendance à déstabiliser le film passif, dont on a vu que la formation est liée à une série de réactions de "déprotonation" de l'eau. Un milieu très acide freine cette déprotonation, ou peut même attaquer un film passif déjà formé.

Pour chaque milieu, il existe un pH critique, que l'on peut appeler "pH de dépassivation" et qui dépend largement du milieu corrosif considéré. Cette notion de pH de dépassivation (PH_d) a été initialement introduite pour rendre compte des phénomènes de corrosion caverneuse, mais à une portée beaucoup plus générale, et correspond en fait au pH en dessus duquel le courant critique de passivation devient négligeable ; Le pH de dépassivation est fonction en particulier des anions présents dans la solution corrosive, lorsque ces anions interviennent, comme c'est le cas des chlorures, dans la stabilité du film passif. On peut schématiquement considérer qu'un milieu est "neutre" (ou "quasi-neutres") vis à vis d'un acier inoxydable si son PH est supérieur au ph_d et qu'il est acide dans le cas contraire.

Dans des milieux" acides" de compositions parfaitement homogènes, mais présentant des pouvoirs oxydants différents, la stabilité du film sera essentiellement fonction du courant critique de passivation pour le pH envisagé, et de l'étendue du domaine de potentiel compris entre le potentiel de passivation et le potentiel de transpassivité. En milieu "neutre" parfaitement homogène la passivité ne peut être que totalement stable et aucune corrosion générale n'est possible. Néanmoins dans certaines conditions, particulièrement en milieu neutre chloruré, des acidités locales peuvent se développer de façon irréversible; on observe alors des phénomènes dits de "corrosion localisée", Enfin, quelque soit le pH, on doit prendre en compte les éventuelles hétérogénéités de la solution (gradients de concentration ou de vitesse d'écoulement) ou du métal (hétérogénéité de composition ou de structure) ou encore

l'effet de facteurs purement mécaniques (abrasion ou destruction mécanique permanente du film, contraintes superficielles....etc).

Finalement, les milieux corrosifs homogènes peuvent être schématiquement classés en 4 catégories:

1- Les milieux acides non chlorurés, pour lesquels le risque de corrosion à prévenir est une corrosion généralisée; l'acier restera passif si le potentiel qu'il prend sous l'action des diverses réaction anodiques et cathodiques est compris dans le domaine de passivité, ce qui suppose un pouvoir oxydant de la solution ni trop fort (pour éviter la transpassivité) ni trop faible (pour éviter la corrosion à l'état actif) ;

2- Les milieux acides chlorurés, dans lesquels les actions néfastes conjuguées des ions H^+ et Cl^- se conjuguent, on assiste à la fois à une augmentation du courant critique de passivation et à une réduction du domaine de potentiel où la passivité est possible, allant même, pour les fortes concentrations et les alliages les moins résistants jusqu'à une disparition totale du domaine passif ;

3- Les milieux neutres non chlorurés, dans lesquels la résistance est totale et enfin ;

4-Les milieux neutres chlorurés dans lesquels les différents risques de corrosion localisée.

IV -2 Définition

La rupture du film passif dans une situation de corrosion localisée telle que la corrosion par piqûres ou par effet de crevasse est généralement considérée comme se développant en deux étapes:

1- la germination, au cours de laquelle des sites stables de corrosion se forment sur la surface ;

2- la propagation, au cours de laquelle ces sites se développent latéralement et en profondeur.

Une repassivation de ces sites peut se produire dans des conditions favorables. C'est pourquoi, certains auteurs distinguent une étape intermédiaire qu'ils appellent étape de piqûres métastables ou étape de pré-piqûration, Bien qu'il y ait un accord général au sujet des mécanismes de l'étape de propagation, des doutes demeurent encore sur les processus menant à la germination des sites de corrosion sur la surface du film passif **[42].**

Par exemple L'aluminium est naturellement recouvert d'une couche de protection, ou couche de passivation. Il s'agit d'une couche d'oxyde formée suivant la réaction :

$$2Al^0(métal) + 3O_2(gaz) \longrightarrow Al_2O_3$$

La très forte réactivité de l'aluminium est due à une valeur élevée de l'énergie libre(-1675 kJ) La piqûration est provoquée **par la rupture du film** d'oxyde dans un milieu contenant par exemple des ions chlorure (Cl^-). La piqûration est influencée par le milieu dans lequel se trouve l'aluminium : acide, nourriture. La composition de l'alliage peut également rentrer en ligne de compte. La présence de cuivre dans l'alliage peut par exemple être une cause de piqûration. Cependant, le milieu extérieur est le facteur dominant

Après la rupture du film protecteur, l'aluminium nu devient une anode où se produit la réaction d'oxydation suivante :

$$2Al^0 \longrightarrow 2Al^{3+} + 3e^-$$

À la cathode sur la surface du métal, nous avons les réactions suivantes :

$$3O_2 + 6H_2O + 12e^- \longrightarrow 12OH^-$$

Globalement, l'aluminium métal se dissout pour former de l'hydroxyde d'aluminium suivant la réaction :

$$4Al^0 + 6H_2O + 3O_2 \longrightarrow 4Al(OH)_3$$

IV -3 Les modèles de germination

Les modèles les plus appropriées au sujet de cette étape de germination sont présentés ci dessous.

a. Modèle de pénétration ou migration d'anions

Sous l'influence du champ électrique qui existe à travers le film, l'anion agressif (par exemple un halogénure, en général Cl^-) peut pénétrer le film et atteindre l'interface entre le métal et le film. Okamoto a fourni une autre version de son modèle de polymère hydraté d'oxyde proposé pour le film passif (fig. IV -1) ; Dans ce cas, les molécules d'eau adsorbées sur la surface sont substituées par les ions Cl^-, qui pénètrent alors dans l'oxyde et tendent à se substituer aux ions OH^- avec la formation de chlorocomplexes de fer **[42].**

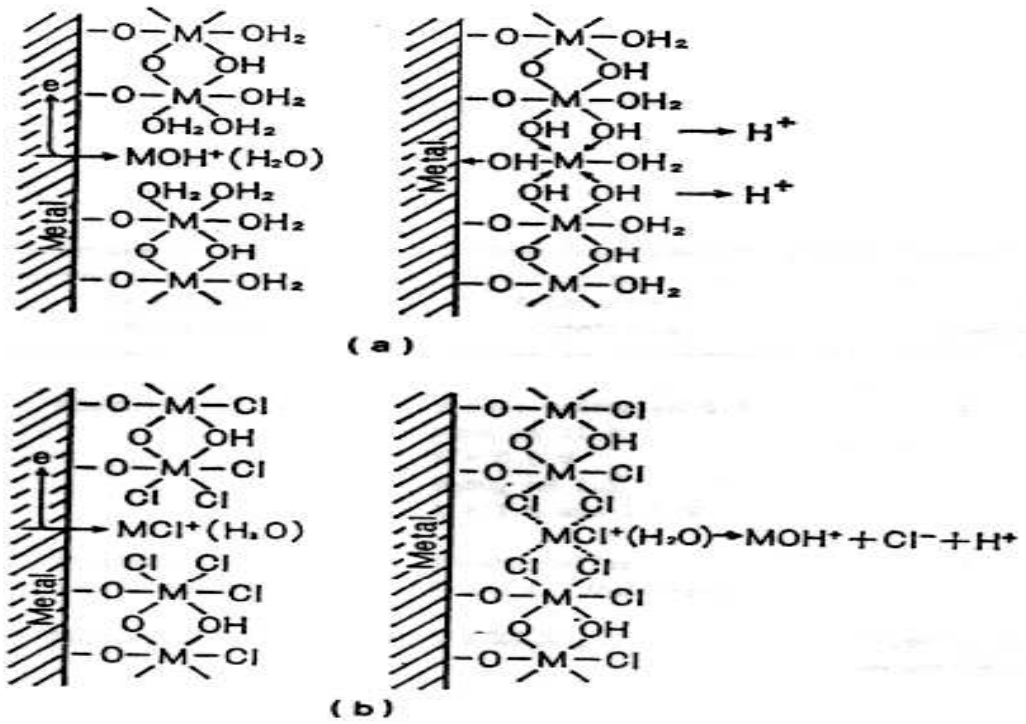


Figure IV-1. Remplacement de molécules d'eau par les ions chlorures dans le modèle d'Okamoto [42].

