



MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR  
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE  
UNIVERSITÉ «Abbès LAGHROUR» DE KHENCHELA  
FACULTÉ DES SCIENCES ET TECHNOLOGIE



Département des Sciences de la Matière

N° de série :.....

## Mémoire de fin d'études

*Pour l'obtention du diplôme de Master (L.M.D)*

**Filière : Chimie.**

**Spécialité : Chimie Analytique et Environnement**

**Intitulé :**

**Etude Comparative des caractéristiques  
Microstructurales, Electrochimiques et  
Tribologiques des alliages Ti-6Al-4V et Ti-6Al-7Nb**

*Réalisé par :* **BEDDIAR ABDELOUAHEB**

**BOURAS ADEL**

*Dirigé par :* **M<sup>me</sup> GUERRAB F**

*Membres de jury :*

**FALEK Wahiba..... MAA**  
**GUERRAB Fahima..... MAA**  
**FELLAH Mamoun..... MCA**

**Présidente**  
**Encadreur**  
**Examineur**

*Promotion: 2017/2018*



بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



السلام عليكم ورحمة الله وبركاته

الحمد لله رب العالمين، والصلاة والسلام على سيدنا محمد  
الصادق الوعد الأمين، اللهم لا علم لنا إلا ما علمتنا، إنك أنت  
العليم الحكيم، اللهم علمنا ما ينفعنا، وانفعنا بما علمتنا وزدنا  
علماً، وأرنا الحق حقاً وارزقنا اتباعه، وأرنا الباطل باطلاً وارزقنا  
اجتنابه، واجعلنا ممن يستمعون القول فيتبعون أحسنه،  
وأدخلنا برحمتك في عبادك الصالحين

# Remerciements

Avant tout, je remercie DIEU ﷻ le Tout-puissant de m'avoir donné le courage, la volonté, la patience et la santé durant toutes ces années d'étude et que grâce à lui ce travail a pu être réalisé.

## Mme. Guerrab Fahima

Pour son encadrement, son suivi et ces conseils pour la confiance qu'il m'a prodiguée, pour ses encouragements continus, pour le suivi de près de mon travail et pour ses conseils pertinents, et ses orientations judicieuses sa patience et diligence, et par ses suggestions a grandement facilité ce travail.

Nous tenons aussi à remercier

Mes remerciements vont aussi à l'ensemble de mes professeurs tout le long de ces années d'études et à tous les enseignants du département de chimie, qui ont encouragé à donner le meilleur d'eux même en s'assurant une formation aussi meilleure que possible.

Un remerciement spécial aux étudiants de 2<sup>ème</sup> année Master de la spécialité Chimie Analytique.

Enfin Nous remercions tous ceux qui ont participé de près ou de loin à l'élaboration de ce travail.

# *Dédicace*

*A ceux qui sont les plus chers du monde, nos mères et mon père, à qui on n'arrivera jamais à exprimer notre gratitude et reconnaissance, pour ses amours, ses soutiens tout au long de nos études afin de faire de nous ce que nous sommes aujourd'hui, que dieu les protège.*

*A Nos frères, A Nos sœurs, A toute ma famille, A toutes mes amies*

*Je dédie ce modeste travail.*

**RESUME**

L'utilisation du titane a pris de l'importance depuis sa première application par l'industrie aérospatiale dans les années 1950. Aujourd'hui, un grand nombre d'alliages avec des compositions et des microstructures variables sont disponibles, et ils peuvent être utilisés dans différents domaines tels que la fabrication de composants aérospatiaux et de dispositifs d'implants orthopédiques.

L'une des applications les plus importantes du titane est celle liée à la substitution artificielle de la hanche. Dans le corps humain, l'articulation de la hanche, qui relie le fémur et le bassin, joue un rôle important en fournissant le mouvement de rotation nécessaire au corps.

Le titane pur et les alliages de titane présentent des caractéristiques très intéressantes, telles qu'un rapport résistance / poids élevé, une très bonne résistance à la corrosion et une excellente biocompatibilité, ce qui rend ces matériaux appropriés pour les implants orthopédiques. Dans les applications où une résistance mécanique élevée est requise, comme les implants orthopédiques, il est approprié d'utiliser des alliages de titane qui ont de meilleures propriétés mécaniques que le titane pur.

Parmi les alliages commerciaux de titane, l'alliage Ti-6Al-4V est l'alliage de titane le plus utilisé car il associe haute résistance, maniabilité et bonne résistance à la fatigue, bonne résistance à la corrosion et haute biocompatibilité. Des recherches récentes ont conduit à la conclusion que le vanadium est toxique pour le corps humain, il peut s'accumuler dans les parties du corps humain, telles que les os, les reins et le foie.

Une alternative intéressante pour résoudre ce problème est le remplacement du vanadium par du niobium dans un alliage titane  $\alpha + \beta$ . En utilisant une analyse de réaction tissulaire, le niobium est classé dans une classe vitale de matériel.

Le présent travail compare les différentes caractéristiques microstructurales, électrochimiques et tribologiques des deux alliages Ti-6Al-4V et Ti-6Al-7Nb, et d'affirmer que le Niobium est le candidat potentiel en alliage pour remplacer l'alliage traditionnel Ti-6Al-4V dans les implants orthopédiques.

**ABSTRACT**

The use of titanium has gained importance since its first application by the aerospace industry in the 1950s. Today, a large number of alloys with varying compositions and microstructures are available, and they can be used in different fields such as the manufacture of aerospace components and orthopedic implant devices.

One of the most important applications of titanium is the artificial substitution of the hip. In the human body, the hip joint, which connects the femur and the pelvis, plays an important role in providing the necessary rotational movement to the body.

Pure titanium and titanium alloys have very interesting characteristics, such as a high strength-to-weight ratio, very good corrosion resistance and excellent biocompatibility, making these materials suitable for orthopedic implants. In applications where high mechanical strength is required, such as orthopedic implants, it is appropriate to use titanium alloys that have better mechanical properties than pure titanium.

Among commercial titanium alloys, the Ti-6Al-4V alloy is the most widely used titanium alloy because it combines high strength, maneuverability and good fatigue resistance, good corrosion resistance and high biocompatibility. Recent research has led to the conclusion that vanadium is toxic to the human body, it can accumulate in parts of the human body, such as bones, kidneys and liver. An interesting alternative to solve this problem is the replacement of vanadium by niobium in  $\alpha + \beta$  titanium alloy. Using a tissue reaction assay, niobium is classified in a vital class of material.

The present work compares the different microstructural, electrochemical and tribological characteristics of the two Ti-6Al-4V and Ti-6Al-7Nb alloys, and asserts that Niobium is the potential alloy candidate to replace the traditional Ti-6Al-4V alloy in orthopedic implants.

## ملخص

اكتسب استخدام التيتانيوم أهمية كبيرة منذ أول تطبيق لها من قبل صناعة الطيران في 1950. اليوم يتوفر عدد كبير من السبائك ذات التراكيب والبنى المجهرية المختلفة ، ويمكن استخدامها في مجالات مختلفة مثل الصناعات الفضائية وأجهزة زراعة العظام.

من أهم تطبيقات التيتانيوم هو الاستبدال الاصطناعي للورك. في جسم الإنسان حيث يلعب مفصل الورك الذي يربط الفخذ والحوض دورًا مهمًا في توفير الحركة الدورانية الضرورية للجسم.

يتميز التيتانيوم الخالص وسبائكه بخصائص مثيرة للاهتمام مثل معدل القوة إلى الوزن، مقاومة جيدة للتآكل وتوافق حيوي ممتاز، مما يجعل هذه المواد مناسبة لزراعة العظام. في التطبيقات التي تتطلب قوة ميكانيكية عالية ، مثل عمليات زرع العظام من المناسب استخدام سبائك التيتانيوم التي لها خواص ميكانيكية أفضل من التيتانيوم الخالص.

تعتبر سبائك Ti-6Al-4V من سبائك التيتانيوم التجارية الأكثر استخدامًا لأنها تجمع بين القوة العالية والقدرة على المناورة والمقاومة الجيدة للتعب والمقاومة الجيدة للتآكل والتوافق الحيوي العالي. إلا أن الأبحاث الحديثة استخلصت بأن الفاناديوم سام لجسم الإنسان ويمكن أن تتراكم في أجزاء من جسم الإنسان مثل العظام والكليتين والكبد.

النيوبيوم المصنف كعنصر حيوي يعتبر بديل ممتاز للفاناديوم في سبيكة التيتانيوم  $\alpha + \beta$  لحل هذه المشكلة. يقارن هذا العمل مختلف الخصائص التركيبية والكهروكيميائية والإيثولوجية لسبيكتي Ti-6Al-4V و Ti-6Al-7Nb ، كما يؤكد أن النيوبيوم هو المرشح المحتمل ليحل محل الفاناديوم في سبيكة Ti-6Al-4V التقليدية في عمليات زرع العظام. .

## LISTE DES FIGURES

### CHAPITRE-I

<b>Figure I-1:</b> La prothèse de hanche (articulation artificielle)	3
<b>Figure I-2 :</b> Fixation par ciment, a- Préparation du ciment, b- Exemple de fixation cimentée	5
<b>Figure I-3 :</b> Fixation non cimentée, a- Conditions de fixation de l'os dans la prothèse, b- Exemple de fixation sans ciment	5
<b>Figure I-4:</b> Articulation coxo-fémorale	6
<b>Figure I-5:</b> Évolution du module de la force s'appliquant sur la tête fémorale au cours d'un cycle de marche	7
<b>Figure I-6:</b> Exemple de luxation	8
<b>Figure I-7:</b> a- Exemple de descellement, b- Exemple d'une prothèse scellée	9
<b>Figure I-8:</b> Exemple descellement aseptique de la tige suite l'usure du polyéthylène dans la cotyle	9
<b>Figure I-9 :</b> Schéma d'implantation d'une prothèse de hanche scellée	10
<b>Figure I-10 :</b> Module de Young de différents biomatériaux en fonction de la porosité	11

### CHAPITRE-II

<b>Figure II-1:</b> transformation Cristallographie du titane pur	24
<b>Figure-II-2:</b> diagramme d'équilibre Ti – Al	26
<b>Figure-II-3:</b> Caractéristique anodique d'un matériau passivable (Ti, Al, Fe....)	28
<b>Figure II-4:</b> Diagramme pseudo-binaire du Ti-6Al-4V	30
<b>Figure II-5:</b> Microstructure vierge du Ti-6Al-4V	30
<b>Figure II-6 :</b> Microstructures du Ti-6Al-4V obtenues par différents types de refroidissements	31

### CHAPITRE-III

<b>Figure III-1 :</b> Schéma de représentatif du microscope électronique à balayage MEB	36
<b>Figure III-2:</b> Schéma de principe de la technique d'analyse par diffraction des rayons X (DRX)	37
<b>Figure III-3 :</b> a) Image digitalisée montrant les particules sélectionnées. b) Image binaire avec une coupure de taille $1 \mu\text{m}^2$	38
<b>Figure III-4:</b> Schéma de principe du montage à trois électrodes (à gauche), et une cellule électrochimique à droite	40
<b>Figure III-5 :</b> Conditions de réalisation des tests d'usure	42
<b>Figure III-6 :</b> a- Schéma simplifié du montage d'usure en contact plan	44
<b>Figure III-7 :</b> a- Présentation des paramètres d'usure, b- Profil géométrique d'une trace d'usure	45
<b>Figure III-8:</b> Enfoncement d'une bille dure dans une plaque molle	46

**Figure III-9:** Schéma illustratif d'une bille avec un bout de trace usé 47

## CHAPITRE-IV

**Figure IV-1** Analyse métallographique de (b) Ti (CP), (c) Ti-6Al-7Nb et (c) Ti-6Al-4V 50

**Figure IV-2** images MEB (mode de contraste de composition) des alliages polis, 52  
Ti-6Al-7Nb (a), et Ti-6Al-4V (b)

**Figure IV-3 :** Surfaces décapées par HNO<sub>3</sub>-HF (10 min, avec agitation par ultrasons) 53  
de (b) Ti-6Al-7Nb et (c) Ti-6Al-4V étudiées par MEB

**Figure IV-4 :** Rapport de Nb / Ti ou V / Ti à partir de XPS et 55  
fraction relative de phase  $\beta / (\alpha + \beta)$  (analyseur d'image) sur des surfaces  
polies et décapées (10 min avec traitement par ultrasons), respectivement

**Figure IV-5 :** Composition d'alliage Ti-6Al-4V à la surface (données 56  
XPS converties en pourcentage en poids, normalisées à Ti + Al + V  
"100% en poids) par rapport à la composition en masse

**Figure IV- 6:** Courbe de polarisation du Titane pur (cp). 58  
Taux de balayage de 0.1mV / s.

**Figure IV- 7:** La courbe de polarisation de l'alliage Ti-6Al-4V 58  
Taux de balayage de 0.1mV / s.

**Figure IV- 8:** La courbe de polarisation de l'alliage Ti-6Al-7Nb. 59  
Taux de balayage de 0.1mV

**Figure IV- 9:** La courbe de polarisation de l'alliage Ti-6Al-7Nb. 62  
Taux de balayage de 0.1mV: (a) diagramme de Bode ( $\log | Z |$   
vs  $\log f$ ) et (b) diagramme de Bode (angle de phase vs.  $\log f$ ).

**Figure IV-10 :** Courbe d'impédance de Bode de l'alliage Ti-6Al-7Nb 62  
immergé dans une solution SBF pendant 0 et 360 h

**Figure IV-11 :** Courbe d'impédance de l'alliage Ti-6Al-4V à différentes 64  
heures d'immersion dans une solution SBF: (a) diagramme de  
Bode ( $\log | Z | = f (\log f)$ ) et (b) diagramme de Bode (angle de phase =  $f (\log f)$ )

**Figure IV-12 :** Courbe d'impédance de Bode de l'alliage Ti-6Al-4V 64  
immergé dans une solution de SBF pendant 0 et 360 h

**Figure IV-13:** Perte de masse des alliages Ti lors de l'usure en frottant contre 67  
le papier abrasif

**Figure IV-14:** Coefficient de frottement de l'alliage Ti-6Al-7Nb 68  
par rapport au glissement à la vitesse de glissement (15 et 25 mm/s)

**Figure IV-15:** Coefficient de frottement de l'alliage Ti-6Al-4V 68  
par rapport au glissement à la vitesse de glissement (15 et 25 mm/s)

**Figure IV-16:** Coefficient de frottement des alliages de titane 69  
en fonction de la distance de glissement à 1 mm/s

<b>Figure IV-17:</b> Coefficient de frottement des alliages de titane en fonction de la distance de glissement à 15 mm/s	69
<b>Figure IV-18:</b> Coefficient de frottement des alliages de titane en fonction de la distance de glissement dans différentes conditions de charge à 25 mm/s	70
<b>Figure IV-19:</b> Coefficient de frottement des alliages de titane en fonction de la distance de glissement sous différentes vitesses de glissement à 3N	71
<b>Figure IV-20:</b> Coefficient de frottement des alliages de titane en fonction de la distance de glissement sous différentes vitesses de glissement à 6N	71
<b>Figure IV-21:</b> Coefficient de frottement des alliages de titane en fonction de la distance de glissement sous différentes vitesses de glissement à 6N	72
<b>Figure IV-22:</b> Coefficient de frottement moyen des alliages de titane dans différentes conditions de charges et de vitesses de glissement	72

## LISTE DES TABLEAUX

### CHAPITRE-I

<b>Tableau I-1:</b> Valeurs maximales de la force s'appliquant sur une articulation de Hanche et de genou durant un cycle de marche	7
<b>Tableau I-2 :</b> Caractéristiques mécaniques de différents biomatériaux	11
<b>Tableau I-3:</b> Potentiel normal $E^\circ$ à 25°C en V/ECS)	13
<b>Tableau I-4:</b> Quelques biomatériaux céramiques et leur usage	17
<b>Tableau I-5 :</b> Quelques biomatériaux polymères et leur usage	19
<b>Tableau I-5 :</b> Quelques biomatériaux polymères et leur usage	22

### CHAPITRE-II

<b>Tableau II-1:</b> Propriétés physiques du titane et d'autres métaux	23
<b>Tableau II-2:</b> Composition chimique du titane selon la norme DIN 17850	25
<b>Tableau II-3:</b> Module d'élasticité de différents alliages orthopédiques	29
<b>Tableau II-4:</b> Composition chimique du Ti-6Al-4V	29
<b>Tableau II-5:</b> Propriétés physiques du Ti-6Al-4V	32
<b>Tableau II-6:</b> Propriétés physiques du Ti-6Al-7Nb	33

### CHAPITRE-IV

<b>Tableau IV-1 :</b> Paramètres de rugosité de surface de surfaces préparées différemment sur Ti (cp), Ti-6Al-7Nb et Ti-6Al-4V, mesurés avec un profilomètre laser sans contact	51
<b>Tableau IV-2</b> Analyse XPS: composition de surface quantitative (en %) et épaisseur de couche d'oxyde (nm), de Ti-6Al-7Nb et Ti-6Al-4V après différents traitements de surface	52
<b>Tableau IV-3 :</b> Energies de liaison mesurées avec XPS pour Ti, Al, Nb et V	53
<b>Tableau IV-4 :</b> Rapport de Nb / Ti ou V / Ti à partir de XPS et fraction relative de phase $\beta / (\alpha + \beta)$ (analyseur d'image) sur des surfaces polies et décapées (10 min avec traitement par ultrasons), respectivement	54
<b>Tableau IV-5:</b> Coefficient de frottement de l'alliage Ti-6Al-4V et Ti-6Al-7Nb à une vitesse de glissement de 1 mm/s (après un parcours à distance)	68
<b>Tableau IV-6:</b> Coefficient de frottement moyen de l'alliage Ti-6Al-4V et Ti-6Al-7Nb en fonction de la distance de glissement dans différentes conditions de charges et de vitesses de glissement.	69
<b>Tableau IV-7:</b> Taux d'usure volumétrique ( $\text{mm}^3 \text{N}^{-1} \cdot \text{mm}^{-1}$ ) de Ti-6Al-7Nb et Ti-6Al-4V dans différentes conditions.	71

## LISTE DES ABBRIVIATIONS

<b>HV :</b>	Dureté Vickers.
<b>P :</b>	Charge appliquée pour mesurer la microdureté.
<b>d :</b>	Diagonale de l'empreinte.
<b>Ra :</b>	Moyenne arithmétique de rugosité.
<b>Ry :</b>	La somme de la hauteur.
<b>Rz :</b>	Hauteur des irrégularités.
<b>Yi :</b>	La valeur absolue des écarts.
<b>X :</b>	Distance totale parcourue.
<b><math>F_T</math> :</b>	Force tangentielle.
<b><math>F_T'</math> :</b>	Force tangentielle mesurée par le capteur.
<b><math>C_f</math> :</b>	Coefficient de frottement en contact linéaire.
<b>tr :</b>	Tours.
<b><math>\Delta P</math> :</b>	Perte de masse absolue.
<b><math>P_i</math> :</b>	Poids mesuré après chaque temps d'usure.
<b><math>P_o</math> :</b>	Le poids initial.
<b><math>V_l</math> :</b>	Vitesse linéaire.
<b><math>n</math> :</b>	Nombre de tours.
<b>R :</b>	Rayon du papier abrasif.
<b>K :</b>	Facteur adimensionnel qui caractérise les modes d'usure.
<b><math>a</math> :</b>	Angle entre l'axe de la bille et le bord de la trace (radian).
<b>H :</b>	Dureté du matériau le plus mou.
<b><math>l</math> :</b>	Largeur de la trace d'usure ( $\mu\text{m}$ ).
<b>A :</b>	Amplitude du mouvement ( $\mu\text{m}$ ).
<b><math>h</math> :</b>	Profondeur de la trace ( $\mu\text{m}$ ).
<b>R :</b>	Rayon de la bille ( $\mu\text{m}$ ).
<b><math>V_{\text{Bille}}</math> :</b>	Volume d'usure de la bille.
<b>W :</b>	Taux d'usure $\mu\text{m}^3/\text{N}\cdot\mu\text{m}$ .

