

Comportement à la corrosion des alliages TiNi et TA6V4 dans la salive artificielle et performance d'usure

Corrosion Behavior of TiNi and TA6V4 Alloys in Artificial Saliva and Wear Performance

Soumaya Meddah^{*1, 2}, Hacène Chadli³, Said Boudebane¹, Samia Lemboub³

1 : Laboratoire de Métallurgie & Génie des Matériaux-LMGM, Université Badji Mokhtar; BP 12 Annaba 23000, Algérie

2-Research Center In industrial technologies CRTI, P.O.Box 64 Cheraga, 16014, Algiers, Algeria.

3 : Ecole Nationale Supérieure des Mines et Métallurgie, Annaba, Algérie.

Soumis le : 09/04/2018

Révisé le : 24/05/2018

Accepté le : 04/06/2018

ملخص:

في هذه الدراسة، تم تحضير خليط TiNi في فرن صهر تحريضي، يتم استخدام سبائك TA6V4 التجارية المستخدمة في الطب الحيوي للمقارنة. يهدف هذا البحث إلى دراسة السلوك القلبي والكهروكيميائي لسبائك TiNi و TA6V4 لتطبيقات الأسنان. لذلك، تم تحديد التركيب الكيميائي للسبائك عن طريق مسح المجهر الإلكتروني (MEB) إلى EDS. أظهرت النتائج أن سبيكة TiNi تتميز بسلوك أعلى من القلبية ومقاومة التآكل مقارنة مع سبيكة TA6V4. هذه السبيكة نفسها لديها أيضاً معدل إهتراء أقل ($1,327 \times 10^{-4} \text{ mm}^3/\text{Nm}$) بعد دراسة الانزلاق الجاف بالمقارنة مع سبيكة TA6V4 ($9,506 \times 10^{-4} \text{ mm}^3/\text{Nm}$). تم العثور على آلية التآكل لكل من السبائك مع غلبة آلية التآكل اللاصق لسبيكة TiNi. في الواقع، كشفت الدراسة الكهروكيميائية أن كلا السبائك لديهما مقاومة ضد التآكل.

الكلمات الرئيسية: سبائك التيتانيوم - علم القلبية - السلوك التآكل - مقاومة التآكل - المقاومة.

Résumé :

Ce travail porte sur l'étude du comportement tribologique sans lubrification et électrochimique dans la salive artificielle des alliages TiNi (50/50) et TA6V4 pour les applications en orthodontie (implants dentaires). L'alliage TiNi (50/50) a été préparé dans un four à induction sous vide alors que l'alliage commercial TA6V4 sera utilisé comme matériau de référence. L'analyse microstructurale et la composition chimique des deux alliages TiNi et TA6V4 a été réalisée par microscopie électronique à balayage (MEB) couplée à l'EDS. Les résultats montrent que l'alliage TiNi présente une meilleure résistance à l'usure par glissement à sec ($1,327 \times 10^{-4} \text{ mm}^3/\text{Nm}$) par comparaison avec l'alliage TA6V4 ($9,506 \times 10^{-4} \text{ mm}^3/\text{Nm}$). Les mécanismes d'usure ont été clairement identifiés pour les deux alliages et sont principalement basés sur une usure abrasive et adhésive pour l'alliage TiNi, et une usure abrasive associée à une oxydation, pour l'alliage TA6V4. L'étude électrochimique a révélé que les deux alliages présentent un caractère passif avec une résistance élevée à la corrosion.

Mots clés: Alliages de titane- Microstructure- Comportement à l'usure- Résistance à la corrosion- Impédance.

Abstract:

This work aims to study the tribological performance in dry conditions and electrochemical behavior, in the artificial saliva of TiNi (50/50) alloys in comparison with TA6V4 alloys in the focus to use them for dental applications. The TiNi alloy was prepared in a vacuum induction melting furnace while TA6V4 commercial alloy should be used as a reference material. The TiNi alloy (50/50) was prepared in a vacuum induction melting furnace while the TA6V4 commercial alloy will be used as a reference material. The microstructural analysis and chemical composition of the two TiNi and TA6V4 alloys was determined by scanning electron microscopy (SEM) coupled to EDS. Results showed that TiNi alloy exhibits a better wear resistance in dry sliding mode ($1.327 \times 10^{-4} \text{ mm}^3 / \text{Nm}$) when compared to the alloy TA6V4 ($9,506 \times 10^{-4} \text{ mm}^3 / \text{Nm}$). The wear mechanisms of both alloys have been clearly established. It can be retained that NiTi alloy degradation is governed by an adhesive and abrasive wear mechanism, but for the TA6V4 alloy, abrasive and oxidative wear mechanisms are determined. Electrochemical studies reveal a passive behavior character and higher resistance against corrosion.

Key words: Titanium alloys- Microstructure- Wear behavior- Corrosion resistance- Impedance.

* Auteur correspondant : soumaya.meddah@yahoo.com

1. INTRODUCTION

Le titane et ses alliages sont largement utilisés dans le domaine biomédical. Ils sont les biomatériaux les plus attractifs pour les implants orthopédiques et autres applications dentaires en raison de leurs remarquables propriétés physico-chimiques et de leur biocompatibilité élevée avec les tissus humains [1-3]. L'alliage TiNi(50/50), présente une bonne combinaison d'effet de mémoire de forme et de superplasticité, une faible densité, une excellente biocompatibilité associée à une bonne résistance à la corrosion dans les fluides corporels, Cet alliage présente également un faible module d'Young proche de celui de l'os, et donc très approprié pour une implantation afin d'éviter le relâchement des implants et augmenter leurs durée de vie [4-7]. L'excellente résistance à la corrosion de ces alliages est due à la formation d'un film d'oxyde passif mince et stable de quelques dizaines d'angströms [8,9], Le film d'oxyde formée sur les alliages de Ti d'épaisseur inférieure à 10 nm, se compose typiquement de l'oxyde TiO_2 mais peut coexister avec d'autres oxydes de titane comme TiO et Ti_2O_3 [10]. Cependant, l'utilisation de ces alliages est limitée par la faible tenue à l'usure par frottement, due à leur faible résistance au cisaillement [11,12]. Outre cela, de nombreuses études ont montré que la corrosion électrochimique est l'un des modes de défaillance prédominants d'implants à base de titane [13]. L'étude de G.Straffelini et al [11] et de A. Molinari et al [12] sur les mécanismes responsables de la mauvaise résistance à l'usure a montré que les caractéristiques mécaniques (la faible résistance au cisaillement plastique et le faible durcissement par écrouissage) et les caractéristiques chimiques de surface des alliages de titane influent sur leur résistance à l'usure. Bien que, les performances électrochimiques de ces alliages ont été également discutées par plusieurs auteurs [4, 7, 14]. Tous s'accordent à dire que les alliages de titane présentent une résistance à la corrosion améliorée. En réalité, la dégradation de ces alliages est due à des mécanismes complexes. Ce comportement serait le résultat de l'interaction de la corrosion électrochimique et d'un mécanisme d'usure mécanique dans l'environnement de corrosion dans les fluides corporels [13]. L'objectif de ce travail est axé sur la caractérisation tribologique à sec et électrochimique dans la solution de salive artificielle d'un alliage TiNi (50/50) comparativement au comportement d'un alliage TA6V4 utilisé en orthodontie.