b. Modèle chimie-mécanique

Selon Hoar, lorsque des anions agressifs sont adsorbés sur le film d'oxyde en se substituant à des molécules d'eau, les forces répulsives parmi les anions adsorbés abaissent la tension superficielle et conduisent à la formation de défauts et fissures dans l'oxyde. Sato suggère que les contraintes mécaniques puissent devenir critiques suite à la pression d'électrostriction (déformation diélectrique par le champ électrique, étant donné le déplacement des charges opposées). Après la rupture locale du film, l'hydrolyse des cations peut se produire en abaissant le pH et accélérant la dissolution du métal. Le transfert des ions Cl^- se produit vers l'intérieur de la piqûre afin de respecter l'électroneutralité, et le processus peut devenir autocatalytique. En revanche les électrolytes non-agressifs peuvent mener à la formation de produits insolubles conduisant à la repassivation de la surface **[42].**

c. Modèle des défauts ponctuels

Lorsque les cations diffusent à travers le film puis passent en solution, des lacunes cationiques se forment à l'interface métal/film. Bien que les lacunes tendent à diffuser dans le métal et à disparaître, une coalescence des lacunes et la formation de pores dans le film peut se développer si la vitesse de la diffusion des cations vers la solution excède celles des lacunes dans le métal (fig. IV-2) ; Quand les coalescences ou les pores atteignent une taille critique, le film passif est rompu localement. Le rôle des ions halogénures consiste à occuper

des lacunes anioniques dans la couche externe du film et à augmenter le champ électrique à travers le film, ce qui conduit à l'accélération de la diffusion des cations **[42]**.

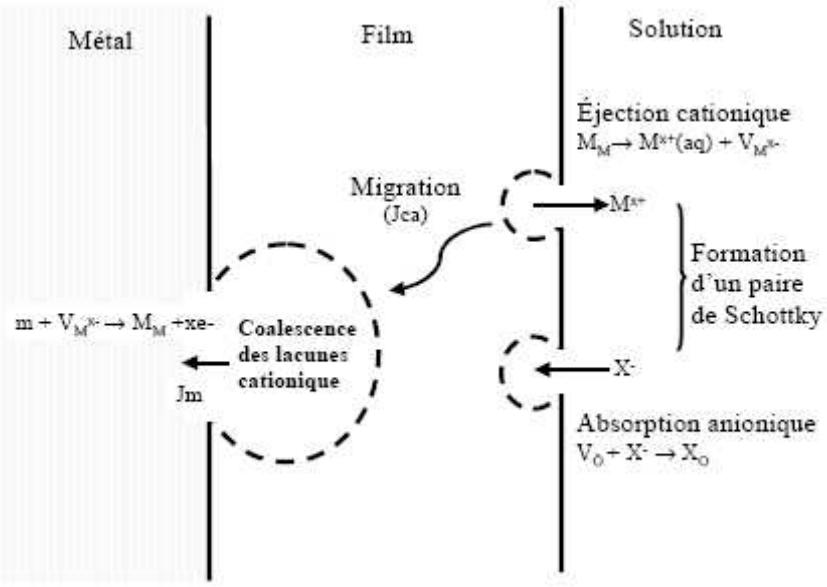


Figure IV-2. Processus menant à la rupture du film selon le modèle de défauts ponctuels [36].

d. Théorie chimique de la dissolution

Hoar et Jacobs proposent que trois ou quatre ions halogénures soient adsorbés sur le film passif autour d'un cation, préférentiellement près d'une lacune anionique. Le complexe formé peut se séparer de l'oxyde, et de cette façon la dissolution des cations sont accélérée. L'épaisseur du film est donc réduite dans cette zone ; ceci augmentera le champ électrique, si le potentiel anodique reste constant. Par conséquent, la migration d'ions métalliques à travers le film est accélérée et la vitesse de la dissolution locale augmente. A la limite, le film est détruit localement et le métal sous jacent devient exposé à l'électrolyte **[42].**

e. Théorie de la dépassivation et de la repassivation

Le film passif est considéré comme un système dynamique dans lequel une compétition a lieu entre la dissolution du métal et la formation du film, c'est-à-dire entre la rupture du film et sa repassivation. La repassivation est freinée par la présence d'ions agressifs ou par le potentiel anodique. Donc, en présence de hautes concentrations en chlorure ou sous une polarisation anodique suffisamment élevée, la repassivation ne peut plus se produire au sein de quelques piqûres ; cela mène au début d'une dissolution locale du métal **[42].**

La figure IV -3 représente le schéma de compétition parmi les processus de formation de film, dissolution anodique, rupture de film et repassivation dans le cas d'un acier inoxydable austénitique **[42].**

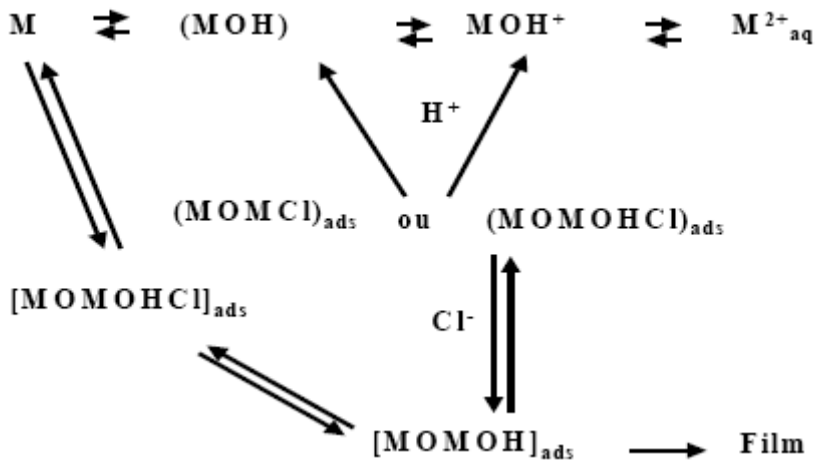


Figure IV -3. Schéma de processus de dissolution et passivation d'acier Inoxydable [36].

Des agressions physiques (rayures, perçage, pliages) peuvent détruire la couche passive présente, mais une nouvelle se reforme instantanément sur la zone agressée **[49].**

Les performances à long terme de l'acier inoxydables tiennent à la stabilité de cette couche passive qu'il faut donc veiller à maintenir. En effet, cette couche n'est pas inaltérable et certaines espèces chimiques, comme les chlorures, peuvent localement la perturber, voire la détruire, et provoquer des zones de corrosion **[49].**

Il ressort de l'analyse des expertises conduites pour rechercher les causes de défaillances sur des pièces ou éléments en acier inoxydable que deux raisons principales sont à l'origine d'une performance non satisfaisante, attribuée à tort à l'acier inoxydable :

- le choix au départ d'une nuance d'acier inoxydable non adaptée au milieu

-une mise en œuvre incorrecte d'une nuance répondant aux conditions de milieu auquel l'acier inoxydable était exposé **[49]**

Lorsqu'une couche passive a été formée sur l'acier au chrome (9,52% et 12,10% Cr) ; l'addition d'ions chlorure entraîne une augmentation de la stabilité de l'oxyde. La vitesse de corrosion varie avec les conditions expérimentales ainsi que la nature de la rupture de la couche passive **[52].**

Les films passifs qui se forment naturellement à la surface des aciers inoxydables sont souvent susceptibles à une rupture localisée résultant d'une dissolution accélérée du métal sous-jacent, entraînant ainsi une corrosion localisée **[54].**

IV -4 Corrosion localisée en milieu neutre chloruré

Lorsqu'un film passivant est rompu localement pour une raison quelconque, une couplage galvanique s'établit entre la zone anodique ainsi créée et la zone cathodique constituée par le reste de la surface demeurée passive. La grande différence entre les aires des surfaces cathodiques et anodiques en présence entraîne l'établissement d'une très forte densité de courant anodique au point d'amorçage, lui même générateur d'une forte acidification locale par hydrolyse des produits dissous. Cette acidification augmente à son tour la densité de courant de dissolution; L'augmentation de la teneur en chlorures et celle de la différence de potentiel métal-solution favorisent l'établissement d'un tel régime qui devient rapidement de type "catastrophique" si aucune repassivation n'intervient.

