

# Performances tribologique et électrochimique de l'alliage TiNi poreux

## Tribological and electrochemical performances of porous TiNi alloy

Latifa Kahloul<sup>1</sup>, Hacène Chadli<sup>2</sup>, Said Boudebane<sup>1</sup> & Alain Iost<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Département de Métallurgie et Génie des matériaux, Université Badji Mokhtar, BP 12, Annaba, 23000, Algérie.

<sup>2</sup> Ecole Nationale supérieure des Mines et Métallurgie - Annaba, 23000, Algérie.

<sup>3</sup> Laboratoire de Mécanique, Surface, Matériaux et Procédés -Lille, France.

### Info. Article

#### Historique de l'article

Soumis le 26/11/2017

Révisé le 18/02/2019

Accepté le 24/02/2019

#### Mots-clés

biomatériaux, porosité, tribologie, résistance à la corrosion, impédance.

#### Keywords

biomaterials, porosity, tribology, corrosion resistance, impedance

### RESUME

Ce travail vise l'étude de l'effet de la porosité sur le comportement tribologique et électrochimique de l'alliage TiNi poreux pour des applications biomédicales. L'alliage TiNi poreux a été élaboré par le procédé de frittage en phase solide à la température de 850°C. En effet, l'analyse microstructurale par MEB et EDS confirme bien que lorsque la pression de compactage varie il se produit un changement de la morphologie des pores et des fractions des phases formées. L'étude du glissement à sec de notre matériau a permis de mettre en évidence que la présence de la porosité interconnectée améliore leur comportement tribologique. Cependant l'étude électrochimique a révélé que quelque soit le taux de porosité les échantillons présentent un caractère passif. Les paramètres électrochimiques dépendent dans une large mesure du pourcentage de pore, leur morphologie et leur distribution.

### ABSTRACT

This work aims to study the effect of porosity on the tribological and electrochemical behavior of the porous TiNi alloy for biomedical applications. The porous TiNi alloy was developed by the solid phase sintering process at the temperature of 850°C. Indeed, the microstructural analysis by SEM and EDS confirms that when the compaction pressure varies there is a change in the morphology of the pores and fractions of the phases formed. The study of the dry sliding of our material made it possible to highlight that the presence of the interconnected porosity improves their tribological behavior. However, the electrochemical study revealed that whatever the porosity rate, the samples have a passive character. The electrochemical parameters depend to a large extent on the percentage of pore, their morphology and their distribution.

#### \*Auteur Correspondant:

**Latifa Kahloul**

Laboratoire de Métallurgie & Génie des Matériaux,  
Université Badji Mokhtar – Annaba, PB 12, Annaba, 23000, Algérie.  
Email: latifa.kahloul@ensmm-annaba.dz

## 1. INTRODUCTION

Une bonne résistance à la corrosion, une excellente biocompatibilité et des propriétés mécaniques spécifiques font de l'alliage TiNi poreux un matériau attractif pour les implants osseux. La présence de la porosité facilite en outre la croissance des tissus et le transfert de nutriments. Ainsi, ces dernières décennies les alliages de titane suscitent un grand intérêt en tant que matériaux fonctionnels pour diverses applications: dans les domaines de l'aérospatiale, les constructions navales, les instruments chirurgicaux et les implants médicaux [1- 4]. Ils sont particulièrement utilisés dans le domaine biomédical grâce à leurs propriétés exceptionnelles, tels que l'effet de mémoire de forme, les propriétés mécaniques spécifiques, une bonne résistance à la corrosion et surtout une excellente biocompatibilité [5, 6]. Cependant un problème demeure lors du remplacement des tissus durs: celui de la différence entre le module d'élasticité de ces tissus (20GPa) et celui de l'implant (100GPa). Cette grande disparité peut conduire à des concentrations de contraintes «stress-shielding», à la résorption du tissu dur, au desserrage des implants puis finalement au descellement de l'implant [7]. Pour résoudre ce problème, la forme poreuse de l'alliage TiNi a attiré l'attention de divers chercheurs non seulement pour l'ajustement du module de Young mais aussi pour permettre la migration des cellules, la liaison de celles-ci avec l'implant, la nutrition ainsi que l'échange et le transport des médicaments [8-10]. Diverses techniques ont été utilisées pour la production des pièces poreuses en TiNi. Celles basées sur des procédés de métallurgie des poudres présentent l'avantage d'élimination des problèmes de ségrégation issus de la coulée, de la croissance extensive des grains, avec un contrôle précis de la composition et une réalisation facile des pièces de formes complexes. Ils permettent aussi de réduire les différentes opérations d'usinage ultérieures [11, 12]. Parmi ces techniques, on peut citer la pression isostatique à chaud (HIP), la combustion auto-propagée à haute température (SHS), le frittage flash par plasma (SPS), le moulage par injection (MIM) [13-16] et le frittage conventionnel. Cette dernière technique simple, économique et basée sur le mécanisme d'interdiffusion des poudres de départ est largement utilisée. Elle a été développée pour la synthèse de l'alliage TiNi poreux [17]. En fait, le problème majeur n'est pas uniquement la technique d'élaboration mais surtout l'ajustement entre les propriétés et la porosité. Ceci permettrait d'éviter l'endommagement provoqué par l'implant en contact avec les tissus. Ce comportement sera conditionné par les propriétés mécaniques, la nature des produits libérés par le frottement et par la corrosion qui se manifestent à l'interface implant-os. Cet endommagement peut souvent conduire à une ostéolyse massive et à une défaillance catastrophique [18, 19]. Dans ce cadre, très peu de travaux mettent l'accent sur le comportement tribologique et électrochimique de l'alliage TiNi, même si le travail de Wu, S., Liu, X., et al. [20] est dédié aux propriétés d'usure de l'alliage à mémoire de forme orthopédique avec différentes porosités. Les résultats de cette étude montrent que la porosité, la température de transformation de phase et la température de recuit sont les facteurs majeurs influençant les caractéristiques d'usure de l'alliage NiTi poreux. Pour le comportement à la corrosion, il a été rapporté dans l'étude de X.T.Sun [21] que la difficulté d'évaluation de la résistance à la corrosion réside dans la distribution non uniforme du potentiel en raison de la chute de tension ohmique et l'affaiblissement de la concentration de l'espèce électroactive. Il faut noter aussi que la variation du potentiel a un effet important sur la distribution des réactions cathodique et anodique à différentes distances dans la cavité. Cependant, la réaction électrochimique est une réaction de transfert hétérogène d'électrons qui se produit à l'interface solide-liquide. La nature tridimensionnelle des alliages TiNi poreux augmente considérablement la complexité de la structure interfaciale. Il est donc impératif d'étudier l'influence des paramètres de l'élaboration sur le comportement tribologique et électrochimique de ces implants [22]. De ce fait, l'objectif de ce travail est d'apporter une nouvelle contribution sur le comportement tribologique et électrochimique de l'alliage TiNi, élaboré par frittage en phase solide.

## 2. MATERIAUX ET PROCEDURES EXPERIMENTALES

### 2.1 Préparation des échantillons

Les poudres de titane et de nickel dont la granulométrie est de l'ordre de 100 et 25 $\mu$ m respectivement ont été mélangées dans un broyeur à billes pendant 2h avec un rapport de 50 : 50 en poids atomique pour préparer l'alliage TiNi poreux. Le mélange a été alors compacté à froid

dans une matrice en carbure de tungstène sous une pression variante de 221MPa à 443MPa. Les comprimés ont été frittés ensuite à 850°C pendant 7h dans un four tubulaire sous atmosphère d'argon. On peut noter que les alliages avec des différents taux de porosité pourraient être obtenus en faisant varier la pression d'agglomération à froid. Lors de la compression de la poudre celle-ci se densifie sous l'action de deux phénomènes. Le réarrangement des grains et la déformation plastique permettant leur rapprochement, qui entraîne aussi l'augmentation du nombre de contacts et leurs surfaces [23]. L'effort appliqué pendant cette étape peut agir sur le taux, la forme des pores et sur la cinétique de diffusion lors du frittage. De ce fait, dans le but d'optimiser le taux de porosité, de connaître l'évolution de la structure, la morphologie des pores et leurs effet sur le comportement électrochimique et tribologique de cet alliage, différentes pressions : 221MPa, 295MPa, 369MPa et 443MPa ont été appliquées.