<b>V :</b>	Volume d'usure ( $\mu\text{m}^3$ ).
<b><math>V_G</math> :</b>	Vitesse de glissement $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$ .
<b><math>F_n</math> :</b>	Force normale du contact (N).
<b><math>P_0</math> :</b>	Pression maximale de Hertz (MPa).
<b><math>CF_d</math> :</b>	Coefficient de frottement au départ.
<b><math>CF_{\min}</math> :</b>	Coefficient de frottement minimum.
<b><math>CF_{\max}</math> :</b>	Coefficient de frottement maximum
<b><math>CF_{\text{moy}}</math> :</b>	Coefficient de frottement moyen
<b>ASTM:</b>	American Society for Testing Materials
<b>EDS:</b>	Energie dispersive par rayon X
<b>DRX:</b>	Diffraction des rayons X
<b>MEB:</b>	Microscope électronique à balayage
<b>Ringer:</b>	Solution physiologique similaire au corps humain
<b>Hank:</b>	Solution physiologique similaire au corps humain
<b>PTH :</b>	Prothèse totale de hanche
<b>EIS :</b>	Technique spectroscopique d'impédance électrochimique
<b>Z :</b>	Impédance électrochimique



# Table des matières

Résumé,	
Abstract,	
ملخص	
LISTES DES FIGURES	
LISTES DES TALEAUX	
LISTES DES ARIVIATIONS	
INTRODUCTION GENERALE	1
CHAPITRE-I : ETUDE BILIOGRAPHIQUE	
I.1. PROTHESES DE HANCHE ET LEURS PROBLEMES	3
I.1.1 Généralité <sup>3</sup>	3
I.1.2 Description des éléments composant une prothèse de hanche	3
I.1.3 Fixation de la prothèse	4
I.1.3.1 Prothèses cimentées	4
I.1.3.2 Prothèses non cimentées	5
I.1.3.3 Prothèses hybrides	5
I.1.4. Dégradation des prothèses totales de hanche	6
I.1.4.1 Fonctionnement de l'articulation fémorale	6
I.1.5 Problèmes liés à l'usure mécanique des surfaces articulaires	7
I.1.5.1 Luxation	8
I.1.5.2 Descellement	8
I.1.5.3 Usure	9
I.1.6 Notions de biocompatibilité	10
I.1.6.1 Introduction	10
I.1.6.2 Les différents types de biocompatibilité	11
I.2. BIOMATERIAUX	14
I.2.1.Définitions	14
I.2.2.Élaboration des biomatériaux	16
I.2.3. Différentes classes des biomatériaux	16
a- Céramiques	16
b- Polymères	17
c- Métaux et Alliages	19
CHAPITRE II : LE TITANE ET SES ALLIAGES	23
II. GÉNÉRALITÉS SUR LES MATÉRIAUX ETUDIÉS	23
II.1. Le titane et ses alliages	23
II.2.Le titane pur	24
II.2.1. Alliages de titane	25
II.2.1.1.Les éléments alphas	25
II.2.1.2. Les éléments bêta	26

II.2.1.3. Les alliages biphasés	27
II.2.2. Biocompatibilité des alliages de titane	27
II.2.2.1. Résistance à la corrosion des alliages de titan	27
II.2.2.2. Caractéristiques mécaniques	28
II.3. Les alliages étudiés	29
II.3.1. L'alliage Ti-6Al-4V	29
II.3.1.1. Microstructure du Ti-6Al-4V	30
II.3.1.2. Propriétés mécaniques et physiques du Ti-6Al-4V	32
II.3.2. L'alliage Ti-6Al-7Nb	32
II.3.2.1. Production du Ti-6Al-7Nb	33
II.3.3 Procédé de préparation des poudres à application biomédicale	34
<b>CHAPITRE III: TECHNIQUES ET CARACTERISATIONS</b>	<b>35</b>
<b>III. INTRODUCTION</b>	<b>35</b>
<b>III.1. CARACTERISATION MICROSTRUCTURALE</b>	<b>35</b>
III.1.1. Microscope optique	35
III.1.2. Microscopie électronique à balayage (MEB)	36
III.1.3. Diffraction des rayons X (DRX)	37
III.1.4. Analyse d'images	38
III.1.6. Conclusions	39
<b>III. 2. CARACTERISATIONS ELECTROCHIMIQUES</b>	<b>39</b>
III.2.1 Description de la cellule électrochimique	39
III.2.1.1 Choix des paramètres expérimentaux	40
III.2.1.2 Précautions à prendre	40
<b>III.3 CARACTERISATIONS TRIBOLOGIQUES</b>	<b>41</b>
III.3.1 Evolution du coefficient du frottement	42
III.3.1.1 Contact tribologique linéaire	42
III.3.1.2 Contact tribologique alternatif	42
III.3.2 Evolution de l'usure	43
III.3.2.1. Contact tribologique plan	43
III.3.2.2 Contact tribologique alternatif	44
III.3.2.2.1 Volume de métal perdu	44
a- Modèle d'usure	44
b- Quantification de la dégradation	45
c- Evaluation d'usure de la bille	46
III.3.2.2.2 Calcul du taux d'usure	47
<b>CHAPITRE VI: CARACTERISATIONS ET DISCUSSIONS</b>	<b>48</b>
<b>IV. INTRODUCTION</b>	<b>48</b>
<b>IV.1. CARACTERISATIONS MICRO-STRUCTURALE ET DISCUSSION</b>	<b>48</b>

<b>IV.1.1.PREPARATION DE SURFACE</b>	48
<b>IV.1.2. CHARACTERIZATION DE SURFACE</b>	49
<b>IV.1.2. MICROSTRUCTURE ET TOPOGRAPHIE DE SURFACE</b>	50
<b>IV.1.2.1. Composition chimique de la surface par XPS</b>	52
<b>IV.1.2.2. Décapage sur des alliages de titane</b>	53
<b>IV.1.2.3. Compositions chimique de Surface</b>	55
<b>IV.2. CARACTERISATIONS ELECTROCHIMIQUES ET DISCUSSION</b>	57
<b>IV.2.1 Techniques stationnaires</b>	57
<b>IV.2.1.1 Résistance de la polarisation (Polarisation potentiio-dynamique)</b>	57
<b>IV.2.2. Spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS)</b>	60
<b>IV.2.2.1. Résultats d'impédance pour Ti-6Al-7Nb dans une solution (SBF)</b>	61
<b>IV.2.2.2. Résultats d'impédance pour Ti-6Al-4V dans une solution (SBF)</b>	63
<b>IV.3. CARACTERISATION TRIBOLOGIQUE ET DISCUSSION</b>	65
<b>IV.3.1. COEFFICIENT DE FROTTEMENT</b>	65
<b>IV.3.1.1. Perte de Masse</b>	65
<b>IV.3.1.2. Coefficient de frottement</b>	66
<b>a- Influence de la charge</b>	69
<b>b- Influence de la charge</b>	70
<b>CONCLUSION GENERALE</b>	74

### **INTRODUCTION GENERALE**

La science des biomatériaux est un domaine pluridisciplinaire qui recouvre une grande variété d'applications biomédicales pour lesquels les exigences vont être de plus en plus importantes avec les nouvelles technologies et l'augmentation de l'espérance de vie des êtres humains. Un biomatériau dépend de nombreux paramètres physiques, chimiques et biologiques qui doivent être pris en compte pour que ses propriétés médicales soient appropriées avec les activités du corps humain. Le développement des biomatériaux est une tâche complexe qui nécessite l'union des efforts scientifiques de plusieurs spécialistes. Par conséquent, les biomatériaux de comblement osseux restent toujours des matériaux d'actualité. Ils offrent une alternative intéressante pour les greffes osseuses. Leur caractère ostéo-conducteur permet de les utiliser comme support pour la formation osseuse sans qu'ils induisent le rejet par le corps humain.

Il a été considéré, au début des implantations, que les mécanismes responsables des descellements étaient d'ordre mécanique, i.e. liés aux problèmes de frottement, de résistance à l'usure et de conception de pièces. Ensuite, les chercheurs et praticiens Européens ont mis l'accent sur le rôle des facteurs biologiques, i.e. les réactions de l'organisme aux particules produites par usure des implants. Toutes ces réactions se passent d'ailleurs dans un liquide physiologique qui implique l'action du milieu sur la tenue des matériaux dans le temps. Nous commençons ainsi à entrevoir la complexité de l'étude complète du phénomène de dégradation d'une prothèse totale de hanche.

Nous avons choisi de nous intéresser au comportement tribologique et électrochimique des biomatériaux constituant une prothèse de hanche, dans différents milieux physiologiques. Car nombreux auteurs dont R. Waterhouse, un des premiers à avoir étudié la dégradation d'implants orthopédiques, s'accordent à dire qu'une partie des débris générés dans la région où la prothèse de hanche a été posée est générée par le glissement. Le glissement est un des domaines de la tribologie.

Le titane et ses alliages sont reconnus depuis une cinquantaine d'années comme des matériaux de choix pour les implants de suppléance fonctionnelle. La réalisation de prothèses (notamment de hanche) et autres visseries chirurgicales en titane pur et alliages de titane est désormais courante en remplacement des traditionnels aciers inoxydables et du chromecobalt.

## ***INTRODUCTION GENERALE***

L'alliage de référence dans ce domaine est le Ti-4Al-6V (TA6V), qui, bien que développé au départ pour des applications aéronautiques, représente aujourd'hui l'essentiel du marché du fait de la bonne maîtrise de sa métallurgie et en dépit de ses médiocres performances en termes de biocompatibilité. Deux axes d'amélioration des matériaux base titane sont actuellement à l'étude : d'une part, l'abaissement du module élastique pour que l'implant s'adapte mieux à l'environnement hôte, d'autre part, l'augmentation de la résistance à l'usure.

L'objectif de ce thèse est de pouvoir comparer les différentes caractéristiques Microstructurales, Métallurgiques, Electrochimique et Tribologiques de différentes alliages de titane (Ti-4Al-6V, Ti-6Al-7Nb) utilisés souvent dans les prothèses total de hanche (PTH) afin de mieux juger les additifs rajoutés au titane qui ont pour but d'améliorer la durabilité d'une prothèse total de hanche. Tant de propriétés qui vont être considérées en se basant sur différentes articles publiés récemment.

Ce mémoire est organisé en quatre chapitres dont trois chapitres sont bibliographiques :

Le premier chapitre consiste en une étude bibliographique, dans laquelle on a d'abord rappelé les notions fondamentales d'une prothèse totale de hanche et les problèmes liés à l'usure mécanique des surfaces articulaire, les principaux types de biomatériaux avec quelques-unes de leurs applications industrielles, utilisations dans les domaines chirurgicaux comme substituts osseux. L'amélioration des propriétés physico-chimiques des biomatériaux que se soient naturels ou artificiels, en particulier la biocompatibilité

Le deuxième chapitre décrit le titane et ses alliages, les différents additifs rajoutés au titane pur afin d'améliorer la durée de vie d'une prothèse totale de hanche. Il décrit également de différentes phases des alliages de titane, les transformations qui peuvent avoir lieu dans différents milieux et conditions.

Le troisième chapitre présente des généralités sur les caractérisations micro structurales, électrochimiques et tribologiques, les différentes techniques mises en œuvre pour chaque caractérisation.

Le quatrième chapitre fait l'objet d'une étude comparative entre les deux alliages de titane les plus utilisés (Ti-4Al-6V, Ti-6Al-7Nb) dans le domaine des implants orthopédiques selon plusieurs articles de recherches publiés récemment. Nous terminerons par une conclusion générale.

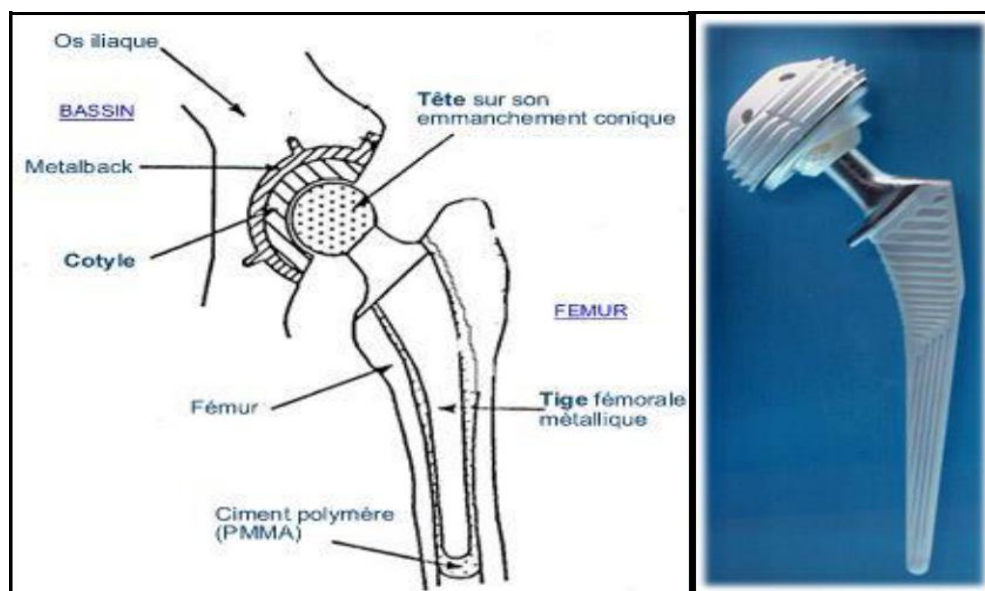
## I.1. PROTHESES DE HANCHE ET LEURS PROBLEMES

### I.1.1 Généralités

La définition la plus simple du terme prothèse est une pièce ajoutée. Généralement, cette pièce est ajoutée pour suppléer un organe malade ou pour le remplacer complètement lorsqu'il est manquant. La prothèse orthopédique en particulier remplace quasiment toujours une articulation ou un membre. Dans le premier cas, elle est dite interne ; dans le second, externe. Dans ce cas, on peut dire qu'une prothèse de hanche est un dispositif articulaire interne qui vise à remplacer l'articulation de la hanche et lui permettre un fonctionnement quasi normal, en tout cas permettant la marche [1].

### I.1.2 Description des éléments composant une prothèse de hanche

La prothèse totale de la hanche a évolué de manière telle qu'elle est devenue l'une des procédures les plus prévisibles et fiables que l'on ait à disposition. La prothèse totale de hanche a transformé les vies de nombreux patients en leur assurant la possibilité d'être actifs une fois encore tout en ressentant moins de douleur. Il existe une multitude de types de prothèse totale de la hanche moderne, de différentes formes détaillées, des matériaux constituant et de la méthode de fixation. Cependant la forme de base de ses composants demeure interchangeable des composants implantés depuis 40 ans.



**Figure I-1:** La prothèse de hanche (articulation artificielle) [02].

**I.1.3 Fixation de la prothèse**

Deux types de fixation de prothèse de hanche existent à partir des années 1970. Le premier consiste à insérer un implant directement dans l'os fémoral et le second à insérer l'implant avec un ciment chirurgical, un dérivé du PMMA polymérisant in situ, servant d'interface entre l'os spongieux et la surface du matériau. C'est Sir John Charnley qui a mis au point le premier protocole de pose de prothèse totale de hanche cimentée. À ce stade, il était donc possible d'insérer une prothèse de hanche en acier inoxydable avec ou sans ciment chirurgical.

Par la suite, d'autres matériaux ont été développés pour la construction de prothèses de hanche [3]. Le choix du type d'ancrage (avec ou sans ciment) est fonction de nombreux facteurs tels que l'âge du patient, l'état osseux, et les habitudes du chirurgien.

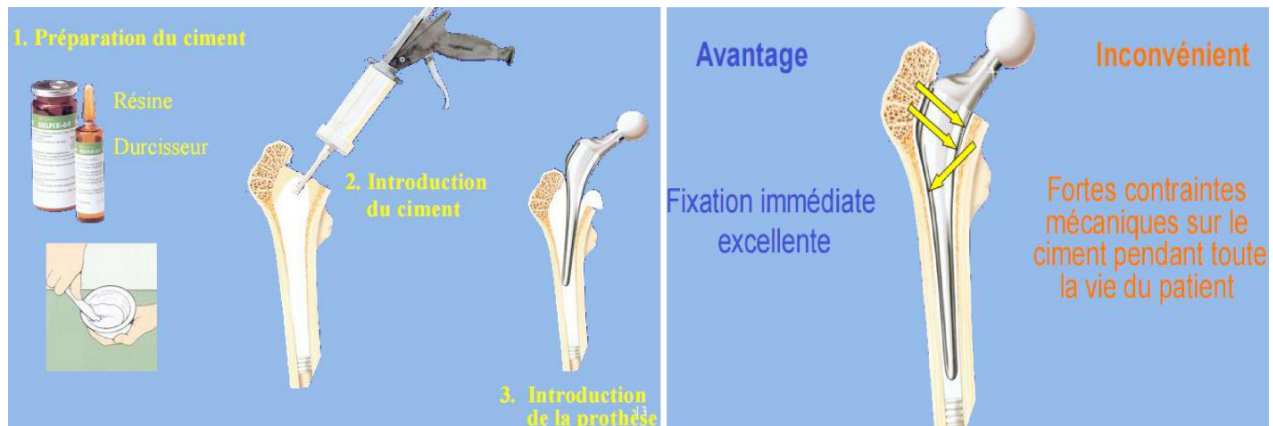
Le classement selon le mode de fixation des PTH à l'os permet de détacher trois groupes :

- ✓ les prothèses cimentées avec une surface de l'implant lisse ou rugueuse représentent ~36 % [1] ;
- ✓ les prothèses non cimentées avec ou sans hydroxyapatite et avec une surface de l'implant lisse ou rugueuse ;
- ✓ et les prothèses hybrides qui comportent en général une cupule non cimentée et une tige fémorale cimentée.

Selon le groupe de travail, il serait nécessaire que les fabricants donnent l'indice de rugosité de chaque implant. L'indice de rugosité est particulièrement important pour les prothèses cimentées, car l'augmentation de cet indice majore le risque de descellement par un phénomène abrasif du ciment. Les prothèses non cimentées doivent au contraire être rugueuses [4].

**I.1.3.1 Prothèses cimentées**

Dans le cas où la cimentation est réalisée, le médecin utilise un ciment chirurgical à base de résines acryliques. L'utilisation de ciment, qui ne doit servir que d'adaptateur entre une prothèse ajustée au fût fémoral et l'os environnant, impose des règles de préparation et de mise en place pour assurer ses propriétés mécaniques [4]. Le ciment chirurgical est un polymère acrylique.



**Figure I-2 :** Fixation par ciment, a- Préparation du ciment, b- Exemple de fixation cimentée [5].

### I.1.3.2 Prothèses non cimentées

Le principe de la fixation sans ciment est d'obtenir un ancrage des implants par repousse osseuse dans les anfractuosités du revêtement de surface. La pièce cotyloïdienne de la prothèse est alors soit enclavée dans l'os (+/- adjonction de vis) soit fixée par vissage. La pièce fémorale nécessite un ancrage primaire immédiat et doit s'adapter de manière suffisante aux variations individuelles de l'anatomie fémorale, Afin d'assurer une meilleure repousse osseuse, les implants peuvent être recouverts de substances ostéoconductrices, essentiellement l'hydroxyapatite et le phosphate tricalcique [6].

### I.1.3.3 Prothèses hybrides

Lorsque l'un des composants de la prothèse est cimenté tandis que l'autre ne l'est pas, la prothèse est dite hybride. En général, la tige est cimentée et la cotyle ne l'est pas.



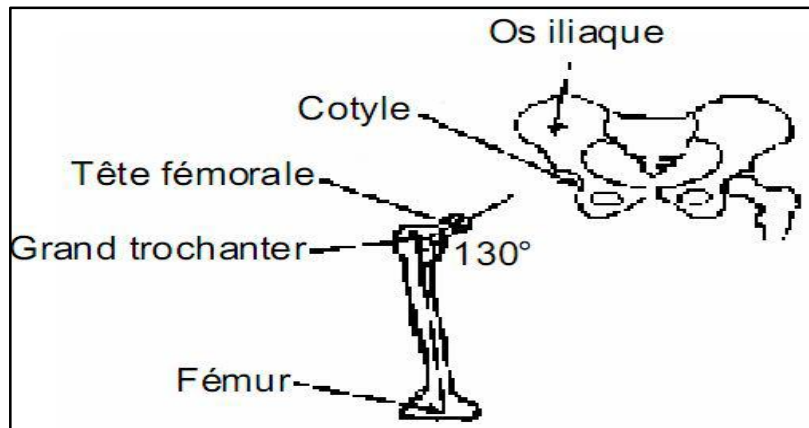
**Figure I-3 :** Fixation non cimentée, a- Conditions de fixation de l'os dans la prothèse, b- Exemple de fixation sans ciment [5].

