

# Les aciers et/ou alliages inoxydables dans les applications biomédicales

## Implants Biomatériaux & Tribologie

Dr. Jean Geringer / Mines Saint-Etienne



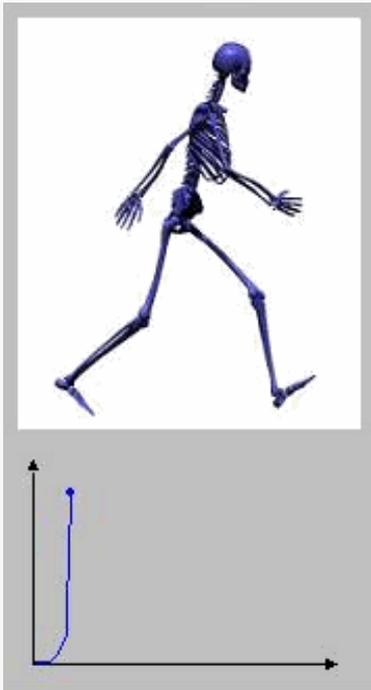
**Implants orthopédiques**

**Science des matériaux, Biomatériaux  
Tribologie, Tribo-corrosion  
Biomécanique**

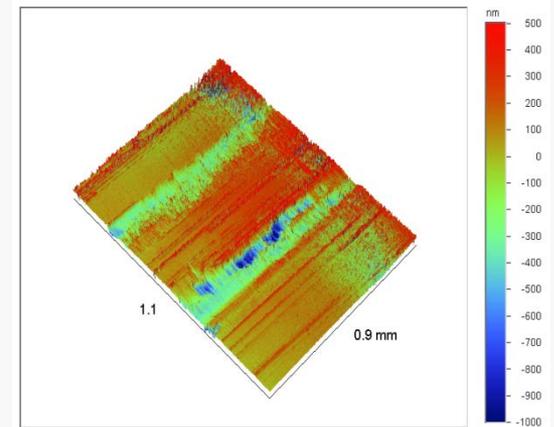
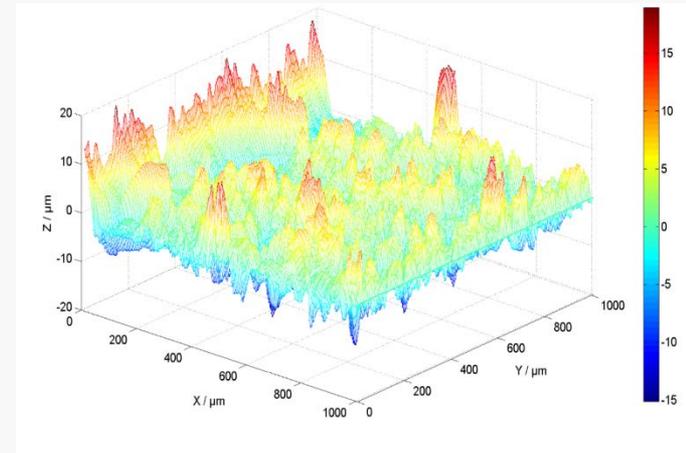
**3 domaines d'investigation de recherche  
Fretting-corrosion / Double mobilité / Chocs**

Recherche : 41 articles; + 40 actes de conférence; + 40 posters

3



Quelques images



# Déclaration de liens d'intérêts

4

Nom auto-entrepreneur Geringer / Implants
N° SIRET 81235121100014
N° SIREN 812351211
Adresse : 62 bis, rue Henri Dechaud 42100 Saint-Etienne / France
Code NAF 7490B

à l'arrêté prévu à l'article R. 1451-1 du code de la santé publique

Vous avez rédigé un article, intervenez ou êtes intervenu dans des congrès, conférences, colloques, réunions publiques diverses ou formations organisés ou soutenus financièrement par des entreprises ou organismes privés entrant dans le champ de compétence, en matière de santé publique et de sécurité sanitaire, de l'organisme ou de l'instance collégiale objet de la déclaration

Société SERF /

N° SIRET	97350450900033
N° SIREN	973 504 509



Journées Euro-Pharmat NICE 13-14-15 Octobre 2015

# Questions ? – Cahier des charges

5

Qu'est-ce qu'un acier inoxydable ? Comment s'appelle-t-il ?

Quid de la biocompatibilité ?

Bimétal & couplage galvanique ?



# Plan

6

I. Alliage acier inoxydable 316L  
composition et propriétés mécaniques et...

II. Biocompatibilité

III. Electrochimie-Couplage galvanique

(IV). Tribocorrosion des alliages métalliques  
*Cas du fretting corrosion*

*IV.1- Contact métal-polymère (MoP)*

*IV.2- Contact métal-métal (MoM)*

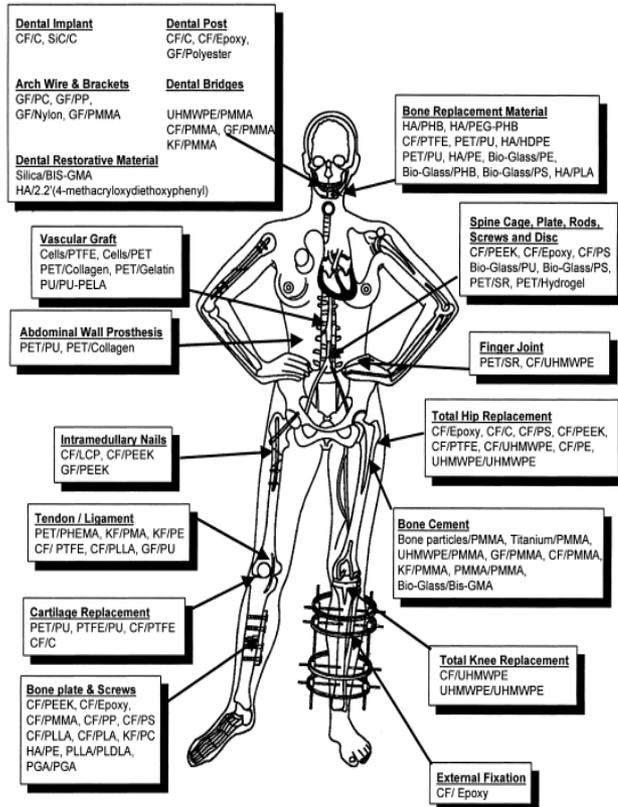
Conclusions & Perspectives



# I. Alliage acier inoxydable 316L

7

## Quelques exemples de Biomatériaux



Polymères :

- Répandu comme implants
- Implants mammaires, prothèse totale de hanche / épaule, etc.

Nomenclature			
BIS-GMA	bisphenol A glycidyl methacrylate	PET	polyethylene terephthalate
C	carbon	PGA	polyglycolic acid
CF	carbon fibers	PHB	poly(3-hydroxybutyrate)
GF	glass fibers	PHEMA	poly(2-hydroxyethyl methacrylate)
HA	hydroxyapatite/hydroxyapatite	PLA	polylactic acid
HDPE	high density polyethylene	PDLA	poly(D,L-lactic acid)
KF	Kevlar fiber	PLLA	poly(L-lactic acid)
LCP	liquid crystalline polymer	PMA	polymethylacrylate
LDPE	low density polyethylene	PMMA	polymethylmethacrylate
SMA	styrene/maleic anhydride	PLG	poly(L-lactic acid) and PGA
PA	polyamide	PP	polypropylene
PET	polyethylene terephthalate	PS	polystyrene
PC	polycarbonate	PTFE	polytetrafluoroethylene
PCL	polycaprolactone	PU	polyurethane
PE	polyethylene	PVC	polyvinyl chloride
PEA	polyethylene acetate	SB	silicone rubber
PEEK	polyetheretherketone	THM	tetrahydrofuran methacrylate
PEU	polyetheretherketone urethane	UHMWPE	ultra high molecular weight polyethylene
PLA	poly(L-lactic acid)		