## 2.2 Caractérisation des échantillons

### 2.2.1 Microstructure

La structure poreuse de l'alliage TiNi a été examinée grâce à un microscope optique de type NIKON ECLIPSE LV100ND et un microscope électronique à balayage SEM, JEOL JSM-6490 équipé d'un détecteur de spectroscopie à dispersion d'énergie (EDS). La taille et la distribution de la porosité ont été analysées à l'aide du logiciel (*image J*). La porosité totale a été déterminée par la pesée d'Archimède en utilisant la relation suivante: ( $P_{TiNi} = 1 - p/\rho_0$ ) avec  $p$  et  $\rho_0$  représentant respectivement la densité expérimentale de l'alliage TiNi poreux et la densité théorique. Pour le cas de cette étude  $\rho_0 = 6,45g/cm^3$

### 2.2.2 Caractérisation mécanique

Des mesures de dureté instrumentée ont été réalisées en appliquant une charge de 50N à l'aide d'un microduromètre (ZWICK ZHU2.5). Le module de Young a été évalué à partir des courbes charge – décharge. Des mesures de microdureté ont été effectuées sur les échantillons frittés en utilisant un microduromètre Vickers de type INNOVATEST, appliquant une charge de 100g pendant 10s.

### 2.2.3 Tests tribologiques

Les tests de tribologie ont été effectués à l'aide d'un procédé conventionnel bille-disque, moyennant un tribomètre oscillant (TRIBO-tester). Une bille d'alumine ( $Al_2O_3$ ) avec un diamètre de 6mm fait office de partenaire statique. Après une procédure de nettoyage standard, tous les tests ont été menés sous les conditions suivantes: état de glissement à sec, température ambiante, humidité relative de 38%, vitesse de glissement de 10mm/s, sillon d'usure de 5mm, distance parcourue de 20m et charge appliquée de 5N. Après les tests tribologiques, les surfaces usées ont fait l'objet d'un examen sur un microscope électronique à balayage (MEB). Avant et après chaque essai, les échantillons ont été pesés dans le but d'évaluer la variation de masse. L'équation d'usure proposée par Archard [24] a été utilisée pour obtenir le taux d'usure d'après la relation suivante:

$$\text{Taux d'usure} = V/P \times L$$

Avec V: le volume d'usure, P: la charge appliquée et L: la distance de glissement.

Le volume d'usure (W) a été estimé à partir de la section transversale de la piste d'usure sous la ligne horizontale de surface de l'échantillon, obtenue à l'aide d'un profilomètre.

### 2.2.4 Tests électrochimiques

Les essais électrochimiques ont été effectués sur une cellule classique à trois électrodes avec l'électrode en calomel saturée (SCE) comme référence, un fil de platine (Pt) comme électrode auxiliaire et les alliages de TiNi à différentes porosités comme électrode de travail. Pour la préparation des électrodes de travail, les échantillons de forme cylindrique avec un diamètre de 13mm et une épaisseur de 5mm sont enrobés. Seule une surface de  $1cm^2$  environ n'a pas été recouverte pour servir de surface de test électrochimique. Les surfaces exposées ont été

préalablement bien polies puis rincées à l'eau distillée. Des mesures de potentiel à circuit ouvert ont été effectuées pendant 1h afin d'évaluer le potentiel d'abandon. Les courbes de polarisation potentiodynamique ont été tracées dans la plage de potentiel de -0,5 à +1V avec une vitesse de balayage de 1mV/s. Le potentiel de corrosion ( $E_{corr}$ ) et la densité de courant de corrosion ( $i_{corr}$ ) ont été obtenus par la méthode d'extrapolation de Tafel. Pour vérifier le comportement de l'interface du film passif-électrolyte, la technique de la spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) a été utilisée avec une amplitude de 10mV dans la plage de fréquence de 100kHz à 10mHz. Tous les tests électrochimiques sont conduits dans un milieu physiologique de phosphate buffered saline (PBS), qui inclue 8g/l de NaCl, 0,2g/l de KCl, 1,15g/l de  $Na_2HPO_4$ , 0,2 g/l de  $KH_2PO_4$  [25]. Les essais ont été menés à l'aide d'un potentiostat de type BIOLOGIC SP300 piloté par un analyseur *EC-Lab V10.40*.

### 3. RESULTATS ET DISCUSSIONS

#### 3.1. Microstructure

La figure 1 montre les micrographies optiques des alliages TiNi poreux compactés à différentes pressions et frittés à la température 850°C. On constate que le nombre des pores (constituant sombre) répartis sur la surface polis des alliages TiNi diminue avec l'augmentation de la pression de compactage.

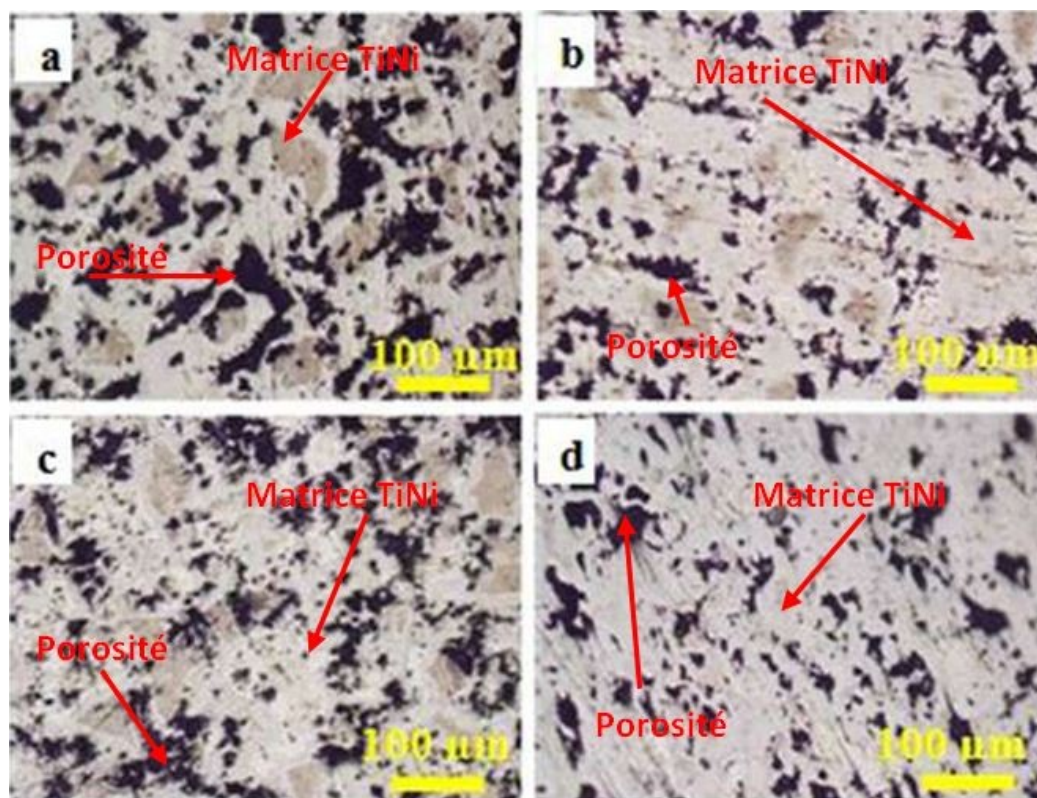


Figure 1: Micrographies optiques de l'alliage TiNi fritté à 850°C avec différentes porosité a: 29% b: 23%, c: 20%, d: 16%.

De plus, tous les échantillons conservent une porosité interconnectée de forme complexe. Cependant un début de sphéroïdisation des pores est observé pour l'échantillon compacté à 443MPa (Fig.1.d). Cela est lié d'une part à la morphologie des particules des poudres de départ et d'autre part à l'existence d'une dispersion granulométrique entre la poudre de Ti (100 $\mu$ m) et de Ni (<25 $\mu$ m) jouant un rôle primordial dans l'apparition des interfaces solide- solide, ainsi que la densification et la formation des phases. D'après la figure 2 illustrant la distribution des pores, on constate que celle-ci est hétérogène pour les différents échantillons avec une fraction

maximale de taille des pores variant de 100 à 500µm à l'exception de l'échantillon compacté à 369MPa qui accuse une fraction maximale de pores dont la taille est inférieure à 50µm. On peut attribuer cette hétérogénéité à la possibilité d'interaction qui reste limitée aux interfaces solide-solide. A cet effet, certaines particules ne présentent aucune liaison avec les autres particules avoisinantes. Ainsi la présence prédominante de porosité de taille (100-400µm) permet d'avoir un matériau d'implant osseux promoteur [7].