2. MATERIAUX ET METHODES EXPERIMENTALES

Le matériau faisant l'objet de cette étude est l'alliage TiNi (la composition ciblée est 50/50) élaboré par fusion dans un four à induction sous vide, à partir de poudres élémentaires de Ti et Ni avec un degré de pureté de 99%. Après dosage les poudres séchées et mélangées dans un broyeur à billes sont agglomérées dans une matrice de diamètre 13mm sous une charge compressive uniaxiale de 3MPa. Le comprimé est introduit dans un creuset en alumine pour éviter tout risque de contamination. L'alliage est fusionné sous atmosphère d'argon. Enfin, l'alliage TiNi a subi un recuit d'homogénéisation à l'état solide pendant 05 heures à 850°C sous atmosphère protectrice, suivi d'un refroidissement dans le four. L'alliage de référence TA6V4 utilisé pour la comparaison des comportements tribologiques et électrochimiques, est un alliage biphasé, avec une structure de type $(\alpha + \beta)$. Il est fourni sous forme d'une barre cylindrique de 12 mm de diamètre. Les compositions chimiques des deux alliages TiNi et TA6V4, sont données par le tableau 1 et confirmées par EDS lors des investigations au microscope électronique à balayage (*Quanta 250-FEI*).

Tableau 1: Compositions chimiques globales des deux alliages(en %.at)

Alliage	Ti	Ni	Al	V	Fe	O
TiNi (50/50)	51,36	48,64	-	-	-	-
TA6V4	89,55	-	6	4	0,25	0,2

La micro dureté Vickers a été mesurée à l'aide d'un microduromètre (*INNOVATEST*) utilisant une charge de 100 g. Avant les essais d'usure et de corrosion, les échantillons ont subi un polissage mécanique et nettoyés dans un bain à ultrasons pendant 15 minutes, rincés à l'eau distillée, et finalement séchés à l'air chaud. Les essais d'usure ont été réalisés à sec, à température ambiante à l'aide d'un tribomètre *CSM-Instrument* en configuration billes/disque, conformément aux normes ISO 7148, ASTM G99-95a, ASTM G 133-95. Les paramètres d'essais tribologiques sont résumés dans le

tableau 2. Le partenaire statique est une bille en alumine d'une dureté de 16 GPa et de 6mm de diamètre. Le coefficient de frottement a été enregistré automatiquement pendant le test grâce au logiciel Tribox 4.49. Le taux d'usure a été calculé en utilisant l'équation (1) proposée par Archard [15].

$$\text{Taux d'usure} = V \div WL \quad (1)$$

Où V est le volume d'usure (mm³), W la charge appliquée (N) et L représente la distance totale de glissement (m). Le volume d'usure a été estimé à partir de la section transversale de la piste d'usure, la profondeur et la largeur du sillon d'usure ont été mesurées à l'aide d'un profilomètre de source laser *Cyber Technology CT100*.

Tableau 2: Paramètres des tests tribologiques.

Charge appliquée (N)	2
Vitesse linéaire (cm/s)	1
Distance de glissement (m)	20
Diamètre de la trace d'usure (mm)	2
Rugosité de la bille d'alumine Ra (μm)	1,52
Rugosité initiale des deux alliages (TiNi et TA6V4) Ra (μm)	0,06
Environnement	Air
Température (°C)	20±3
Humidité	40±5

Pour étudier la susceptibilité à la corrosion et la stabilité du film formé à la surface de ces alliages, les mesures électrochimiques ont été réalisées dans un milieu physiologique (salive artificielle), dont la composition est la suivante : 1,47g/l de KCl, 1,25g/l de NaHCO₃, 0,52g/l de KSCN, 0,19g/l KH₂PO₄H₂O [4]. Une cellule électrochimique à trois électrodes a été utilisée, elle est constituée d'une électrode en calomel saturée (SCE) comme électrode de référence, d'un fil en platine (Pt) ou électrode auxiliaire et de l'échantillon à étudier en tant qu'électrode de travail (WE). Les tests ont été menés à l'aide d'un Potentiostat/Galvanostat *Biologic SP300* contrôlé par un analyseur *EC-Lab V10.40*. La technique du potentiel à circuit ouvert (OCP) a permis d'apprécier l'évolution du potentiel au cours de deux heures (7200s). La technique de polarisation potentiodynamique a été mise à profit pour déterminer le comportement général à la corrosion des deux alliages. Les courbes potentiodynamiques sont tracées dans la plage de surtension entre (-0,8 et 1 V/SCE), avec une vitesse de balayage de 1mV.s⁻¹. La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) a été utilisée dans la gamme de fréquence 100 kHz à 10 mHz avec une amplitude de 10 mV à l'OCP, identique à celle utilisée par Wang et al [16].

3. RESULTATS ET DISCUSSIONS

3.1 Analyse structurale

Les résultats de l'analyse structurale de l'alliage TiNi sont présentés par la figure 1 (a et b). La microstructure est constituée d'une matrice, qui serait de toute évidence la phase NiTi, dans laquelle sont réparties des précipités (Ti_xNi_y) de formes complexes appelés « scripts chinois ». La figure 1.b, donne plus de détails des constituants de la microstructure (formes et répartition des précipités). L'analyse quantitative par EDS (Spectroscopie par Dispersion d'Energie) représentée dans le tableau

3, confirme la nature intermétallique des précipités (Ni_2Ti et Ti_2Ni) et de la matrice (NiTi). La figure 2 présente un diffractogramme obtenu sur l'alliage TiNi . On notera la présence des pics de NiTi constituant la matrice et des intermétalliques Ti_2Ni , NiTi_2 . Ces intermétalliques adoptent la forme spécifique citée préalablement. On peut conclure que la diffraction des rayons X, révèle la présence de trois phases: NiTi , Ti_2Ni et Ni_2Ti en parfait accord avec les fiches JCPDS N° 190-850, 180-898 et 05-0687 respectivement. Ces résultats sont en parfaite conformité avec les phases du diagramme d'équilibre Ti-Ni [17].