Material	Applications
Titanium and Ti alloys	Dental implants, femoral stems, pacemaker cans, heart valves, fracture plates, spinal cages
Cobalt-chromium alloys	Bearing surfaces, femoral stem, heart valves, stents, pacemaker leads
Platinum group alloys	Electrodes
Stainless steel	Stents, orthopedic implants
Alumina	Bearing surfaces
Calcium phosphates	Bioactive surfaces, bone substitutes
Carbon	Heart valves
Oxidized Zirconium	Femoral head
UHMW Polyethylene	Bearing surfaces
PEEK / PEKK	Spinal cages
PEEK + carbon fiber	Femoral stem and acetabular cups
PMMA	Bone cement, intraocular lenses
Silicones	Soft tissue augmentation, insulating leads, ophthalmological devices, implants
Expanded PTFE	Vascular grafts, heart valves
Polyester textile	Vascular grafts, heart valves

# I. Alliage acier inoxydable 316L

8

TABLEAU DE CORRESPONDANCE DES DIFFERENTES NORMES											
EN (EUROPE)		AISI UNS (E.U)		AFNOR (FRANCE)	BSI (G.B)	DIN (ALLEMAGNE)	GOST (RUSSIE)	JIS (JAPON)	SS (SUÈDE)	UNE (ESPAGNE)	UNI (ITALIE)
X 12 CrMnNiN 17-7-5	1.4372	201	S20100	Z12 CMN 17-07 Az		1.4372 (31)		SUS 201			
X 10 CrNi 18-8	1.4310	301	S30100	Z 11 CN 18-08 Z 11 CN 17-08	301 S 21	1.4310		SUS 301	23 31	X12 CrNi 17-07	X 12 CrNi 1707
		302	S30200	Z 12 CN 18-09	302 S 25	1.4319				X10CrNi 18-09	X 8 CrNi 1910 X 10 CrNi 1809
X 8 CrNiS 18-9	1.4305	303	S30300	Z 8 CNF 18-09	303 S 21 303 S 31	1.4305		SUS 303	23 46	X10 CrNiS 18-09	X 10 CrNiS 1809
X 5 CrNi 18-10	1.4301	304	S30400	Z 7 CN 18-09	304 S 15 304 S 16	1.4301	08 Kh 18N10 08 Kh 18N11	SUS 304	23 32 23 33	X6CrNi 19-10	X 5 CrNi 1810
X 2 CrNi 18-9	1.4307	304 L	S30403	Z 3 CN 19-09	304 S 11	1.4307		SUS 304 L	23 52		
X 2 CrNi 19-11	1.4306	304 L	S30403	Z 3 CN 18-10	304 S 11	1.4306	03 Kh 18N 11	SUS 304 L	23 52	X2CrNi 19-10	X 2 CrNi 1811
X 15 CrNiSi 20-12	1.4828	309	S30900	Z 17 CNS 20-12	309 S 24	1.4828	20 Kh 23N 13	SUH 309			X 16 CrNi 2314
X 12 CrNi 23-13	1.4833	309 S	S30908	Z 15 CN 23-13		1.4833		SUS 309 S			X 6 CrNi 2314
		310	S31000		310 S 24	1.4845	20 Kh 23N 18	SUH 310			X 22 CrNi 2520
X 8 CrNi 25-21	1.4845	310 S	S31008	Z 8 CN 25-20	310 S 16	1.4845 1.4842	10 Kh 23N 18	SUS 310 S	23 61		X 6 CrNi 2520
X 5 CrNiMo 17-12-2	1.4401	316	S31600	Z 7 CND 17-11-02	316 S 31	1.4401		SUS 316	23 47	X6CrNiMo 17-12-03	X 5 CrNiMo 1712
X 3 CrNiMo 17-13-3	1.4436	316	S31600	Z 7 CND 17-12-02	316 S 33	1.4436		SUS 316	23 43	X6CrNiMo 17-12-03	X 5 CrNiMo 1713
X 2 CrNiMo 17-12-2	1.4404	316 L	S31603	Z 3 CND 17-11-02 Z 3 CND 17-12-02	316 S 11	1.4404	03 Kh 17N 14 M2	SUS 316 L	23 48	X2CrNiMo 17-12-03	X 2 CrNiMo 1712
X 2 CrNiMo 18-14-3	1.4435	316 L	S31603	Z 3 CND 18-14-03	316 S 13	1.4435	03 Kh 16N 15 M3		23 53	X2CrNiMo 17-12-03	X 2 CrNiMo 1713
X 2 CrNiMo 17-12-3	1.4432	316 L	S31603	Z 3 CND 17-13-03	316 S 13	1.4432		SUS 316 L	23 53	X2CrNiMo 17-12-03	X 2 CrNiMo 1713

Qui croire ?

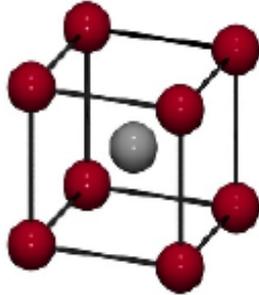


Journées Euro-Pharmat NICE 13-14-15 Octobre 2015



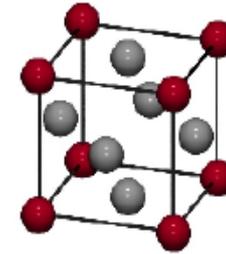
# I. Alliage acier inoxydable 316L

CC



Maille oblique: 1 atome/maille  
Maille cubique: 2 atomes/maille

CFC



Maille oblique: 1 atome/maille  
Maille cubique: 4 atomes/maille

1		Hexagonal closed packed (hcp)										body-centered cubic (bcc)										2																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																	
3		face-centered cubic (fcc)																				10																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103	104	105	106	107	108	109	110	111	112	113	114	115	116	117	118	119	120	121	122	123	124	125	126	127	128	129	130	131	132	133	134	135	136	137	138	139	140	141	142	143	144	145	146	147	148	149	150	151	152	153	154	155	156	157	158	159	160	161	162	163	164	165	166	167	168	169	170	171	172	173	174	175	176	177	178	179	180	181	182	183	184	185	186	187	188	189	190	191	192	193	194	195	196	197	198	199	200	201	202	203	204	205	206	207	208	209	210	211	212	213	214	215	216	217	218	219	220	221	222	223	224	225	226	227	228	229	230	231	232	233	234	235	236	237	238	239	240	241	242	243	244	245	246	247	248	249	250	251	252	253	254	255	256	257	258	259	260	261	262	263	264	265	266	267	268	269	270	271	272	273	274	275	276	277	278	279	280	281	282	283	284	285	286	287	288	289	290	291	292	293	294	295	296	297	298	299	300	301	302	303	304	305	306	307	308	309	310	311	312	313	314	315	316	317	318	319	320	321	322	323	324	325	326	327	328	329	330	331	332	333	334	335	336	337	338	339	340	341	342	343	344	345	346	347	348	349	350	351	352	353	354	355	356	357	358	359	360	361	362	363	364	365	366	367	368	369	370	371	372	373	374	375	376	377	378	379	380	381	382	383	384	385	386	387	388	389	390	391	392	393	394	395	396	397	398	399	400	401	402	403	404	405	406	407	408	409	410	411	412	413	414	415	416	417	418	419	420	421	422	423	424	425	426	427	428	429	430	431	432	433	434	435	436	437	438	439	440	441	442	443	444	445	446	447	448	449	450	451	452	453	454	455	456	457	458	459	460	461	462	463	464	465	466	467	468	469	470	471	472	473	474	475	476	477	478	479	480	481	482	483	484	485	486	487	488	489	490	491	492	493	494	495	496	497	498	499	500	501	502	503	504	505	506	507	508	509	510	511	512	513	514	515	516	517	518	519	520	521	522	523	524	525	526	527	528	529	530	531	532	533	534	535	536	537	538	539	540	541	542	543	544	545	546	547	548	549	550	551	552	553	554	555	556	557	558	559	560	561	562	563	564	565	566	567	568	569	570	571	572	573	574	575	576	577	578	579	580	581	582	583	584	585	586	587	588	589	590	591	592	593	594	595	596	597	598	599	600	601	602	603	604	605	606	607	608	609	610	611	612	613	614	615	616	617	618	619	620	621	622	623	624	625	626	627	628	629	630	631	632	633	634	635	636	637	638	639	640	641	642	643	644	645	646	647	648	649	650	651	652	653	654	655	656	657	658	659	660	661	662	663	664	665	666	667	668	669	670	671	672	673	674	675	676	677	678	679	680	681	682	683	684	685	686	687	688	689	690	691	692	693	694	695	696	697	698	699	700	701	702	703	704	705	706	707	708	709	710	711	712	713	714	715	716	717	718	719	720	721	722	723	724	725	726	727	728	729	730	731	732	733	734	735	736	737	738	739	740	741	742	743	744	745	746	747	748	749	750	751	752	753	754	755	756	757	758	759	760	761	762	763	764	765	766	767	768	769	770	771	772	773	774	775	776	777	778	779	780	781	782	783	784	785	786	787	788	789	790	791	792	793	794	795	796	797	798	799	800	801	802	803	804	805	806	807	808	809	810	811	812	813	814	815	816	817	818	819	820	821	822	823	824	825	826	827	828	829	830	831	832	833	834	835	836	837	838	839	840	841	842	843	844	845	846	847	848	849	850	851	852	853	854	855	856	857	858	859	860	861	862	863	864	865	866	867	868	869	870	871	872	873	874	875	876	877	878	879	880	881	882	883	884	885	886	887	888	889	890	891	892	893	894	895	896	897	898	899	900	901	902	903	904	905	906	907	908	909	910	911	912	913	914	915	916	917	918	919	920	921	922	923	924	925	926	927	928	929	930	931	932	933	934	935	936	937	938	939	940	941	942	943	944	945	946	947	948	949	950	951	952	953	954	955	956	957	958	959	960	961	962	963	964	965	966	967	968	969	970	971	972	973	974	975	976	977	978	979	980	981	982	983	984	985	986	987	988	989	990	991	992	993	994	995	996	997	998	999	1000