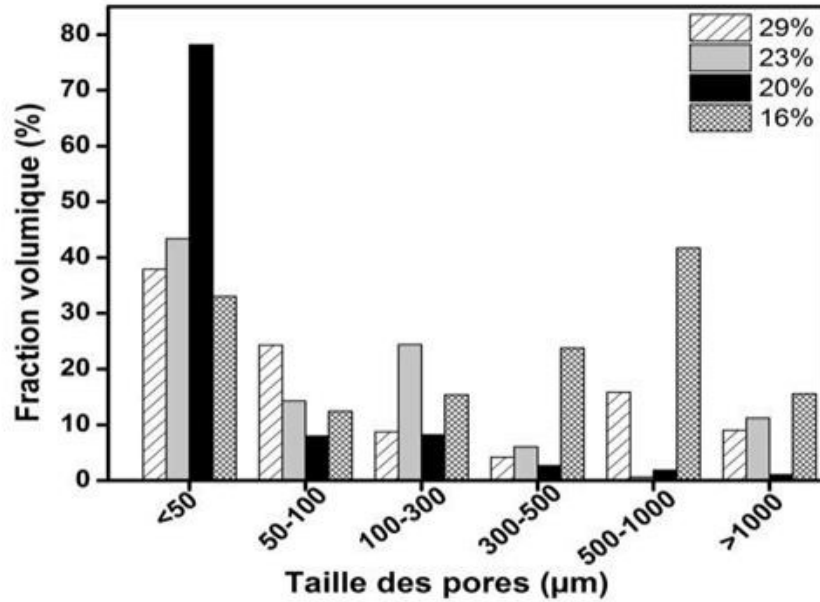
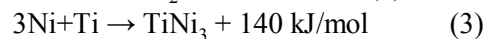
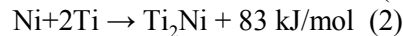
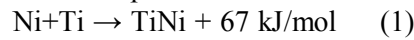


Figure 2: Distribution de la taille des pores des alliages TiNi poreux fritté à 850°C.

L'analyse au MEB (Fig. 3) montre une évolution des formes de porosité ainsi que des phases formées avec l'augmentation de la pression d'agglomération. L'analyse EDS confirme la présence de zones riche en Ti et en Ni ainsi que la formation des intermétalliques TiNi et Ti<sub>2</sub>Ni. Ceci est attribué à l'interdiffusion Ti-Ni lors du frittage dans les limites de solubilité fournies par le diagramme d'équilibre [1]. Il faut retenir que la diffusion des atomes de Ni dans le Ti est plus rapide que de Ti dans le Ni [26]. De plus, dans le diagramme binaire Ti-Ni, les phases TiNi, Ti<sub>2</sub>Ni et TiNi<sub>3</sub> sont des phases stables, selon leur énergie de formation. La formation des deux intermétalliques (Ti<sub>2</sub>Ni et TiNi<sub>3</sub>) est beaucoup plus privilégiée d'un point de vue thermodynamique que l'intermétallique TiNi. Au cours du processus de frittage, les réactions plausibles de formation de ces phases sont les suivantes:



La composition chimique des échantillons compactés à différentes pressions et frittés à 850°C avec différents taux de porosité, est reportée par le tableau 1.

Tableau 1: Compositions chimiques des alliages TiNi frittés

Porosité (%)	Ti (Wt. %)	Ni (Wt. %)
29	51,39	48,61
23	45,47	54,53
20	56,04	43,96
16	60,77	39,23

On peut constater que pour tous les échantillons le pourcentage de Ti est supérieur à 50%, à l'exception de l'échantillon compacté à 295MPa qui accuse un pourcentage de Ti de 45,47%. Ceci confirme bien l'hypothèse de l'effet de la disposition aléatoire des particules dans l'édifice du comprimé à vert et de la pression d'agglomération sur le taux de la déformation plastique et sur les mécanismes de diffusion au cours de frittage. On peut alors confirmer qu'il est très difficile d'éliminer les deux phases intermétalliques  $Ti_2Ni$  et  $TiNi$ , et d'avoir un alliage entièrement monophasé par les procédés de métallurgie des poudres. L'affaiblissement du processus de diffusion lacunaire au cours du maintien isotherme conduit à une persistance des gradients de concentration et à la formation des différentes phases intermétalliques [6, 9].

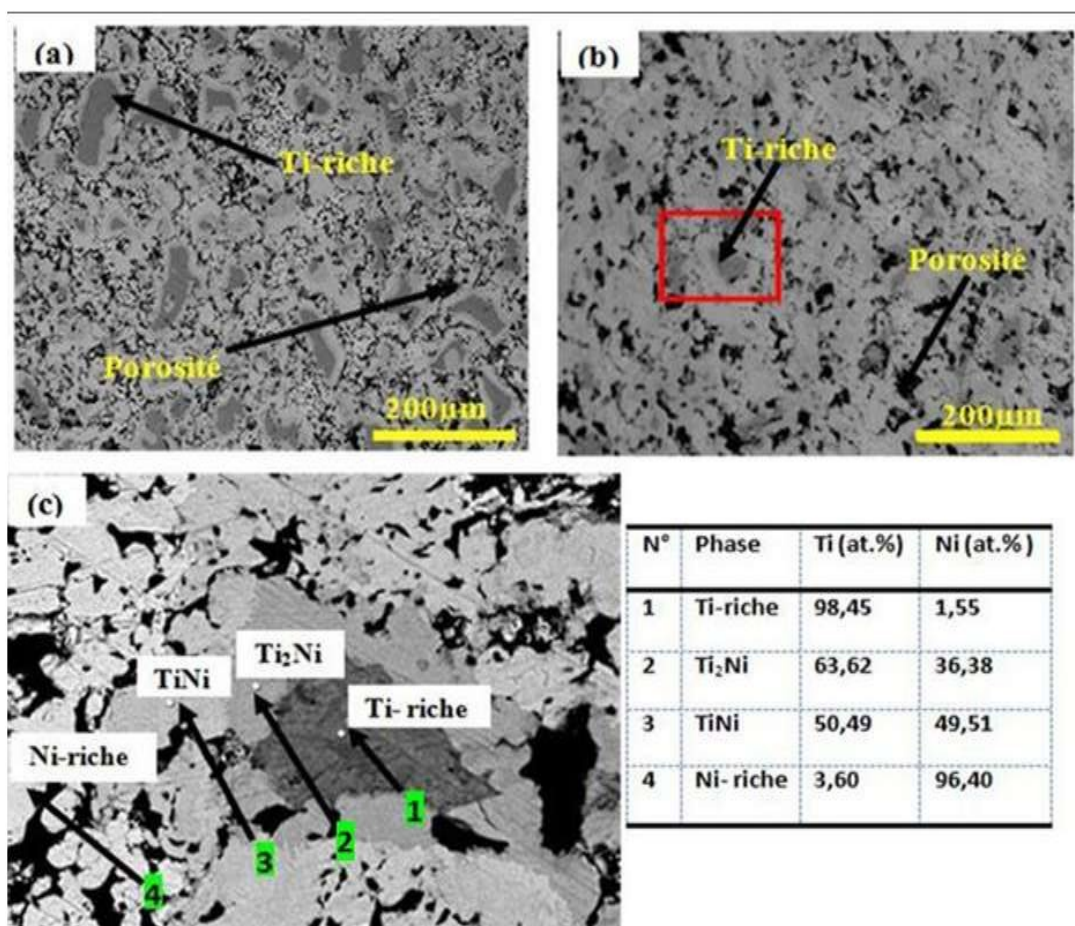


Figure 3: Micrographies MEB des alliages TiNi poreux frittés, microstructure et morphologie de la porosité, a: 29%, b: 16%, c: détail en médaillon avec l'analyse EDS.

### 3.2. Propriétés mécaniques

Le module d'élasticité des échantillons à différents taux de porosité (compactés sous différentes pressions) et frittés à la température de 850°C a été déterminé grâce à la technique de dureté instrumentée avec une charge de 50N et basée sur la méthode de calcul de dureté Martens. D'après la figure 4 qui représente les courbes de déplacement/charge-décharge, on note que les différents échantillons ont subi une déformation élastique et plastique, de telle sorte qu'une déformation résiduelle persiste après le déchargement [27]. Ces courbes montrent que l'alliage compacté sous une pression de 443MPa accuse une meilleure résistance à la déformation comparé aux autres alliages agglomérés à respectivement 221, 295 et 369MPa. Sous cette même charge appliquée, la profondeur de pénétration de cet l'alliage ayant une porosité minimale est de l'ordre de 45 $\mu$ m, tandis que de celle de l'échantillon compacté sous la pression de 221MPa (porosité maximale) est de 68 $\mu$ m. On peut conclure donc que la résistance à la déformation du matériau ou la consolidation augmente avec la diminution de la porosité [28].