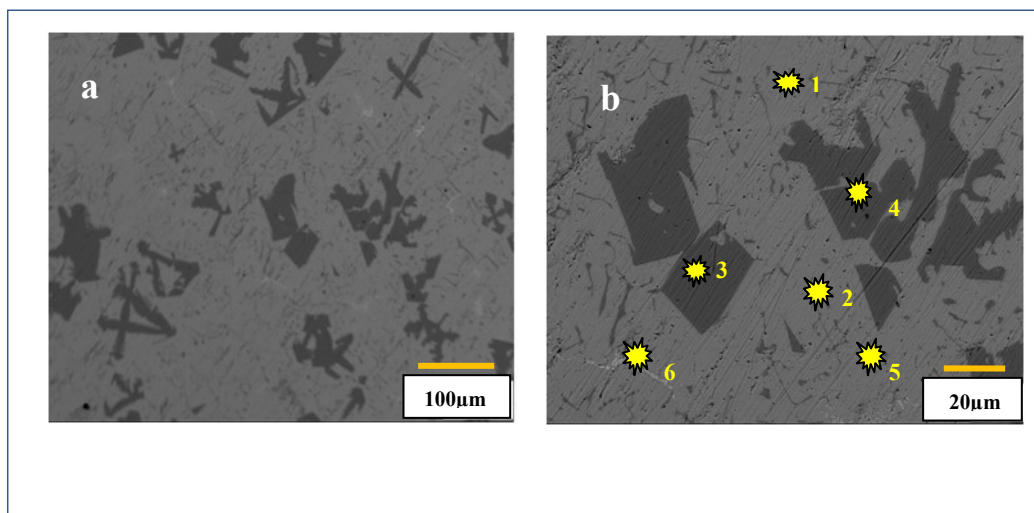


Figure 1: Micrographies MEB de l'alliage TiNi .

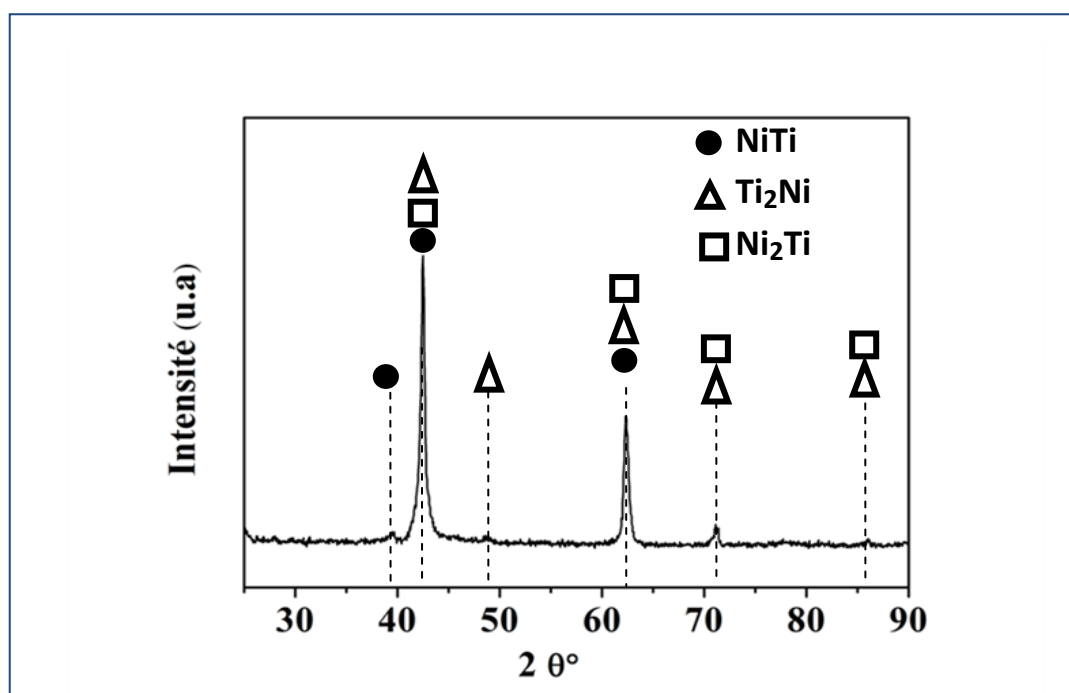


Figure 2: Spectre de diffraction DRX de l'alliage TiNi .

Tableau 3: Composition atomique ponctuelle de l'alliage TiNi.

Elément	Spectre 1	Spectre 2	Spectre 3	Spectre 4	Spectre 5	Spectre 6	Moyenne
Ti (%.at)	47,44	54,15	66,50	63,89	53,36	31,66	51,36
Ni (%.at)	52,56	45,85	33,50	36,11	46,64	68,34	48,64
Phases probables	NiTi	TiNi	Ti ₂ Ni	Ti ₂ Ni	TiNi	Ni ₂ Ti	

La nature des phases identifiées par DRX coïncide avec celle des phases reconnues par l'analyse EDS.

3.2 Comportement tribologique

3.2.1 Coefficient de frottement

La figure 3 montre l'évolution du coefficient de frottement (COF) en fonction de la distance de glissement pour les couples TiNi/Al₂O₃ et TA6V4/Al₂O₃. L'analyse de ces courbes permet de distinguer deux périodes successives de frottement. La première serait une période de rodage ou de transition, durant laquelle, le coefficient augmente rapidement jusqu'à atteindre une valeur maximale. Cette période est caractérisée par l'usure et la déformation plastique des aspérités de surface. La deuxième période correspond à la stabilisation du coefficient de frottement dont la valeur est maintenue constante indépendamment de la distance de glissement. Cette étape correspond à la formation de débris d'usure solides (troisième corps) pendant le processus de glissement [18-20]. Le COF de l'alliage TiNi est de 0,64. L'alliage TA6V4 présente une période de rodage plus courte suivie d'une période de COF constant de 0,43, correspondant à l'état stationnaire. Le faible COF de l'alliage TA6V4 peut être attribué à la formation de deux oxydes : TiO₂ et Al₂O₃, qui peuvent apparaître à la surface usée de l'alliage et réduisent ainsi son coefficient de frottement [21]. Les résultats de mesure du coefficient de frottement obtenus pour les deux alliages sont présentés dans le tableau 4.

Tableau 4: Résultats COF des alliages TiNi et TA6V4.

Alliage	COF Début	COF Max	COF Moy
TiNi	0,042	0,736	0,648
TA6V4	0,011	0,647	0,439

* COF Début: valeur initiale du coefficient de frottement; COF Max: valeur maximale du coefficient de frottement; COF Moy: valeur moyenne du coefficient de frottement.

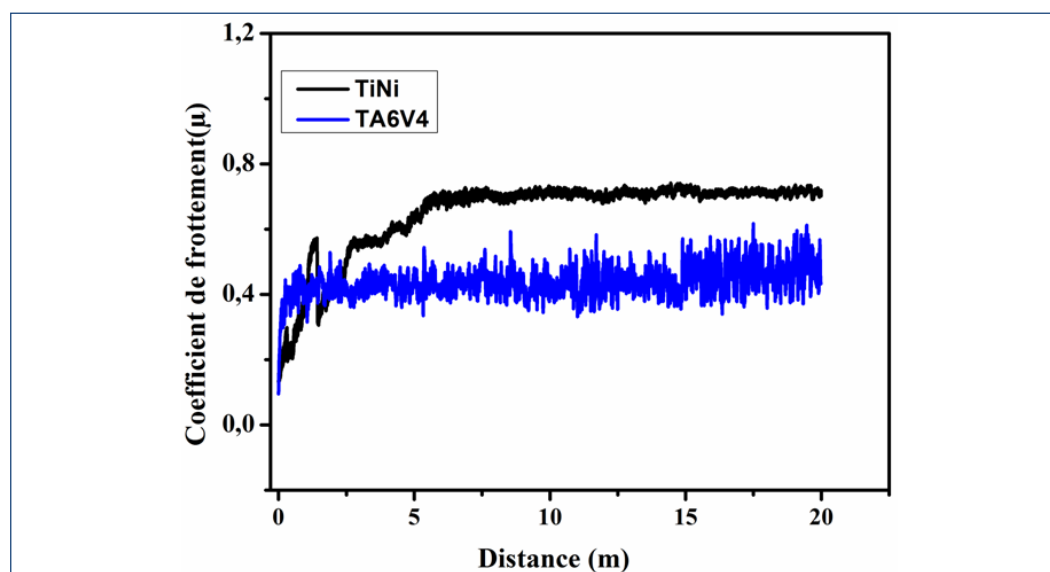


Figure 3: Evolution du coefficient de frottement en fonction de la distance de glissement des alliages TiNi et TA6V4.