Il semble aujourd'hui que ce mécanisme de propagation soit commun à la plupart des formes de corrosion localisée, quelque soit leur mode d'amorçage. Thermodynamiquement,

On peut dire que la passivité serait stable (c'est -dire que les ruptures locales auraient une tendance naturelle à se "réparer") si la composition du milieu restait en tous points constante, mais qu'elle n'est pas stable vis à vis d'une acidification et de l'augmentation de la teneur en chlorure qui s'établit au voisinage du point d'amorçage.

En revanche, on distingue classiquement plusieurs mécanismes d'amorçage, suivant que la rupture initiale est provoquée par les contraintes présentes dans l'acier (corrosion sous contrainte),par la présence de zones occluses dans lesquelles l'acidité croit jusqu'à provoquer la dissolution du film passif (corrosion caverneuse) ou en l'absence d' hétérogénéités mécaniques ou géométriques (corrosion par piqûre).

IV -4-1 Les mécanismes d'amorçage

Les mécanismes d'amorçage de la piquration les plus fréquemment cités sont les suivants:

1- Adsorption et/ou pénétration d'ions chlorures sur ou dans le film passivant ;

2-Formation de chlorures métalliques (par exemple MCl_3) à la place de l'oxyhydroxyde du film, lorsque les conditions thermodynamiques sont réunies. Cette formation pourrait intervenir soit à l'interface (fs), soit dans le film lui même, soit a l'interface (mf) après migration du Cl^- à travers le film ;

3- Rupture du film par électrostriction lorsque la tension superficielle du film à été suffisamment abaissée par l'incorporation ou l'adsorption d'ions Cl^- ;

4-Coalescence de lacunes cationiques et formation de pores dans le film lui même ou à l'interface (mf).La quantité de lacunes formées, et donc la tendance à la rupture, est une fonction croissante du courant j_M de dissolution des cations à travers l'interface (fs).

5- Instabilité du film passif vis à vis de perturbations de la distribution des potentiels /ou surtout de la composition du liquide au voisinage de (sf):on a en particulier envisagé la possibilité d'une acidification locale rendue irréversible du fait de l'augmentation de j_M, ou de la croissance du champ électrique local aux points ou la dissolution des cations se produit **[44**].

Ces mécanismes ne sont probablement pas exclusifs les uns des autres ; ainsi une phase d'adsorption préalable peut précéder la pénétration des ions Cl^- ou la formation de MCl_3; de même, l'un ou l'autre d'entre eux peut devenir déterminant, et donc constituer le mécanisme critique, en fonction des conditions expérimentales considérées, du mode de formation préalable du film passif, ainsi bien entendu que du matériau testé. Notons cependant qu'ils impliquent tous un effet accélérateur de la différence de potentiel métal solution et de la concentration en Cl^- en solution **[44].**

On peut ainsi toujours définir une différence de potentiel métal-solution critique, appelée "potentiel de piqûres", en dessous de laquelle la rupture locale du film est impossible. Ce potentiel de piqûres Ep est une fonction croissante de la teneur en ions Cl^- de la solution. Une mention particulière doit être faite pour les mécanismes de piqûration impliquant l'accumulation de défauts (lacunes dans le film ou aux interfaces, excès d'acidité dans la solution au point de rupture localisée...) en quantité supérieure à une valeur critique entraînant l'instabilité du film; La teneur effectivement atteinte est en général fonction croissante du courant j_M défini plus haut, lui même fonction croissante de E et de la teneur en Cl^-;on peut donc dans ce cas définir une valeur critique de j_M correspondant à la rupture locale du film (sur des points où les défauts s'accumulent, par exemple sur des défauts de structure du métal sous-jacent),qui détermine un potentiel critique Ep pour chaque teneur en chlorure et une teneur en Cl^- critique pour chaque différence de potentiel E.

La détermination précise du potentiel de piqûre (en dessous duquel aucune piqûre ne peut s'amorcer) a toujours posé des problèmes aigus de précision et de reproductibilité que l'on a longtemps attribué à des imprécisions expérimentales .Ce n'est qu'au cours de la dernière décennie qu'a été énoncé par Shibata ce que nous appellerons le "principe stochastique", suivant lequel l'amorçage est un phénomène par nature aléatoire. Cela ne veut pas dire qu'aucun "potentiel de piqure" ne peut être défini mais seulement qu'on ne peut en

pratique mesurer que des potentiels pour lesquels la probabilité de piqûration est suffisante, et qu'ils seront déterminés avec d'autant plus de précision que la probabilité que l'on se fixe pour cela est élevée. Ce comportement aléatoire concerne à la fois la distribution spatiale (effet de l'aire de l'échantillon) et temporelle (distribution des "temps d'induction" des piqûres successives).

Dans le cas ou la rupture s'amorce par accumulation critique de défauts dans le film ou aux interfaces, on peut considérer le taux de création de défauts (proportionnel à j_M) et leur taux de destruction j_D (par exemple évacuation des lacunes dans le substrat métallique). L'égalité ($j_M = j_D$) définit le potentiel de piqures, mais au dessus de ce potentiel le taux de création d'agrégats de défauts ayant la taille critique n'est pas infini et peut être estimé par la théorie statistique des files d'attente; dans l'hypothèse simplifiée où j_M et j_D ne dépendent pas de la taille de l'agrégat de défauts, le taux d'amorçage des piqûres est alors proportionnel

à (j_M - j_D) **[44].**

Les différents éléments d'alliages contenus dans les aciers inoxydables exercent des effets divers sur la résistance à ce type de corrosion.Le chrome, le molybdène, l'azote et le titane améliorent la résistance à l'amorçage des piqûres. Le nickel, le molybdène, l'azote et le titane permettent de limiter la propagation des piqûres et la corrosion caverneuse **[41].**

IV –5 Vieillissement de film passif

Les modifications de composition intervenues à l'intérieur des films passifs formés sur les alliages Fe-Cr et Fe-Ni pendant le vieillissement ont été schématisées sur la **figure IV.42**. Les couches passives formées en milieu borate sur les **alliages Fe-Ni** peuvent être représentées selon une structure bicouche avec une partie externe hydratée et hydroxylée, probablement poreuse et précipitée, et une partie interne oxydée. Sur les **alliages Fe-Cr**, elles peuvent apparaître par contre sous la forme d'une couche unique, constituée d'un mélange de composés de fer II et III et de chrome III. Ces remarques ont des conséquences sur la nature des mécanismes limitant la croissance des films **[53].**

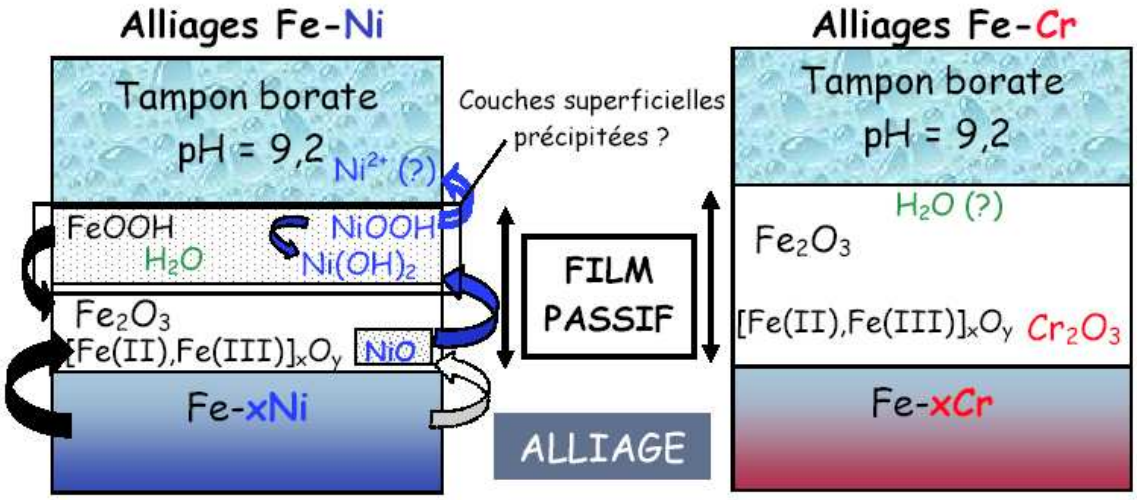


Figure IV -4. Schématisation de la composition et des mécanismes réactionnels qui doivent s'opérer dans les films passifs des alliages Fe-Ni et Fe-Cr au cours du vieillissement sous potentiel [53].