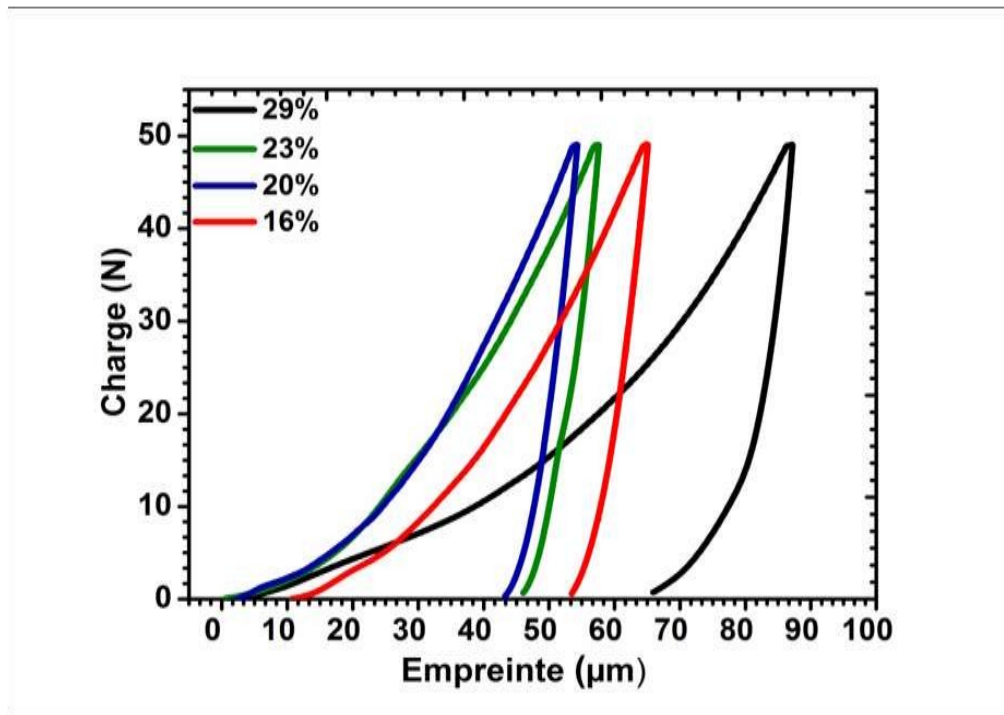


Figure 4: Courbes charge-décharge/déplacement obtenues par la dureté instrumentée de l'alliage TiNi poreux frittés.

La figure 5 présente l'évolution de la microdureté et du module d'Young en fonction de la porosité des échantillons compactés sous différentes pressions et frittés à 850°C. Il est très clair que le module d'élasticité diminue avec l'augmentation du taux de porosité généré par une faible pression de compactage. Ce comportement est en relation avec la taille, la forme et la distribution des pores qui pourraient également influencer sensiblement la résistance de l'alliage TiNi poreux. Ainsi le module d'Young est à notre avis conditionné en grande partie par la valeur de la porosité.

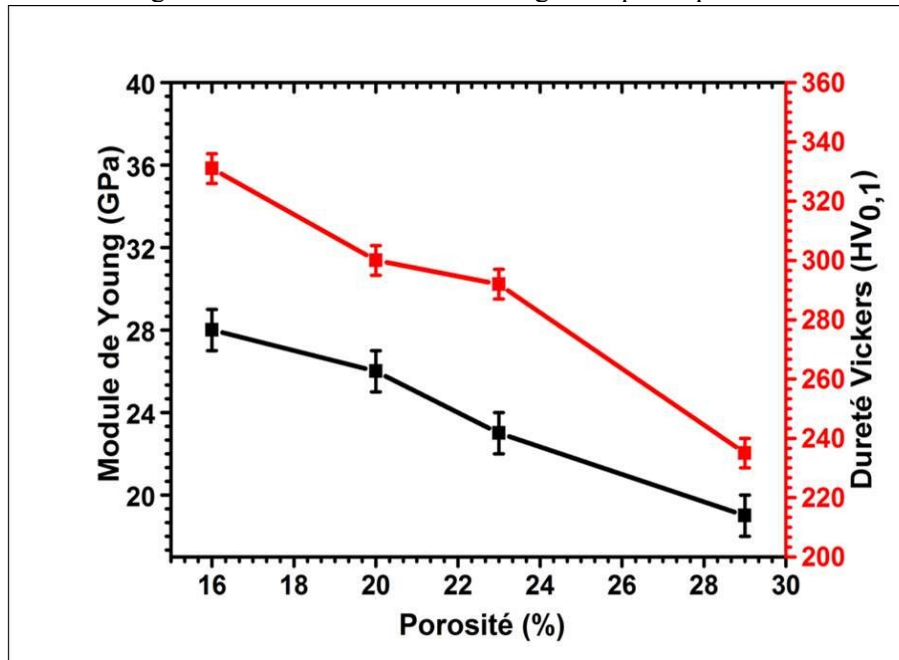


Figure 5: Evolution de la dureté et du module d'Young en fonction du taux de porosité de l'alliage TiNi poreux fritté

Les valeurs du module d'élasticité obtenues varient de 19 à 28GPa comparativement à celui de l'os qui est de l'ordre de 17 à 28GPa [28]. On note donc, un rapprochement entre le

module de l'implant et celui de l'os naturel, ce qui conduit à une réduction des phénomènes de «stress shielding», une élévation de la période de vie tout en évitant la chirurgie de révision [12, 29]. Concernant les résultats de mesure de microdureté, l'effet de la porosité est très visible. Il s'exprime par une dispersion des valeurs. L'empreinte change sensiblement en passant d'une zone à une autre. La zone ciblée peut être un pore ou une phase, ceci explique bien les écarts de valeur de la dureté. Cependant, d'une manière générale les valeurs moyennes enregistrées augmentent avec la diminution du taux de porosité et atteignent une valeur d'environ 331HV<sub>0,1</sub> pour l'échantillon compacté sous une pression de 443MPa.

### 3.3. Comportement tribologique

L'évolution du coefficient de frottement des alliages étudiés, en fonction du temps de glissement, sous une charge de 5N est illustrée par la figure 6. A premier abord, il apparaît que l'allure des courbes dépend fortement de la pression de compactage à froid initialement appliquée. Ainsi, les valeurs du coefficient de frottement changent sensiblement en fonction, d'une part de la pression, c'est à dire de la porosité résiduelle, et d'autre part du temps de glissement.

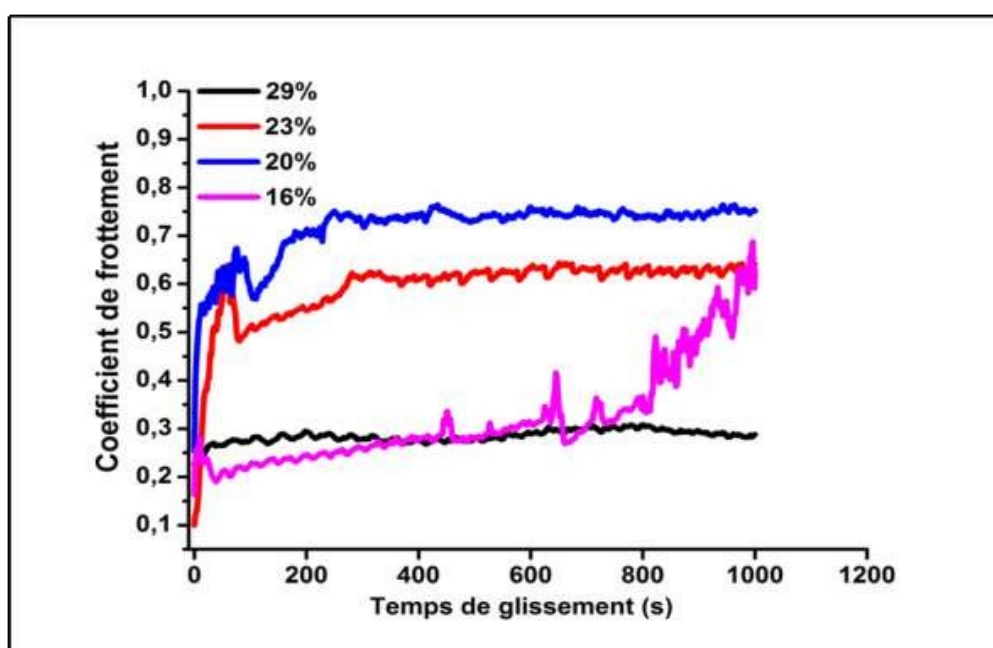


Figure 6: Evolution de coefficient de frottement en fonction de temps de glissement de l'alliage TiNi fritté

En d'autres termes, chaque échantillon nanti d'une porosité déterminée (fig. 7a-d) accuse un comportement tribologique donné, même si dans l'ensemble, il est possible de diviser les courbes en deux stades : la période de rodage où le coefficient de frottement croît rapidement, et la période de stabilisation où ce paramètre demeure souvent constant [30]. A partir de ces observations, on peut retenir ce qui suit:

-Les courbes des échantillons ayant 20 ou 23% de porosité ont des allures pratiquement identiques, c'est-à-dire montrant une période de rodage où s'opère un aplanissement des aspérités de surface par déformation plastique, générant un accroissement rapide du coefficient de frottement (0,6). Ces perturbations du coefficient de frottement s'étendent de 0 à 250 secondes. Au-delà, les valeurs de ce paramètre tribologique se stabilisent à 0,72 pour l'échantillon à 20% et 0,60 pour une porosité de 23%. Il faut noter que sur les deux courbes, il y a persistance d'un microrelief, qui pourrait être attribué, à notre avis, au phénomène des détachements répétitifs des particules à partir de la surface interne des pores.