La courbe illustrant le coefficient de frottement de l'alliage TA6V4 présente des perturbations que l'on peut attribuer à l'évolution rapide du troisième corps. La coexistence de deux oxydes (TiO_2 et Al_2O_3) conduit à une dégradation non uniforme de la couche du fait de son caractère hétérogène. Par contre pour le cas de l'alliage TiNi, la courbe est uniforme malgré des valeurs du coefficient de frottement plus élevées. Une couche d'oxyde monophasée (TiO_2) accuse moins de perturbations. Les résultats de l'analyse de surface en 3D (Figure. 4b) confirment le caractère perturbé des traces d'usure obtenues sur l'alliage TA6V4. La morphologie de la trace d'usure présente plusieurs pics avec des rainures de différentes profondeurs. Ceci traduit une forte tendance à la déformation plastique contrairement à l'alliage TiNi (Figure 4a).

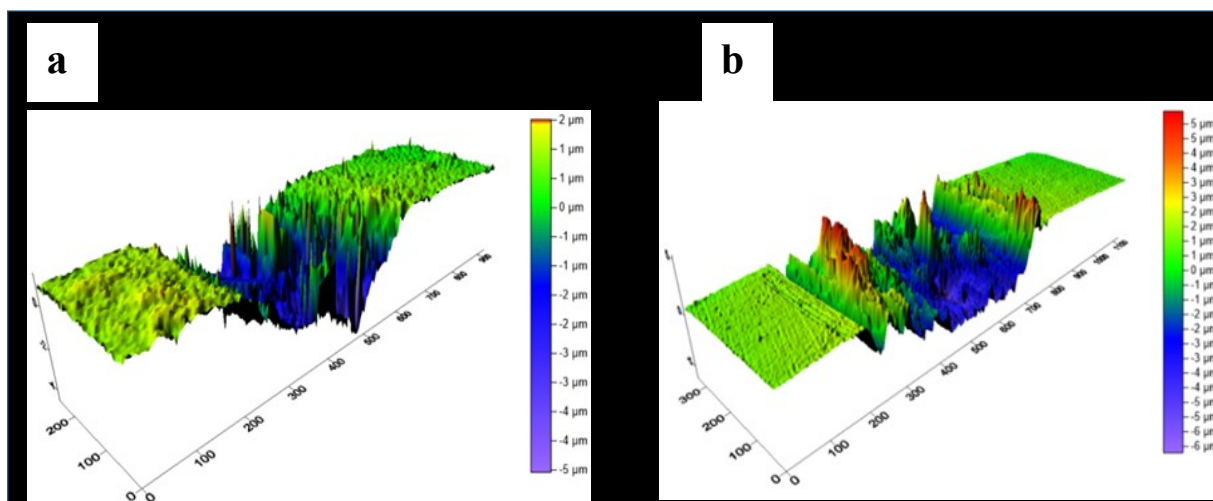


Figure 4: Photos en 3D du sillon d'usure des deux alliages :a) TiNi, b) TA6V4.

3.2.2 Taux d'usure

Les tests d'usure ont engendré des taux d'usure différents soit $1,327 \times 10^{-4} \text{ mm}^3/\text{N.m}$ pour l'alliage TiNi et $9,506 \times 10^{-4} \text{ mm}^3/\text{N.m}$ pour TA6V4. Nos observations expérimentales semblent être confirmées par la loi d'Archard selon laquelle le volume perdu du matériau est inversement proportionnel à la valeur de dureté du matériau [22].

Les alliages étudiés montrent une différence significative dans les valeurs de dureté ($511 \text{ HV}_{0.1}$ pour l'alliage TiNi et $461 \text{ HV}_{0.1}$ pour l'alliage TA6V4). Par conséquent, on peut conclure que l'alliage TiNi présente une meilleure résistance à l'usure malgré un COF relativement plus élevé que celui de l'alliage TA6V4. Pendant le frottement, une grande quantité de débris d'usure peut être compactée à la surface de la bille ou à la surface de l'échantillon, avec possibilité de microsouddage. Cet édifice protège la surface de l'alliage en formant une couche d'oxydes protectrice stable [21].

Le volume d'usure de la bille d'alumine pour les alliages TiNi et TA6V4 est respectivement de $0,608 \times 10^{-3} \text{ mm}^3$ et $3,63 \times 10^{-3} \text{ mm}^3$. L'alliage de titane TiNi présente le plus faible volume d'usure. Tandis que, l'alliage TA6V4 engendre une dégradation plus accentuée de la bille. Cela est probablement dû à une plus grande quantité de matière arrachée à la surface de l'alliage TA6V4 et accumulée à la surface de la bille. Il s'ensuit donc une dégradation plus intense de la surface de la bille par détachement des débris de la couche au cours du glissement. Les images optiques de la Figure 5) montrent une accumulation de débris accolés à la surface des billes. Les traces d'usure produites sur les billes acquièrent une forme elliptique pour les deux alliages.

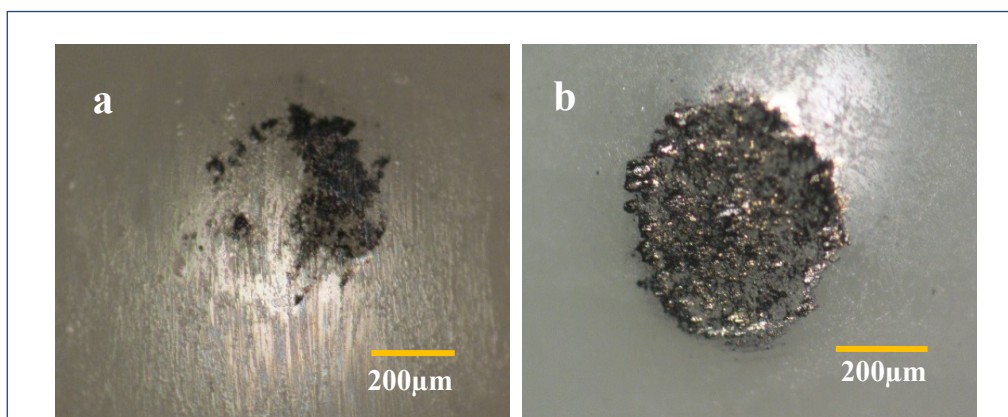


Figure 5: Micrographies optiques montrant les traces d'usure traces sur les billes: a) TiNi, b) TA6V4.