### I.1.4. Dégradation des prothèses totales de hanche

#### I.1.4.1 Fonctionnement de l'articulation fémorale

L'articulation de la hanche ou articulation coxo-fémorale est schématisée (Fig. I-4) [7] ; elle est composée de :

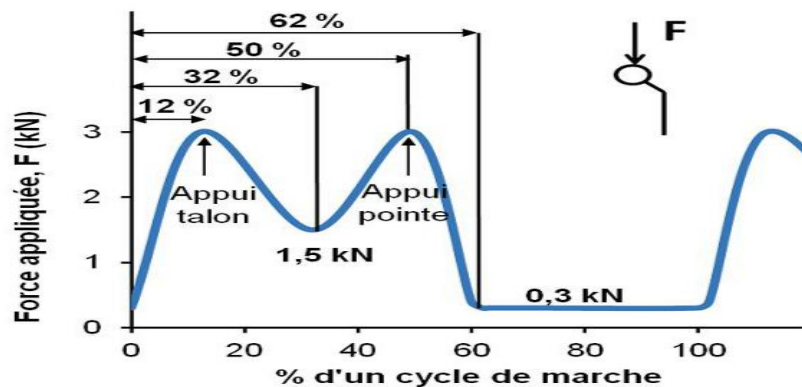
- l'os iliaque qui comporte une cavité hémisphérique appelée cotyle à l'intérieur de laquelle vient se positionner la tête fémorale. Le diamètre de la cotyle est de 40 à 60 mm chez l'adulte pour 25 à 30 mm de profondeur.
- la tête fémorale, supportée par le col du fémur. Elle représente les deux tiers d'une sphère de 40 à 60 mm de diamètre.



**Figure I-4:** Articulation coxo-fémorale.

- le col fémoral, long de 35 à 45 mm, qui fait un angle d'environ 130° par rapport à l'axe fémoral.

Une prothèse totale de hanche remplace donc la tête fémorale, le grand trochanter et une partie du fémur. Elle supporte un effort lié au poids du corps et assure la liaison rotule au niveau de la cotyle. On peut alors se demander quel est le domaine de variations de la valeur de cet effort. L'évolution de la force s'appliquant sur la tête fémorale, au cours d'un cycle de marche, est représentée dans la figure I-5, [8]. On entend par cycle de marche la durée d'un pas humain. Les phases d'appui talon et appui pointe sur le sol correspondent toutes les deux aux maxima de la courbe. Cette force maximale est environ égale à trois ou quatre fois le poids du corps.



**Figure I-5:** Évolution du module de la force s'appliquant sur la tête fémorale au cours d'un cycle de marche [8].

Les données de la figure I-5 ont été obtenues pour une marche lente. À titre de comparaison, le tableau I-1 donne les valeurs maximales de la force qui peut s'appliquer suivant différents niveaux de difficulté de marche humaine [9]. On constate que l'articulation de la hanche est plus sollicitée que celle du genou. Cette force appliquée est une première donnée physique intéressante puisque la tête fémorale d'une prothèse totale de hanche devra supporter cette charge.

**Tableau I-1:** Valeurs maximales de la force s'appliquant sur une articulation de hanche et de genou durant un cycle de marche.

Activité	Force multiple du poids du corps humain	
	Hanche	Genou
Niveau de marche		
Lent	4.9	2.7
Normal	4.9	2.8
Rapide	7.6	4.3
Dénivellation positive	5.9	3.7
Dénivellation négative	5.1	4.4
Montée d'escalier	7.2	4.4
Descente d'escalier	7.1	4.4

### I.1.5 Problèmes liés à l'usure mécanique des surfaces articulaires

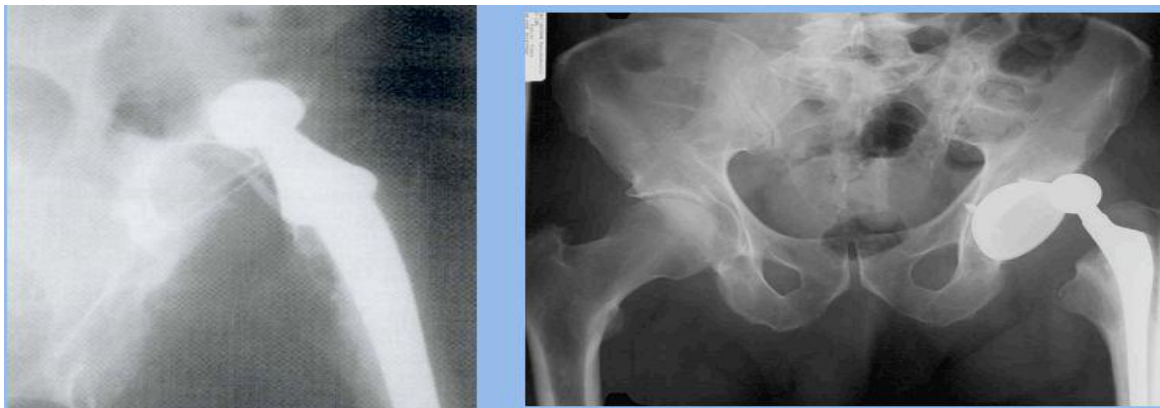
Les prothèses de hanche actuellement implantées ont une durée de vie limitée. Le remplacement de ces implants nécessite évidemment une ré-intervention coûteuse pour le patient et pour les collectivités. Les causes de ces ré-interventions sont diverses. Nous exposons dans ce paragraphe

le cas de la luxation, du descellement et enfin de l'usure des pièces en contact. Pour ce dernier cas, nous traitons les différents types d'usure survenant au niveau des surfaces articulaires des prothèses de hanche (adhésion, abrasion, delamination et frottement corrosion) [10].

### **I.1.5.1 Luxation**

La luxation est le déboîtement de l'articulation prothétique : il y a perte de contact total entre les deux surfaces « articulaires » (Figure I-6). Cette complication peut survenir précocement, alors que les muscles ne sont pas encore bien cicatrisés, mais aussi plus tardivement, et dans ce cas le phénomène est le plus souvent lié à une usure des pièces qui prennent du jeu progressivement ou à un descellement prothétique.

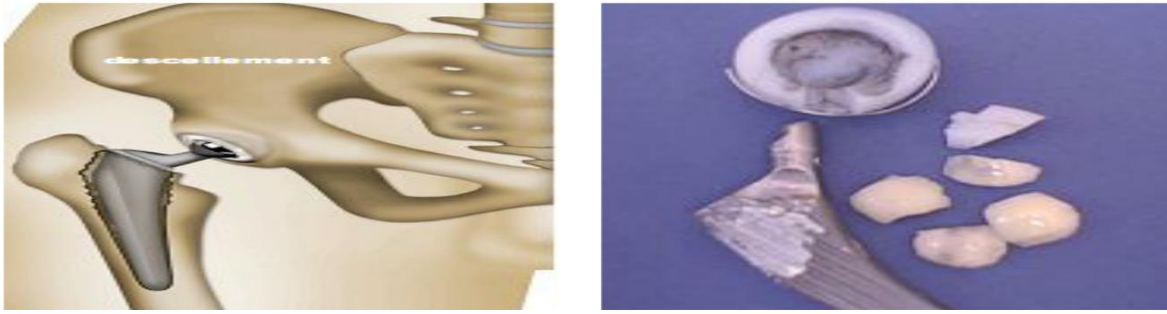
Pour obtenir une articulation plus stable, on dispose de deux possibilités : soit mettre en place une cupule plus profonde, voire rétentive, ce qui entraîne un « emprisonnement » de la tête dans le cotyle au prix d'une réduction importante des amplitudes possibles des mouvements, soit augmenter le diamètre de la tête, ce qui permet au contraire des amplitudes plus grandes et donc limite le risque d'expulsion de la tête entre le col et le rebord du cotyle (il s'agit de l'impingement) [10].



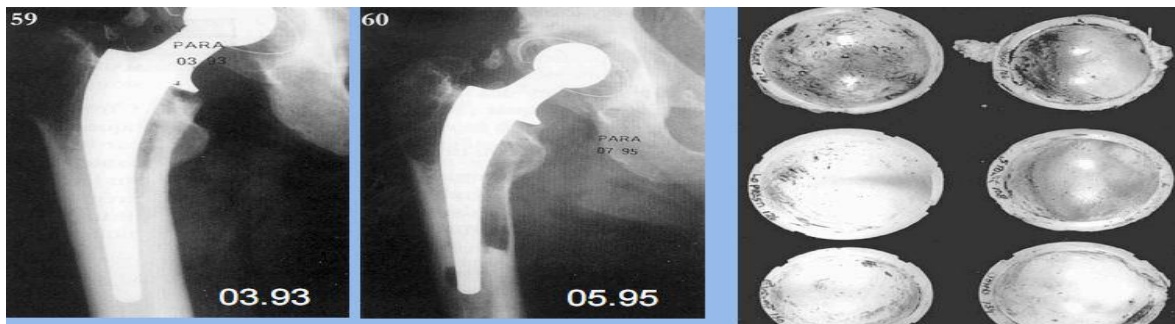
**Figure I-6:** Exemple de luxation [5].

### **I.1.5.2 Descellement**

Le descellement est la perte de fixation entre l'os et la prothèse (Fig. I-11). Comme pour la luxation, c'est l'usure, et en particulier les débris d'usure, qui créent une réaction inflammatoire puis une ostéolyse (destruction de l'os par nécrose) aboutissant à la mobilisation de l'implant dans l'os.



**Figure I-7:** a- Exemple de descellement [11], b- Exemple d'une prothèse scellée.



**Figure I-8:** Exemple descellement aseptique de la tige suite l'usure du polyéthylène dans la cotyle [5].

### I.1.5.3 Usure

Le problème des arthroplasties est l'usure des pièces en frottement, or une prothèse de hanche est implantée pour être utilisée ; donc usée. La figure I-9 illustre également les conséquences mécaniques des dégradations aux interfaces sphère/cupule, sphère/tige et tige/ciment. Nous parlerons essentiellement du couple de frottement métal-polyéthylène le plus répandue. Sous l'action des sollicitations mécaniques et de l'environnement, la dégradation du polyéthylène (par adhésion, par abrasion, par fatigue ou par tribocorrosion) se traduit par des endommagements de type fluage, enlèvement de matière avec production de débris, et de fissurations [11].



### I.1.6.2 Les différents types de biocompatibilité

#### a. La biocompatibilité structurale

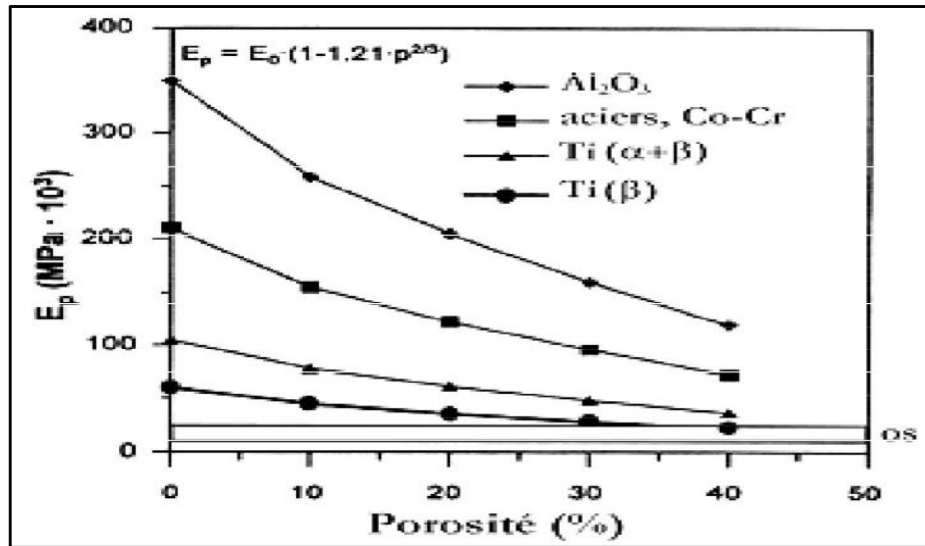
La biocompatibilité structurale résulte d'une adéquation entre toutes les propriétés de la structure du matériau et les systèmes biologiques. Si la forme de l'implant apparaît comme un critère évident, son obtention peut nécessiter un processus particulier (forgeage ou coulée des métaux, conditions de frittage des céramiques, paramètres d'injection des polymères,...) susceptible d'influencer les caractéristiques mécaniques du matériau (raideur, résistance mécanique et résistance à la fatigue) [13].

**Tableau I-2** : Caractéristiques mécaniques de différents biomatériaux [14].

Biomatériaux	Rf <sup>1</sup> (Mpa)	E x 10 <sup>3</sup> (Mpa)	(Rf/E) x 10 <sup>-3</sup>	
Substancia corticalis (os)	-	20	-	
FeCrNiMo (316L)	250	210	1,2	
Co-29Cr-5Mo, coulé	300	200	1,5	
CoNiCr, forgé	500	220	2,3	
Alliages de Ti (α+β)	550	105	5,2	
Ti <sub>cp</sub>	200	100	1,8	
Ta <sub>cp</sub>	200	200	1,3	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0/400 <sup>2</sup>	380	0/1,05	
ZrO <sub>2</sub>	0/450 <sup>2</sup>	170	0/2,6	
Hydroxyapatite (HAP)	30-170 <sup>2</sup>	-	-	
PMMA	30	25	1,2	<sup>1</sup> en flexion
UHMWPE	16	1,2	13,3	<sup>2</sup> en compression

En effet, à l'interface biomatériau/os, le transfert des contraintes occasionne localement leurs modifications à la fois quantitativement et qualitativement. Or, il a été montré que les ostéoblastes se trouvant en traction stimulent la production de calcium et favorisent ainsi l'ostéointégration, alors qu'à l'inverse, celles situées en compression meurent et par conséquent ramollissent la structure osseuse. Un tel phénomène, dû à la différence entre les modules d'élasticité E des implants massifs et de l'os (Tableau I-2), peut avoir comme conséquence le déchaussement de l'implant. C'est pourquoi, afin d'éviter une telle fin, il convient d'abaisser le module E de l'implant à celui de l'os (concept d'iso élasticité), ou au moins de développer une continuité d'élasticité de l'implant vers l'os. À ce jour, une des méthodes les plus utilisées reste le développement de surfaces poreuses à l'interface implant massif/os [14], le module E des céramiques et des métaux (Figure I-10) variant avec la porosité P selon :

$$E_p = E_0 (1-1.21P^{2/3}) \dots\dots\dots (I-1)$$



**Figure I-10** : Module de Young de différents biomatériaux en fonction de la porosité.

**b. Biocompatibilité des surfaces**

La biocompatibilité des surfaces sous-entend la compatibilité, du point de vue topographique et biochimique, entre le biomatériau et les cellules environnantes. En d’autres termes, elle définit la capacité de la surface de l’implant à favoriser ou empêcher l’adhésion et le développement cellulaire. De manière synthétique, il apparaît qu’une phase rapide de liaisons non spécifiques entre les cellules et le matériau (liaisons ioniques ou de type Vander Waals) précède une phase d’adhésion plus lente impliquant diverses protéines (protéines de la matrice extracellulaire d’une part, et protéines du cytosquelette d’autre part) qui par leur interaction, induisent l’expression de nouvelles protéines qui favorisent l’ancrage définitif des cellules. Du point de vue du biomatériau, l’expérience a révélé [19] que le développement cellulaire était influencé, outre les caractéristiques biomécaniques déjà développées, par différents paramètres physico-chimiques comme la composition, la résistance à l’usure, la topographie et la résistance à la corrosion.

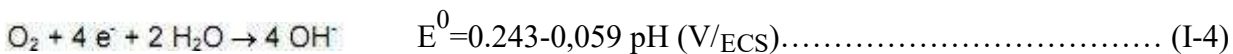
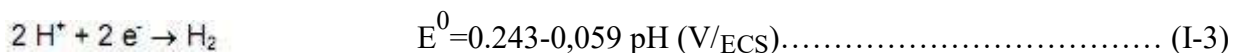
- ✓ *La composition de la surface* du biomatériau ne doit pas présenter d’ions susceptibles de provoquer une réaction immunitaire. En effet, par friction, par corrosion ou encore par dégradation lors de l’opération chirurgicale, des ions peuvent être relargués dans l’organisme et réagir avec les molécules organiques (cas des ions métalliques V<sup>4+</sup>, Ni<sup>2+</sup>).

Au contraire, la présence d'ions  $\text{Ca}^{2+}$  ou  $\text{P}^{5+}$  par l'intermédiaire de revêtement céramique (HAP ou TCP) s'est révélée très efficace quant à la reconstitution du tissu osseux.

La résistance à l'usure doit être maximale afin d'éviter la libération de débris lors de la friction de deux entités de dureté différente. Ainsi, dans le cas d'une prothèse de hanche métal/polymère, le support en polytetrafluoroéthylène (PTFE) a été abandonné au profit d'un polymère plus résistant : le polyéthylène UHMWPE. Aussi, afin de durcir la surface des biomatériaux métalliques, il est procédé à un grenailage de la surface ou encore à un revêtement par un composé plus dur (TiN, TiC,  $\text{TiC}_x\text{N}_y$ ....).

- ✓ *La topographie du biomatériau* doit être adaptée au développement des cellules environnantes (i.e. lisse s'il s'agit de fibroblastes, rugueux s'il s'agit de cellules épithéliales). Elle est généralement évaluée à l'aide de mesures de rugosité (notamment par la microscopie à force atomique) qui mettent en évidence les déviations plus ou moins régulières de la forme des surfaces par rapport à une surface idéalement lisse.

D'un point de vue chimique, l'interaction d'un corps étranger avec les tissus peut se manifester par différents phénomènes [20] (réaction de corrosion, hydrolyse du produit de corrosion, formation de complexes organométalliques) dont la succession catastrophique peut conduire au rejet. Dans l'eau ou les liquides physiologiques, la corrosion intervient comme un processus électrochimique où une oxydation, i.e. une perte d'électrons par le métal Me, est couplée à une réduction, i.e. un gain d'électron par l'électrolyte. Chimiquement, ces échanges, qui n'ont lieu qu'à la surface du matériau, se traduisent par les équations d'oxydoréduction suivantes, la réaction de réduction impliquée (de l'oxygène ou du proton) dépendant des conditions de pH, de pression partielle d'oxygène et de potentiel électrique :



Les potentiels normaux  $E^0$ , correspondant aux valeurs du potentiel à courant  $I_{\text{COR}}$  nul, permettent de distinguer deux types de métaux (Tableau I-3).

- ✓ les métaux de transition susceptibles de s'oxyder spontanément, car leurs potentiels  $E^\circ$  sont négatifs et inférieurs à ceux des couples  $H^{2+}/H$  ou  $O_2/OH^-$  ;
- ✓ les métaux " nobles " qui ne s'oxydent pas en présence des couples précités ( $E^\circ \gg 0$ ).

**Tableau I-3:** Potentiel normal  $E^\circ$  à 25°C en V/ECS).

Couple	Potentiel normal $E^\circ$ (V/ ECS)
Ti/Ti 4+	- 1,75
Cr/Cr3+	- 0,74
Co/Co2+	- 0,277
Ag/Ag+	0,799
Pt/Pt+	1,200
Au/Au+	1,700

## I.2. BIOMATERIAUX

### I.2.1.Définitions :

Les biomatériaux sont des matériaux non vivants conçus pour interagir avec des systèmes biologiques, qu'ils participent à la constitution d'un dispositif à visée diagnostique, à celle d'un substitut de tissu ou d'organe ou encore à celle d'un dispositif de suppléance (ou d'assistance) fonctionnelle (définition élaborée à Chester en 1986 par la conférence de Consensus organisée sous l'égide de la Société Européenne des Biomatériaux) [15].