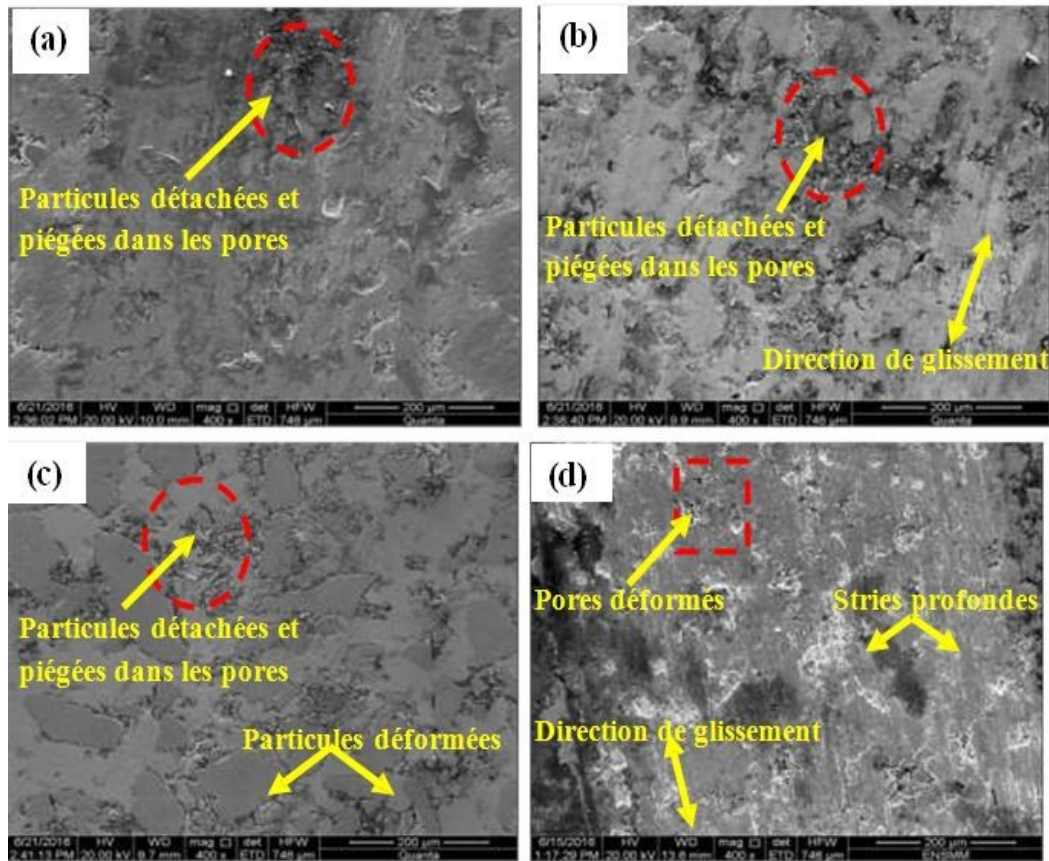


Figure 7: Piste d'usure de l'alliage TiNi avec différents taux de porosité (a: 29%, b: 23%, c: 20%, d: 16%) après essai de frottement, en utilisant une bille en alumine et une charge de 5N.

Ces particules constituent alors un troisième corps qui accentue la dégradation de la surface de l'échantillon, bien qu'une partie de ces particules soit immobilisée dans les pores, leur effet néfaste est maintenu durant tout le reste du parcours [31]. Cette hypothèse est confirmée si l'on observe le comportement de l'échantillon ayant une porosité élevée (29%). Dans ce cas, le volume total des pores ouverts en surface est suffisant pour maintenir l'ensemble des particules détachées à l'intérieur de ces pores (Fig. 7 a, b, c). De ce fait, le troisième corps ne participe plus au processus de dégradation de l'échantillon. D'autre part, la période de rodage est pratiquement inexistante pour cette porosité car l'effet des aspérités est négligeable devant celui de la porosité. Ce qui explique dans ce cas, les faibles valeurs du coefficient de frottement (0,20) et sa stabilité pour l'ensemble du parcours.

L'échantillon ayant la plus faible porosité (16%) présente un comportement différent comparé aux autres échantillons. A notre avis, l'effet de la porosité est comparativement faible car le mécanisme de détachement des particules à la surface des pores est pratiquement inexistant, du fait d'abord d'une meilleure cohérence entre les particules et surtout du fait que dans ce cas (16%), la porosité est en majeure partie fermée. Ce qui explique les faibles valeurs du coefficient de frottement (0,25) pour la période allant de 0 à 650 secondes. L'échantillon se comporte donc comme un matériau compact (sans porosité). Au-delà de cette étape, on note une augmentation rapide de  $C_f$ , ceci pourrait s'expliquer par un mécanisme classique de dégradation basée sur la déformation plastique (fig.7c), l'écroutissage et la rupture fragile de la surface de l'échantillon [32, 33]. L'apparition des stries et l'évolution de la forme des pores dans le sens du glissement militent en faveur de ces explications (fig. 7d).

L'influence de la porosité sur le coefficient des échantillons est bien illustrée par les histogrammes comparatifs de la figure 8 l'effet des différents mécanismes entrant en jeu dans le comportement de la surface des échantillons, conditionne le résultat de mesure du coefficient de frottement.

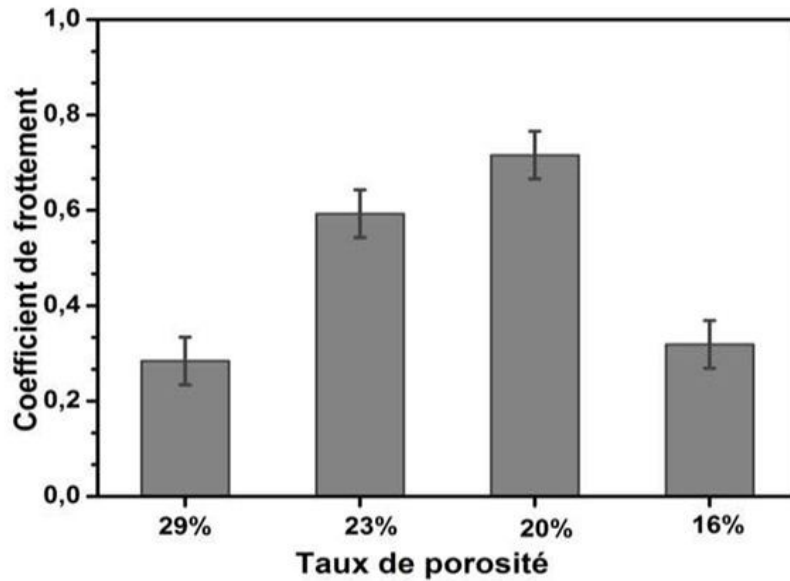


Figure 8: Coefficient de frottement moyen de l'alliage TiNi à différents taux de porosité.

L'interdépendance coefficient de frottement –volume d'usure a été établie par la figure 9. L'influence positive de la porosité dans l'intervalle 20-30 % est remarquable. Le rôle de piège à particules détachées à partir de la surface interne des pores est bien mis en évidence. La porosité totale influence sensiblement la proportion du troisième corps intervenant dans le processus de la dégradation de la surface. Pour une porosité inférieure à 20% ce rôle est minimisé, car on passe au mécanisme classique: déformation plastique – écrouissage – fracturation [34].