Alliage, acier inoxydable

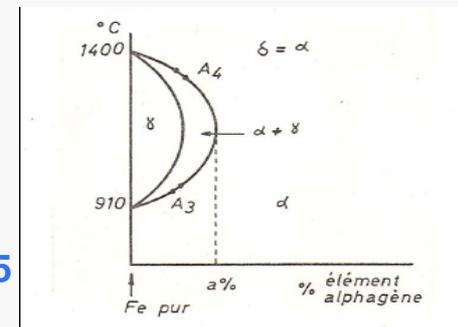
- 1-  $C < 1,2\%$
- 2- protection accrue contre la corrosion
- 3- Réseau CFC
- 4- ajout Mo pour sulfures

# I. Alliage acier inoxydable 316L

10

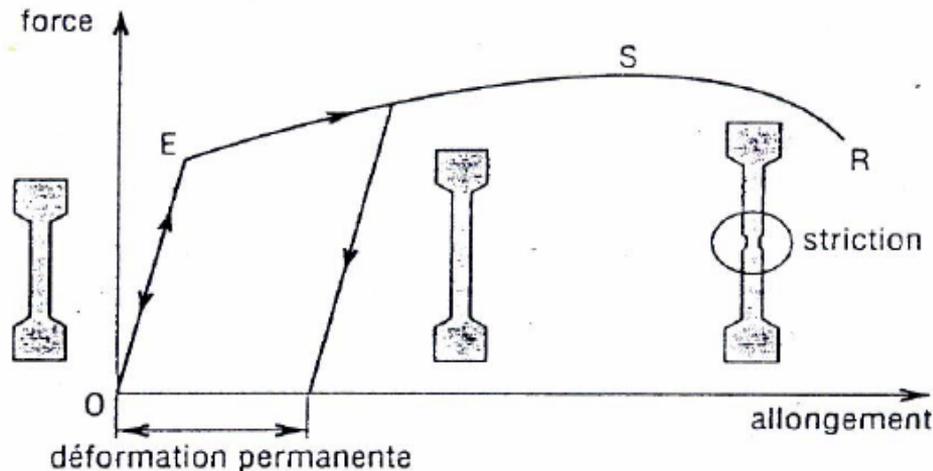
Eléments	Cr	Ni	Mo	Mn	Si	C	P	S	Fe
Composition % massique	17,4	12,3	2,7	1,7	0,63	0,029	0,025	< 0,01	reste

- ❖ Composition d'un 316L SS, spectrométrie d'étincelles
- ❖ **Acier inoxydable: Cr > 12% ; C < 1.2%**  
(éviter la formation de carbures, fragilisation, etc.)
- ❖ Cr :  $\alpha$ gen élément, Cubique centré, film passif d'oxydes de Chrome; protection.
- ❖ Ni :  $\gamma$ gen, Cubique faces centrées, meilleures propriétés mécaniques
- ❖  $\alpha$ gen éléments : Al, Si, Ti, Zr, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W
- ❖  $\gamma$ gen éléments : Mn, Co, Ni, Cu



# I. Alliage acier inoxydable 316L

11



OE = zone de déformation élastique  
ESR = zone de déformation plastique  
SR = déformation localisée appelée striction

Module d'Young, E	197 GPa
Coefficient de Poisson, $\nu$	0,30

Limite d'élasticité (0,2 %)	280 MPa
Résistance ultime à la traction	635 MPa
Allongement à la rupture	49 %
Dureté Vickers	155

$$G = \frac{E}{2(1+\nu)}$$

- ❖ Traction → propriétés mécaniques
- ❖ ↗ limite d'élasticité grâce à des traitements thermiques
- ❖ 316L SS,  $Re_{0,2\%} \approx 500$  MPa

'Métallurgie Du minerai au matériau'; Philibert, Vignes, Bréchet, Combrade / Dunod



Journées Euro-Pharmat NICE 13-14-15 Octobre 2015

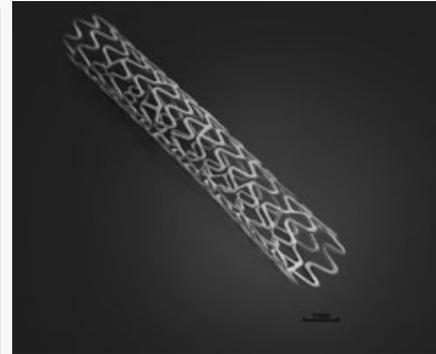


# I. Alliage acier inoxydable 316L

## Alliage Co-Cr-Mo

13

Elements	ASTM F75
Chromium, Cr	27-30%
Molybdenum, Mo	5-7%
Nickel, Ni	<0.5%
Iron, Fe	<0.75%
Carbon, C	<0.35%
Silicon, Si	<1%
Manganese, Mn	<1%
Tungsten, W	<0.2%
Phosphorus, P	<0.02%
Sulphur, S	<0.01%
Nitrogen, N	<0.25%
Aluminum, Al	<0.1%
Titanium, Ti	<0.1%
Boron, B	<0.01%
Cobalt, Co	Balance



[https://www.google.com/search?q=stents+316L&source=lnms&tbn=isch&sa=X&ved=0CAcQ\\_AUoAWoVChMI6tCYuZq9yAIVAKMaCh1GJQH-&biw=1704&bih=945#imgrc=Gjn6d\\_5UvUeiXM%3A](https://www.google.com/search?q=stents+316L&source=lnms&tbn=isch&sa=X&ved=0CAcQ_AUoAWoVChMI6tCYuZq9yAIVAKMaCh1GJQH-&biw=1704&bih=945#imgrc=Gjn6d_5UvUeiXM%3A)

Matériau	Module d'Young, E (GPa)	Limite d'élasticité (MPa)	Résistance à la traction (MPa)
Acier 316L	190	221-1213	586-1351
Alliage Co-Cr	210-253	448-1606	655-1896
Titane	110	485	760
Ti-6Al-4V	116	896-1034	965-1103
Os cortical	15-30	30-70	70-150

Composition CoCrMo, rapport confidentiel Cetim

[http://grenet.drimm.u-bordeaux1.fr/pdf/2007/CHOLLET\\_CELINE\\_2007.pdf](http://grenet.drimm.u-bordeaux1.fr/pdf/2007/CHOLLET_CELINE_2007.pdf)



Journées Euro-Pharmat NICE 13-14-15 Octobre 2015

# II. Biocompatibilité 316L

14



Figure 5 : Centreurs sur aléas distaux



Figure 6 : Râpe d'essai en place.