Dans les **alliages Fe-Ni passivés**, la couche externe hydratée, hydroxylée et oxyhydroxylée évolue pendant le vieillissement et suggère la possibilité de plusieurs réactions limitantes à cette interface. En effet, ces composés disparaissent en passant en solution, les films s'amincissent, ou se convertissent en composés plus stables comme Fe_2O_3 ou $Ni(OH)_2$.

Dans les films des alliages Fe-Ni passivés, la présence suivie de la disparition de NiO traduisent l'intervention de plusieurs processus :

(1) la migration des cations Ni associé à NiO vers la surface, lesquels se convertissent en $Ni(OH)_2$ dans les couches externes du film ;

(2) leur disparition aux temps longs de passivation illustre l'absence de réapprovisionnement en nickel oxydé à l'interface interne film/alliage **[53].**

IV – 6 La rupture de la couche de passivation du titane

Dans les conditions physiologiques, la rupture de la couche de passivation du titane n'intervenant pas (le potentiel de rupture Er(Ti) = 2,4 V/ECS), la couche de TiO_2 est chimiquement stable à la différence de la couche de passivation des aciers inox (Er(316L) = 0,2 - 0,3 V/ECS). De plus, après dégradation (par usure ou lors de l'implantation chirurgicale), la reconstruction de la couche est immédiate (temps de repassivation voisin de 40 ms).

Toutefois, au contact du liquide physiologique, la couche d'oxyde TiO_2 subit des agressions qui peuvent être continues (réaction d'hydrolyse) ou ponctuelles (usure par frottement mécanique, variation locale de pH ou de potentiel électrique). C'est en

réponse à ces agressions que le titane révèle sa supériorité vis-à-vis des autres métaux, ses propriétés étant adéquates aux applications biologiques **[19].**

IV –7 L'effet de l'enzyme (glucose-oxydase) sur les films passifs des aciers inoxydables

L'effet de la glucose-oxydase sur les films passifs des aciers inoxydables est le même que l'effet de l'acide gluconique. Cet effet consiste en un enrichissement en chrome au détriment du fer au sein de la couche d'oxydes, et en particulier à l'extrême surface.

La catalase peut accentuer cet effet d'enrichissement en chrome (254SMO). La seule différence entre les films d'oxydes formés en solution de GOD et les films développés en présence d'acide gluconique est observée sur les échantillons d'acier 254SMO. La GOD a tendance à faire augmenter l'épaisseur du film, qui rediminue après une introduction ultérieure de catalase, alors que l'acide gluconique ne modifie pas l'épaisseur de la couche d'oxydes **[43].**

IV –8 Rôle des films passifs

Les films passifs qui se forment spontanément sur la surface des aciers inoxydables (Fe-Cr-Ni) jouent un rôle primordial dans le phénomène d'endommagement par Corrosion Sous Contrainte et Fatigue Corrosion. L'apparition de la corrosion localisée et la propagation des fissures est étroitement liée à leur rupture. Cette rupture résulte des effets mécaniques et électrochimiques liés à la déformation plastique du substrat par modification morphologique de l'interface film-métal. Il est donc nécessaire de connaître la rhéologie de ces films pour en prévoir la rupture. Les films passifs sont constitués d'un mélange d'oxydes et d'hydroxydes et leur épaisseur ne dépasse pas 10 nanomètres **[55].**

IV -9 Conclusions

Les aciers inoxydables font partie de la classe des métaux et alliages passivables et qu'ils permettent de développer au contact des solutions aqueuses, des films protecteurs très minces, à base d'oxy-hydroxydes hydratés. La structure de ces films est encore mal connue, mais leurs propriétés essentielles est d'avoir une faible perméabilité ionique et donc de limiter fortement (et en pratique de presque supprimer) la dissolution du métal. Ces films se forment justement parce que le chrome présent dans l'acier est très oxydable, et cette propriété les rend "auto-réparateurs" dans un grand nombre de cas.

Néanmoins, les films passifs ne doivent pas être considérés comme "inertes". Ils sont le siège permanent de différents phénomènes dont l'équilibre dynamique engendre le caractère protecteur du film. Cet équilibre peut être rompu pour plusieurs raisons dont les principales sont un excès d'acidité ou en excès de teneur en chlorure dans la solution. Chaque matériau utilisé devra avoir la composition adaptée pour résister dans les conditions d'emploi auxquelles il est destiné.

La rupture de la passivité en milieu acide prend la forme d'une corrosion générale, contre laquelle il est facile de lutter en choisissant le matériau adapté.

La rupture localisée en milieu neutre chloruré est plus insidieuse et peut prendre rapidement une allure "catastrophique" au sens mathématique et au sens pratique du terme, si les conditions de son apparition ne sont pas cernées avec soin, afin de permettre le choix du matériau adapté, tant par sa composition que par sa structure métallurgique (contrôle des hétérogénéités).

Le vieillissement des films se traduit par un **amincissement** des films et par des modifications de la composition des couches externes (probablement précipitées au cours de la formation du film) consécutives aux **réactions** s'opérant à **l'interface film/électrolyte** (1) de dissolution, (2) de déshydratation, (3) de déshydroxylation.

Toutefois, si l’addition de Cr (# 12%) et de Mo permet d’améliorer la résistance à la corrosion, la couche de passivation devient instable en présence d’acide. Les matériaux à base nickel ainsi susceptibles d’être sujets à la corrosion fissurant sont dorénavant peu employés.

Conclusion générale

Les enzymes sont des protéines, assurent une fonction de catalyseur, c'est à-dire des substances capables d'accélérer des réactions chimiques sans elles la vie telle que nous la connaissans ne serait pas possible ; La vitesse de réaction assurée par l'enzyme peut atteindre quelque milliards de fois.

L'enzyme glucose-oxydase catalyse l'oxydation de glucose pour produire le peroxyde de l'hydrogène ; la présence de cette enzyme influe non seulement sur la valeur du potentiel de corrosion mais aussi sur le potentiel de piqûration ; L'accroissement de ce dernier implique que le métal est légèrement plus résistant à la corrosion par piqûres

En eau de mer stérile et aérée l'addition de glucose-oxydase conduit à une augmentation du potentiel de corrosion libre des aciers inoxydables ; L'influence de cette enzyme sur l'évolution du potentiel de corrosion libre dépend du milieu au quel elle est ajoutée. En milieu uniquement chlorure (1000ppm), l'enzyme (100ul) est responsables d'un léger de la corrosion piqure.

La présence d'enzyme, rend la stabilisation en potentiel plus difficile est de ce fait responsable d'une amplification de la piqûrartion dans la solution de base.

L'ajoute de glucose-oxydase est responsable aussi à la décroissance du PH, cette décroissance relative à la production d'acide gluconique.