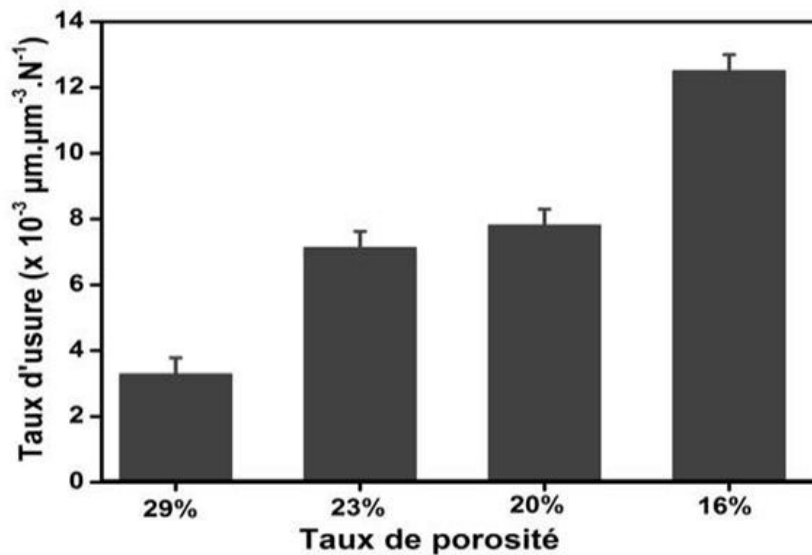


Figure 9: Taux d'usure après l'essai de glissement à sec de l'alliage TiNi à différents taux de porosité

### 3.4. Comportement électrochimique

Le comportement électrochimique des échantillons de l'alliage TiNi compacté sous différentes pressions et frittés a été étudié grâce l'évolution des potentiels en fonction du temps d'immersion dans la solution PBS à circuit ouvert (OCP) (fig. 10). On constate à partir de ces courbes que le potentiel à circuit ouvert augmente avec l'augmentation de la durée d'immersion indépendamment de la porosité de départ. Cela s'explique par la

formation rapide d'une couche passive à la surface externe des échantillons et la surface interne des pores [35].

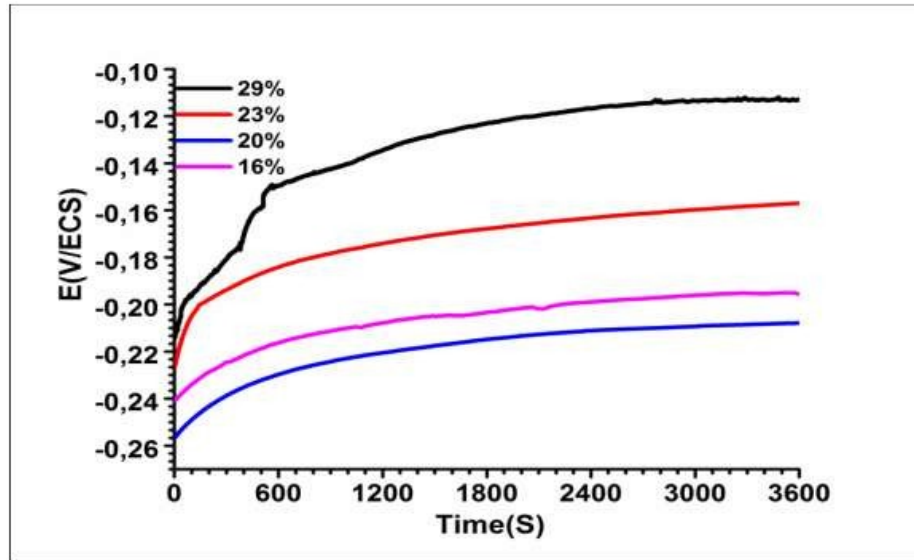


Figure 10: Evolution du potentiel à circuit ouvert en fonction du temps d'immersion dans la solution PBS de l'alliage TiNi à différents taux de porosité.

Les courbes de polarisation potentiodynamique des échantillons avec différentes porosité sont données par la figure 11. On peut constater que tous les échantillons présentent un palier de passivation dans la limite des valeurs précises de potentiel à partir desquelles, une augmentation considérable de la densité de courant a été observée. Cela pourrait s'expliquer par la formation d'un film passif sur la surface. On remarque que selon l'efficacité de ce film, la sensibilité à la corrosion par piqûres est observée [34].

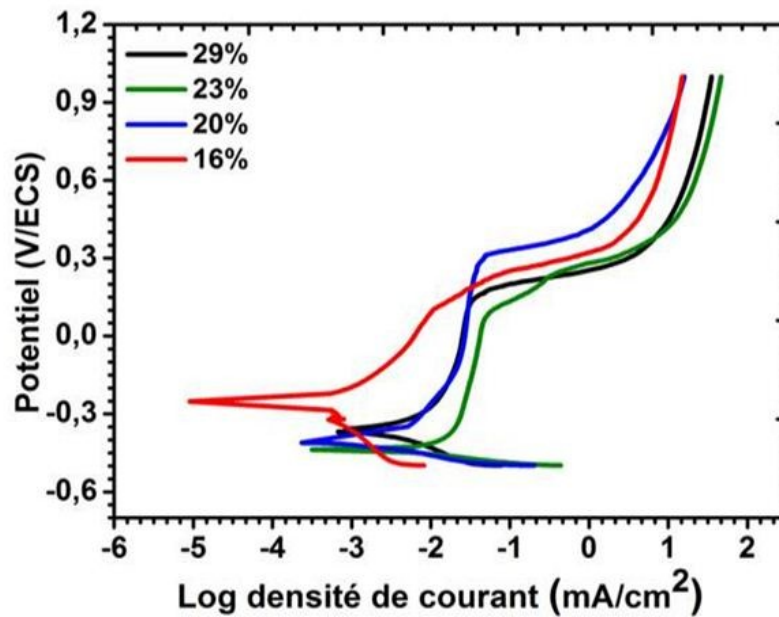


Figure 11: Polarisation potentiodynamique de l'alliage TiNi à différents taux de porosité dans la solution PBS.

Le tableau 2 regroupe les différents paramètres de corrosion obtenus à partir de ces courbes, à savoir le potentiel de corrosion ( $E_{corr}$ ), le courant de corrosion ( $i_{corr}$ ) et la vitesse de corrosion ( $V_{corr}$ ). On peut voir d'après ce tableau que la vitesse de corrosion diminue avec l'augmentation de taux de porosité à l'exception de l'échantillon compacté à 443MPa (porosité minimale) qui présente une faible vitesse de corrosion. IL a été signalé dans certains travaux que la résistance à la corrosion des alliages de titane est liée à plusieurs facteurs tels que l'environnement, la composition et la microstructure. En outre, le caractère poreux du matériau conditionne d'une part le comportement à la corrosion des alliages poreux et d'autre part l'inhomogénéité de la surface qui peut affecter la qualité des films d'oxyde forms

Tableau 2. Paramètres de corrosion de l'alliage TiNi présentant différents taux de porosité.

Porosité (%)	$E_{corr}$ (mV)	$i_{corr}$	$V_{corr}$ (mm/an)
29	-362	2,396	0,021
23	-389	5,592	0,070
20	-373	6,965	0,087
16	-192	1,015	0,012

Le changement du comportement selon le taux de porosité est donc expliqué par la présence des petits pores capables de limiter le flux libre de la solution et par conséquent piègent les espèces ioniques et épuise l'apport d'oxygène, ce qui favorise la corrosion localisée. Par contre la porosité ouverte et interconnectée, induit un flux libre d'espèces ce qui conduit à l'amélioration de la résistance à la corrosion par piqûres [36, 37]. La figure 12 présente les spectres d'impédance des échantillons TiNi avec différents taux de porosité ou différents pressions de compactage. Les tests ont été effectués après une immersion de 24h dans la solution PBS. Les spectres d'impédance dans le plan Nyquist des échantillons étudiés se présentent sous forme de demi-cercle incomplet. Il est connu que le rayon de l'arc semi-circulaire est lié à la résistance à la polarisation du film passif. On peut donc constater que l'échantillon ayant une porosité élevée (compacté à 221MPa) présente un grand rayon par rapport aux autres échantillons avec des faibles porosités (compacté sous pression de 296 et 369MPa). On note cependant que l'échantillon compacté à 443MPa accuse un rayon relativement important.

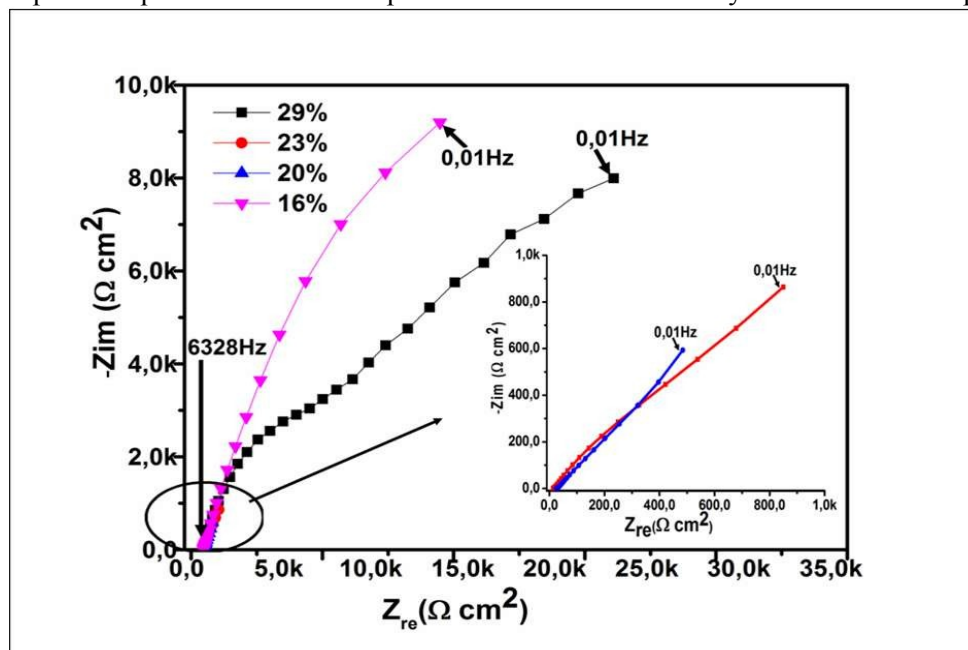


Figure 12: Spectres d'impédance dans le plan Nyquist superposé de l'alliage TiNi avec différents taux de porosité après une immersion de 24h dans la solution PBS.