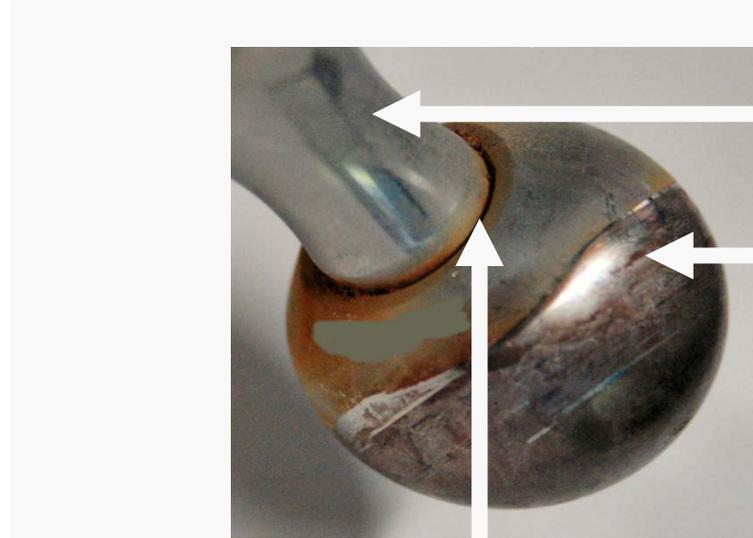
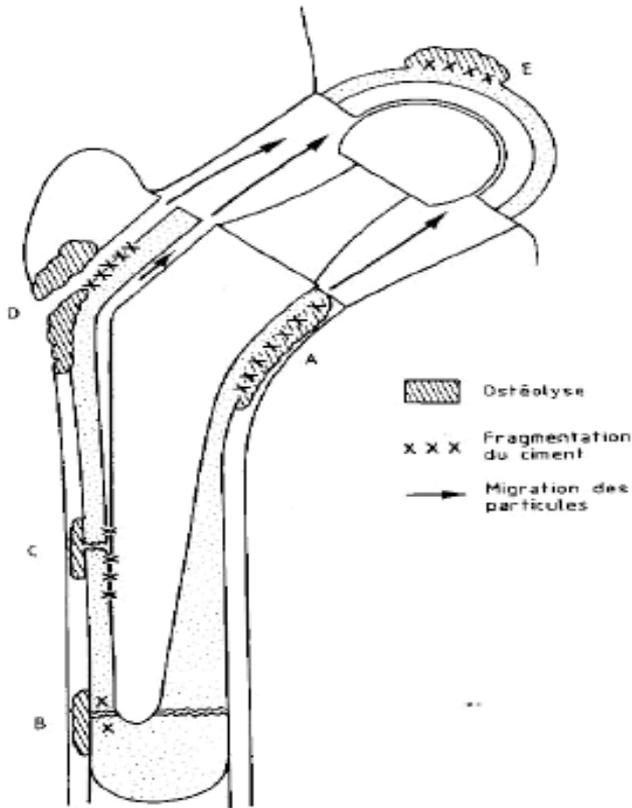
Figure 11 : Col droit en place.

Plaidoyer pour la modularité cervicale dans les PTH : à propos d'une série de 233 tiges GEOMODULAR posée consécutivement entre 1996 et 2000 dans 2 centres

H. Mathevon, Ph. Stahl et le Groupe GRION, MO n°187 Octobre 2009

# II. Biocompatibilité 316L

15



Ti-6Al-4V

316L

- Débris d'oxydes
- ♦ 5 millions de cycles, sollicitation en fatigue
  - ♦ Fretting corrosion

Thèse 391 SGM Jean Geringer ENSM-SE, Ph.D / Langlais et al.

- ❖ Sollicitations mécaniques (tribologie et usure) = débris d'usure
- ❖ Problèmes de biocompatibilité et ???



Journées Euro-Pharmat NICE 13-14-15 Octobre 2015

# II. Biocompatibilité 316L

16

Biochemical profile and hormone profile of fetal serum bovine

Component	Units	Range	Mean
pH	pH	7-7.3	7.07
Osmolality	mosm/kg	308-334	315.82
Conductivity	mS/cm		7
Total protein	g/dL	3.8-4.4	4.08
Endotoxin	EU/mL	0.03-4.8	1.20
Albumin	g/dL		2.52
Alkal. Phosphatase	U/L	202-380	289.45
Bicarbonate	meq/L	7-12	10
Bilirubin	mg/dL	0.1-0.4	0.23
BUN	mg/dL	12-21	16.32
Calcium	mg/dL	11.1-24	14.32
Chloride	meq/L	79-103	97.77
Cholesterol	mg/dL	22-38	31.21
Creatinine	mg/dL	2.4-3	2.77
$\alpha$ -Globulin	g/dL		1.19
$\beta$ -Globulin	g/dL		
$\gamma$ -Globulin	g/dL		0.378
GG-transpepidase	U/L	5-12	6.18
Glucose	mg/dL	32-142	102.32
HD lipoproteins	mg/dL	10-12	10.82
LD lipoproteins	mg/dL	1.6-52.8	30.19
Phosphorus (inorg.)	mg/dL	8.4-10.8	9.65
Potassium	meq/L	10.1-14	12.22
SGOT	U/L	31-60	44.5
Sodium	meq/L	110-141	133.59
Transferrin	mg/dL	153-271	190.22
Triglycerides	mg/dL	46-83	65-91
Uric acid	mg/dL	1.3-3	2.22
Hemoglobin	mg/dL	6.4-23.3	13-11
Lactate dehydrogenase	mg/dL	484-755	637.77
Victronectin	$\mu$ g/mL	13-70	
Cortisol	$\mu$ g/dL	0.1-2.24	0.82
Esrtadiol	pg/mL	8.78-36	18.67
FSH	ng/mL	7.0-115.1	51.1
Growth hormone	ng/mL	34.3-221-5	180.8
Insulin	nIU/mL	2.56-12.11	5.96
Lutinizing hormone	ng/mL	0.1-1.16	71
Progesterone	ng/mL	0.03-0.18	0.08
Prolactina	ng/mL	1.16-45-68	14.04
Prostaglandin E	pg/mL	0.25-5.20	0.60
Prostaglandin F	pg/mL	0.76-18.2	1.85
Testosterone	ng/mL	0.01-0.18	0.097
TSH	$\mu$ IU/mL	0.39-1.40	0.83
Thyroxine (T4)	$\mu$ g/mL	12.05-21.22	15.18
Total iron binding capacity	g/dL	148-376	264.95

❖ ions

❖ protéines

❖ hormones

❖ milieu qui favorise la corrosion

❖ protéines

*Contu et al. Corr Sci 47 (2005) 1863*

Quid de la biocompatibilité?

Dépend du patient ????????



# III. Electrochimie-Couplage galvanique

17

Équilibre	E <sub>0</sub> à 25° C (Volts)
$Au \rightleftharpoons Au^{3+} + 3e^{-}$	+ 1,5
$Pt \rightleftharpoons Pt^{2+} + 2e^{-}$	+ 1,188
$Ag \rightleftharpoons Ag^{+} + e^{-}$	+ 0,799
$Hg \rightleftharpoons Hg^{2+} + 2e^{-}$	+ 0,796
$Cu \rightleftharpoons Cu^{2+} + 2e^{-}$	+ 0,337
$H_2 \rightleftharpoons 2 H^{+} + 2e^{-}$	0
$Pb \rightleftharpoons Pb^{2+} + 2e^{-}$	- 0,126
$Sn \rightleftharpoons Sn^{2+} + 2e^{-}$	- 0,136
$Mo \rightleftharpoons Mo^{3+} + 3e^{-}$	- 0,20
$Ni \rightleftharpoons Ni^{2+} + 2e^{-}$	- 0,257
$Fe \rightleftharpoons Fe^{2+} + 2e^{-}$	- 0,440
$Cr \rightleftharpoons Cr^{3+} + 3e^{-}$	- 0,74
$Zn \rightleftharpoons Zn^{2+} + 2e^{-}$	- 0,763
$Al \rightleftharpoons Al^{3+} + 3e^{-}$	- 1,66

Tableau III - 1 : Potentiels standards d'électrodes par rapport à l'hydrogène

❖ Potentiels d'oxydo-réduction

Métaux passifs

Métaux corrodables

**THERMODYNAMIQUE**

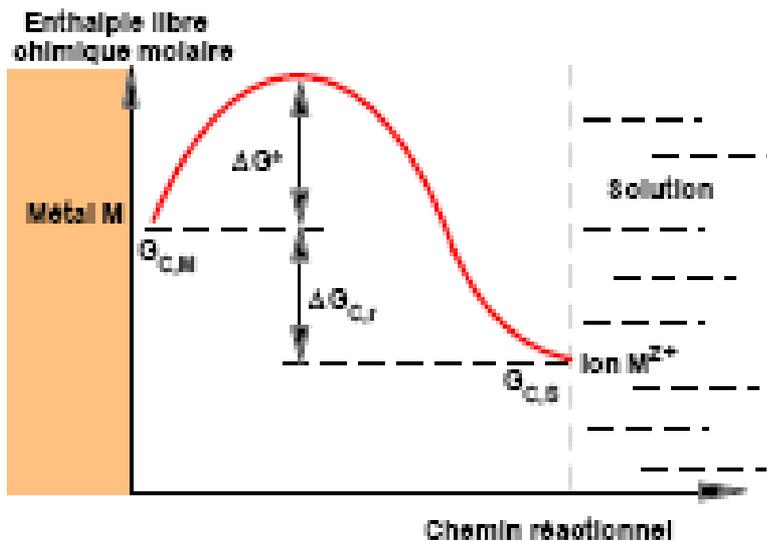


# III. Electrochimie-Couplage galvanique

18

"Passivity: The Key to Our Metals-Based Civilization",  
D.D. Macdonald, Pure Appl. Chem., 71, 951-986 (1999).