Un implant en implantologie doit satisfaire deux critères principaux, la biocompétance et la biocompatibilité, qui sont regroupés sous le terme de biofonctionnalité. Cette dernière caractérise l'aptitude d'un matériau à remplir la fonction attendue pendant la durée prévue.

La biocompétance caractérise la capacité du matériau à supporter les contraintes mécaniques qu'il est supposé subir et de les transmettre. La capacité d'un matériau à supporter le chargement doit tenir en compte les forces mécaniques élevées au pic maximal des contraintes et au

chargement dynamique durant plusieurs millions de cycles. Les forces générées à travers l'articulation de la hanche sont de 3 à 4 fois et peuvent atteindre même 9 fois le poids du corps dans quelques activités physiques [16]. Il existe beaucoup de matériaux qui peuvent résister à cet effort statique, mais il y a peu de matériaux biocompatibles qui peuvent survivre jusqu'à 20 ans avec presque 3 millions de cycle par an [17].

D'autre part, la transmission de la charge à l'os environnant définit les conditions de force aux interfaces entre implant et tissu vivant. La force à l'interface os-implant dépend de sa biocompatibilité (discutée ci-dessous), de la rigidité des matériaux de l'implant (elle doit être similaire à celle de os) et du système de fixation (cimenté ou non cimenté).

En plus les matériaux utilisés dans la fabrication des couples de frottement doivent avoir des caractéristiques de frottement et d'usure acceptables.

Le matériau de l'implant doit être totalement inerte ou biocompatible, cette condition est définie par «la capacité d'un matériau à induire une réponse appropriée à l'hôte dans une application spécifique » (ESB- Chester, 1986 et 1991). C.-à-d. L'absence de réaction de l'organisme vis-à-vis d'un matériau sous la forme d'un élément complet ou sous forme de produit d'usure ou de corrosion susceptibles d'être libérés par cet élément. EXBRAYAT propose en 1998 une définition plus détaillée : «la biocompatibilité d'un matériau est l'ensemble des interrelations entre ce matériau et le milieu environnant, et leurs conséquences biologiques locales ou générales, immédiates ou différées, réversibles ou définitives ». Mais il précise la difficulté d'appréhender la biocompatibilité à la fois expérimentalement et cliniquement.

La biocompatibilité est régie par deux mécanismes ; l'effet du matériau sur le milieu (dégradation du matériau) et l'effet du milieu sur le matériau (agression de l'environnement biologique). Il faut suivre l'évolution de l'un et l'autre, sans oublier leur interface. Ces interactions se déroulent non seulement autour du matériau mais également à distance suivant les éléments relargués, elles se manifestent à court, à moyen ou à long terme selon le type de matériau. Elles peuvent être intenses ou modérées, brèves ou permanentes, ou bien apportant soit une cicatrisation complète soit une nuisance chronique.

**I.2.2.Élaboration des biomatériaux :**

Les procédés d'élaboration et de mise en forme des matériaux biologiques sont très divers en raison de la multitude des produits proposés. Comme pour tous les domaines récemment explorés, les modes de mise en forme des biomatériaux sont inspirés de ceux propres à d'autres domaines (frittage, coulée, forgeage, usinage, injection, projection plasma, etc...). Une attention particulière est portée à la présence d'impuretés ou de toutes formes de contamination ou de pollution qui peuvent avoir, même à de faibles concentrations, une grande influence sur le comportement biologique. Ainsi la stérilisation est une étape obligatoire. Différents procédés sont proposés, mais l'irradiation aux rayons gamma sur le matériau préemballé est aujourd'hui recommandé (norme NF EN 552/A2) [18].

**I.2.3. Différentes classes des biomatériaux**

Les premiers biomatériaux implantés n'étaient pas spécialement adaptés, à l'origine, pour un long séjour en milieu biologique ; ces matériaux étaient au mieux biotolérés et pouvaient avoir, à long terme, des effets néfastes sur l'organisme. La plupart des biomatériaux utilisés aujourd'hui viennent d'autres secteurs d'activité et une importante part du travail des laboratoires biologiques consiste à évaluer des matériaux existants, parfois modifiés, de façon à remplir leurs nouvelles fonctions. Des procédures d'évaluation in vitro sur des systèmes de culture cellulaire ou in vivo ont été développées, mais bien des progrès restent à faire dans ce domaine, notamment en ce qui concerne la compréhension des interactions entre biomatériaux et milieu vivant. On peut dire que quatre grandes catégories de biomatériaux peuvent être envisagées :

- ✓ les céramiques au sens large ;
- ✓ les polymères et la matière 'molle' ;
- ✓ les métaux et les alliages métalliques ;
- ✓ les matériaux d'origine naturelle

**a. Céramiques :**

Le terme céramique recouvre des matériaux non métalliques, non organiques, qui lors de leur préparation subissent un traitement en température appelé frittage. On classe parmi les céramiques de nombreux produits chimiquement très différents.

Les avantages des céramiques sont: biocompatibilité (en particulier avec l'os), le fait d'être inerte, résistance aux attaques microbiennes et aux contraintes de compression.

Les inconvénients sont: le fait d'être cassant et de pouvoir se désagréger de manière catastrophique ainsi que la difficulté de mise en œuvre.

Ces propriétés résultent de la structure atomique des céramiques. Alors que les atomes des métaux sont faiblement liés et capables de se déplacer, ce n'est pas le cas des céramiques dont les atomes sont fortement liés sous des formes composées.

Les propriétés atomiques des céramiques entraînent de très faibles conductivités électrique et thermique. En comparaison avec les métaux, les céramiques ont des points de fusion plus élevés (au-delà de 1000°C) et sont plus cassants. Certains types de céramiques, de verres et de composites ont la capacité très intéressante de favoriser l'adhésion directe de l'os. Ces céramiques « bioactives » sont précieuses pour les applications orthopédiques. L'adhésion de l'os se fait via une couche de phosphate de calcium qui se forme en surface du biomatériau.

**Tableau I-4:** Quelques biomatériaux céramiques et leur usage.

<b>Biomatériaux « Céramiques »</b>	<b>Utilisations</b>
Oxydes d'aluminium	Implants de la hanche, les implants dentaires, remplacement cochléaire
Zircone	Implants de la hanche
Le phosphate de calcium	Substituts osseux, des revêtements de surface sur remplacement total de l'articulation, échafaudages cellulaires
Le sulfate de calcium	Des substituts de greffe osseuse
Carbone	Revêtements de valve cardiaque, des implants orthopédiques
Verre	Des substituts de greffe osseuse, des charges pour matériaux dentaires

**b. Polymères**

Les polymères sont bien adaptés aux applications biomédicales en raison de la grande diversité de leurs propriétés:

- Flexibles ou rigides
- Résistant à l'adhérence de protéines ou au contraire modifiés pour encourager leur adhérence
- Biodégradables ou permanents
- Peuvent avoir des formes très complexes

Leurs inconvénients par rapport aux métaux et céramiques:

- Moins résistants que métaux et céramiques
- Peuvent se déformer avec le temps et se détériorer lors de la stérilisation
- Peuvent se dégrader de manière catastrophique dans le corps ou produire des dérivés toxiques

Les polymères sont formés de macromolécules de grande taille. Leur fabrication nécessite une étape de polymérisation à partir de molécules plus petites (monomères). Les polymères sont classés en thermoplastiques ou en thermodurcissables.

1- Les thermoplastiques ont une structure linéaire ou formée de branches. Lorsqu'on les chauffe, les chaînes peuvent glisser plus facilement ce qui permet au polymère de fondre (mise en forme aisée et recyclage). Exemple: polyéthylène -  $(CH_2 - CH_2)_n$

Le PVC est plus rigide que le polyéthylène (PE) car l'atome de chlore plus gros réduit les glissements -  $(CH_2 - CHCl)_n$  Un autre exemple connu sous le nom de plexiglas est le polyméthacrylate de méthyle (PMMA). Dans ce cas, un atome d'hydrogène est remplacé par un groupe de méthyle ( $CH_3$ ) et un second par un groupe acrylique ( $COOCH_3$ ), ce qui le rend plus rigide et augmente le module d'élasticité. Ses molécules s'orientent difficilement de manière cristalline, ce qui le rend structurellement amorphe. Le PMMA est optiquement transparent

2- Les polymères thermodurcissables se durcissent sous l'action de la chaleur lors de leur mise en œuvre. Les molécules le constituant (monomères) se lient les unes aux autres pour le rendre plus

rigide. Les polymères thermodurcissables se dégradent lorsqu'on les chauffe et ne sont pas recyclables (structure 3D). Exemple: colle époxy (le catalyseur mélangé favorise les liaisons 3D de l'époxy). La densité des liaisons conditionne les propriétés mécaniques. Pour les gants de caoutchouc elles sont peu nombreuses mais si l'on ajoute des composants de soufre et qu'on augmente les liaisons on obtient des pneus.

**Tableau I-5 :** Quelques biomatériaux polymères et leur usage.

Biomatériaux « Polymères »	Utilisations
Nylon	Sutures chirurgicales, segments gastro-intestinaux, rubes trachéales
Silicone caoutchouc	Articulations des doigts, la peau artificielle, implants mammaires, lentilles intraoculaires, les cathéters
Polyester	Sutures résorbables, la fixation des fractures, des échafaudages cellulaires, les pansements de la peau, des dispositifs d'administration de médicaments
Polyéthylène (PE)	Hanche et du genou implants, les tendons et les ligaments artificiels, greffons vasculaires synthétiques, les prothèses dentaires, les implants faciaux
Polyméthacrylate (PMMA)	lentilles intraoculaires
chlorure de polyvinyle	Tubes, prothèses faciales

### c. Métaux et alliages

Les métaux utilisés comme biomatériaux ont des limites d'élasticité et des résistances à la rupture élevées. Ils sont conçus pour résister à la corrosion. Leur usage est très répandu en orthopédie: articulations de remplacement au niveau de la hanche ou du genou. Les implants réduisent la douleur et permettent une récupération de la fonction des articulations dans lesquelles les cartilages naturels ont été endommagés. Des plaques et vis métalliques sont largement utilisées pour maintenir en place des os fracturés (peuvent être enlevés ou laissés en place après guérison selon les cas).

Le point faible des métaux est leur susceptibilité à la corrosion qui a mené à la sélection d'alliages (Titane, Cobalt-Chrome).

**c1. Métaux purs**

De nombreux métaux purs ont été utilisés par les chirurgiens au cours de l'histoire.

- ✓ Le fer manque de résistance à la corrosion ;
- ✓ Le plomb est toxique ;
- ✓ Le cuivre n'a pas les propriétés mécaniques nécessaires et il est peu biocompatible ;
- ✓ Le platine, l'or et l'aluminium ne possèdent pas des propriétés mécaniques suffisantes ;
- ✓ Seul le titane pur est utilisé à l'heure actuelle. Il est parfaitement biocompatible et présente une excellente résistance à la corrosion, mais est d'un prix assez élevé.

**c2. Alliages**

Un alliage est une combinaison de deux éléments ou plus, dont un au moins doit être métallique. Le développement de la chirurgie a amené les fabricants à mettre au point, à tester et à standardiser des alliages considérés comme biocompatibles, résistants à la corrosion et possèdent des caractéristiques mécaniques nécessaires. Il existe quatre grandes catégories d'alliages utilisés en chirurgie orthopédique :

**✓ *Les alliages cobalt-chrome***

Les alliages cobalt-chrome sont principalement utilisés en chirurgie cardiovasculaire et orthopédique (ex : Vitallium : Co, Cr : 28 %, Mo : 6 %, Ni : 2 %). La formulation des alliages Co-Cr est directement liée aux procédés de fabrication. En effet, si la présence de carbone (#0.35 %) améliore la coulabilité des alliages, elle doit être minimisée dans le cas d'alliages forgés du fait de la formation de carbures qui réduisent la ductilité du matériau. Une teneur en Cr voisine de 25 à 30 % confère aux alliages Co-Cr une bonne résistance à la corrosion du fait de la formation spontanée d'une couche superficielle d'oxyde stable  $Cr_2O_3$  alors que l'addition de 4 à 7.5 % de Mo ou de Ni provoque un durcissement par substitution (dû aux différences des rayons atomiques avec le Co). Toutefois, il a été remarqué, dans les zones d'implants soumises à des frottements, l'arrachement de particules (0.5 à 35  $\mu m$ ) contenant des ions toxiques  $Cr^{+6}$  et  $Co^{+2}$  [19] susceptibles de conduire au relâchement spontané des tissus entourant la prothèse.

✓ *Les alliages à base nickel*

Les alliages Ni-Cr ont longtemps été appréciés pour la confection de prothèses dentaires, du fait de la ductilité de ces alliages à base de Ni qui les rendait facile à travailler. Toutefois, si l'addition de Cr ( $>12\%$ ) et de Mo permet d'améliorer la résistance à la corrosion, la couche de passivation devient instable en présence d'acide. Les matériaux à base nickel ainsi susceptibles d'être sujets à la corrosion fissurant sont dorénavant peu employés.

Certains alliages Ni-Ti [14], présentent l'intérêt exceptionnel de la mémoire de forme. Une application spectaculaire concerne la fabrication de filtres sanguins qui, injectés dans une veine sous forme compacte, se déploient au cours de la mise en équilibre thermique dans l'organisme. Malgré une amélioration de la résistance à la corrosion liée à la formation, d'une couche d'une couche stable de  $TiO_2$ , ces alliages restent utilisés pour des implantations de courte durée d'application, ou dans le cas d'utilisation extracorporelle comme les actionneurs d'orthèses dynamiques programmables [20].

✓ *Les alliages inoxydables*

Présentant une grande dureté et une ténacité élevée, les aciers de type austénitique [26] sont surtout utilisés pour des articulations artificielles (tiges ou têtes d'articulations). Aussi, à l'instar de l'alliage 316L (Fe, C : 0.02 %, Cr : 17 %, Ni : 12 %, Mo : 2 %), afin d'améliorer la résistance à la corrosion, des solutions solides en austénite stable (Ni  $> 12$  à 14%) sont utilisées. Une concentration de Mo supérieure à 2 % assure une plus haute résistance envers la corrosion perforante alors qu'une faible teneur en carbone ( $\leq 0.03\%$ ) inhibe la formation de carbures et de martensite de déformation. Par ailleurs, pour les instruments chirurgicaux comme les scalpels, les ciseaux ou les aiguilles, on a souvent recours à des aciers chromés qui supportent des contraintes plus élevées.

✓ *Alliages à base titane*

Du fait de leur haute résistance spécifique (résistance mécanique, densité, etc...) d'une part, et de leur bioinertie d'autre part, le titane et ses alliages représentent des matériaux de choix pour les applications biomédicales. (Plus de détail sur le titane est présenté dans le paragraphe I.2.1)

✓ *Métaux nobles (Ta, Pd, Pt, Au, Ag, Ir, Nb...)*

L'utilisation de ces métaux demeure marginale (alliages d'or en dentisterie,...) et tend à disparaître, car leurs propriétés ne parviennent pas à masquer le coût de ces matériaux.

**Tableau I-6 :** Quelques biomatériaux métalliques et leur usage.

<b>Biomatériaux « Métaux »</b>	<b>Utilisations</b>
Acier inoxydable	Remplacement mixte, fracture osseuse fixation, valves cardiaques, des électrodes
Titane et alliages de titane	Joint de Remplacement, revêtements de surface sur le total des remplacements articulaires, échafaudages cellulaires
Alliages cobalt-chrome	Joint de remplacement, fracture osseuse fixation
Or	obturations et les couronnes, les électrodes dentaires
Argent	Fils de pacemakers, matériel de suture, les amalgames dentaires
Platine	Électrodes, de neurones périphériques stimulations

## II. GÉNÉRALITÉS SUR LES MATÉRIAUX ETUDIÉS

### II.1. Le titane et ses alliages

Bien que l'élément titane Ti ait été découvert dès 1790, il faudra attendre 1950 pour qu'il commence à être utilisé industriellement. Ses propriétés peuvent être classées en deux catégories : nature de surface et propriétés mécaniques. Sa forte résistance à la corrosion dans différents environnements agressifs (corrosion chimique, résistance à l'oxydation jusqu'à 600°C) est particulièrement appréciée dans l'industrie chimique. Mais c'est sa résistance mécanique spécifique élevée (exprimée selon le quotient résistance à la traction / masse volumique) qui en font un candidat privilégié dans l'industrie aéronautique.

Parmi les avantages principaux du titane, on retrouve :

- Sa masse volumique qui correspond à 60 % de celle de l'acier (= 4,5 gcm<sup>-3</sup>),
- Ses caractéristiques mécaniques qui restent élevées jusqu'à une température d'environ 600 °C,
- Son coefficient de dilatation, légèrement inférieur à celui de l'acier, est inférieur de 50 % à celui de l'aluminium,
- Son module d'Young élevé (environ 100 GPa).

Les propriétés physiques du titane sont comparées à celles d'autres matériaux et reportées dans le tableau II.1 On retrouve les propriétés mécaniques intéressantes évoquées précédemment, par contre on note sa faible conductivité thermique par rapport aux autres métaux (quasiment cinq fois inférieure au fer).

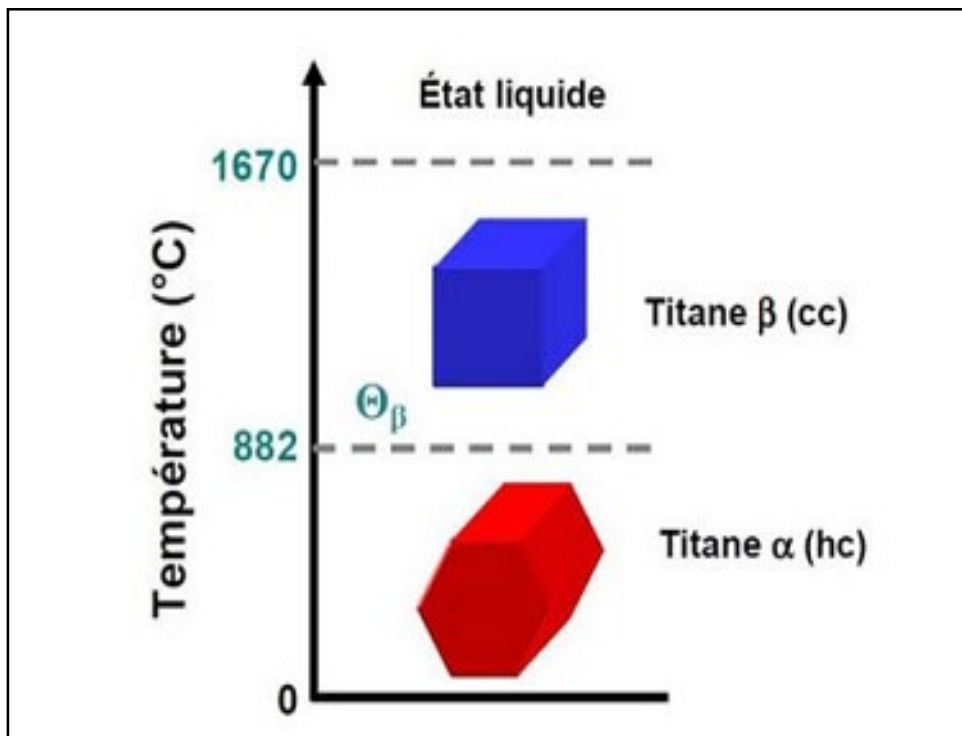
**Tableau II-1:** Propriétés physiques du titane et d'autres métaux [Robert 2007]

Propriété	Mg	Al	Ti	Fe	Cu
Masse volumique (kg.cm <sup>-3</sup> )	1740	2700	4500	7860	8940
Module d'élasticité (GPa)	45	70	110	210	120
Point de fusion (°C)	650	660	1670	1535	1084
Conductivité thermique à 20°C (k. m <sup>-1</sup> .Kg l)	146	240	16.7	71	380
Coefficient de dilatation (10 <sup>-6</sup> m. K <sup>-1</sup> )	25.7	24.6	8.5	11.9	16.4

## II.2. Le titane pur

Le titane pur présente, à la température ambiante, une structure hexagonale compacte appelée Ti  $\alpha$ . Les paramètres cristallographiques de cette phase sont :  $a = b = 0,295$  nm et  $c = 0,468$  nm

A la température de  $882^{\circ}\text{C}$ , représentée par la Figure 23, la transformation allotropique  $\alpha \Rightarrow \beta$  (Transus  $\beta$  ou  $T\beta$ ) se produit. La structure devient cubique centrée ; et il s'agit de la phase Ti  $\beta$ . Son paramètre cristallographique  $a$  est de  $0,3320$  nm.