Le film passif des aciers inoxydables immergés en eau de rivière (naturelle ou artificielle) est constitué de deux phases : la chromine Cr_2O_3 et une phase contenant du fer,

Les films passifs ne doivent pas être considérés comme "inertes". Ils sont le siège permanent de différents phénomènes dont l'équilibre dynamique engendre le caractère protecteur du film. Cet équilibre peut être rompu pour plusieurs raisons dont les principales sont un excès d'acidité ou en excès de teneur en chlorure dans la solution.

La rupture de la passivité en milieu acide prend la forme d'une corrosion générale; mais la rupture localisée en milieu neutre chloruré est plus insidieuse et peut prendre rapidement une allure catastrophique.

La rupture du filme passif dans une situation de corrosion localisée telle que la corrosion par piqures ou par effet de crevasse est généralement considérée comme se développant en deux étapes :

1- La germination au coure de la quelle des sites stables de corrosion se forment sur la surface

2- La propagation, au cours de laquelle ces sites se développent latéralement et en profondeur.

La présence de chlorures dans les films passifs accélère l'initiation des piqûres et la dégradation des films passifs ; La résistance à la piqûration dépend de la composition locale du film passif.

L’effet de l’enzyme glucose-oxydase sur les films passifs des aciers inoxydables est consiste en un enrichissement en chrome au détriment du fer au sein de la couche d’oxydes, et en particulier à l’extrême surface.

En fin la littérature présente très peu d´études sur ce type de corrosion par les enzymes ; une étude précise et poussée est donc nécessaire.

SUGGESTIONS POUR DES TRAVAUX FUTURS

Pour les travaux futurs, nous suggérons:

- Influence des hormones (l'insuline) sur la corrosion localisée des céramiques biomédicales.
- Influence des produits des enzymes (produit organiques) sur la corrosion des céramiques biomédicales.
- Influence des bactéries et des champignons présents en bouche sur la corrosion des céramiques biomédicales.
- Influence de l'enzyme d'amylase sur la corrosion des céramiques biomédicales.
- Influence des fluides interstitiels et le sang (car les implants cardio-vasculaires sont en contact continu avec le sang) sur la corrosion des céramiques biomédicales.
- Etude de la corrosion des implants et prothèses dans un milieu biologique en présence de cellules animales ou humaines.

Références

[1] BOUCHAGRA T.docteur en biochimie et KESSOUS C. docteur en sciences médicales : Enzymologie Biochimie Métabolique. juin **1990**. Page 5 ,6.

[2] Théorie d'enzymologie : **www.unine.ch**

[3] Fisher Z, Hernandez Prada JA, Tu C, Duda D, Yoshioka C, An H, Govindasamy L, Silverman DN and McKenna R. (**2005**). "Structural and kinetic characterization of active-site histidine as a proton shuttle in catalysis by human carbonic anhydrase II. ".Biochemistry".

[4] Céline CHOUTEAU Thèse de Doctorat : Développement d'un biocapteur conductimétrique bi-enzymatique à cellules algales, **2004** .

[5] http://**chimie.scola.ac.paris.fr/**chimie/acétylcholinesterse.htm

[6] M. JAVILLIER, M, POLONOUSKI, M, FLORKIN. P.POULANGER. M.LEMOIGNE. J ROCHE .R.WURMSE : traite de biochimie générale tome 2 .**1964**.page : 219, 220.221.222.223.

[7] JEAN PELMONT- ENZYME **;** offices des publications universitaires. Page : 171,172. **Décembre 1993.**

[8] D. Sabourault, A- M. Bourdeaux : Biochimie tome 1, protéines et acides amine, acides Nucléiques, enzymologie, coenzymes. L'éditeur Bréal **1979**. P 89, P 93 .

[9] universite de rennes i, departement de biochimie et biologie moleculaire PCEM 1 **Biochimie structurale enzymes** Année Universitaire **2006-2007.**

[10] F. PERCHERON .R.PERLES. M-J.FOGLIETTI (professeurs à la faculté des sciences pharmaceutiques et biologiques université René Descartes – paris) Abrégé de biochimie générale. 1980. Page 102, 103,104, 105.

[11] Ball, Philip (2006) the Devil's Doctor:Paracelsus and the World of Renaissance Magic and Science. Farrar, Straus and Giroux.

[12] Références générales

Application des enzymes :

- Nature **2001**, 409, 225-268 (plusieurs articles)
- Methods in Enzymologie **2004**, 388, 238-256 (et le reste du volume)
- Industrial Biotransformation, A. Liese, K. Seelbach, C. Wandrey. Wiley-VCH **2000**

[13] Céline LEROY. THESE DE DOCTORAT : lute contre les salissures marines: approche par procédés enzymatiques ,**2006** Nantes Page 60.

[14] : **Etude réalisée par le CARMA** - Rapport Les Céramiques Industrielles, Applications industrielles et développements potentiels dans les Alpes Maritimes.: CENTRE d'animation régional en matériaux avances,(carma) octobre 1**999.**

[15] : Lionel Flandin : cours verres et céramiques p14, p15.

[16] : **Gwénaël TEXIER** - Elaborations et caractérisations micro et nano structurales d'alliages à base de titane à destination biomédicale. Thèse de doctorat de Sciences des Matériaux – option Métallurgie ,**2005.**

[17] : **chahid BENAQQA**. Etude de la propagation sous critique de fissures dans les phosphates de calcium : cas de l'hydroxyapatite et du phosphate tri – calcique. Thèse de doctorat, 2003.

[18] : Christian JANOT, **Laurent SEDEL**, **BIOMATERIAUX** Rapport rédigé sous la Co-responsabilité de Président **(Laurent SEDEL)** de l'Intercommission n° 1 de l'INSERM - Faculté de Médecine Lariboisière – Paris et de Professeur (**Christian JANOT**) à l'Université Joseph Fourier - ILL – Grenoble.

[19] : **Fabien GUILLEMOT**, Etude métallurgique d'alliages de titane pour applications biomédicales ; page : 11, Thèse de doctorat de Sciences des Matériaux - option Métallurgie **2000.**

[20] : Gérard SAINFORT, rapport. les ceramiques techniques en rhone-alpes : l'offre des laboratoires la demande industrielle Avril **2002** (Agence Rhône-Alpes pour la Maîtrise des Matériaux Avril 2002).

[21] : **Sylvain DEVILLE**. Etude des mécanismes de renforcement et de dégradation des céramiques biomédicales à base de zircone : du macroscopique au nanoscopique Contribution de la microscopie à force atomique**.** Thèse de doctorat ,**2004.**

[22] : J.JLAMOREUX. Précis de corrosion. Science des matériaux, ED Beauchemin Masson, paris, **1994.**

[23] : **MICHAL COLOMBIE.** Matériaux métalliques. DUNOD paris.

[24] : Christian Vargel. Le comportement de l'aluminium et des ses alliages. Dunod **1979.**

[25] : Christian Vargel, 2d. Corrosion de l'aluminium . Dunod 2002.

[26] :**J.PHLIBERT, VALAINY. BRECHET, P .COMBARDE** Métallurgie du minerai aux matériaux Dunod paris **2002**.

[27] : D. Landolt. Corrosion et chimie de surfaces des métaux. Vol. 12 de Traité des matériaux, éd. Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, **1993.**

[28] : **DEGHFEL NADIR, REHAMNIA RABAH.** Introduction à la corrosion et aux inhibiteurs de corrosion office des publications universitaires avril **2002.**

[29] : Jean-Louis CROLET Ingénieur Civil des Mines, Docteures Sciences expert à la Société Elf-Aquitaine Métaux et alliages passivable, Règles de choix et emplois types

[30] : jacques Lemaître et **jean marc Meyer** (professeurs de l'université de Genève). Dégradation des métaux biomatériaux. **(**Cours biomatériaux université de Genève) **08/12/2006**.