❖ Réactions anodiques, à la surface du métal, équation, de Nernst



$$W_E = zF E$$

$$zF E = \Delta G_{r,c}^{\circ} + RT \ln [M^{2+}]$$

$$E = E_0 + \frac{RT}{zF} \ln [M^{2+}]$$

Cefracor lectures

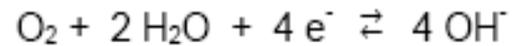
# III. Electrochimie-Couplage galvanique

19

## ❖ Réactions cathodiques

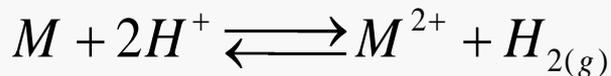
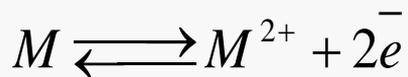
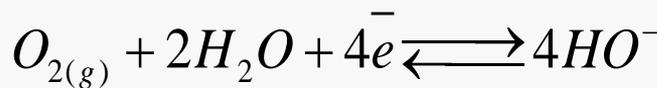
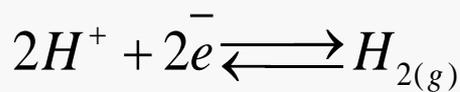


$$E_{H_2/H^+} = -0,059 \text{ pH}$$



$$E_{O/OH^-} = 1,23 - 0,059 \text{ pH}$$

## ❖ Réaction anodique + réaction cathodique, échange d'électrons, pas de stockage d'électrons



❖ Réaction cathodique

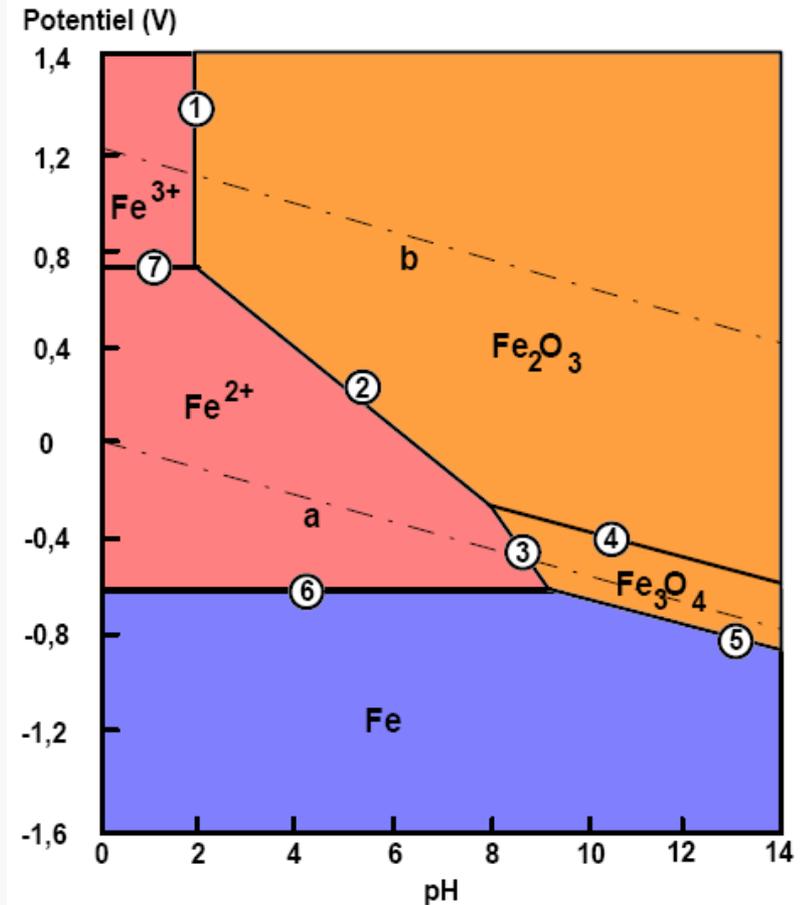
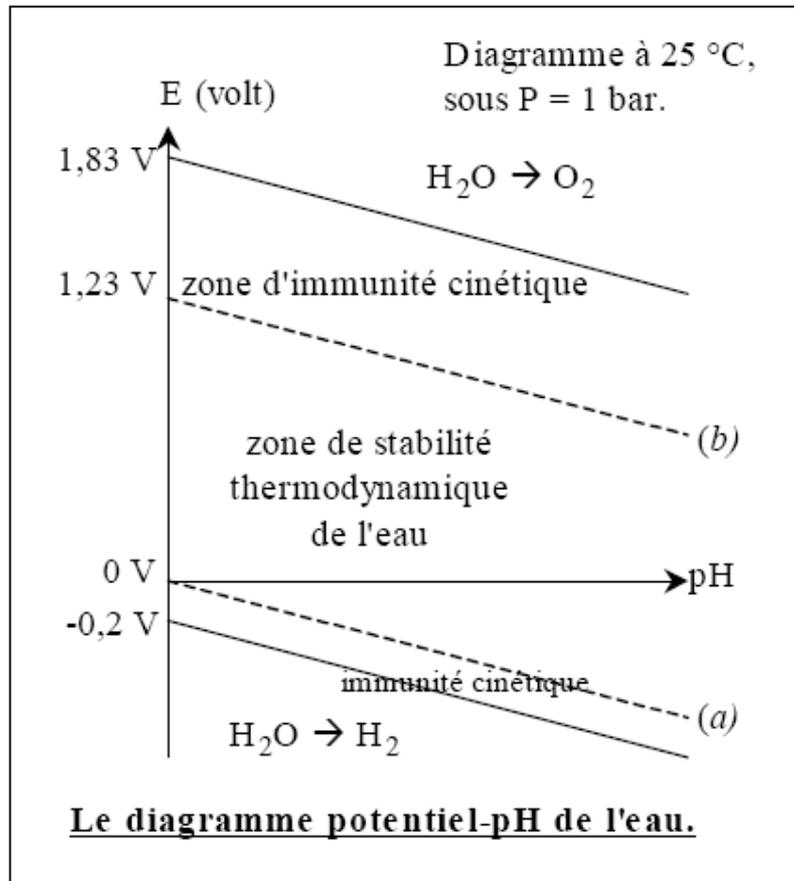
❖ Réaction anodique