**Figure II-1:** transformation Cristallographie du titane pur [21]

Le potentiel d'oxydoréduction du titane, proche de celui de l'aluminium, en fait un matériau très oxydable. Cependant, comme dans le cas de l'aluminium, un film natif d'oxyde protège le matériau des environnements oxydants et corrosifs. Le titane est l'un des rares métaux biocompatibles du fait d'une bonne tolérance des organismes vivants à l'oxyde de titane. Cependant ses caractéristiques mécaniques à la rupture sont limitées (350-450 MPa).

Le titane considéré comme pur ou non allié, est plus exactement un titane commercialement pur (Ti-cp), présente sur le plan chimique des éléments incorporés tels que l'oxygène, le fer, le

carbone, l'azote et l'hydrogène. En fonction du pourcentage de ces différents éléments, nous distinguons 4 types de Ti-cp (Tableau-5).

**Tableau-II-2:** Composition chimique du titane selon la norme DIN 17850

Composition chimique (% en poids)						
	Fe Max	O Max	N Max	C Max	H Max	Ti
Grade 1	0,15	0,12	0,05	0,06	0,013	Reste
Grade 2	0.20	0.18	0,05	0,06	0,013	Reste
Grade 3	0.25	0.25	0,05	0,06	0,013	Reste
Grade 4	0.30	0.35	0,05	0,06	0,013	Reste

D'autres éléments tels que l'aluminium (Al), le vanadium (V), le palladium (Pd), le nickel (Ni) ou même le cuivre (Cu) peuvent être ajoutés au titane, en quantité plus importante, réalisant ainsi un alliage de titane dont les propriétés sont optimisées en fonction de l'application désirée (aéronautique, aérospatiale, armement...).

En médecine chirurgicale, seul le TiAl6V4 (Ti- 6 % Al-4 %V) est utilisé et appelé grade 5.

### II.2.1. Alliages de titane :

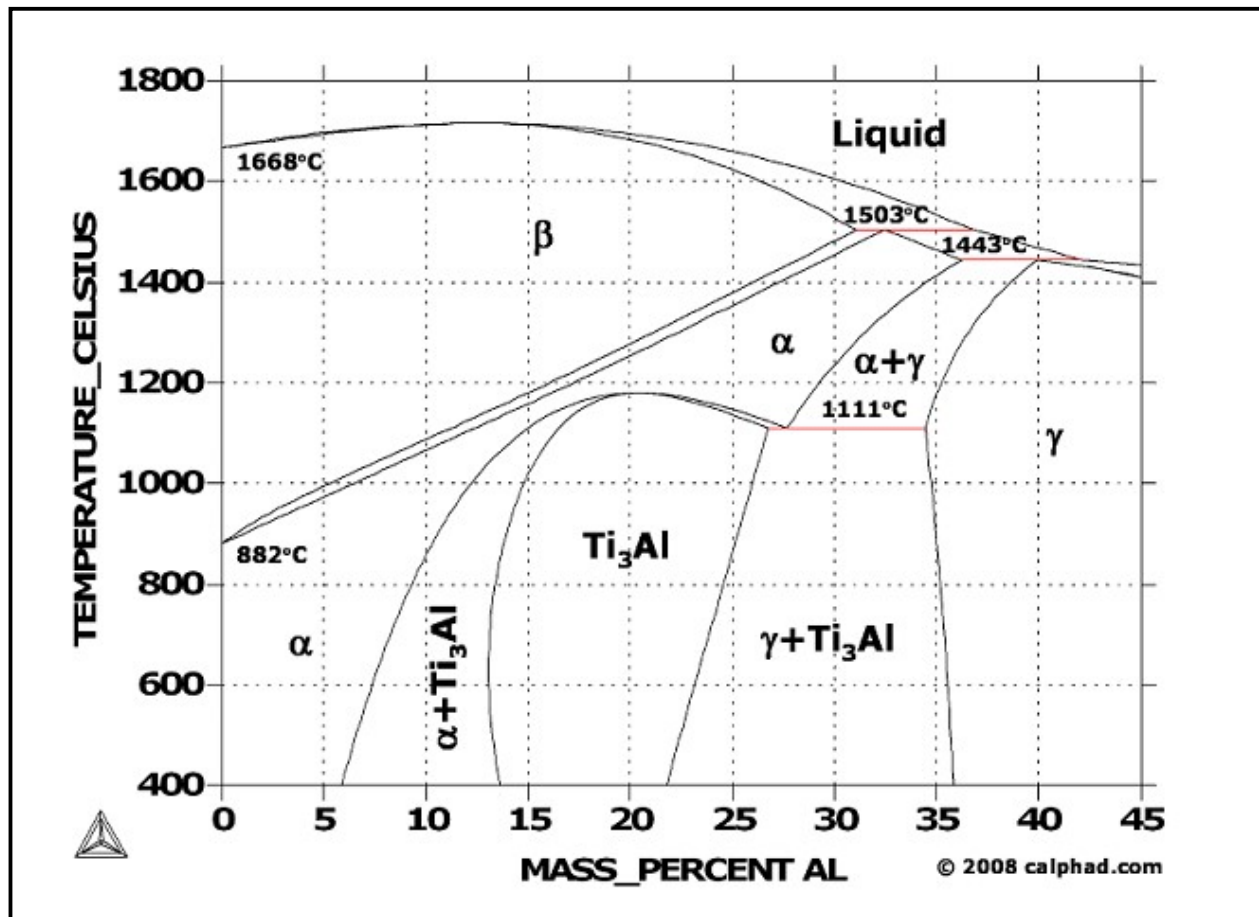
Avec une température de fusion de l'ordre de 1670°C (Figure 23) et une masse volumique proche de 4,6 g/cm<sup>3</sup>, les nombreux alliages de titane forment une classe de matériaux très intéressants pour différents domaines tels que le nucléaire, l'aéronautique ou le biomédical.

Il existe 3 grandes classes d'alliages de titane : alliages  $\alpha$ , alliages  $\alpha + \beta$  et alliages  $\beta$ . Cette classification rend compte des phases stables à température ambiante. Les éléments d'alliages sont classés en deux catégories suivant leur capacité à stabiliser, à la température ambiante, la phase  $\alpha$  ou la phase  $\beta$ .

#### II.2.1.1. Les éléments alphagènes :

Les alliages  $\alpha$  (100 %  $\alpha$  à 20°C) sont résistants à haute température. Les éléments alphagènes augmentent le domaine de stabilité de la phase  $\alpha$  et par conséquent élèvent la température de transformation  $\alpha \Rightarrow \beta$ . L'aluminium est, de loin, l'élément d'alliage  $\alpha$ -gène le plus utilisé. Sa grande solubilité, aussi bien dans la phase  $\alpha$  que dans la phase  $\beta$  provoque le durcissement du matériau. Cependant au-delà d'une teneur de 6% en poids, il forme une phase fragilisante : Ti<sub>3</sub>Al (Figure-6). La faible masse volumique de l'aluminium

(2,69 g/cm<sup>3</sup>) permet de réduire celle de l'alliage base titane.



**Figure-II-2:** diagramme d'équilibre Ti – Al [22]

### II.2.1.2. Les éléments betagènes

Les alliages β (100 % β à 20°C) sont déformables et sensibles aux traitements thermiques. Il est possible, en faisant varier les proportions de chaque phase, d'obtenir différents compromis. Les éléments betagènes stabilisent la phase β en baissant la température de transformation  $\alpha \Rightarrow \beta$ .

Ces éléments sont principalement le molybdène (Mo), le vanadium (V), le chrome (Cr) et le manganèse (Mn). Ces deux derniers augmentent la dureté et améliorent la réponse aux traitements thermiques. Le molybdène peut augmenter la résistance à la corrosion dans certains milieux.

Les éléments: carbone, azote, oxygène et hydrogène qui forment une solution solide interstitielle, ont tendance à augmenter la résistance mécanique et la dureté du matériau tout en le fragilisant.

### II.2.1.3. Les alliages biphasés « alpha/beta »

Cette catégorie représente la grande majorité des alliages de titane développés sur le marché. Les éléments alphagènes et betagènes sont présents en quantité suffisante. Pour obtenir un large domaine ( $\alpha + \beta$ ) et de fait, une plus grande diversité de microstructures est possible à température ambiante. Pendant le refroidissement, la phase  $\beta$  peut se décomposer partiellement en phase  $\alpha$  ou en martensites  $\alpha'$  (hexagonale) ou  $\alpha$  (orthorhombique) selon la composition chimique de l'alliage et la vitesse de trempe. Les traitements de mise en solution dans le domaine  $\alpha/\beta$  conduisent à des structures bimodales constituées de grains  $\alpha$  primaires dans une matrice «  $\beta$ -transformée ».

Les alliages Ti-6Al-4V et Ti-6Al-7Nb- sur lesquels porte l'étude, appartiennent à la catégorie ( $\alpha + \beta$ ), le niobium et le vanadium sont des éléments betagènes puissants et tendent à stabiliser la phase  $\beta$ .

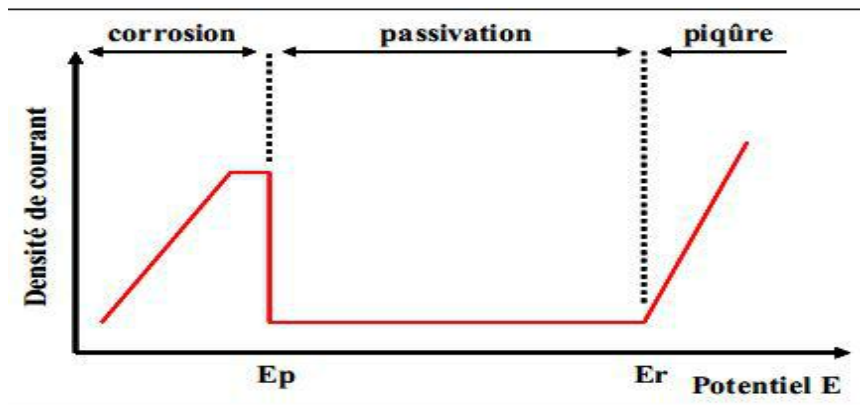
## II.2.2. Biocompatibilité des alliages de titane

Par comparaison aux autres matériaux, métalliques ou non- métalliques, et au regard des différents critères de biofonctionnalité, le titane et les alliages de titane représentent des biomatériaux de choix. En effet, leurs caractéristiques, aussi bien mécaniques que biologiques, justifient d'une part l'intérêt du monde chirurgical, et d'autre part l'engouement de nombreux scientifiques, curieux de développer de nouveaux matériaux. En relation avec les deux précédents paragraphes, nous présentons les propriétés "phares" des alliages de titane (résistance à la corrosion, caractéristiques mécaniques) en parallèle des principaux enjeux des futures recherches scientifiques.

### II.2.2.1. Résistance à la corrosion des alliages de titan

L'extraordinaire résistance à la corrosion du titane et des alliages de titane résulte de la succession de plusieurs étapes qui confèrent à l'implant une inertie biologique idéale. Tout d'abord, possédant un potentiel normal ( $E^\circ \text{Ti}^{+4}/\text{Ti}$ ) très négatif (Tableau I-3), le titane tend spontanément à s'oxyder à l'air, mais aussi en milieu aqueux du fait de la présence de protons issus de la dissociation de l'eau ou/et de l'oxygène dissous dans le liquide. La couche passivante  $\text{TiO}_2$ , épaisse de quelques nanomètres, alors observée à la surface de l'alliage provoque l'arrêt brutal du processus de corrosion (Fig. I-19) en réduisant à l'extrême les échanges électroniques.

Dans les conditions physiologiques, la rupture de la couche de passivation du titane n'intervient pas (le potentiel de rupture  $E_r$  (Ti) = 2,4 V/ECS), la couche de  $TiO_2$  est chimiquement stable [23] à la différence de la couche de passivation des aciers inox ( $E_r$  (316L) = 0,2 à 0,3 V/ECS). De plus, après dégradation (par usure ou lors de l'implantation chirurgicale), la reconstruction de la couche est immédiate (temps de repassivation voisin de 40 ms).



**Figure-II-3:** Caractéristique anodique d'un matériau passivable (Ti, Al, Fe...).  $E_p$  = potentiel de début de -passivation,  $E_r$  = potentiel de rupture de la couche passivante.

Toutefois, au contact du liquide physiologique, la couche d'oxyde  $TiO_2$  subit des agressions qui peuvent être continues (réaction d'hydrolyse) ou ponctuelles (usure par frottement mécanique, variation locale de pH ou de potentiel électrique). C'est en réponse à ces agressions que le titane révèle sa supériorité vis-à-vis des autres métaux, ses propriétés étant adéquates aux applications biologiques.

#### II.2.2.2. Caractéristiques mécaniques - biocompatibilité structurale.

Autre l'excellente résistance à la corrosion, les alliages de titane présentent des caractéristiques mécaniques (module d'élasticité, résistance mécanique,..) nettement supérieures à celles de leurs concurrents polymères, céramiques et même métalliques (Tableau. I-2).

Toutefois, dans le but de disposer les alliages de titane présentant un module d'élasticité comparable à celui de la substance osseuse, de nombreuses équipes recherchent des alliages présentant le couple de propriétés « faible module d'élasticité - haute résistance mécanique » (*low*

*modulus-high strength alloy*) [24]. La réduction du module d'élasticité des implants à base titane est généralement basée sur le développement d'une couche poreuse en surface d'une part (de composition homogène, i.e. par dépôt d'une éponge de l'alliage, ou hétérogène, i.e. à base d'hydroxyapatite ou de céramique d'oxydes), ou sur l'utilisation d'alliages ( métastables d'autre part, ces derniers, à l'image de l'alliage Ti-6Al-7Nb , permettant d'atteindre une valeur E égale à quarte fois celle de l'os (# 20 GPa).

**Tableau II-3:** Module d'élasticité de différents alliages orthopédiques [23].

Alliage	Microstructure	E (GPa)	$\sigma_e$ (Mpa)	$\sigma_r$ (Mpa)
CpTi	$\alpha$	105	692	785
Ti-6Al-4V	$\alpha - \beta$	110	850-900	960-970
Ti-6Al-7Nb	$\alpha - \beta$	105	921	1024
Ti-5Al-2,5Fe	$\alpha - \beta$	110	914	1033
Ti-12Mo-6Zr-2Fe	$\beta$ métastable	74-85	1000-1060	1060-1100
Ti-15Mo-5Zr-3Al	$\beta$ métastable	82	771	812
Ti-35Nb-5Ta-7Zr	$\beta$ métastable	55	530	590
Ti-35Nb-5Ta-7Zr-0,4O	$\beta$ métastable	66	976	1010
Ti-25,5Nb-9,4Sn	$\beta$ métastable	43	/	1017

### II.3. Les alliages étudiés :

#### II.3.1. L'alliage Ti-6Al-4V

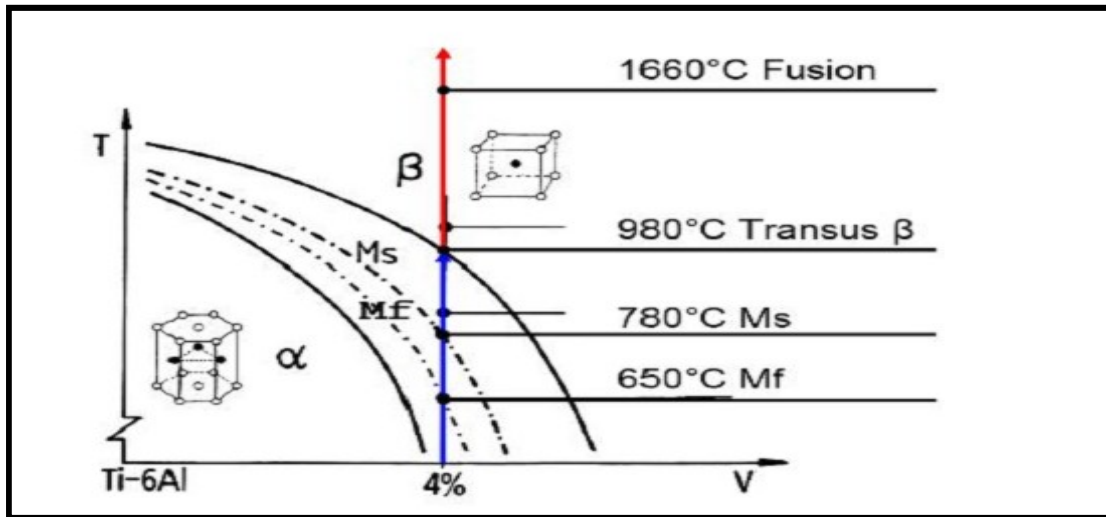
L'alliage ici étudié, le Ti6Al4V, est un compromis entre résistance mécanique et ténacité, il possède une faible densité et une excellente résistance à la corrosion. Il constitue l'un des alliages de titane les plus utilisés dans l'industrie (50% de la production de titane). Sa composition chimique est présentée dans le tableau II-4.

**Tableau II-4:** Composition chimique du Ti-6Al-4V

Élément	Ti	Al	V	Fe	O	C	N	H
% masse	Base	5.5 – 6.74	3.5 – 4.5	< 0.25	< 0.2	< 0.08	< 0.05	< 0.01

A température ambiante, le Ti6Al4V est biphasé a (HCP) + b (CC) avec un très faible pourcentage de phase. Au cours du chauffage lent, il y a dissolution de la phase  $\alpha$ , et la fraction de phase  $\beta$  augmente pour être égale à 1 aux températures supérieures à la température de transus

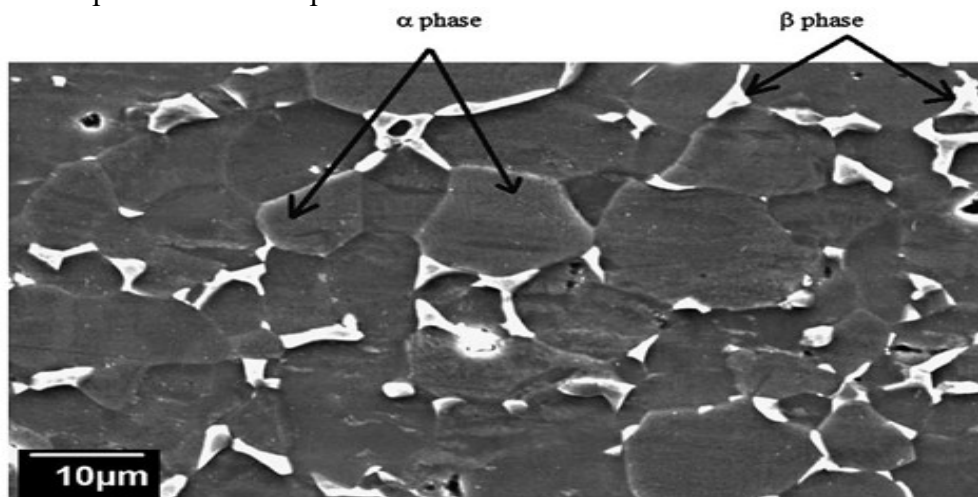
$\theta_\beta$ . Elle est de structure cubique centrée. La température de fusion du Ti6Al4V se situe vers 1650°C et sa température d'ébullition est autour de 3285°C. Le diagramme pseudo-binaire du Ti6Al4V est présenté en figure 1.9. La transformation de type martensitique décrite précédemment débute à 780°C ( $M_s$ ) et se termine à 650°C ( $M_f$ ).