[31] Brigitte GROSGOGEAT: résistance à la corrosion et biocompatibilité des fils orthodontiques. Orthodontie Française, 74, pp : 115 – 121, **2002.**

[32] RERHRHAYE W , MERZOUK N , ZAOUI F ET AALLOULA E- la corrosion biologiques des alliages orthodontiques- Faculté de médecine dentaire de Rabat.Université Mohamed V Suissi.

[33] Elodie Courtehoux, Catherine Dagbert, Jacques Galland et Damien Féron influence des enzymes sur la corrosion localisée d'un acier inoxydable en eaux douces: cas de la glucose-oxydase.

1- Laboratoire de "Corrosion -Fragilisation- Hydrogène, école Centrale Paris, Chdtenay-Malabry .

2- Laboratoire d'Etude de Ia Corrosion Aqueuse, CEA Saclay, Gtsur- Yvette

Conférence présentée au Forum "Biodétérioration, des matériaux" organisé **les 23 et 24 mai 2002.**

[34] J. Landoulsi, S. Pulvin, C. Richard et D. Féron - Intérêt d'une approche enzymatique en corrosion microbienne des aciers inoxydables en eaux naturelles-

1-Laboratoire Roberval, FRE CNRS 2833, Université de Technologie de Compiègne, France

2- Laboratoire de Génie Enzymatique et Cellulaire, UMR CNRS 6022, Université de Technologie de Compiègne, France.

3- CEA/DEN-Saclay, Service de la Corrosion et du Comportement des Matériaux dans leur Environnement, France ; Article reçu le 3 février 2006 accepté le 13 février 2006. Publié en ligne le **26 avril 2006**.

[35] V. L'Hostis, C. Dagbert, J. Galland, E. Prière, M. Roy, et D. Féron.

-Comportement électrochimique de métaux utilisés en milieu marin dans une eau de mer artificielle additionnée d'enzymes-

1- Laboratoire « Corrosion–Fragilisation - Hydrogène », Ecole Centrale Paris

2- Laboratoire d'Etude de la Corrosion Aqueuse .

[36] J. Landoulsi, C. Marconnet, C. Dagbert, S. Pulvin, C. Richard et D. Féron –

Mécanisme enzymatique en milieux faiblement chlorurés : influence de la glucose oxydase sur le comportement électrochimique de l'acier inoxydable AISI 316L.

[1] Laboratoire Roberval, FRE 2833 CNRS, Université de Technologie de Compiègne, France.

[2] Laboratoire LGPM, École Centrale Paris, France .

[3] Génie Enzymatique et Cellulaire, CNRS UMR 6022, Université de Technologie de Compiègne, France.

[4] DPC/SCCME, CEA-Saclay, 91191 Gif-Sur-Yvette Cedex, France**,** Texte de l'article reçu le 12 Juin 2007 ; accepté le 21 Juin 2007 ; publié en ligne le 1 **novembre 2007**

[37] D. Féron - Comportement des aciers en environnement naturel : cas des aciers inoxydables en eau de mer. CEA/DEN-Saclay, Service de la Corrosion et du Comportement des Matériaux dans leur Environnement, France, Article reçu le 6 février 2006 accepté le 8 mars **2006.**

[38] Comportement électrochimique des métaux utilisés dans une eau de mer artificielle additionnée d'enzymes article materiaux **2002** tours france.

[39] : Le décapage et la passivation de l'acier inoxydable - Série Matériaux et applications, vol. 4 isbn n° 2-87997-137-3, © copyright euro inox **2004**.

[40] : Nathalie LE BOZEC, **-** Réaction de réduction de l'oxygène sur les aciers inoxydables en eau de mer naturelle ; Influence du biofilm sur les processus de corrosion**-** Thèse de doctorat de l'Université de Bretagne Occidentale ,**2000.**

[41] : **Jean-Claude PREVOT** - Directeur de l'Agence. La Lettre de l'Agence Rhône-Alpes pour la Maîtrise des Matériaux- Les Aciers Inoxydables- Numéro 4 - Octobre / Décembre **2002.**

[42] : **Young-Pil KIM,** - Etude de la corrosion caverneuse d'un acier inoxydable austénitique : utilisation conjointe de l'émission acoustique et des techniques électrochimiques **-** Thèse de doctorat **2003**, Ecole doctorale Matériaux de Lyon.

[43] : Cyril MARCONNET. Influence de l'adhésion et de l'activité enzymatique du biofilm sur le comportement électrochimique des aciers inoxydables immergés en eaux de rivière**.** Thèse de doctorat Soutenue le vendredi **30 Mars 2007**, à 9h30.

[44] : **BAROUX B, BERANGER G, ET LEMAITRE C,** Les aciers inoxydables, Passivité et rupture de la passivité des aciers inoxydables.

[45]: Pierre-Jean Cunat - L'Acier Inoxydable : Un Matériau Sain.Première édition, **2000** ©Euro Inox, Bruxelles Série L'Homme et son Environnement, Volume 1.

[46] :**Q. Le Xuan et al,** « Relations entre la structure électronique des films de passivation formés sur les aciers inoxydables et la susceptibilité de ces derniers à la corrosion par piqûres », Ann. Chim. Sci. Mat. 23 (**1998**), p.607-615**.** Soc. 127 (**1980**), p.2397.

[47] : **N.E. Hakiki,** « Propriétés et structure électronique des films passifs formés sur les aciers inoxydables et alliages à base de nickel du type Inconel », Thèse de l'Université de Rouen **1995.**

[48] : Marie Haïdopoulos Philosophiæ doctor (Ph.D.), **Mantovani, Diego** Directeur (trice) de recherche**,**et Laroche, Gaétan Co directeur (trice) de recherche**.** Étude expérimentale d'optimisation de procédés de modifications de surface de l'acier inoxydable 316 pour application aux dispositifs endovasculaires**.** Thèse de l'université Laval FACULTÉ DES sciences et génie doctorat en genie de la metallurgie **2005.**

[49] : I. FONTENEAU* J. LÉDION G. NOUAIL*****
Pour le Groupe de travail "Acier inoxydable" de la Commission "Corrosion - Protection des réseaux" de l'ASTEE- utilisation des aciers inoxydables dans les installations de production d'eaux destinées à la consommation humain-
*****Institut de développement de l'inox Immeuble Galilée Avenue Marcelin Berthelot F 44812 Saint Herblain Cedex****** Laboratoire d'Ingéniérie des Matériaux (LIM) CNRS UMR 8006 Ecole Nationale Supérieure d'Arts et Métiers 151 boulevard de l'Hôpital F 75013 PARIS

[50] Féron D. (DEN/SAC/DPC/SCCME, CEA -Rôles spécifiques des biofilms en biocorrosion - Cas des aciers inoxydables en milieux naturels. Congrès/colloque Contribution à un proceeding Année de publication **2004** Toulouse France.

[51] : **Wissem DRIDI** - Couplage entre corrosion et comportement diphasique dans un milieu poreux : Application à l'évolution d'un stockage des déchets radioactifs –thèse de doctorat ,**2005.**

[52] : **MITRA P, ET K, SIRCAR S. C -** Etudes de la rupture de passivité d'aciers au chrome avec addition progressive d'ions chlorures- INIST-CNRS, Cote INIST : 10153 Copyright **2007**.

[53] Muriel BOUTTEMY. étude des mécanismes de formation et de croissance des films passifs formés sur les alliages fe-ni et fe-cr. thèse de doctorat de l'universite paris xi ,**2006**.

[54] L.Hamadou, M. Oulladj et A. Kadri - Etude de la tenue à la corrosion d'un acier inoxydable Fe-Cr-Ni dans différents acides en fonction de la structure métallographique. Article de Laboratoire des matériaux, électrochimie et corrosion université mouloud Mammeri, tizi ouzou algerie.

[55] : OLIVE J. M. ET VIGNAL V.Scanning tunneling microscopic study of passive film formed on austenitic stainless steels in ambient air and in chloride media **.**résumé de l'article.

ANNEXE

Annexe n°1 -Le biofilm

1-biofilm

Un biofilm est défini comme une succession d'agrégats bactériens étroitement liés adhérant aux surfaces naturelles ou artificielles dans un environnement aqueux.