❖ Réaction totale



# III. Electrochimie-Couplage galvanique

20



M. Pourbaix, Atlas d'équilibres électrochimiques, Gauthier-Villars, Paris, 1963



Journées Euro-Pharmat NICE 13-14-15 Octobre 2015

Cefracor lectures

**THERMODYNAMIQUE**

# III. Electrochimie-Couplage galvanique

21

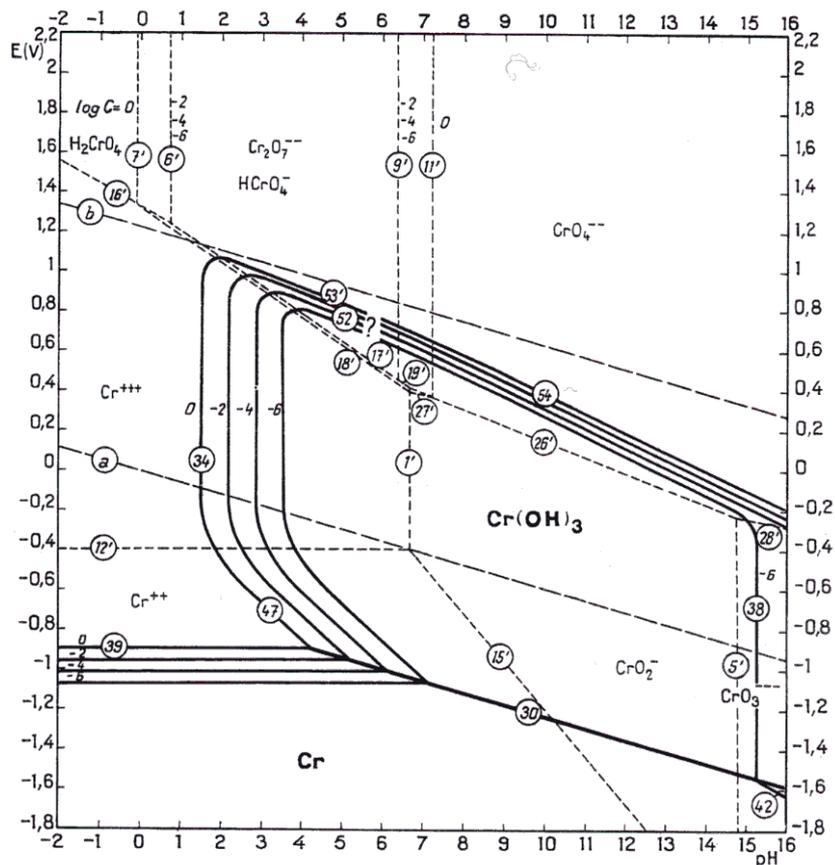
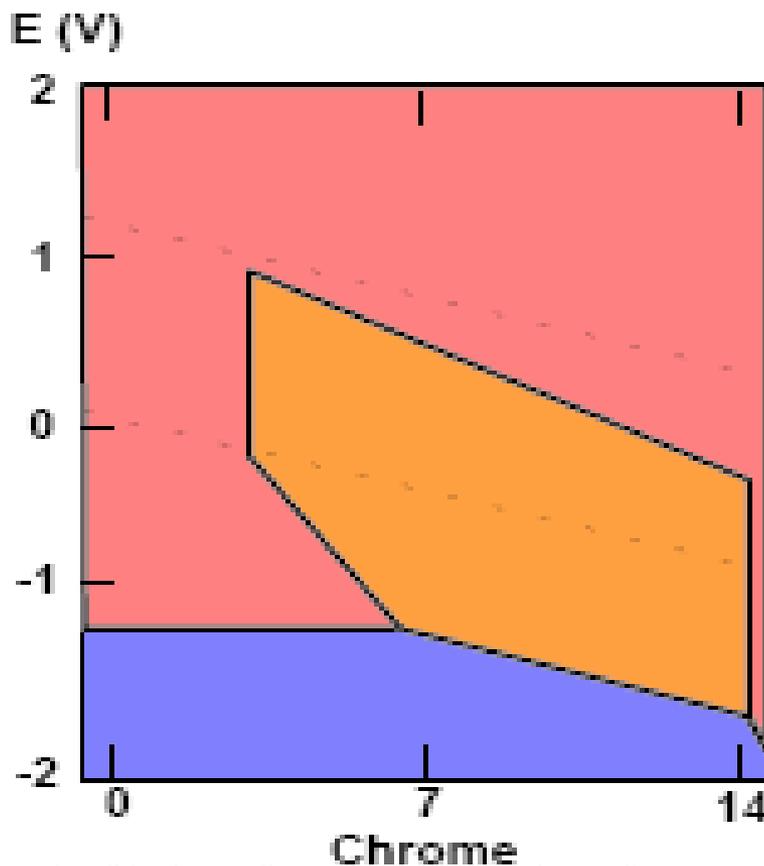


FIG. 2. Potential-pH equilibrium diagram for the system chromium-water, at 25°C. In solutions not containing chloride. [Figure established considering Cr(OH)<sub>3</sub>.]

Immunité : Passivation : Corrosion



baix, Atlas d'équilibres électrochimiques, Gauthier-Villars, Paris, 1964



Journées Euro-Pharmat NICE 13-14-15 Octobre 2015

**THERMODYNAMIQUE**

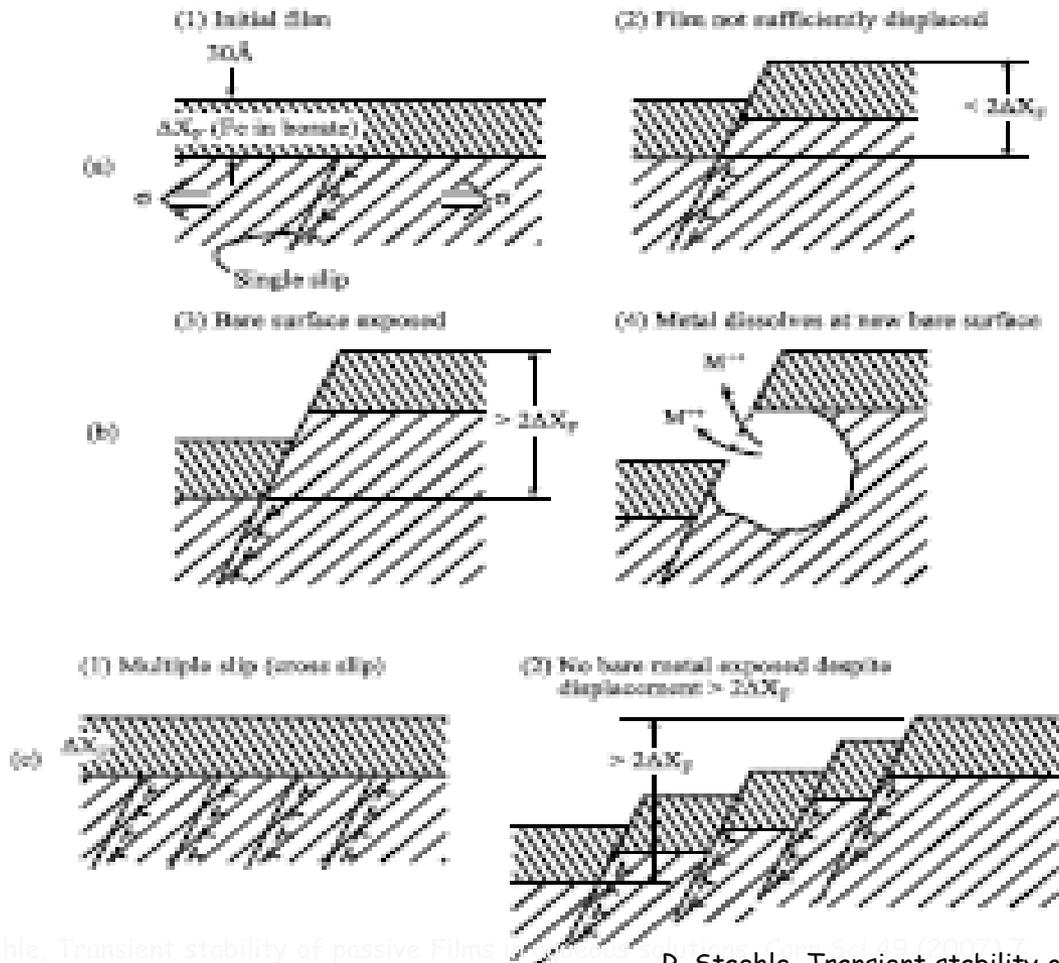
# III. Electrochimie-Couplage galvanique

22

- ❖ Domaines de stabilité à 25°C, solution aqueuse
- ❖ à pH = 7 (solution tampon, environnement biologique), passivité
- ❖ Oxydes de Cr, un des oxydes le plus dur et le plus protecteur
- ❖ Passivité, couche d'oxydes du film passif (Métal/Cr<sub>x</sub>O<sub>y</sub>/Fe<sub>w</sub>O<sub>z</sub>/solution)
- ❖ alliages avec du Chrome: effet protecteur, effet OK MAIS toxicité, biocompatibilité, spécifiquement le cas des implants orthopédiques
- ❖ Si rupture du film passif : corrosion métallique en solution et ...
- ❖ Frottement en milieu aqueux, pas d'effet protecteur
- ❖ en solution aqueuse: influence du film passif  
    effet des chlorures → rupture film passif
- ❖ Milieu acide, corrosion des alliages métalliques