**Figure II-4:** Diagramme pseudo-binaire du Ti-6Al-4V [Robert 2007].

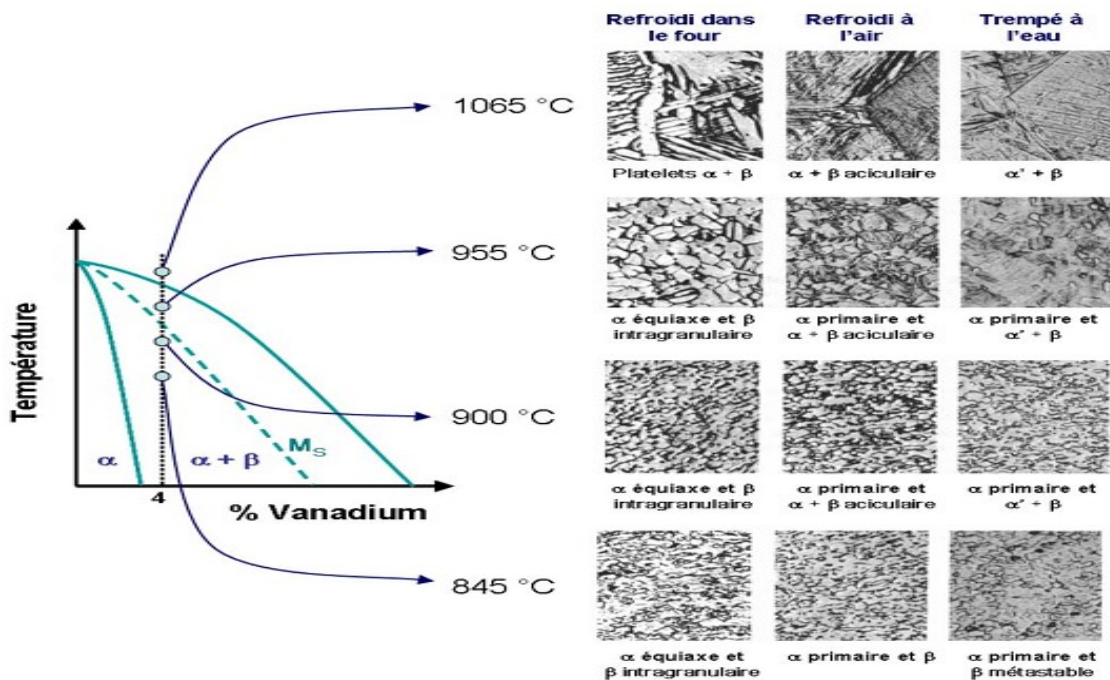
### II.3.1.1. Microstructure du Ti-6Al-4V

La microstructure du Ti6Al4V laminé après un revenu dans le domaine, utilisé dans ces travaux, est présentée en figure-9. Le choix d'un alliage laminé est conditionné par le fait que cette microstructure est particulièrement proche de celle des aubes de soufflante.



**Figure II-5:** Microstructure vierge du Ti-6Al-4V [Faure et al. 2012].

On retrouve une microstructure équiaxe en  $\alpha$ . La formation de cette microstructure est détaillée dans les travaux de thèse de Germain [2005]. Des grains équiaxes sont obtenus par déformation d'une structure lamellaire ou martensitique dans le domaine  $\alpha/\beta$  suivi d'une mise en solution. Un revenu après déformation assure la formation de la structure équiaxe. La structure prend l'allure d'un état recristallisé, cependant la taille des grains n'excède pas la largeur des lamelles initiales. Dans notre cas, la taille des grains alpha est de l'ordre de 5  $\mu\text{m}$  et peut atteindre au maximum une quinzaine de micromètres. Les interactions de frottement à grande vitesse peuvent agir comme un traitement thermique. En effet les faibles temps de contact, associés à des hautes températures avec un refroidissement à l'air peuvent conduire à une modification de la microstructure d'origine. Différents exemples de microstructures obtenues après traitement thermique sont illustrés en figure-10 pour le cas du Ti6Al4V. On retrouve une influence de la micro-structure sur les propriétés mécaniques du matériau. Par exemple en augmentant la taille des grains dans une structure équiaxe: la contrainte critique diminue (relation de Hall-Petch), la ductilité décroît, la ténacité est réduite, la résistance au fluage augmente, et les vitesses de fluage, notamment dans le régime stationnaire, sont inversement proportionnelles à la taille des grains.



**Figure II-6 :** Microstructures du Ti-6Al-4V obtenues par différents types de refroidissements [Donachie 1988].

### II.3.1.2. Propriétés mécaniques et physiques du Ti-6Al-4V

Les principales caractéristiques physiques de l'alliage Ti6Al4V sont présentées dans le tableau II-4. Ces valeurs conditionnent le comportement élastique du matériau à température ambiante  $\Theta_{amb}$ .

**Tableau II-5:** Propriétés physiques du Ti-6Al-4V [Robert 2007].

	Propriétés (à $\Theta_{amb}$ )	Valeurs	Unité
$\Theta_{eb}$	Température d'ébullition	3 285	°C
$\Theta_{fusion}$	Température de fusion	1 650	°C
$\Theta_{\beta}$	Température de transus $\beta$	980	°C
$\rho$	Densité	4 400	kg·m <sup>-3</sup>
$c$	Capacité thermique massique	500	J·kg <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup>
$\alpha_{dil}$	Coefficient de dilatation thermique	8 10 <sup>-6</sup>	K <sup>-1</sup>
$k$	Conductivité thermique	7	W·m <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup>
$L$	Enthalpie de fusion	360	J·g <sup>-1</sup>
$\eta$	Viscosité dynamique du liquide	5.2 10 <sup>-3</sup>	Pa·s
$\nu$	Coefficient de Poisson	0.33	
$E$	Module d'Young	110	GPa
$R_e$	Limite élastique à la traction	870	MPa
$R_m$	Résistance maximale à la traction	1 050	MPa
$A$	Allongement à la rupture	14	%
$H_0$	Dureté	36	HRC

### II.3.2. L'alliage Ti-6Al-7Nb

Ti-6Al-7Nb (désignation UNS R56700) est un alliage de titane alpha-bêta synthétisé en 1977. Il présente une haute résistance et possède des propriétés similaires à celles de l'alliage cytotoxique contenant du vanadium Ti-6Al-4V. Ti-6Al-7Nb est utilisé comme matériau pour les prothèses de la hanche. [1] Le Ti-6Al-7Nb est l'un des alliages de titane construits en phase  $\alpha$  hexagonale (stabilisée avec de l'aluminium) et en phase  $\beta$  régulière centrée (stabilisée au niobium). L'alliage est caractérisé par des propriétés mécaniques avantageuses ajoutées, il a une résistance à la corrosion et une biotolérance supérieures par rapport aux alliages Ti-6Al-4V.

Les propriétés mécaniques de l'alliage dépendent principalement de la morphologie et du volume des fractions de la présence des phases à partir des paramètres obtenus à partir du processus de fabrication, tableau II-6.

**Tableau II-6:** Propriétés physiques du Ti-6Al-7Nb [25].

Propriété	Valeur Min	Valeur Max	Unité
Densité	4.51	4.53	g/cm <sup>3</sup>
Dureté	2700	2900	Mpa
Température de fusion	1800	1860	K
Chaleur Spécifique	540	560	J/kg*K
Limite élastiqué a la traction	895	905	MPa
Coefficient de Poisson	0.35	0.37	None
Module d'Young	100	110	GPA
Contenu Energétique	750	1250	MJ/kg
Enthalpie de fusion	360	370	kJ/kg

### II.3.2.1. Production du Ti-6Al-7Nb

L'alliage Ti-6Al-7Nb est produit par des méthodes de métallurgie des poudres. Les méthodes les plus courantes sont le pressage à chaud, l'injection de métal, le mélange et le pressage. Dans la production de Ti-6Al-7Nb, on utilise habituellement une température de frittage comprise entre 900 et 1400 ° C. La modification de la température de frittage confère au

Ti-6Al-7Nb des propriétés différentes telles qu'une porosité et une microstructure différentes. Il donne également une composition différente entre les phases alpha, bêta et alpha + bêta. Au cours des dernières années, les alliages Ti-6Al-7Nb pourraient également être fabriqués par différentes techniques d'impression 3D telles que SLM et EBM. [26], [27]

### II.3.3 Procédé de préparation des poudres à application biomédicale

Afin d'aboutir à des poudres très fines avec des surface spécifiques très élevées, nous avons opté à utiliser ce cycle de broyage :

a) **Premier broyage** : Les poudres sèches d'HAP et du  $\alpha$ -TCP sont mises en suspension dans l'éthanol comme solvant et avec des billes d'agate comme aide au broyage. Les mélanges sont placés dans des jarres en agate à compter un volume utile de 80%, dont 25% est occupé par la poudre, 25% par de l'éthanol et 50% par les billes de broyage. Ce broyage est effectué dans un broyeur planétaire pendant une durée de 3 heures à une vitesse de 200tr/min. Après broyage nous avons procédé à l'étuvage, le tamisage et la calcination des poudres.

**Etuvage** : Cette étape consiste à sécher les poudres broyées à une température de 120°C pendant 12h afin d'évaporer l'éthanol.

**Tamisage** : On fait passer les poudres successivement à travers des tamis de 50 et 20  $\mu\text{m}$  afin d'avoir une taille d'agglomérat homogène. Un jeu de billes a été utilisé pour briser les agglomérats formés durant l'étuvage.

**Calcination** : Elle consiste en un traitement thermique de la poudre suivant trois étapes :

Une augmentation de la température avec une vitesse de 2°C/min jusqu'à 900°C. Cette température est inférieure à la température de frittage pour éviter une densification prématurée.

Un palier de température à 900°C est maintenu pendant 3 heures.

La diminution de la température est contrôlée jusqu'à l'ambiante, avec une vitesse de 5°C/min.

Cette étape a été réalisée dans un four électrique 'AET-TECHNOLOGIE', avec des éléments chauffant du type MoSi<sub>2</sub>, et une température réglable jusqu'à 1800°C.

#### b. Deuxième broyage

On réalise ce deuxième broyage afin de réduire les agglomérats formés lors de l'étape de calcination et pour affiner la poudre. Sa durée est de 6 heures à une vitesse de 200tr/min. Après ce deuxième broyage on a conduit une opération de séchage selon le protocole décrit ci-dessus suivie d'une nouvelle étape de tamisage en utilisant des tamis plus fins de 20, et 10  $\mu\text{m}$  successivement.

**III. INTRODUCTION**

Plusieurs techniques ont été mises en œuvre pour les caractérisations structurales, métallurgiques, électrochimiques et tribologiques telles que : Microscope optique, Microscope électronique à balayage, Diffraction des rayons X, Potentiostat/Galvanostat (études électrochimiques), Microduromètre (profil de microdureté sur le substrat), Rugosimètre en deux et trois dimensions, et enfin usure en contact plan, linéaire et alternatif avec et sans lubrification.

**III.1. CARACTERISATION MICROSTRUCTURALE :**

Afin de caractériser les matériaux d'étude, différentes techniques de microscopie et d'analyse élémentaire ont été utilisées.

**III.1.1. Microscope optique :**

La préparation métallographique des échantillons commence par la découpe à l'aide d'une microtronceuse. Les sections obtenues sont enrobées à chaud dans une résine thermodurcissable grâce à une presse d'enrobage à chaud. Le polissage mécanique a été effectué grâce à une polisseuse Minitch Z63 en utilisant des papiers abrasifs de carbure de silicium successivement de grade 80, 320, 600, 1000, 1200, 2400 et 4000. Pour éviter les rayures et la dégradation du graphite, le polissage est fait selon deux directions perpendiculaires pour chaque papier. Ensuite, une étape de finition est effectuée sur une polisseuse en utilisant des disques de feutre magnétique avec des pâtes diamantées successivement de granulométrie 3 et 1  $\mu\text{m}$ . Après polissage, les échantillons sont nettoyés dans un bécher contenant de l'éthanol et placés dans un bain à ultrasons pendant environ 1 minute pour éliminer des particules qui auraient pu rester accrochées. Les échantillons sont enfin rincés à l'éthanol puis séchés avant les observations au microscope optique.

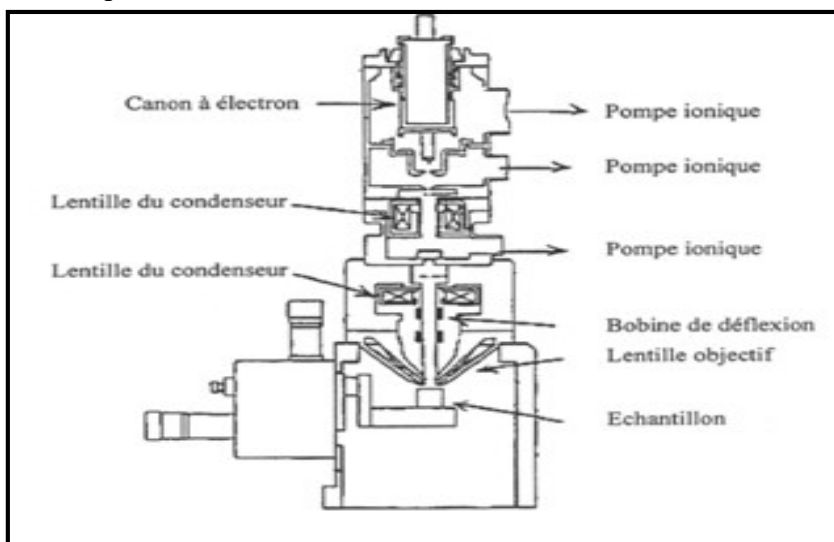
Les échantillons peuvent être observés directement, sans attaque, dans le but de quantifier les nodules de graphite. Afin de distinguer les différentes phases, des attaques chimiques ont été effectuées, dont la plus habituelle est l'attaque au réactif Nital. Il s'agit d'un mélange d'acide nitrique (4%) et d'éthanol qui permet de révéler les phases contenant diverses quantités de carbone. L'échantillon poli est trempé pendant 10 secondes dans la solution de Nital pour stopper l'attaque puis rincé à l'eau avant d'être séché et observé.

L'étude métallographique est réalisée avant et après traitement thermique pour chaque échantillon sur différents microscopes optiques : un microscope Olympus et un microscope Nikon Eclipse. Ces appareils possèdent cinq objectifs permettant de grossir entre 5 et 100 fois les zones observées. Ils sont équipés d'un polariseur, d'un analyseur et d'un système permettant l'observation en champ clair/en champ sombre et en lumière polarisée. Les microscopes sont reliés à des ordinateurs pour la visualisation et l'acquisition d'images numériques.

### III.1.2. Microscopie électronique à balayage (MEB) :

Le microscope électronique à balayage haute résolution est un appareil qui permet d'obtenir des contrastes topographiques et chimiques des matériaux à étudier (figure 3-4). Il existe deux modes d'imagerie d'un échantillon lorsqu'il est bombardé par un faisceau d'électrons incident émis par un canon à électron.

- Imagerie en électrons secondaires : sous l'effet du bombardement, des électrons de faible énergie (<50 eV) sont éjectés de l'échantillon. Seuls les électrons secondaires produits près de la surface (environ une dizaine de nanomètres) sont détectés. Ces électrons fournissent des renseignements sur la topographie de l'échantillon.
- Imagerie en électrons rétrodiffusés : du fait de leur grande énergie, ces électrons peuvent provenir d'une profondeur plus importante (de 10 à 100 nm). Ils fournissent des renseignements sur la composition chimique de l'échantillon et des images en contraste de numéro atomique.



**Figure III-1** : Schéma de représentatif du microscope électronique à balayage MEB

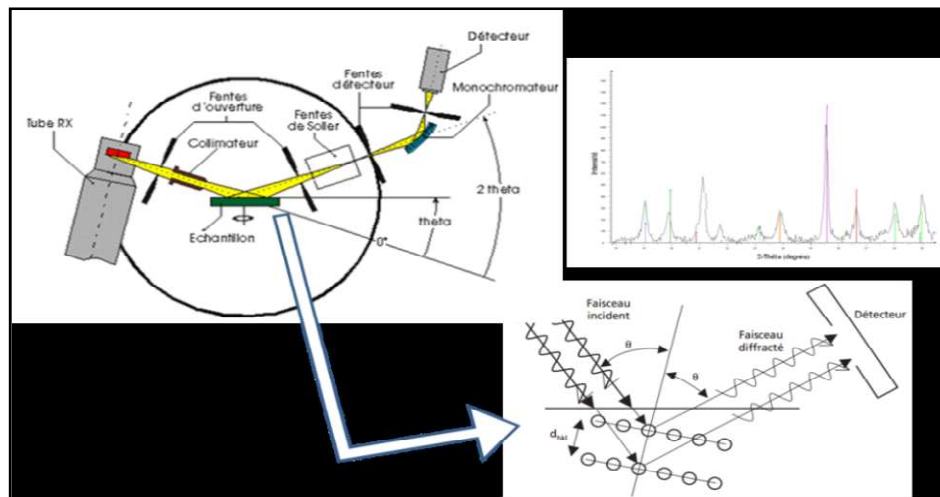
### III.1.3. Diffraction des rayons X (DRX)

#### . Principe

Le principe de la diffraction des rayons X s'appuie sur l'irradiation d'un échantillon par un faisceau monochromatique de rayons X, dont le recueil des ondes diffractées est effectif selon la condition de Bragg (17) :

$$n \cdot \lambda = 2d_{hkl} \sin(\theta_{hkl})$$

Où  $n$  est l'ordre de la diffraction,  $\lambda$  la longueur d'onde des rayons X,  $d_{hkl}$  la distance entre deux plans réticulaires ( $hkl$ ) et  $\theta$  l'angle d'incidence des rayons X. Ainsi, lorsque l'angle du faisceau incident augmente progressivement, jusqu'à ce que la condition de diffraction soit vérifiée pour la première famille de plans réticulaires ( $hkl$ ), un faisceau diffracté sera capté par le détecteur. Ceci permet de représenter l'intensité des rayons diffractés en fonction de la position angulaire ( $2\theta$ ), faisant apparaître des pics de diffraction (diffractogramme). L'angle  $2\theta$  de diffraction dépend de l'énergie du rayonnement incident et de la structure cristalline de l'échantillon. Donc à chaque phase cristalline correspond une signature unique ; c'est l'ensemble caractéristique des pics de diffraction. La comparaison de ces derniers avec la base de données qui fournit un fichier de référence J.C.P.D.S (Joint Committee Powder Diffraction Standard) (18) permet, a priori, une caractérisation et une identification de la structure cristalline de toutes les phases présentes dans le matériau avec celles de la base de données de référence. Le dépouillement des diffractogrammes permet de suivre l'évolution d'une structure cristalline du matériau de base en fonction de différents types de traitement (mécanique, thermochimique...).



**Figure III-2:** Schéma de principe de la technique d'analyse par diffraction des rayons X (DRX)

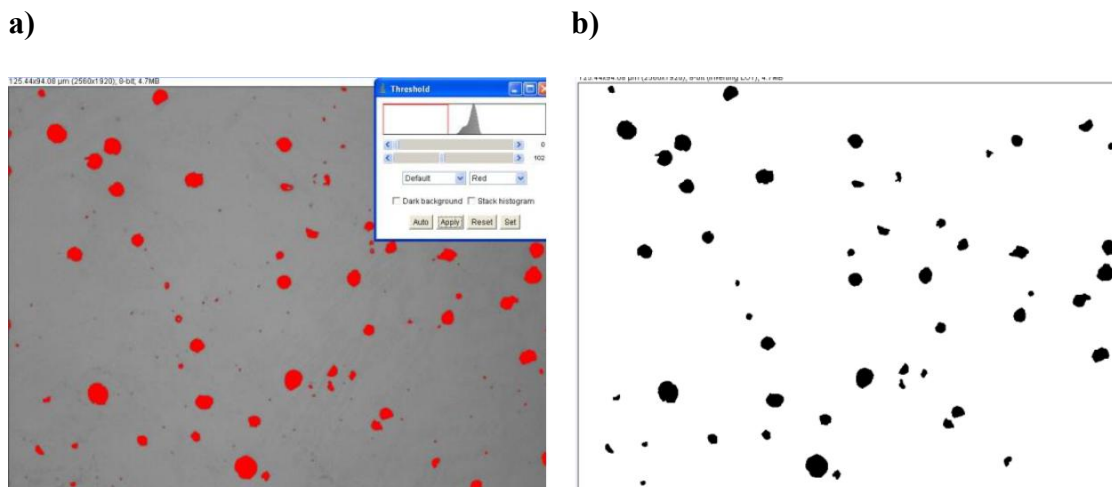
### III.1.4. Analyse d'images :

L'analyse d'images est réalisée à l'aide du logiciel d'analyse Image. Le principe de l'analyse Image est semblable à celui de la plupart des analyseurs d'image. Il utilise un ensemble de pixels constituant l'image digitalisée. Chaque pixel correspond à un nombre indiquant l'intensité lumineuse.