3.2.3 Morphologie des pistes d'usure

La figure 6 montre des micrographies MEB des traces d'usure obtenues pour les deux alliages. Ces traces révèlent des zones de déformation plastique et des débris d'usure résultant d'abord de la destruction des aspérités de surface, et par la suite de la dégradation des couches écrouies et oxydées. Ces phénomènes produisent inévitablement un troisième corps qui intervient dans le processus de dégradation de la surface [18]. Nous notons également la présence de rainures parallèles à la direction de glissement visibles sur les surfaces usées, confirmant une usure abrasive. Cette dernière est induite par des phases dures (intermétalliques et oxydes), et par les débris d'usure issus des parties de l'alliage déformées plastiquement et écrouies [21]. Il existe également des signes de délaminage de la surface de contact par détachement suggérant une usure adhésive. Les intermétalliques Ti_2Al , Al_3Ti peuvent générer le troisième corps pendant le frottement de l'alliage TA6V4. Pour l'alliage TiNi, les stries sont peu profondes. Il est alors suggéré que l'usure adhésive est prédominante dans ce cas.

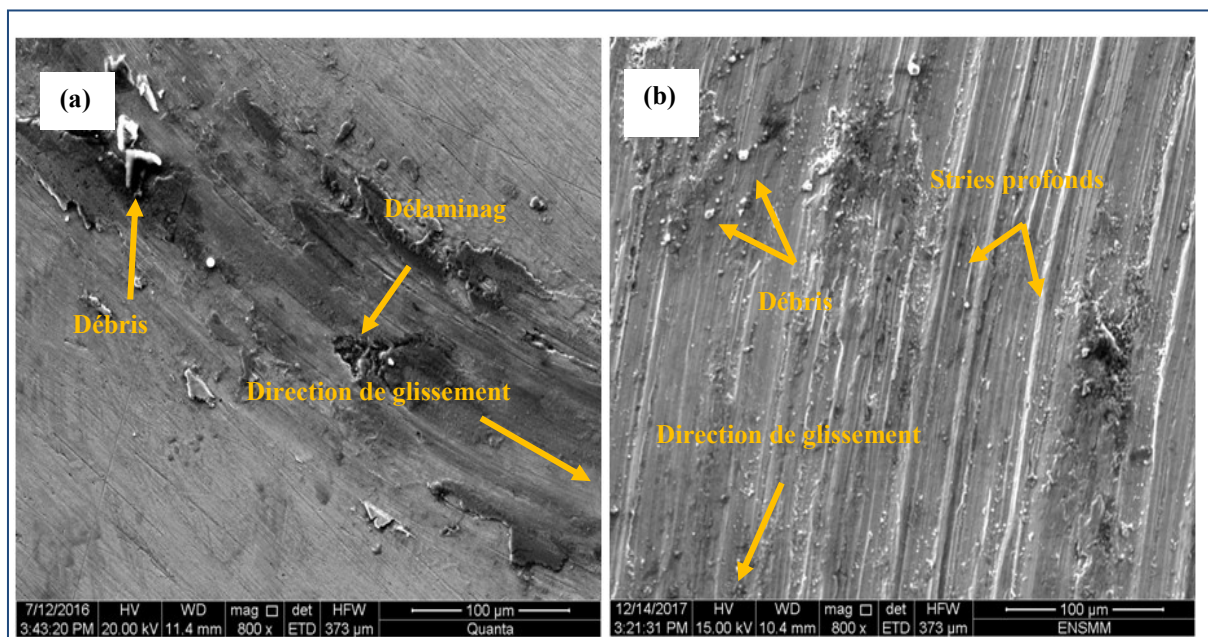


Figure 6: Micrographies MEB montrant les morphologies d'usure des alliages de titane: a) TiNi, b) TA6V4.

3.3 Comportement électrochimique

3.3.1 Potentiel de circuit ouvert (OCP.)

La figure 7 présente l'évolution du potentiel de circuit ouvert (OCP.) en fonction du temps d'immersion dans une solution de salive artificielle, pour les deux alliages de titane. Selon cette figure, la forme des deux courbes indique que le potentiel à circuit ouvert augmente avec le temps d'immersion vers des valeurs plus nobles, montrant la passivation de ces alliages dans la solution suite au développement d'un film d'oxyde à la surface. Ce comportement signifie une résistance à la corrosion élevée [16]. Le potentiel d'équilibre a été stabilisé à -0,316V et -0,448V respectivement pour les alliages TiNi et TA6V4. L'obtention de la valeur constante d'OCP suppose l'achèvement de la formation du film d'oxyde protecteur pour les deux alliages.

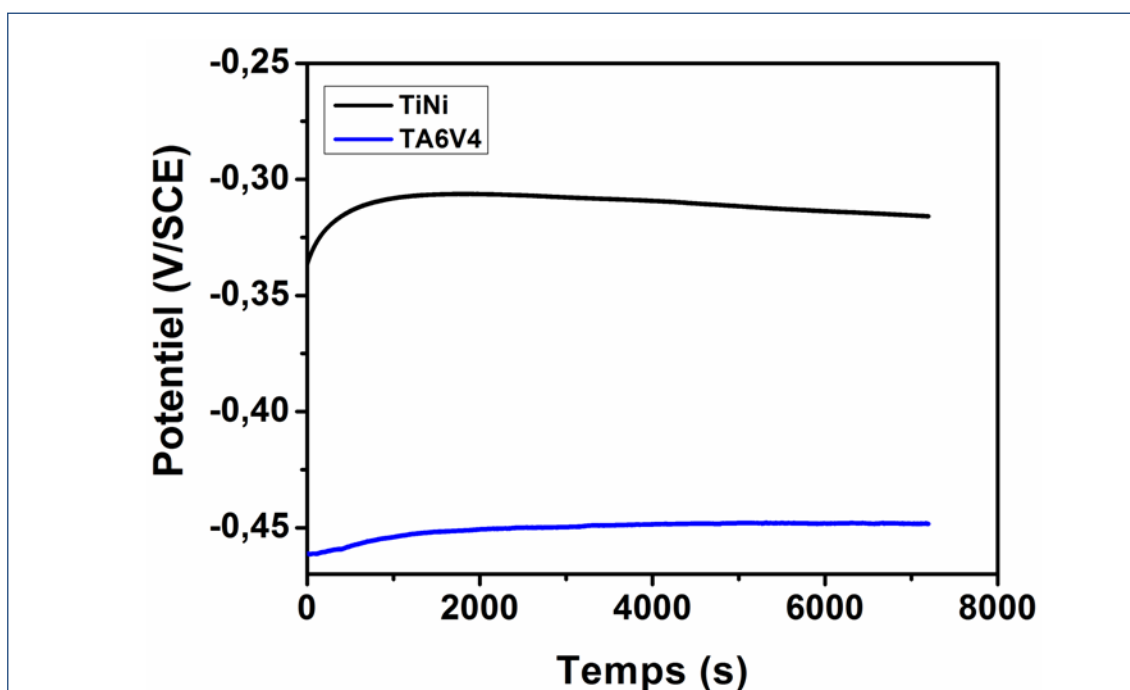


Figure 7: Courbes de potentiel de circuit ouvert (OCP) des alliages TiNi et TA6V4 dans la salive artificielle.