On peut conclure que le comportement différent de l'alliage TiNi poreux sera conditionné par le taux de porosité. Cela est lié, à notre avis à la distribution, la morphologie de la porosité et de la nature des phases constituant l'alliage. La présentation dans le plan Bode (fig. 13) révèle un comportement capacitif, qui est caractérisé par l'angle de phase approchant les  $-90^\circ$  pour les moyennes et basses fréquences ce qui pourrait être un indicatif de l'interaction entre au moins deux constantes de temps selon la littérature [38]. Cela est expliqué par la formation d'un film d'oxyde sur la surface constituée de deux couches, à savoir une couche barrière interne et une couche poreuse externe [21].

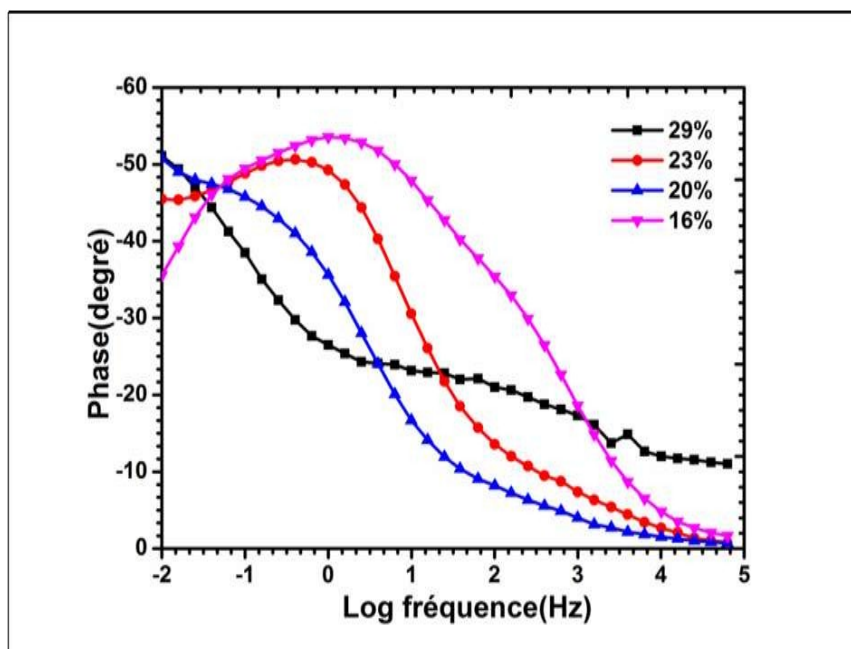


Figure 13: Spectres d'impédance dans le plan Bode (phase) superposé de l'alliage TiNi à différents taux de porosité après une immersion de 24h dans la solution PBS.

Sur cette base, les spectres obtenus ont été interprétés en termes de "circuit équivalent", donné par la figure 14. Le circuit est similaire à celui proposé par plusieurs chercheurs [21], [39]. Ce modèle est composé de  $R_s$  correspondant à la résistance de la solution,  $R_p$  à la résistance de la couche poreuse,  $R_b$  à la résistance de la couche barrière, une  $CPE_p$ , à la capacité de la couche poreuse et une  $CPE_b$  à la capacité de la couche barrière. Le tableau 3 résume les résultats d'analyse des spectres expérimentaux d'impédance en utilisant le logiciel EC-Lab. L'ajustement a été évalué par les valeurs de  $\chi^2$ , qui étaient de l'ordre de  $10^{-3}$ .

Tableau 3: Paramètres électriques du circuit équivalent obtenus après le fit des résultats expérimentaux d'impédance.

Porosité (%)	$R_s$ ( $\Omega\text{cm}^2$ )	$CPE_p \cdot 10^{-3}$ ( $F \text{ cm}^{-2}$ )	n1	$R_p$ ( $\Omega\text{cm}^2$ )	$CPE_b \cdot 10^{-3}$ ( $F \text{ cm}^{-2}$ )	$R_b$ ( $\Omega\text{cm}^2$ )	n2	$\chi^2 \cdot 10^{-3}$
29	52,89	0,39	0,6	5 420	17,34	51 285	0,3	2,5
23	13,5	2,96	0,5	24,14	0,642	9 227	0,8	7.746
20	22,34	31,79	1	7,322	6,14	11 871	0,5	12
16	38,53	0,247	0,6	1 653	9,38	39 059	1	6,9

D'après ce tableau, les valeurs de la résistance de la couche interne compacte sont beaucoup plus élevées que celles de la couche poreuse externe. Cela indique que la protection produit par la couche passive est principalement due à celle de la couche barrière [35, 39].

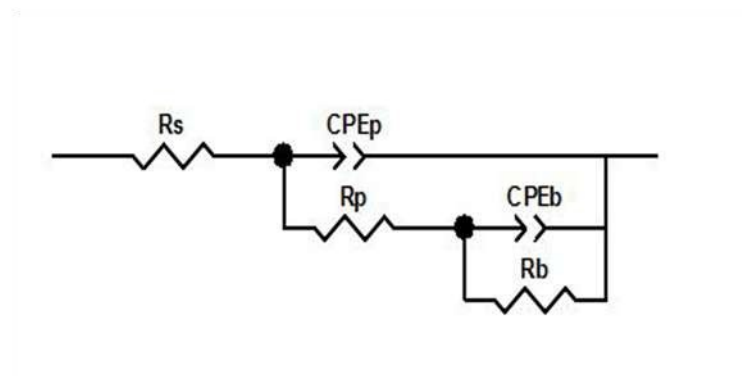


Figure 14: Schéma du circuit équivalent utilisé pour la simulation des données d'impédance de l'alliage TiNi à différents taux de porosité.

#### 4. CONCLUSION

Le présent travail porte sur l'effet de la porosité sur le comportement tribologique et électrochimique de l'alliage TiNi poreux élaboré par frittage en phase solide à partir des poudres pures de titane et de nickel. L'essentiel de ce travail peut être résumé comme suit:

1. La pression de compactage à froid conditionne dans une large mesure la morphologie des pores (complexes ou sphéroïdaux), le caractère de la porosité (ouverte ou fermée) et la valeur (haute porosité, moyenne ou faible).
2. La pression d'agglomération à froid n'a pas d'influence directe sur la nature des phases formées par diffusion lors du frittage en phase solide. Les mêmes composés ont été identifiés indépendamment de la pression. Il s'agit des solutions solides aux limites à base de Ti ou de Ni et des intermétalliques TiNi, Ti<sub>2</sub>Ni et TiNi<sub>3</sub>. Leur fraction volumique évoluera en fonction de la pression initiale, c'est-à-dire de la porosité à vert.
3. La porosité résiduelle, après frittage conditionnera dans une large mesure le comportement tribologique. Une porosité interconnectée, variant dans l'intervalle de 20-30% améliore sensiblement la résistance à la dégradation de la surface par piégeage du troisième corps.
4. Pour une porosité inférieure à 20 % (pores sphéroïdisés), l'usure s'accroît suite au changement du mode de dégradation basé alors sur un mécanisme classique déformation plastique - écrouissage - fracturation.
5. Les échantillons à différents taux de porosité présentent un caractère passif induit par la formation spontanée de la couche d'oxyde.
6. Les résultats des tests d'impédance électrochimique confirment le comportement capacitif avec la formation d'un film composé de deux couches, une couche interne compacte et l'autre externe poreuse.
7. Une variation très sensible des paramètres électrochimiques a été observée selon la morphologie, la distribution et le taux de porosité.