Trois zones ont été analysées : le bord extérieur, la mi-épaisseur et le bord intérieur. Dans chaque zone, trois images ont été prises avec les objectifs x50 et x100 qui sont suffisants pour la résolution.

Dans un second temps, les images sont converties en niveau de gris. Chaque pixel possède un niveau de gris compris dans l'intervalle 0-255. Un système de détection, basé sur les niveaux de gris, permet de sélectionner des objets de même pouvoir réflecteur en choisissant des seuils inférieurs et/ou supérieurs. Les images digitalisées sont traitées par une séquence d'opérations (traitements d'images) pour obtenir les mesures sur les particules sélectionnées, la fraction de graphite, la taille de nodules et aussi la densité de nodules (nombre de nodules /mm<sup>2</sup>).

Pour éviter une perturbation de l'analyse par des particules issues de la préparation métallographique, il est nécessaire de déterminer une taille minimale en dessous de laquelle les particules ne sont pas analysées. Il a été choisi de réaliser la coupure à 1  $\mu\text{m}^2$ .



**Figure III-3** : a) Image digitalisée montrant les particules sélectionnées. b) Image binaire avec une coupure de taille 1  $\mu\text{m}^2$

**III.1.6. Conclusions:**

Les différentes techniques présentées dans ce chapitre nous ont permis, au cours de nos travaux, de caractériser le graphite sphéroïdal issu d'une fonte à paroi mince à différentes échelles.

La microstructure du matériau a été caractérisée par microscopie optique, MEB, MET en différents modes (imagerie, diffraction électronique, haute résolution et analyse chimique) et spectroscopie Raman. Ces techniques ont permis de mieux comprendre la structure des précipités de graphite dans les fontes et leur évolution en fonction des conditions d'élaboration.

**III. 2. CARACTERISATIONS ELECTROCHIMIQUES**

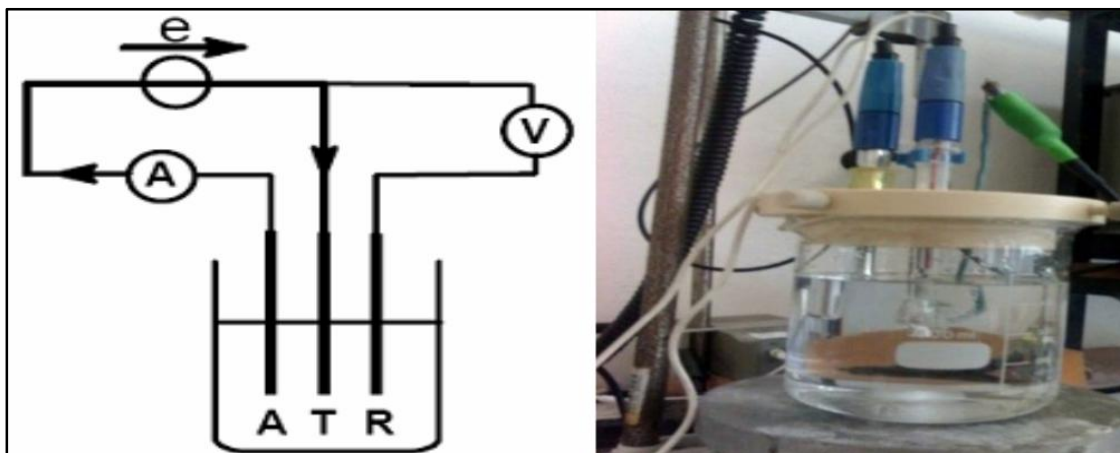
Dans le cadre de l'étude des interfaces électrode-électrolyte, ce qui est le cas en corrosion aqueuse, différentes techniques électrochimiques sont couramment utilisées. Elles mettent toutes en jeu des mesures de potentiel et/ou de courant, et peuvent être classées en deux groupes. Le premier regroupe les techniques dites stationnaires qui permettent d'accéder aux courbes potentiel-temps, potentiodynamiques, de polarisation cyclique, etc. Ces techniques permettent de recueillir des informations liées à la cinétique du système étudié. Néanmoins, elles sont sujettes à des limitations, notamment dans le cas de systèmes très résistants ou pour l'étude des mécanismes réactionnels. De plus, certaines d'entre elles entraînent la destruction de l'échantillon. Pour contourner ces limitations, il a été mis au point un certain nombre de techniques dites transitoires, basées sur l'utilisation des fonctions de transfert et dont la spectroscopie d'impédance électrochimique (S.I.E.) fait partie.

**III.2.1 Description de la cellule électrochimique**

Les mesures de polarisation Potentiodynamique et d'impédance peuvent être effectuées dans une cellule en verre, à trois électrodes : une électrode de travail, une contre électrode en platine et une électrode de référence au calomel saturée (SCE). Cette cellule, présentée dans la figure III-5, est conçue de façon à maintenir une distance fixe entre les trois électrodes. Le passage du courant dans la cellule est réalisé à travers la contre électrode.

Les mesures électrochimiques ont été conduites en utilisant un potentiostat, piloté par un ordinateur. Les courbes de polarisation ont été réalisées à l'aide du logiciel, sur un large domaine de potentiel [-0.7 à 2 V] et une gamme de fréquences comprise entre  $10^{-2}$  et  $10^5$  Hz. Pour

satisfaire la condition de linéarité de la réponse du système électrochimique étudié, l'amplitude de la tension perturbatrice ( $\Delta E$ ) doit être assez faible



**Figure III-4:** Schéma de principe du montage à trois électrodes (à gauche), et une cellule électrochimique à droite.

### III.2.1.1 Choix des paramètres expérimentaux

Le choix de la vitesse de balayage dans une étude électrochimique est très important. La vitesse de balayage doit être déterminée de façon à ce que l'ensemble des processus électrochimiques, ou tout au moins les principaux, qui surviennent à l'interface matériau/électrolyte, se manifestent à travers la courbe de polarisation, une vitesse trop rapide ne permettant pas aux réactions ayant lieu pour les différents potentiels de se stabiliser, serait susceptible de masquer certains processus. Les paramètres utilisés sont

### III.2.1.2 Précautions à prendre

En vue d'obtenir une reproductibilité des résultats, certaines précautions doivent être prises pour les essais électrochimiques :

- Les dimensions des échantillons doivent être précises et la surface doit être définie et reproductible ;
- La solution doit posséder une composition déterminée invariable au cours de l'essai ;
- L'utilisation d'une cellule à grande capacité s'impose afin de diluer les produits de réaction qui peuvent passer en solution ;

- La température doit être maintenue constante ;
- L'électrode de référence doit être la plus proche possible de la surface de l'échantillon afin de réduire au maximum l'effet de la résistance de l'électrolyte ;
- Afin de s'assurer d'une reproductibilité acceptable des résultats, les essais sont répétés plus de trois fois pour chaque expérience.

### **III.3 CARACTERISATIONS TRIBOLOGIQUES**

#### **a. Considérations générales**

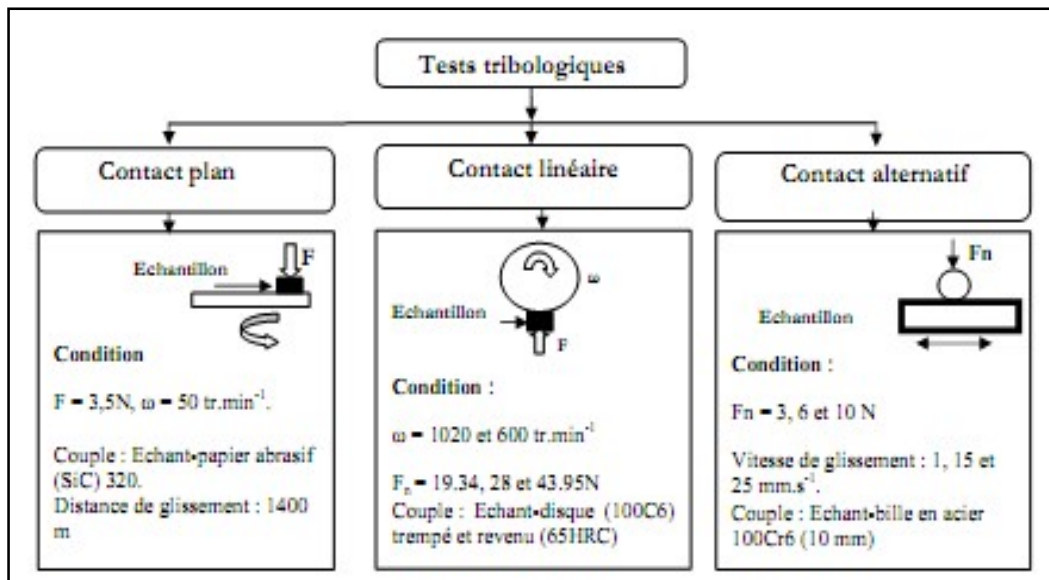
Dans de nombreux cas, une réduction de l'usure est recherchée, ainsi qu'une minimisation du frottement, cause de dissipation de l'énergie mécanique. Mais dans certains cas, beaucoup de frottement avec peu d'usure est souhaité (freins, embrayage) ou bien l'inverse, dans les procédés d'enlèvement de matière (usinage) [31].

Il existe différentes méthodes menant à l'acquisition de résultats relatifs à la qualification et à la quantification de la résistance à l'usure. Parmi elles, la mesure des coefficients spécifiques d'usure et de frottement ou la détermination du mécanisme dominant de la dégradation en usure.

Une autre méthode a connu un développement intéressant. Il s'agit de l'établissement de cartes d'usure pour un état de surface donné et une configuration de contact fixée [32]. Ces cartes peuvent être à deux ou trois dimensions et renseignent en général sur les mécanismes de dégradation pour de larges valeurs des paramètres.

#### **b. Mécanismes d'usure**

L'usure est le processus d'endommagement des surfaces en contact, sous l'effet du frottement. Les principaux mécanismes d'usure connus sont les suivants : usure par adhésion, usure par abrasion, usure par érosion, usure par fatigue et usure par corrosion. Précisons par ailleurs qu'un tribosystème est susceptible d'évoluer dans le temps et d'être le siège de plusieurs mécanismes d'usure successifs ou simultanés qui agissent alors de manière conjuguée, en synergie (exemple : usure corrosive et abrasive). Dans notre cas trois tests sur bandes ont été réalisés et ont permis d'évaluer le comportement tribologique de ces matériaux, dans différentes conditions (Figure III-5).



**Figure III-5** : Conditions de réalisation des tests d'usure.

### III.3.1 Evolution du coefficient du frottement

#### III.3.1.1 Contact tribologique linéaire

Les analyses tribologiques sont utilisées pour déterminer les frottements engendrés par des surfaces en contact animées d'un mouvement relatif. Elles permettent d'obtenir les coefficients de frottement et d'usure d'un matériau.

#### III.3.1.2 Contact tribologique alternatif

Dans le cas d'un tribomètre bille sur plan, le contact est qualifié d'hertzien. Il permet d'accéder au coefficient de frottement et aux paramètres tribométriques d'un système tribologique en fonction des conditions opérationnelles. Ces analyses sont destructives et permettent de tester des échantillons circulaires et rectangulaires. La vitesse de frottement peut être modifiée ainsi que la charge appliquée. Ce tribomètre fonctionne avec une bille de diamètre 10 mm. La nature de cette bille peut quant à elle être modifiée mais la plupart des essais menés au laboratoire utilisent une bille en acier 100C6.

Le coefficient de frottement est défini comme le rapport de la force tangentielle et la force normale. La force tangentielle est mesurée par des jauges de contraintes et le logiciel associé au

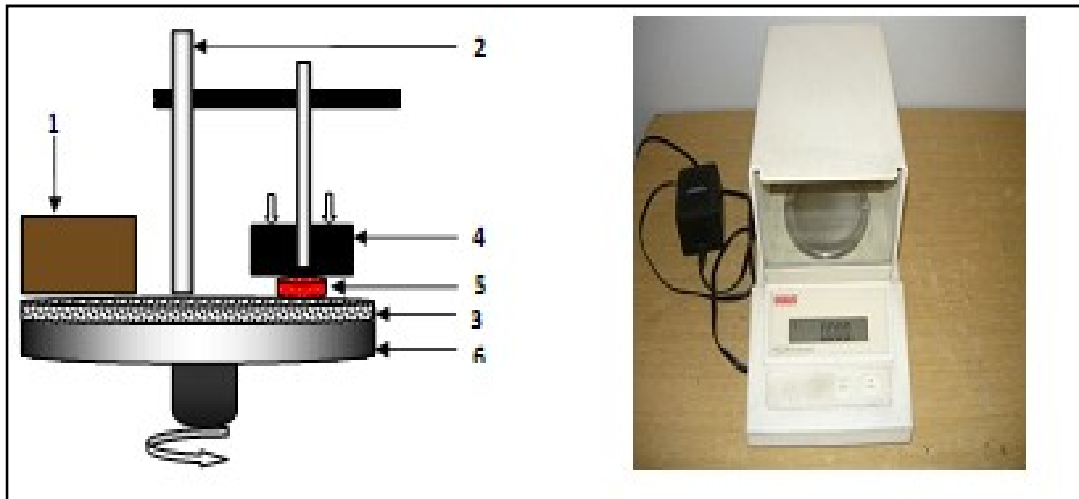
tribomètre trace l'évolution de ce rapport en fonction de la distance de frottement. Les résultats de mesures dépendent énormément des conditions d'essais : vitesse de glissement du disque, charge appliquée, état de surface des échantillons, distance de glissement, durée de l'essai (nombre de cycles), couple de matériaux en contact, humidité ambiante et température [33]. La charge appliquée va impliquer des déformations du matériau qui peuvent être plastiques ou élastiques et régit donc l'ensemble du réseau de contraintes superficielles.

Le tribomètre utilisé pour étudier la tenue à l'usure des échantillons est un dispositif de frottement « bille sur plan » oscillant. Ce dispositif possède deux mouvements possibles, le mouvement de rotation classique et un mouvement alternatif employé pour notre étude. Le bras supérieur (porte-bille) peut être motorisé par un système de positionnement vertical avec un capteur de position et un système de positionnement latéral avec un autre capteur de position. Sur ce micro-tribomètre, la force de frottement dynamique et le coefficient de frottement instantanés ont été mesurés en fonction de la durée des tests.

### **III.3.2 Evolution de l'usure**

#### **III.3.2.1. Contact tribologique plan**

L'usure par abrasion se manifeste, généralement, par une perte de masse. L'abrasion de deux corps, l'un plus dur que l'autre, est la diminution de la rugosité du matériau le plus dur. Les deux corps en contact, qui constituent le couple tribologique à étudier, sont, pour ce cas, l'échantillon et le papier abrasif. Les paramètres pris en compte pour cet essai sont la charge appliquée, la vitesse de rotation et le temps d'essai qui doivent être maintenus constants ; la perte de masse est la différence de poids de l'échantillon, pesé avant et après l'essai avec une micro balance électronique dont la précision de mesure est de l'ordre de  $10^{-3}$  g (Figure III-6).



**Figure III-6** : a- Schéma simplifié du montage d'usure en contact plan, 1- régulateur de vitesse, 2- support, 3-plateau tournant, 4-la charge appliqué, 5- échantillon, 6- bâti, b- Balance électromagnétique.

La figure III-6 présente un schéma simplifié du test d'usure en contact plan, réalisé au laboratoire de métallurgie physique, département de métallurgie et génie des matériaux.

### III.3.2.2 Contact tribologique alternatif

#### III.3.2.2.1 Volume de métal perdu

##### a. Modèle d'usure

Le cas le plus simple de configuration du modèle de contact hertzien consiste dans le contact bille sur plan. Ce modèle implique que le contact soit soumis à un chargement tangentiel, monotone et qu'il suive la loi de Coulomb. Il s'agit d'un contact purement élastique sous faible charge où les contraintes ne dépassent pas la limite d'écoulement. D'après la loi de Hertz, le rayon du cercle équivalent à la zone de contact est fonction de la rigidité combinée des deux corps du contact. Le volume d'usure est obtenu par la loi d'Archard, (1953) qui s'exprime par la relation suivante :

$$V = (K.P.L)/H \dots \dots \dots (III-1)$$

Avec les paramètres suivants :

V : le volume d'usure du matériau mou, K : constante ou coefficient d'usure, P : la charge, L : la distance parcourue, H : la dureté du matériau le plus mou.

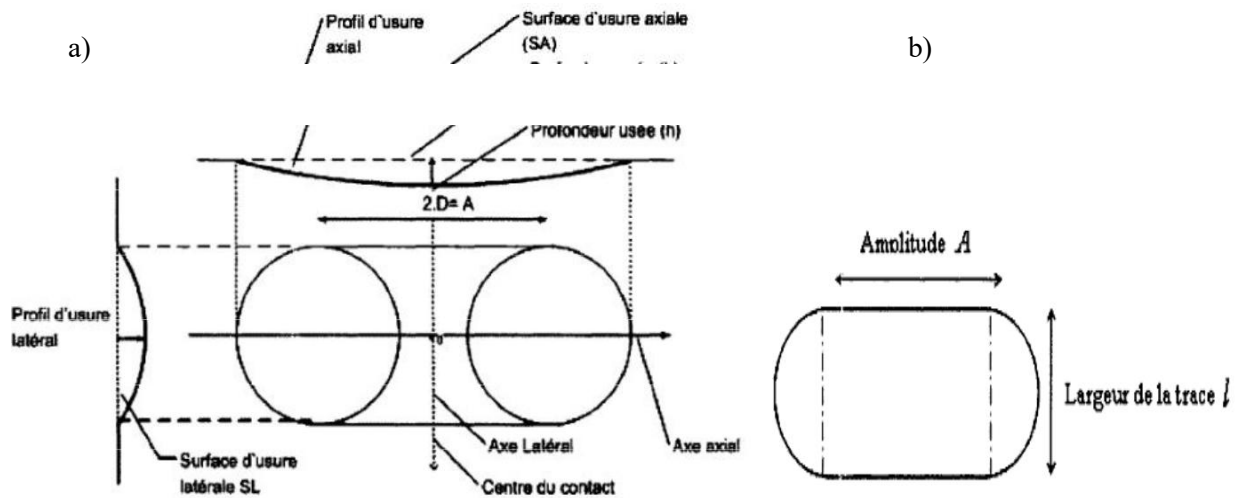
À noter que K est un facteur adimensionnel qui caractérise les modes d'usure. Cette approche est relativement classique et permet d'obtenir l'ordre de classement des couples étudiés.

**b. Quantification de la dégradation**

La résistance à l'usure de la surface du matériau peut être évaluée selon différentes méthodes. Selon la configuration du contact, le volume d'usure du tribosystème en glissement est communément évalué en considérant que la trace d'usure laissée sur la plaque est une calotte sphérique étendue dans le sens du mouvement et qu'elle est produite plutôt par usure que par déformation plastique.

La méthode de calcul que nous avons adoptée est basée sur la mesure de la largeur de la trace d'usure sur les échantillons. Cette largeur a été mesurée à l'aide d'un profilométrie mécanique *Surftest SJ-301*, muni d'un logiciel d'acquisition d'image, permettant d'acquérir la grandeur des dimensions avec une précision de 1/10 de micromètres.

La figure III-7 illustre le profil et les données géométriques d'une trace d'usure laissée par le contact d'une bille sur un plan.



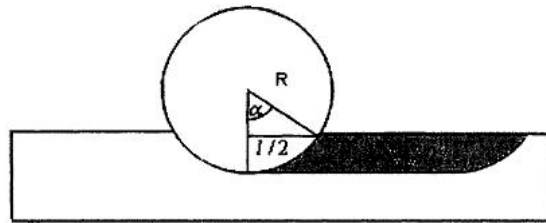
**Figure III-7 :** a- Présentation des paramètres d'usure, b- Profil géométrique d'une trace d'usure.