3.3.2 Polarisation potentiodynamique : courbes de Tafel

Les courbes de polarisation potentiodynamique dans la solution de salive artificielle sont présentées sur la figure 8. Les deux alliages montrent un comportement passif. L'alliage TA6V4 présente un large plateau de passivation suivie d'une augmentation brusque de la densité du courant. Ce comportement peut être expliqué par une rupture du film passif avec un potentiel de rupture E_{rp} ($E_{rp} = -0,140V$), dans une première étape. Il y a régénération du film dans une seconde étape avec un potentiel de repassivation E_{rp} ($E_{rp} = 0,018V$). Pour l'alliage TiNi, le film passif formé sur sa surface présente un potentiel de rupture E_{rp} ($E_{rp} = 0,204V$). Par la suite, la densité du courant de corrosion augmente avec le potentiel. Ceci est associé à l'amincissement et à la rupture du film passif qui devient moins stable [7,23]. Cette valeur du potentiel de repassivation montre que l'alliage TA6V4 présente une résistance élevée à la corrosion localisée par piqûres dans la salive artificielle. Ces résultats sont en parfait accord avec ceux obtenus par Mr. X et al. [6,24]. Les valeurs du potentiel de rupture obtenues pour les deux alliages montre que le film passif formé sur la surface est protecteur

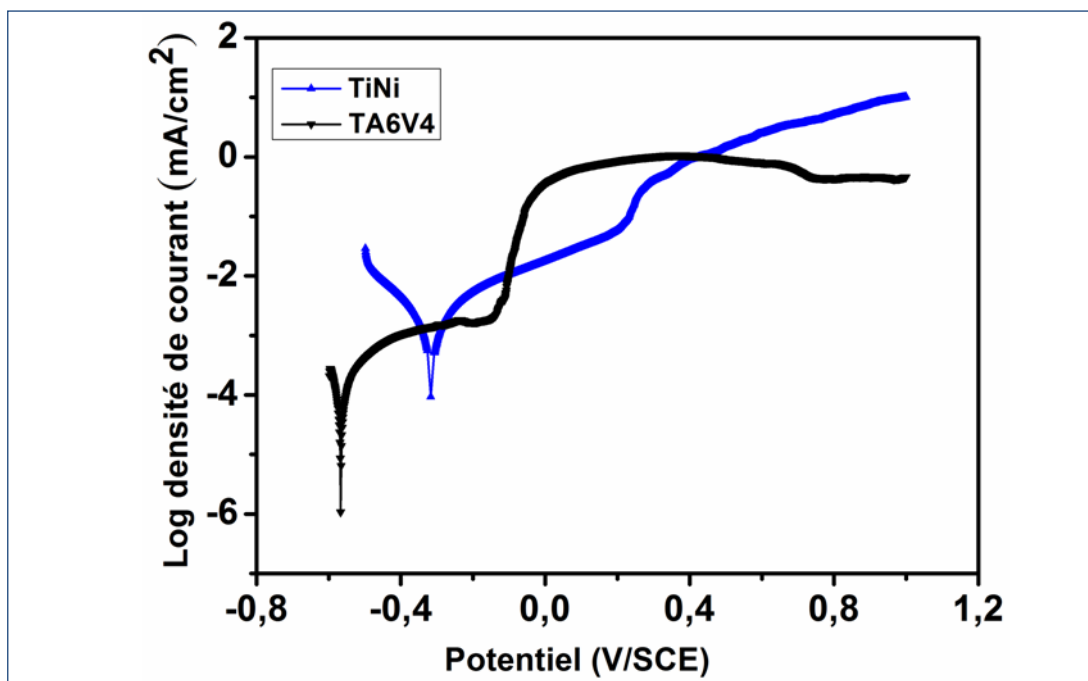


Figure 8: Courbes de polarisation potentiodynamique des alliages TiNi et TA6V4 dans la salive artificielle.

L'alliage TA6V4 présente un processus cathodique inférieur à celui de l'alliage TiNi, ce qui facilite sa passivation. Ces résultats sont confirmés par la valeur de la résistance de polarisation (R_p) mentionnée dans le tableau 5. Sur la base de ces valeurs, il est confirmé que le film passif formé à la surface de l'alliage TA6V4 accuse une résistance à la corrosion supérieure à celui formé à la surface de l'alliage TiNi. Le tableau 5 résume les différents paramètres de corrosion obtenus à savoir, le potentiel de corrosion E_{corr} (V), la densité du courant de corrosion i_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$), la vitesse de corrosion V_{corr} (mm/an) et la résistance de polarisation (R_p).

Tableau 5: Paramètres de corrosion des alliages TiNi et TA6V4.

Alliage	Paramètres				
	E_{OCP} (mV)	E_{corr} (mV)	i_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	V_{corr} (mm/an)	R_p (Ω)
TiNi	- 316	- 330	1,93	0,027	25 417
TA6V4	- 448	- 566	0,249	0,021	147 257

3.3.3 Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

La figure 9 présente les spectres d'impédance des alliages TiNi et TA6V4. Les tests ont été réalisés après 24 heures d'immersion. Globalement, les spectres d'impédance illustrés dans le plan de Nyquist sont identiques pour les deux alliages, ils sont sous la forme d'un demi-cercle incomplet. Selon ces courbes, on constate que la résistance de polarisation du film passif formé sur la surface de l'alliage TA6V4 est supérieure à celle du film présenté à la surface de l'alliage TiNi. La présentation dans le plan de Bode indique un comportement capacitif qui se caractérise par un angle de phase de -60° et -70° respectivement pour l'alliage TiNi et TA6V4, pour les basses et moyennes fréquences. L'impédance de Bode est caractérisée par deux constantes de temps qui confirment les données de Nyquist [25]. Suggérant que l'interface de corrosion de ces alliages est caractérisée par un comportement capacitif à l'interface métal/électrolyte, typique des systèmes passifs. Ceci s'explique

par la formation d'un film d'oxyde à la surface de ces alliages constituée de deux couches, à savoir une couche barrière interne et une couche externe poreuse [26].