Le comportement électrochimique des aciers inoxydables en eaux naturelles est lié à la formation d'un biofilm à la surface du matériau. Ce biofilm est capable de provoquer des modifications de la physico-chimie locale à l'interface matériau/milieu et de modifier ainsi certains processus de corrosion.

1-1 Nature et formation du biofilm

Lorsqu'un matériau est immergé dans un milieu aqueux non stérile, sa surface est rapidement colonisée par des microorganismes, puis par des macroorganismes (à ce stade, on parle de biofouling). L'ensemble constitué par les microorganismes adhérents et les polymères extracellulaires qu'ils produisent à la surface du matériau est appelé biofilm. La présence du biofilm à la surface d'un matériau métallique peut induire des modifications locales de la chimie de l'électrolyte (par exemple modifier la valeur du pH et/ou de la concentration en dioxygène dissous) de par le métabolisme microbien, ce qui peut avoir une influence sur le procéssuce de corrosion.

La formation d'un biofilm sur une surface métallique se fait en quatre étapes (figure 1) :

- Initiation : une première couche de molécules organiques (épaisseur de quelques nanomètres s'adsorbe à la surface (glycoprotéines, polysaccharides, acides humiques, lipides), puis une monocouche discontinue de microorganismes adhère de façon réversible.
- Propagation : la colonisation se poursuit et devient tridimensionnelle, la surface est recouverte d'une structure microbienne multicouche. Le taux de croissance des microorganismes est élevé. Des exopolymères sont alors secrétés.
- Phase plateau : la surface du substrat est recouverte d'une forte population microbiologique. Une compétition entre les microorganismes voit le jour, certaines espèces deviennent prédominantes au détriment d'autres espèces.
- Érosion : un décrochage partiel du voile biologique peut avoir lieu.

La formation et la croissance du biofilm à la surface sont fonction du transport de matière de composés organiques et inorganiques, de l'adsorption de ces composés, de l'adhésion de cellules microbiennes et de leur production d'exopolymères modifiant leurs propriétés

adhésives (glycocalyx, biosurfactants…). La rhéologie du biofilm se rapproche de celle d'un gel. Le biofilm peut comprendre les produits de corrosion du substrat sur lequel le biofilm a adhéré, ainsi que les composés minéraux piégés au sein de la matrice du biofilm en provenance de la solution ou synthétisés par les microorganismes. Le biofilm est composé d'eau à 80-95% et a une épaisseur comprise entre 50 et 500 μm.

Le biofilm n'est pas une couche compacte et homogène. C'est au contraire un milieu poreux, très hétérogène dans les trois directions et dans le temps, pouvant présenter des zones plus épaisses que d'autres (formes de tubercules, ou « mushroom model »). L'hétérogénéité est d'abord structurale : les microcolonies de cellules sont séparées par des vides interstitiels facilitant les transports de masse. L'espace interstitiel forme effectivement des « canaux » pour les nutriments et autres espèces dissoutes. L'hétérogénéité est aussi microbiologique et chimique : les biofilms renferment plusieurs types de microorganismes, qui forment un consortium microbiologique et qui créent des cellules de concentration en certaines espèces chimiques. Des gradients de concentration peuvent alors apparaître et favoriser le développement de la corrosion.

Des bactéries, des algues et micro-algues, des champignons, des levures peuvent être trouvés dans des biofilms obtenus sur acier inoxydable en eaux naturelles. Les mécanismes de corrosion microbienne les plus étudiés se rapportent toujours aux bactéries ; il ne faut cependant pas négliger la présence des autres genres microbiens, comme par exemple les champignons, dont certaines espèces sont capables de former des acides organiques et d'abaisser le pH local à l'interface biofilm/couche d'oxydes et de déstabiliser le film passif. Lors d'une immersion dans un milieu oxygéné et éclairé, les micro-algues les plus nombreuses dans le biofilm sont des diatomées. L'influence de la production de O2 par les algues photosynthétiques sur le comportement à la corrosion des aciers inoxydables (et en particulier sur le courant cathodique) est aussi à prendre en compte.

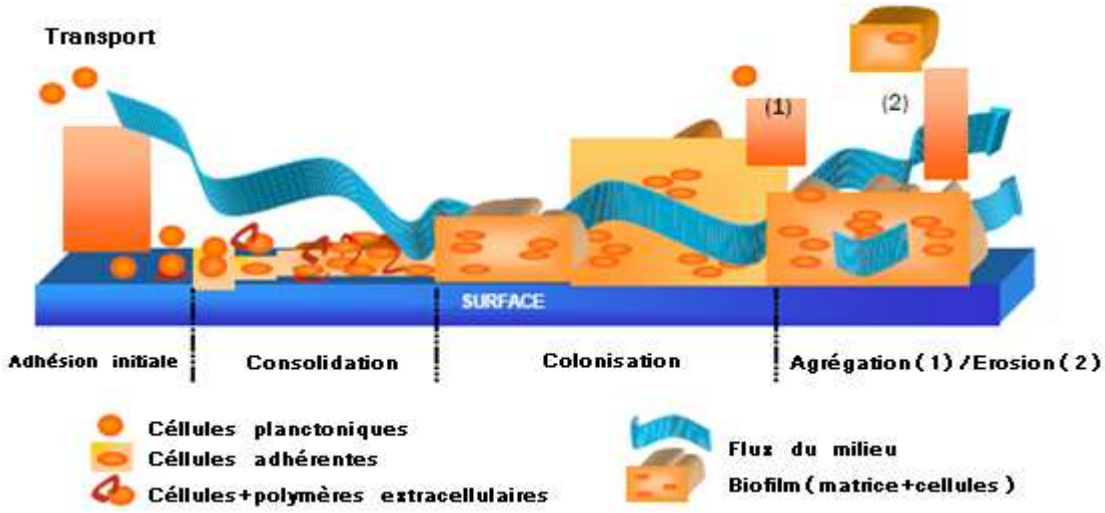


Figure 1 : schéma de la formation du biofilm

1-2 Action corrosive des biofilms

La corrosion induite par les microorganismes (CIM), encore appelée corrosion microbienne ou biocorrosion, n'est pas une nouvelle forme de corrosion. Le métabolisme des microorganismes du biofilm engendre des modifications dans les conditions physicochimiques locales à l'interface biofilm/film passif des aciers inoxydables.

Ces modifications peuvent accélérer une corrosion déjà existante (rendre possible une corrosion thermodynamiquement prévisible mais limitée par sa cinétique), ou rendre possible thermodynamiquement une forme de corrosion. Brièvement, les différentes modes d'action des microorganismes sur la corrosion des matériaux métalliques sont les suivants :

- Pile d'aération différentielle : les microorganismes aérobies consomment le dioxygène dissous, ce qui provoque l'apparition d'un gradient de O_2 à proximité du matériau. Les zones colonisées par des microorganismes aérobies voient un appauvrissement en oxygène dissous et deviennent anodiques, tandis que le reste du substrat constitue la cathode. Le faible ratio aire anodique/aire cathodique peut expliquer des courants de corrosion localisée très importants.
- Piles de concentrations d'ions : des gradients de certains ions peuvent être créés par le métabolisme bactérien (Fe^{2+}, S^{2-}, H_3O^+…) Les piles de corrosion ainsi formées peuvent donner naissance à la corrosion localisée.
- Production de S^{2-}/H_2S : rôle de la flore sulfurogène ;
- Production de NH_3 par les bactéries dénitrifiantes : ces bactéries consomment des ions nitrates NO^{3-}, qui sont des inhibiteurs de corrosion pour les aciers inoxydables.
- Production de H_2 ;

- Formation de dépôts pouvant être à l'origine d'une corrosion par effet de crevasse ;
- Action catalytique de macromolécules (exopolymères) ;
- Changement du pH sous le biofilm : certains microorganismes sécrètent dans leur milieu environnant des acides organiques et/ou inorganiques. Le pH local à l'interface biofilm/film passif peut atteindre des valeurs très faibles. C'est le cas par exemple du biofilm appelé « plaque dentaire » qui génère une attaque de l'émail des dents par acidification du milieu (carie).
- Nouvelle réaction cathodique : biosynthèse d'un oxydant au sein du biofilm ;
- Activité enzymatique des biofilms.