## REFERENCES

- [1] Brama M., Ahmad-Khanlou A., Heckmann A., Fuchs B., Buchkremer H.P., Stover D., 2002. Powder metallurgical fabrication processes for NiTi shape memory alloy parts, *Materials Science and Engineering A*, Vol. 337, 254-263.
- [2] Ying Z., Minoru T., Yansheng K., Akira K., 2005. Compression behavior of porous NiTi shape memory alloy, *Acta Materialia*, Vol. 53, 337-343
- [3] Hiroshi T., Hiroyuki K., Takao A., Minoru N., 2003. Fabrication of NiTi intermetallic compound by a reactive gas laser atomization process, *Science and Engineering A*, Vol. 356, 122-129.
- [4] Cheng Y., Cai W., Zheng Y.F., Li H.T., Zhao L.C., 2005. Surface characterization and immersion tests of TiNi alloy coated with Ta, *Surface & Coatings Technology*, Vol. 190, 428-433.
- [5] Yan X.J., Yang D.Z., Liu X.P., 2007. Corrosion behavior of a laser-welded NiTi shape memory alloy, *Materials Characterization*, Vol. 58, 623-628.
- [6] Zhu S.L., Fu X.D.H., Zhang L.Y., Li C.Y., Cui Z.D., 2005. Stress-strain behavior of porous NiTi alloys prepared by powders sintering, *Materials Science and Engineering A*, Vol. 408, 264-268.
- [7] Xu J.L., Bao L.Z., Liu A.H.X., Jin J., Tong Y.X., Luo J.M., Zhong Z.C., Zheng Y.F., 2015. Microstructure, mechanical properties and superelasticity of biomedical porous NiTi alloy prepared by microwave sintering, *Materials Science and Engineering C*, Vol. 46, 387-393.
- [8] Li D.S., Zhang Y.P., X. Ma, X.P. Zhang, 2009. Space-holder engineered porous NiTi shape memory alloys with improved pore characteristics and mechanical properties, *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 474, 1-5.
- [9] Mehmet K., Nuri O., Bulent K., Tahir I. K., 2009. The effect of solution treatment under loading on the microstructure and phase transformation behavior of porous NiTi shape memory alloy fabricated by SHS, *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 475, 378-382.
- [10] Gang C., Klaus-Dieter L., Peng C., 2014. In situ observation and neutron diffraction of NiTi powder sintering, *Acta Materialia*, Vol. 67, 32-44.
- [11] Bansiddhi A., Sargeant T.D., Stupp S.I., Dunand D.C., 2008. Porous NiTi for bone implants: A review, *Acta Biomaterialia*, Vol. 4, 773-782.
- [12] Yeon-wook K., 2015. Mechanical properties of highly porous Ti49.5Ni50.5 biomaterials, *Intermetallics*, Vol. 62, 56-59.
- [13] Bansiddhi A., Dunand D.C., 2008. Shape-memory NiTi foams produced by replication of NaCl space-holders, *Acta Biomaterialia*, Vol. 4, 1996-2007.
- [14] Chu C., Chung Jonathan-C., Chu Paul-K., 2006. Effects of heat treatment on characteristics of porous Ni-rich NiTi SMA prepared by SHS technique, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, Vol. 16, 49-53.
- [15] Ying Z., Minoru T., Yansheng K., Akira K., 2005. Compression behavior of porous NiTi shape memory alloy, *Acta Materialia*, Vol. 53, 337-343.
- [16] Hu G., Zhang L., Fan Y., Li Y., 2008. Fabrication of high porous NiTi shape memory alloy by metal injection molding, *Journal of materials processing technology*, Vol. 206, 395-399.
- [17] Ning Z., Babayan Khosrovabadi P., Lindenhovius J. H. and Kolster B. H., 1992. TiNi, shape memory alloys prepared by normal sintering, *Materials Science and Engineering, A*, Vol. 150, 263-270.
- [18] Anne S., 2002. Intérêt de la microscopie de force atomique sur la biofonctionnalisation de matériaux: caractérisation du greffage et de l'adhésion cellulaire. L'université bordeaux I, France, Thèse de Doctorat, chapitre 1.
- [19] Shuilin W., Xiangmei L., Guosong W., Kelvin, W. K. Yeung, Dong Z., Chung C. Y., Xu Z. S., Paul K., 2013. Wear mechanism and tribological characteristics of porous NiTi shape memory alloy for bone scaffold, *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, Vol. 1012586-2601.
- [20] Wu, S., Liu, X., Yeung, K. W. K., Xu, Z. S., Chung, C. Y., & Chu, P. K., 2012. Wear properties of porous NiTi orthopedic shape memory alloy. *Journal of materials engineering and performance*, Vol. 21(12), 2622-2627.
- [21] Sun X.T., Kang Z.X., Zhang X.L., Jiang H.J., Guana R.F., X.P. Zhang, 2011. A comparative study on the corrosion behavior of porous and dense NiTi shape memory alloys in NaCl solution, *Electrochimica Acta*, Vol. 56, 6389-6396.
- [22] Kahloul L., Chadli H., Montagne A., Iost A., Hervas I., Labaiz M., Effet de la température de frittage sur le comportement mécanique et tribologique de l'alliage TiNi poreux, *Matériaux & Techniques* Vol 105, 404-412.
- [23] Didier B., 2002. *Métallurgie des poudres*. Ed. Lavoisier; ISBN 2-7462-0299-9.
- [24] Vishnu Shankar D., Ramesh S., Elangovan T., Madhankumar A., Kwideok P., Zuhair M. Gaseme, Veeravazhuthi V., Dae-E., 2016. Tribological properties, corrosion resistance and biocompatibility of magnetron sputtered titanium-amorphous carbon coatings, *Applied Surface Science*, Vol. 371, 262-274.

- [25] Shima K., Tirdad N., Akram A., 2011. Effects of bovine serum albumin on the corrosion behaviour of AISI 316L Co-28Cr-6Mo and Ti-6Al-4V alloys in phosphate buffered saline solutions, *Corrosion Science*, Vol. 53, 3262–3272.
- [26] Tang C.Y., Zhang L.N., Wong C.T., Chan K.C., Yue T.M., 2011. Fabrication and characteristics of porous NiTi shape memory alloy synthesized by microwave sintering, *Materials Science and Engineering: A*, Vol. 528, 6006-6011.
- [27] Lee C.K., 2012. Wear and corrosion behavior of electrodeposited nickel-carbon nanotube composite coatings on Ti-6Al-4V alloy in Hanks solution, *Tribology International*, Vol. 55, 7–14.
- [28] Xiao-hua W., Jin-shan L., Rui H., Hong-chao K., 2015. Mechanical properties and pore structure deformation behaviour of biomedical porous titanium, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, Vol. 25, 1543–1550
- [29] Mitsuo N., 1998. Mechanical properties of biomedical titanium alloys, *Materials Science and Engineering A*, Vol. 243, 231 – 236.
- [30] Avijit S., Zoheir F., 2015. A Study of Porosity Effect on Tribological Behavior of Cast Al A380M and Sintered Al 6061 Alloys, *Journal of Surface Engineered Materials and Advanced Technology* Vol. 5, 1-16.
- [31] Hu T., C.S. Wen G.Y. Sun, S.L. Wu, C.L. Chu, Z.W. Wu, G.Y. Li, J.Lu, K.W.K. Yeung, Paul K. C., 2010. Wear resistance of NiTi alloy after surface mechanical attrition treatment, *Surface & Coatings Technology*, Vol. 205, 506–510.
- [32] Rabin N., Zoheir F., 2014. Wear mechanisms of nitinol under reciprocating sliding contact, *Wear*, Vol. 315, 25–30
- [33] Zhang C., Zoheir F., 2009. Sliding wear of superelastic TiNi alloy, *Wear*, Vol. 267, 394–400
- [34] Doni Z., Alves A.C., Toptan F., Gomes J.R., Ramalho A., Buciumeanu M., Palaghian L., Silva F.S., 2013. Dry sliding and tribocorrosion behaviour of hot pressed CoCrMo biomedical alloy as compared with the cast CoCrMo and Ti6Al4V alloys, *Materials and Design*, Vol. 52, 47–57.
- [35] Wanga Z.B., Hua H.X., Zheng Y.G., W. Ke, Y.X. Qiao, 2016. Comparison of the corrosion behavior of pure titanium and its alloys in fluoride-containing sulfuric acid, *Corrosion Science*, Vol. 103, 50–65.
- [36] Fangxia X., Xinbo H., Shunli C., Min M., 2013. Influence of pore characteristics on microstructure, mechanical properties and corrosion resistance of selective laser sintered porous Ti-Mo alloys for biomedical applications, *Electrochimica Acta*, Vol. 105, 121– 129
- [37] K.H.W., Seah R. T., 1998. The influence of pore morphology on corrosion, *Corrosion Science*, Vol. 40, 547- 556.
- [38] Izquierdo J., 2014. Electrochemical behaviour of ZrTi alloys in artificial physiological solution simulating in vitro inflammatory conditions, *Applied Surface Science*, Vol. 313, 259–266.
- [39] Sergio, Luiz de A., Stephan W., Isolda C., 2006. Corrosion characterization of titanium alloys by electrochemic techniques, *Electrochimica Acta*, Vol. 51, 1815–1819.