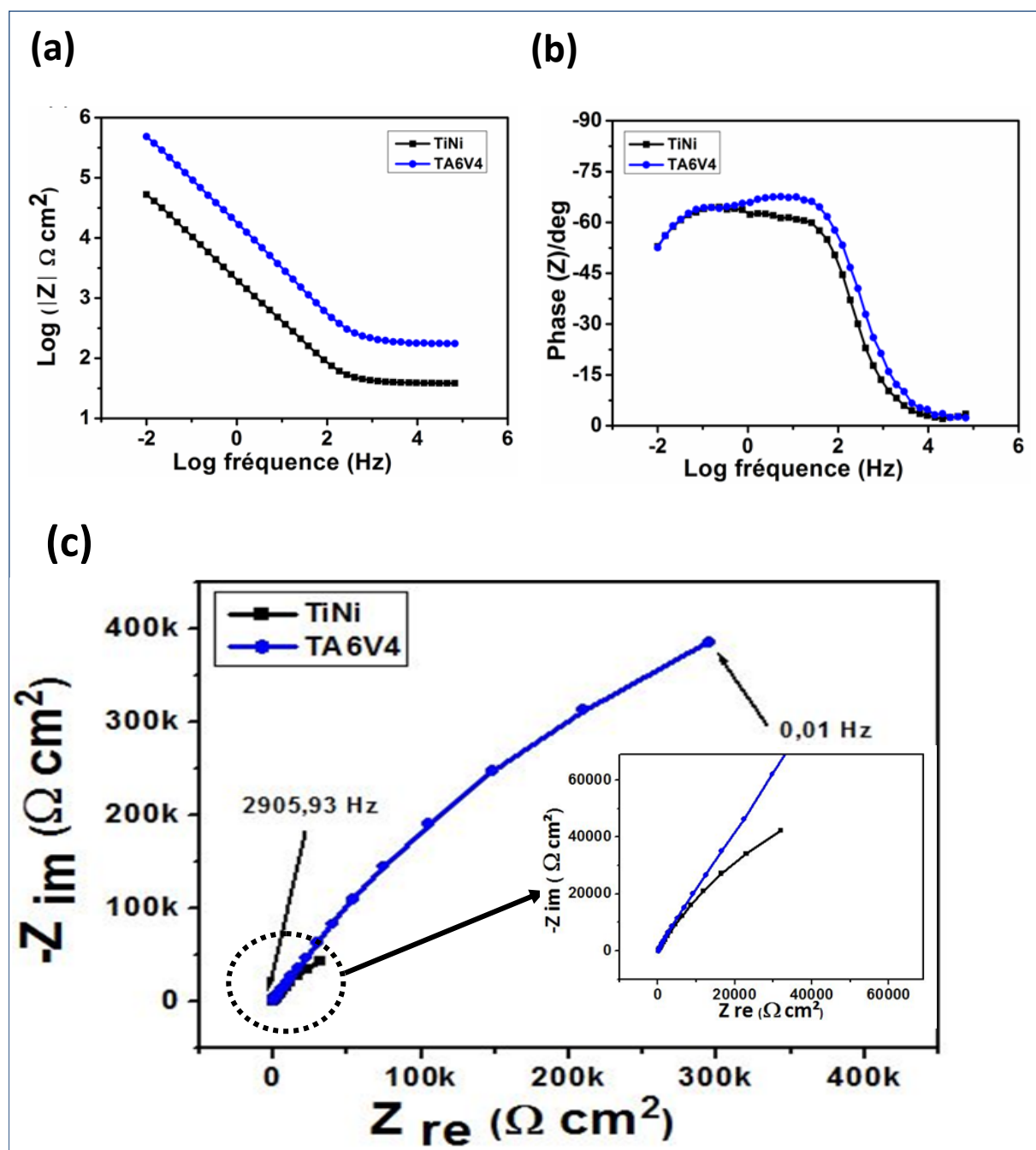


Figure 9: Spectres d'impédance des alliages TiNi et TA6V4 dans la salive artificielle: (a) Module, (b) Angle de phase et (c) spectres de Nyquist.

Le modèle du circuit équivalent choisi pour analyser les données EIS des interfaces des deux alliages TiNi et TA6V4 est donné par la figure 10. Ce circuit, généralement utilisé pour le titane et ses alliages, est basé sur un modèle utilisé par Pan et al [27] pour simuler des données de titane dans une solution saline. Ce modèle a également été proposé par d'autres auteurs [14, 16, 28]. Le circuit équivalent est composé des éléments suivants: R_s représente la résistance ohmique d'électrolyte entre l'électrode de travail (WE) et l'électrode de référence (RE). Les éléments R_2 -CPE2 et R_1 -CPE1 représentent respectivement la résistance et la constante de phase élémentaire des films internes et externes.

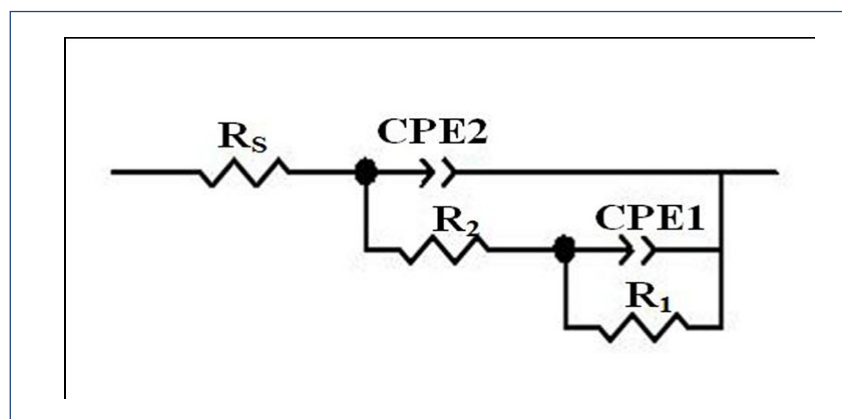


Figure 10: Schéma de circuit équivalent utilisé pour la simulation des données d'impédance des alliages TiNi et TA6V4.

Les résultats des valeurs d'ajustement obtenues à partir de la simulation de circuit équivalent sont résumés dans le tableau 6.

Tableau 6: Paramètres d'impédance des alliages TiNi et TA6V4 immergés pendant 24 h dans la salive artificielle.

Alliage	R_s ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	Q_1 ($\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$)	R_1 ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	n_1	Q_2 ($\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$)	R_2 ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	n_2	χ^2
TiNi	37,77	$0,116 \cdot 10^{-3}$	$11,214 \cdot 10^3$	0,74	$14,26 \cdot 10^{-6}$	$188,003 \cdot 10^3$	0,82	$0,6 \cdot 10^{-3}$
TA6V4	157,4	$11,33 \cdot 10^{-6}$	$84,474 \cdot 10^3$	0,81	$4,478 \cdot 10^{-6}$	$1,465 \cdot 10^6$	0,72	$1,3 \cdot 10^{-3}$

A partir des valeurs des résistances présentées dans le tableau 6, on retient que la valeur de la résistance de transfert de charge (R_2) est très élevée par rapport à (R_1) pour les deux alliages. Ceci implique que le film passif interne formé sur leurs surfaces est stable et compact, donc présente une résistance élevée à la corrosion. Ces résultats sont également en bon accord avec les mesures de la résistance de polarisation.

4. CONCLUSION

Le présent travail est une étude portant sur le comportement tribologique et électrochimique des alliages Ti-Ni, élaborés par fusion à haute fréquence comparé à l'alliage commercial de référence TA6V4. Les résultats essentiels peuvent être résumés comme suit:

1- La microstructure révélée est une matrice à base de NiTi comportant des intermétalliques de type Ti_2Ni et Ni_2Ti .