# III. Electrochimie-Couplage galvanique

23

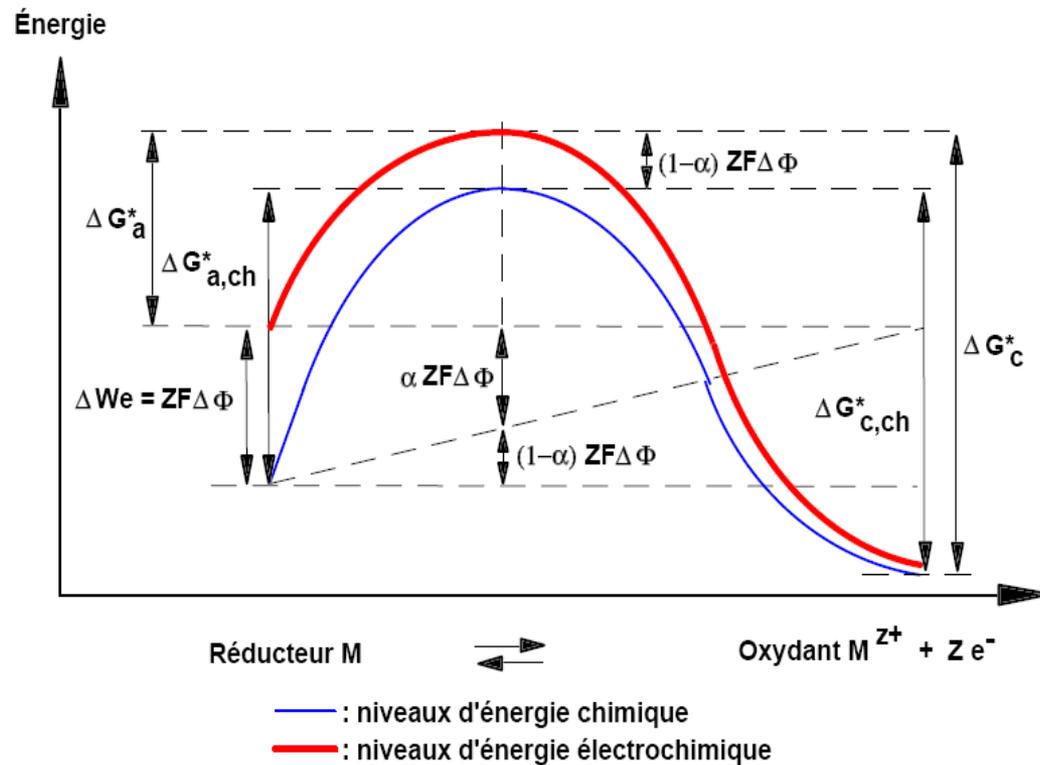
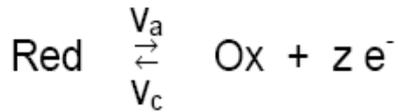


Film passif rompu en raison des chlorures + dislocations (coin & vis, shrink & screw)

# III. Electrochimie-Couplage galvanique

❖ Butler-Volmer équation, cinétique

24



Cefracor lectures



Journées Euro-Pharmat NICE 13-14-15 Octobre 2015

**CINETIQUE**

# III. Electrochimie-Couplage galvanique

25

- ❖ Voltampérométrie cyclique, gradient de potentiel et mesure de  $I$ , pb: pas d'état stationnaire
- ❖ Potentiels imposés, potentiels fixes, stabilisation, état pseudo stationnaire
  - Mesure des courants de corrosion, possible
  - Mesure des résistances de polarisation

$$J = J_0 \left[ \left( 1 + \alpha \frac{zF}{RT} \eta \right) - \left( 1 - (1 - \alpha) \frac{zF}{RT} \eta \right) \right]$$

$$R_p = \frac{1}{J_0} \frac{RT}{zF}$$

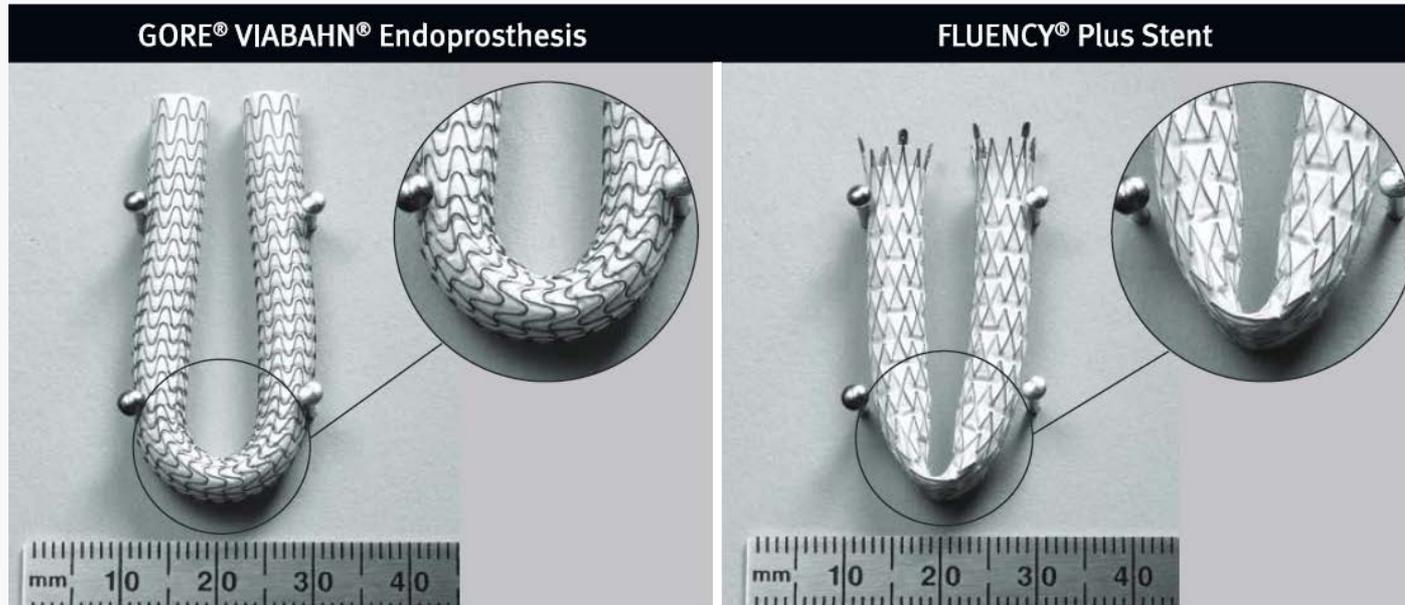
$$J = J_0 \frac{zF}{RT} \eta$$

$R_p \curvearrowright$ : énergétique  $\rightarrow$  extraction des charges du métal, métaux passifs