Cette liste n'a pas pour vocation d'être exhaustive. La littérature sur le sujet comporte plusieurs excellents états de l'art sur les différents mécanismes microbiens pouvant induire de la corrosion sur acier inoxydable ; Certains mécanismes vont être détaillés plus particulièrement dans la suite de cette étude, en particulier le rôle des EPS, parmi lesquels les enzymes pourraient être un acteur prédominant de la corrosion microbienne.

1-3 Film passif

1-3-1 Effet des différents composés sur l'épaisseur du film passif

L'effet de **la glucose-oxydase** sur les films passifs des aciers inoxydables est le même que l'effet de l'acide gluconique. Cet effet consiste en un enrichissement en chrome au détriment du fer au sein de la couche d'oxydes, et en particulier à l'extrême surface.

La catalase peut accentuer cet effet d'enrichissement en chrome (254SMO).

La seule différence entre les films d'oxydes formés en solution de GOD et les films développés en présence **d'acide gluconique** est observée sur les échantillons d'acier 254SMO.

La GOD a tendance à faire augmenter l'épaisseur du film, qui rediminue après une introduction ultérieure **de catalase**, alors que **l'acide gluconique** ne modifie pas l'épaisseur de la couche d'oxydes.

Annexe n°2 : Bactéries et levures

2-1 Les bactéries

Les bactéries sont des organismes vivants unicellulaires procaryotes, caractérisés par l'absence d'un noyau et d'organites cellulaires (mitochondries, chloroplastes). Leur taille caractéristique est le micromètre, la plupart d'entre elles ayant des dimensions comprises entre 0,5 et 5 µm. Leur matériel génétique est constitué d'un unique chromosome circulaire d'une longueur d'environ 1 mm et de petites molécules d'ADN circulaires appelées plasmides. Les bactéries sont entourées d'une paroi externe, séparée de leur membrane cytoplasmique par un espace appelé espace périplasmique.

Les bactéries peuvent vivre dans pratiquement toutes les niches environnementales de la biosphère. Elles sont capables d'utiliser une très large gamme de sources de carbone et d'énergie. Leur approvisionnement en carbone et en énergie permet de séparer les bactéries en deux groupes :

- Les autotrophes ont la capacité de croître uniquement à partir de matière minérale, leur source de carbone étant le CO2. Leur source d'énergie peut être la lumière solaire (photosynthèse) ou l'oxydation de composés minéraux (chimiosynthèse).
- Les hétérotrophes utilisent la matière organique

d'énergie peut être là aussi soit de nature photosynthétique, soit de nature chimiosynthétique.

Le rapport d'une espèce bactérienne à l'oxygène permet de séparer les bactéries en quatre groupes :

- Les bactéries aérobies strictes ont besoin d'oxygène pour vivre et se développer.
- Les bactéries aéro-anaérobies facultatives peuvent se passer d'oxygène même si la présence de O_2 est favorable à leur développement.
- Les bactéries micro-aérophiles se développent dans des milieux ayant une teneur en dioxygène dissous très faible.
- es bactéries anaérobies strictes ne survivent pas en présence de O_2.

Certaines bactéries possèdent des structures extracellulaires comme les flagelles ou les pili (appelés aussi cils ou fimbriae).

Les flagelles sont des structures protéiniques qui se développent à partir de la membrane cytoplasmique et qui permettent aux bactéries de se mouvoir. Les bactéries hétérotrophes peuvent utiliser leurs flagelles pour se diriger vers des zones riches en substances organiques (nutriments) grâce au phénomène appelé chimiotactisme.

Les pili sont des structures protéiques utiles pour l'adhésion des bactéries aux interfaces et aux

surfaces. Ce type de structure peut être impliqué dans les processus de bioadhésion.
Certaines bactéries produisent une couche externe dense et rigide, qui apparaît comme une gaine autour de la bactérie. Elles sont dites engainées. Certaines souches bactériennes impliquées dans le phénomène de corrosion microbienne possèdent cette propriété.
La morphologie des bactéries est assez variée. La figure 3 décrit les différentes formes existantes.

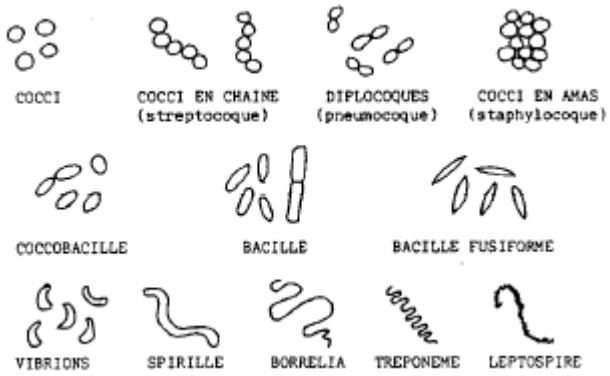


Figure 3 : diversité des formes au sein des bactéries

Annexe n°3 : Amalgame dentaire

En dentisterie, **amalgame** désigne un matériau utilisé pour obturer les caries qui se forment dans les dents après que leur partie cariée ait été nettoyée. Bien que couramment appelé "*plombage*", l'amalgame dentaire ne contient pas de plomb.

3-1 Composition

L'amalgame est constitué de plusieurs métaux en proportions variables :

- mercure : permet la plasticité du matériau lors de sa mise en place. Il représente 50% de la masse ;
- argent : c'est le métal majoritaire après le mercure (30 % de la masse) ;
- cuivre ;
- étain ;
- zinc ;
- Autres métaux : ils sont ajoutés par les fabricants mais non révélés (secret de fabrication) pour améliorer le temps de prise ou les propriétés mécaniques finales du mélange. Certains amalgames contiennent du béryllium (métal toxique et très réactif).

Annexe n°4 : définitions de quelque alliage

4-1 Laiton

Le laiton est un alliage de cuivre et de zinc dans des proportions très variables. Le laiton contient souvent d'autres métaux tels que les plombs, étain, nickel, chrome ou magnésium. Le nickel, en raison de sa résistance à l'oxydation et à la corrosion, est utilisé dans les pièces de monnaie ou pour le plaquage du laiton. La corrosion fait apparaître à la surface du laiton une couche appelée vert-de-gris. Ce vert de gris disparaît avec le temps sur la peau.

Le laiton est très facile à usiner, mais il est relativement fragile. On l'utilise depuis longtemps pour la fabrication d'instruments de précision, d'éléments décoratifs pour le mobilier, d'instruments de musique, pour la robinetterie, etc. Le laiton est le plus utilisé des alliages de cuivre. C'est l'un des principaux métaux utilisés par l'industrie du décolletage (fabrication de petites pièces tournées en très grandes séries).

Les laitons servent aussi de base à la fabrication des alliages à mémoire de forme.

4-2 Inconel

L'**inconel** est un super-alliage contenant principalement du nickel, mais aussi plusieurs métaux comme le chrome, le magnésium, le fer et le titane. Il est extrêmement résistant à la corrosion et résiste à des températures de plus de 800°C. Ses propriétés mécaniques et son apparence sont comparables à celles de l'acier inoxydable. Sa résistance mécanique à la traction varie de 690 à 1275 MPa , Masse volumique: 8250 Kg/m³.

4-3 Composition chimique des aciers inoxydables utilisés (en pourcentage massique).

Nom courant	UNS	C	Cr	Mo	Ni	Mn	N
304L	S30403	0,018	18		8,1		1,5
316L	S31603	0,019	17,3	2,04	11,3	1,04	0,041
254 SMO	S31254	0,01	19,9	6	17,8	0,5	0,2

Tableau1-1 : composition chimique des trois aciers inoxydables.