2-L'alliage Ti-Ni présente un meilleur comportement tribologique qui se traduit par une grande résistance à l'usure comparé à l'alliage TA6V4.

3-Deux mécanismes d'usure ont été identifiés pour l'alliage TA6V4 à savoir l'usure abrasive et oxydative et une usure abrasive et adhésive pour l'alliage TiNi.

4-Les deux alliages de titane testés dans la salive artificielle, ont montré un caractère passif et une résistance à la corrosion élevée.

5-Les résultats des tests d'impédance électrochimique pour les deux alliages confirment le comportement capacitif avec la formation d'un film composé de deux couches, une couche interne compacte et une autre externe poreuse.

REFERENCES

- [1] J.P. Gueneau de Mussy, J.V. Macpherson, J.L. Delplancke, 2003. Characterization and behavior of Ti/TiO₂ / noble metal anodes, *Electrochimica Acta*, Vol. 48, 1131-1141.
- [2] E. Confortoa, B.-O. Aronssonb, A. Salitoc, C. Crestoud and D. Caillard, 2004. Rough Surfaces of Titanium and Titanium Alloys for Implants and Prostheses, *Materials Science and Engineering C: Biomimetic and Supramolecular systems*, Vol. 24 (5), 611-618.
- [3] M. Niinomi, 2008. Mechanical Biocompatibilities of Titanium Alloys for Biomedical Application, *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, Vol. 1(1), 30-42.
- [4] G.Rondelli, B.Vicentini, 1999. Localized corrosion behavior in simulated human body fluids of commercial Ni-Ti orthodontic wires, *Biomaterials*, Vol. 20, 785-792
- [5] M. Chembath, J.N.Balaraju, M.Sujata, 2015. Surface characteristics, corrosion and bioactivity of chemically treated biomedical grade NiTi alloy, *Materials Science and Engineering C*, Vol. 56, 417-425.
- [6] Y.F. Zheng, B.B. Zhang, B.L. Wang, L. Li, Q.B. Yang, L.S. Cui, 2011. Introduction of antibacterial function in to biomedical TiNi shape memory alloy by the addition of element Ag, *Acta Biomaterialia*, Vol.7, 2758-2767.
- [7] D. Mareci, R. Chelariu, G. Doina-Margareta, G. Ungureanu, T. Gloriant, 2009. Comparative corrosion study of Ti-Ta alloys for dental applications, *Acta Biomaterialia*, Vol. 5, 3625-3639.
- [8] A.W.E. Hodgson, Yves Mueller, D. Forster, Sannakaisa Virtanen, 2002. Electrochemical characterisation of passive films on Ti alloys under simulated biological conditions, *Electrochimica Acta*, Vol. 47, 1913-1923.
- [9] D. Masmoudia, R. Capek, Abdelhedic, F. El Halouani, M. Wery, 2006. Application of surface response analysis to the optimisation of nitric passivation of cp titanium and Ti6Al4V, *Surface & Coatings Technology*, Vol. 200, 6651-6658.
- [10] A Revathi, A. Dalmau Borrás, A. Igual Muñoz, C. Richard, G. Manivasagam, 2017. Degradation mechanisms and future challenges of titanium and its alloys for dental implant applications in oral environment, *Materials Science & Engineering C*, Vol 76, 1354-1368.
- [11] G. Straffelini, A. Molinari, 1999. Dry sliding wear of Ti-6Al-4V alloy as influenced by the counterface and sliding conditions, *Wear*, Vol. 236, 328-338.
- [12] A. Molinari, G. Straffelini, B. Tesi, T. Bacci, 1997. Dry sliding wear mechanisms of the Ti6Al4V alloy, *Wear*, Vol. 208, 105-112.
- [13] R. Wen-Wei Hsua, Y. Chun-Chen, C.-An Huang, Yi-Sui Chen, 2004. Electrochemical corrosion properties of Ti-6Al-4V implant alloy in the biological environment, *Materials Science and Engineering A*, Vol. 380, 100-109.
- [14] M.A. Kerrzo, K.G. Conroy, A.M. Fenelon, S.T. Farrell, C.B. Breslin, 2001. Electrochemical studies on the stability and corrosion resistance of titanium-based implant materials, *Biomater*, Vol. 22, 1531-1539.
- [15] J.F. Archard, 1961. Single contacts and multiple encounters, *Journal of Applied Physics*, Vol. 32, 1420-1425.
- [16] Z.B. Wang, H.X. Hu, Y.G. Zheng, 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.
- [17] T. B. Massalski, H. Okamoto, P. R. Subra-Manian and L. Kacprzak, 1990. Binary alloy phase diagrams. 2nd vol 3. (ASM International, metals park, OH). 2874 p.
- [18] T.M.Manhabosco, S.M.Tamborim, C.B.D.Santos, I.L.Muller, 2011. Tribological, electrochemical and tribo-electrochemical characterization of bare and nitride Ti6Al4V in simulated body fluid solution, *Corrosion Science*, Vol. 53, 1786-1793.
- [19] C. Zhang, Z.N. Farhat, 2009. Sliding wear of superelastic TiNi alloy, *Wear*, Vol. 267, 394-400.
- [20] R. Neupane, Z. Farhat, 2013. Wear and dent resistance of superelastic TiNi alloy, *Wear*, Vol. 301, 682-687.
- [21] Z. Doni, A.C. Alves, F. Toptan, J.R. Gomes, A. Ramalho, M. Buciumeanu, L. Palaghian, F.S. Silva, 2013. Dry sliding and tribocorrosion behavior of hot pressed CoCrMo biomedical alloy as compared with the cast CoCrMo and Ti6Al4V alloys, *Materials Design*, Vol. 52, 47-57.
- [22] J. F. Archard, 1953. Contact and rubbing of flat surfaces, *Journal of Applied Physics*, Vol. 24 (8), 981-988.

- [23] M. Karthega, V. Raman, N. Rajendran, 2007. Influence of potential on the electrochemical behavior of β titanium alloys in Hank's solution, *Acta Biomaterialia*, Vol. 3, 1019-1023.
- [24] T. Zhao, Y. Li, Y. Xiang, X. Zhao, T. Zhang, 2011. Surface characteristics, nano-indentation and corrosion behavior of Nb implanted NiTi alloy, *Surface and Coatings Technology*, Vol. 205, 4404-4410.
- [25] G. Rondelli, P. Torricelli, M. Fini, R. Giardino, 2005. In vitro corrosion study by EIS of a nickel-free stainless steel for orthopaedic applications, *Biomaterials*, Vol. 26, 739-744.
- [26] X.T. Sun, Z.X. Kang, X.L. Zhang, H.J. Jiang, R.F. Guana, 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.
- [27] J. Pan, D. Thierry, C. Leygraf, 1996. Electrochemical impedance spectroscopy study of the passive oxide film on titanium for implant application, *Electrochimica Acta*, Vol. 41, 1143-1153.
- [28] J.E.G. González, J.C.M. Rosca, 1999. Study of the corrosion behavior of titanium and some of its alloys for biomedical and dental implant applications, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, Vol. 471, 109-115.