$R_p \curvearrowleft$ : extraction des charges 'aisée', métal non protégé

# III. Electrochimie-Couplage galvanique

26



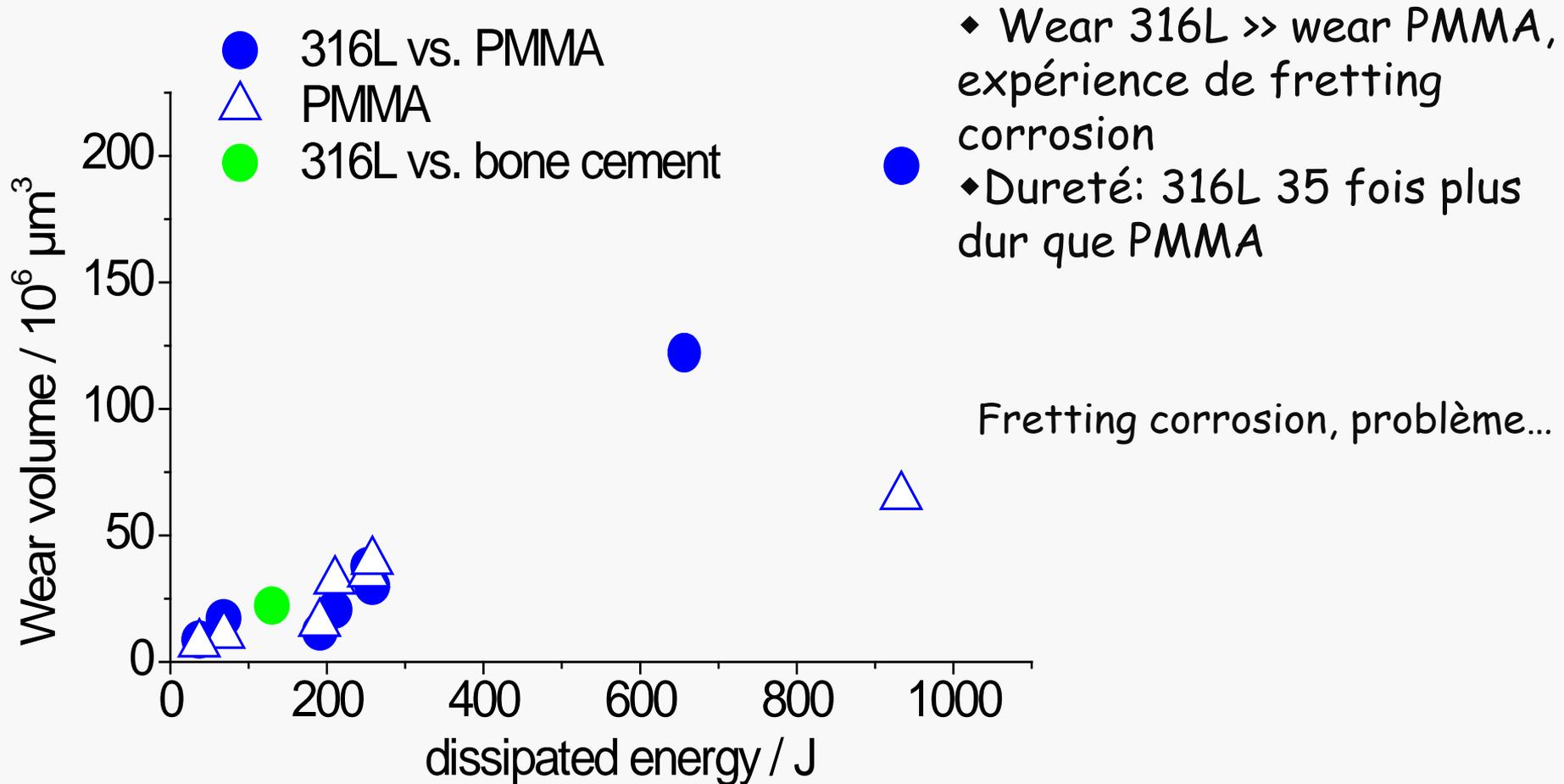
Épaisseur : 140 à 60  $\mu\text{m}$  (données CHU Rangueil)

Corrosion pure : env. 3  $\mu\text{m}$  par an / eau salée / acier inoxydable

Quid interaction liquide physiologique + micro mouvements (fretting corrosion)

# III. Electrochimie-Couplage galvanique

27



# Conclusions

28



- ◆ Qu'est-ce qu'un 316L, acier inoxydable
- ◆ Biocompatibilité ??????????????
- ◆ Electrochimie, quid du frottement corrosion ???



# Perspectives

29

1:30pm – 3:00pm

**New Horizon Workshop : Bio-Tribocorrosion: Fundamentals and Advances in Orthopaedics**

Empire CSD, Level 2



Organizers: Matthew T. Mathew, PhD, Rush University Medical Center and Jean Geringer, PhD, ENSM-SE/OIS/STBio

Concerns with metal release and consequent adverse tissue reactions have recently been at the forefront of issues with hip implants. Such metal release is associated with wear and corrosion, particularly at the modular taper junctions. To address this problem, a combined study of wear and corrosion, called bio-tribocorrosion, can be effectively utilized. At the 2013 Annual ORS Meeting, a workshop in this area organized by Drs. Markus Wimmer and Michael Morlock highlighted the clinical significance of this research. The purpose of this year's workshop is to enhance the awareness of the orthopaedic community to this important research area and to educate the audience on the fundamental aspects of the tribocorrosion with recent progress in this area.



## Merci de votre attention



Journées Euro-Pharmat NICE 13-14-15 Octobre 2015

# Qui-suis-je ?

30

◆ Dr. Jean Geringer / [geringer@emse.fr](mailto:geringer@emse.fr)



Skype ID : jean.geringer

Enseignant-chercheur / Agrégé de Sciences Physique option Chimie.

[fr.linkedin.com/pub/jean-geringer/7/988/b26/](http://fr.linkedin.com/pub/jean-geringer/7/988/b26/)

◆ Activités enseignement

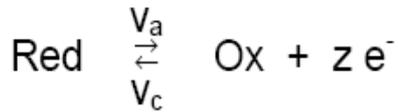
- ❖ Mines Saint-Etienne-ISTP : Thermodynamique, Mécanique des fluides Cours et TD, FA & FC
- ❖ Mines Saint-Etienne-ICM : Thermodynamique, Mécanique des fluides TD ICM 1A
- ❖ Mines Saint-Etienne-ICM : option Ingénierie et Santé, Module Matériaux-Mécanique & Santé, cours Biomatériaux-Matériaux implantables  
Cours + TD + oral ICM 3A
- ❖ Ecole Centrale Lyon : initiation aux biomatériaux, polymères implantables ECL 2A
- ❖ Ecole des Mines de Nancy : initiation aux biomatériaux / tribocorrosion (tribologie & corrosion) 2A  
Environ 400-500 heures par an, activité environ équivalente à un maître de conférences env. 192 heures

◆ La recherche : 41 articles; + 40 actes de conférence; + 40 posters



# III. Electrochimie-Couplage galvanique

31



Soit pour la réaction anodique :  $v_a = k_{\text{Red}} C_{\text{Red}} \exp\left(-\frac{\Delta G_a^*}{RT}\right)$

Et pour la réaction cathodique :  $v_c = k_{\text{Ox}} C_{\text{Ox}} \exp\left(-\frac{\Delta G_c^*}{RT}\right)$

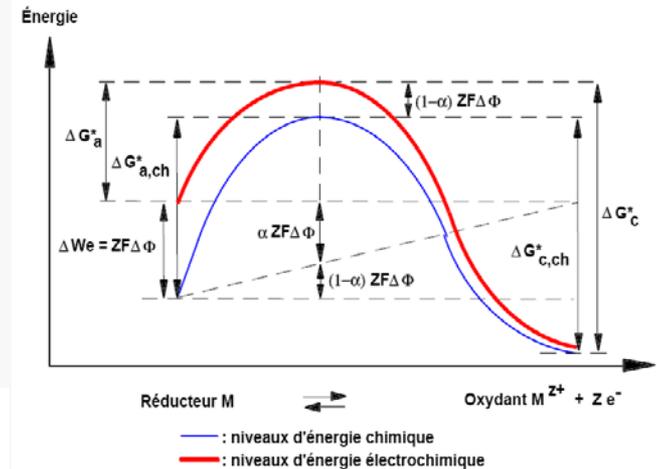
Réaction partielle anodique :  $\Delta G_a^* = \Delta G_{a,\text{ch}}^* - \alpha z F \Delta \phi$

Réaction partielle cathodique :  $\Delta G_c^* = \Delta G_{c,\text{ch}}^* + (1 - \alpha) z F \Delta \phi$

$$J_a = z F k_{\text{Red}} C_{\text{Red}} \exp\left(-\frac{\Delta G_{a,\text{ch}}^*}{RT}\right) \exp\left(\frac{\alpha z F}{RT} \Delta \phi\right)$$

$$J_c = z F k_{\text{Ox}} C_{\text{Ox}} \exp\left(-\frac{\Delta G_{c,\text{ch}}^*}{RT}\right) \exp\left(-\frac{(1 - \alpha) z F}{RT} \Delta \phi\right)$$

$$J = J_a - J_c = z F k'_{\text{Red}} C_{\text{Red}} \exp\left(\frac{\alpha z F}{RT} E\right) - z F k'_{\text{Ox}} C_{\text{Ox}} \exp\left(-\frac{(1 - \alpha) z F}{RT} E\right)$$



Cefracor lectures