La section d'usure de la plaque est présentée comme une forme de calotte sphérique étendue dans le sens du mouvement dans le contact tel que schématisé ci-après (Figure III-7). Le volume de cette section usée est calculé analytiquement par la formule suivante :

$$V = \pi h^2 \left( R - \frac{h}{3} \right) + \left( R^2 \alpha - l \frac{R}{2} \cos(\alpha) \right) \dots \dots \dots \text{III} - 2$$

$V$  : est le volume d'usure ( $\mu m^3$ ),  $h$  : profondeur de la trace ( $\mu m$ ),  $R$  : rayon de la bille ( $\mu m$ ),  $\alpha$  :

angle entre l'axe de la bille et le bord de la trace (radian),  $l$  : largeur de la trace ( $\mu m$ ),  $A$  : amplitude du mouvement ( $\mu m$ ). Les paramètres  $h$  et  $a$  sont établis graphiquement à partir du rayon  $R$  et la largeur de la trace comme le montre le schéma suivant (Figure III-8).



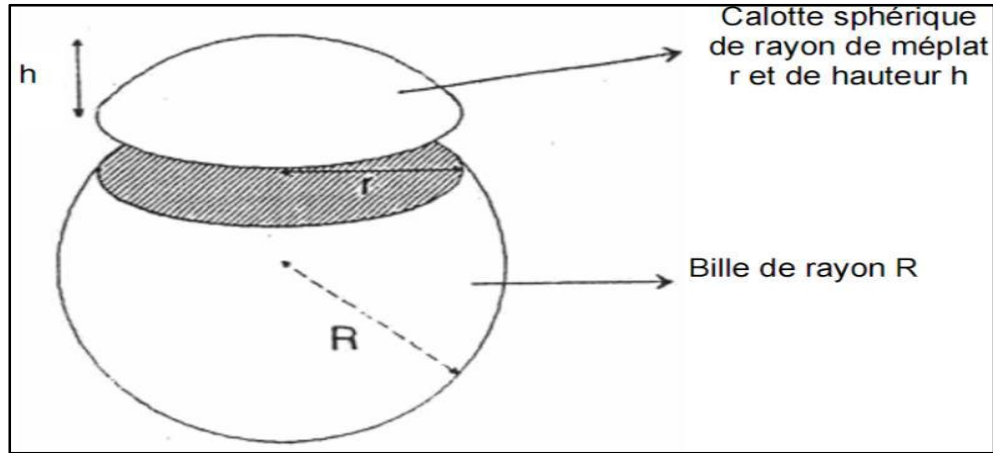
**Figure III-8:** Enfoncement d’une bille dure dans une plaque molle.

Où  $h = R (1 - \cos \alpha) \dots \dots \dots \text{(III-3)}$

Et  $\alpha = \arcsin (l/2R) \dots \dots \dots \text{(III-4)}$

**c. Evaluation d’usure de la bille**

Le frottement d’une bille sur un plan peut engendrer la formation d’un méplat sur la bille, permettant de déduire le volume de matière perdu par celle-ci. Ce volume est équivalent à celui de la calotte sphérique délimitée par le méplat dont il suffit de mesurer le diamètre (Figure III-9).



**Figure III-9:** Schéma illustratif d'une bille avec un bout de trace usé.

L'expression permettant de calculer le volume d'usure de la bille,  $V_{Bille}$ , [11], est la suivante:

$$V_{Bille} = \pi x h^2 \left( R - \frac{h}{3} \right) \dots \dots \dots (III - 5)$$

$$h = R - \sqrt{R^2 + r^2} \dots \dots \dots (III - 6)$$

$$V_{Bille} = \pi x (R - \sqrt{R^2 + r^2})^2 \left( R - \frac{R - \sqrt{R^2 + r^2}}{3} \right) \dots \dots \dots (III - 7)$$

**III.3.2.2.2 Calcul du taux d'usure**

Le taux d'usure dans les systèmes de contact étudiés (Ti-6Al-4V) et (Ti-6Al-7Nb), se rapporte à l'usure combinée des deux corps antagonistes. Il est établi à partir de la mesure de la trace d'usure produite sur la plaque. Cette grandeur est exprimée par le volume de la matière usée rapporté à la distance de glissement totale parcourue et à la charge appliquée au contact :

$$W = \frac{V}{F_n X} \dots \dots \dots (III - 8)$$

Où W représente le taux d'usure ( $\mu\text{m}^3/\text{N} \cdot \mu\text{m}$ ), V : Volume d'usure ( $\mu\text{m}^3$ ),  $F_n$  : la force normale du contact (N) et X : la distance totale parcourue ( $\mu\text{m}$ ).

**REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES**

- [1] Caisse nationale d'assurance maladie des professions indépendantes, Contrôle d'un acte de spécialité réalisé en cliniques privées, "la chirurgie de la prothèse de hanche". 29-32 (2002), 5-8. <http://www.canam.fr/docs/2f0--er-hanche.php>
- [2] [CRIT02] Critt. : Centre Régional d'Innovation et de Transfert de Technologie. <http://www.critt-mdts.com/bio.htm> 2002, consulté le 25/07/02.
- [3] J. Geringer, "Fretting-corrosion de matériaux utilisés comme implants orthopédiques", Thèse, École Nationale Supérieure des Mines de Saint-Étienne, (2005).
- [4] "Prothèses Totales Primaires De La hanche". Evaluation Du Choix De La Prothèse et Des Techniques Opératoires octobre 2001 Agence Nationale d'accréditation et d'évaluation en Santé ; Service évaluation des technologies ; Service évaluation économique.
- [5] P.H. Vallotton, "Prothèse totale de hanche : Intégration du processus de soins et rôle des matériaux", Symbiose Orthopédie SA, Yverdon-les-Bains ; Cours EPFL Biomatériaux. (21.11.2008).
- [6] J. Thanner, "The acetabular component in total hip arthroplasty. Evaluation of different fixation principles", Acta Orthopaedica Scandinavica. 70 (286) (1999), 1-41.
- [7] A. Lopez, "Etude des phénomènes physico-chimiques d'un contact céramique-métal soumis à des sollicitations mécaniques en environnement corrosif, Thèse, ENSMSE(1992), n°63T.
- [8] Norme ISO 14242-1, "Loading and displacements parameters for wear testing machines and corresponding environmental conditions for test", Implants for surgery - Wear of total prostheses. Part 1 (2002).
- [9] T. Gruen, G.Mc Neice, H.C. Amstutz, "Modes of failures of cemented stem type femoral components: a radiographic analysis of loosening", Clinical Orthopaedics. 141 (1979), 17-27.
- [10] A. Grill, "Diamond-like carbon : state of the art", Diamond and Related Materials. 8 (1999), 428-434.
- [11] M. Tiainen, "Amorphous carbon as a bio-mechanical coating—mechanical properties and biological applications", Diamond and Related Materials. 10 (2001), 153-160.

## **REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES**

- [12] A. Milles, "Les biomatériaux propriétés, applications et perspectives", Mémoire d'ingénieur d'état Université de Batna. (2007).
- [13] G. Texier, "Elaborations et caractérisations micro et nanostructurales des alliages à base de titane à destination biomédicale", Thèse, INSA de Rennes. N° D 05-20 (2005).
- [14] Y. Li, L.J. Rong, Y.Y. Li et V.E. Gjunter, "Synthesis of porous Ni-Ti shape-memory alloys by self-propagating high-temperature synthesis: reaction mechanism and anisotropy in pore structure", *Acta Materialia*. 48 (2000), 3895-3904.
- [15] Williams, D. F.. *Definitions in Biomaterials. Proceedings of a Consensus Conference of the European Society for Biomaterials.* Vol. 4, Chester, England, March 3-5, 1986. New York, Elsevier, 1987.
- [16] Bergmann G., Graichen W., Rohlmann A., Hip joint loading during walking and running, measured in two patients. *Journal of Biomechanics*, 1993, 26:969-990
- [17] Williams, D. F. *Definitions in Biomaterials. Proceedings of a Consensus Conference of the European Society for Biomaterials.* Vol. 4, Chester, England, March 3-5, 1986. New York, Elsevier, 1987
- [18] C. Wirth, "Influence de l'état de surface de l'alliage nickel-titane sur le comportement cellulaire". Mémoire magister Présenté dans Ecole pratique des hautes études sciences de la Vie et de la Terre (2004).
- [19] H.F. Hildebrand & J.C. Hornez, "Biological response and biocompatibility", *Metals as Biomaterials*. éd. Wiley and Sons. (1998), 265-290.
- [20] G. Nicolas, D. Geiger, C. Oddou, C. Hamonet, "Des fils d'alliages à mémoire de formes utilisés comme actionneurs d'orthèses dynamiques programmables", *Proceedings du Colloque Mécano-Transduction*. (2000), 123-130.
- [21] [WANG99a] Wang A., Yue S., Bodyn JD., Chan FW., Medly JB., Surface characterization of metal-on-metal hip implants tested in a hip simulator. *Wear* 225- 229, 1999:708-715.
- [22] HERM05] Hernandez-Rodriguez MAL., Mercado-Salis RD., Perez-Unueta AJ., Martinez -Delgado DI; Cantu-Sifuentes M., Wear of cast metal-on-metal pairs for total replacement hip prostheses. *Wear*, 2005, 259:958- 963.
- [23] J.A. Planell, F.J. Gil, "Contribution of metals and alloys to the design and development of biomaterials", *Anales de Química Int. E d.* 93 (1997), 17-21.

## *REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES*

- [24] K. Wang, L. Gustavson et J. Dumbleton, "Low modulus, high strength, biocompatible alloy for medical implants", *Titanium Science and Technology*. 92 (1993), 2697-2704.
- [25] <http://www.azom.com/properties.aspx?ArticleID=2064>
- [26] Bolzoni, Leandro, et al. "Comparison of Microstructure and Properties of Ti-6Al-7Nb Alloy Processed by Different Powder Metallurgy Routes." *Key Engineering Materials*. Vol. 551. 2013
- [27] [http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S010466321998000400002&script=sci\\_arttext](http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S010466321998000400002&script=sci_arttext)
- [28] A. Yamamoto, R. Honma, A. Tanaka, M. Sumita, "Generic tendency of metal salt cytotoxicity for six cell lines", *Biomedical and Materials Research*. 47 (1999), 396-403.
- [29] Y. Combres, "Mise en forme des alliages de titane", *Technique de l'ingénieur*. M3160 (2010), 1-14.
- [30] G. Maeder, "Application de la diffraction des rayons X à la métallurgie- métallographie et techniques d'analyses", *PYC livres chapitre 10* (1998), 143-150.
- [31] L. Avril, "Elaboration de revêtements sur un acier inoxydable, simulation de la fusion par irradiation laser, caractérisation structurale, mécanique et tribologique", thèse, ENSAM Paris. (N° d'ordre : 2003-16).
- [32] O. Vingsbo, J. Schön, "Gross Slip Criteria in Fretting", *Wear*. 162-164 (1993) 347-356.
- [33] A. Boucheham, "Etude des alliages à base Co-Cr", *Mémoire de magister*, Université de Constantine. (2010).

**IV. INTRODUCTION**

Dans ce chapitre nous présentons les résultats obtenus (publiés dans plusieurs articles) pour les différentes caractérisations microstructurales, métallurgiques, électrochimiques et tribologiques utilisées sur les matériaux étudiés Ti-4Al-6V et Ti-6Al-7Nb. Plusieurs techniques de caractérisations sont utilisées à savoir : Analyse spectrale, Analyse par EDS, Analyse métallographique, Analyse par DRX, Profil de microdureté, État de surface

**IV.1. CARACTERISATIONS MICRO-STRUCTURALE ET DISCUSSION****IV.1.1.PREPARATION DE SURFACE**

Des échantillons polis mécaniquement ont été préparés en utilisant du papier abrasif (granulométrie finale de 600 à 15  $\mu\text{m}$  de diamètre), polis ultérieurement avec une pâte diamantée de 10  $\mu\text{m}$  dans l'huile et enfin avec une suspension de  $\text{SiO}_2$  de 0,06  $\mu\text{m}$ . Immédiatement après le polissage, on a utilisé le procédé de nettoyage de surface suivant: dégraissage dans l'éthanol, rinçage dans de l'eau dé-ionisée courante, immersion dans une solution de  $\text{HNO}_3$  à 30% pendant 1 min avec agitation ultrasonique, neutralisation et rinçage dans de l'eau dé-ionisée courante et séchage final avec Les échantillons passivés ont été polis, puis incubés dans de l' $\text{HNO}_3$  à 30% en volume pendant 15 min à température ambiante et rincés à l'eau déminéralisée et séchés à l'air chaud. Pour étudier l'effet du décapage, échantillons avec quatre surfaces de départ différentes (polies, travaillées à froid et recuites, tourné, coupé) ont été décapés. Avant le traitement, les échantillons ont été dégraissés pendant 3 min à pH 12 dans une solution nettoyante couramment utilisée (Deconex 15PF, Merck) avec une agitation ultrasonique, puis rincés à l'eau courante chaude et à l'eau courante déminéralisée.

Le décapage a été effectué dans une solution de HF 0,18 M et de  $\text{HNO}_3$  1,88 M dans de l'eau dé-ionisée à 20 ° C, en utilisant des temps différents, avec et sans agitation par ultrasons. Les échantillons ont ensuite été rincés et neutralisés dans de l'eau dé-ionisée et séchés à l'air chaud. Tous les échantillons ont été enveloppés dans une feuille d'aluminium pour être stockés jusqu'à ce qu'ils soient introduits dans le système à ultravide (UHV) de l'instrument XPS.

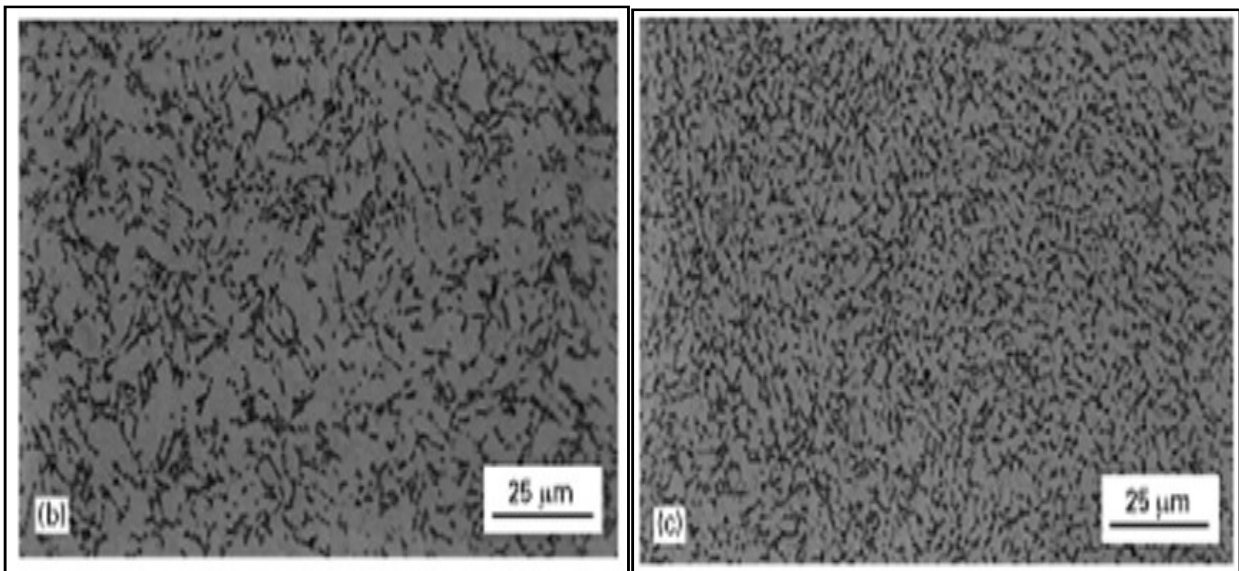
#### IV.1.2. CHARACTERIZATION DE SURFACE

Des techniques de métallographie standard ont été utilisées pour caractériser la microstructure des trois matériaux utilisés dans cette étude. La topographie des surfaces des échantillons après différents prétraitements a été étudiée par MEB en utilisant un Jeol 840 A. Sur les surfaces des alliages, des zones de composition élémentaire différente ont été détectées en mode de contraste de composition (électrons rétrodiffusés) et analysées spécifiquement à l'aide de rayons X dispersifs. Analyse (EDX) (Tracor Northen TN 5400). Les valeurs de rugosité ont été mesurées avec un profilomètre laser sans contact développé par UBM. La résolution latérale de cette méthode est donnée par la taille du faisceau laser focalisé, qui est d'environ 1  $\mu\text{m}$  pour l'instrument utilisé, et la résolution z est d'environ 0,01  $\mu\text{m}$ . Les lignes de balayage ont été prises sur une longueur de 1,75 mm avec 1400 points  $\text{mm}^{-1}$  pour les surfaces polies et 5,6 mm avec 500 points  $\text{mm}^{-1}$  pour les surfaces décapées. La valeur de rugosité,  $R_a$  (moyenne arithmétique des valeurs absolues de tous les points du profil),  $Rz_{\text{iso}}$  (moyenne arithmétique des cinq pics de profil les plus élevés et cinq vallées de profil les plus basses sur toute la trace mesurée) et  $N_r$  (pics normalisés sur une longueur de profil de 10 mm) ont été calculées en utilisant le logiciel fourni par UBM. Dans le calcul des valeurs de rugosité, la limite de coupure a été fixée à 0,25 mm pour les surfaces polies et à 0,8 mm pour les surfaces décapées.

Les spectres XPS ont été enregistrés en utilisant un rayonnement  $\text{MgK}_\alpha$  non monochromatisme à 300 W (12 kV). Le vide instrumental était de  $(2,5) 10^{-8}$  mbar. Les mesures ont été faites à un angle de décollage de  $90^\circ$  par rapport à la surface de l'échantillon. La zone d'information est typiquement  $9 \times 9 \text{ mm}^2$  et les résultats représentent donc une moyenne latéralement composition chimique. Des balayages sur une plage d'énergie de liaison de 0 - 1150 eV ont été effectués pour chaque échantillon avec une énergie de passage du détecteur constante de 50 eV, suivie de spectres à haute résolution avec une énergie de passage du détecteur de 14 eV. La largeur de ligne du signal Ag (3d5 / 2) dans le mode haute résolution est typiquement  $<1$  eV avec une hauteur de 120 000 comptes  $\text{s}^{-1}$ . [1]

### IV.1.3. MICROSTRUCTURE ET TOPOGRAPHIE DE SURFACE

La métallographie (figure IV-1) et les images MEB des alliages polis (figure-2) montrent clairement la microstructure duplex attendue. Al stabilise la phase  $\alpha$  à basse température (hexagonal serré), tandis que Nb (ou V) stabilise une petite quantité de la phase  $\beta$  à haute température (cubique centré). Cette dernière phase contient donc une concentration plus élevée de Nb (ou V), tandis que Al est enrichi en phase  $\alpha$ . La microstructure résultante de ces alliages peut être décrite comme des grains constitués d'une phase pure entourée d'un mélange de  $\alpha$  et de petites quantités de  $\beta$ . Les grains  $\alpha$  sont un peu plus gros pour le Ti-6Al-7Nb que pour le Ti-6Al-4V Alliage.



**Figure IV-1** Analyse métallographique de (b) Ti-6Al-7Nb et (c) Ti-6Al-4V.

Les surfaces décapées étudiées par MEB montrent des structures de surface spécifiques au matériau (figure IV-1). Ti est décapé de façon irrégulière. La vitesse de décapage dépend de l'orientation des grains, ce qui conduit à une topographie rugueuse de la surface et à la formation des puits (figure-1a). Le Ti-6Al-7Nb est sélectivement décapé avec la dissolution en phase  $\alpha$  à un taux plus élevé. Par conséquent, les phases  $\beta$  provenant des crêtes comme illustré sur la figure 1b avec la phase  $\beta$  apparaissant plus brillante en raison de l'émission d'électrons secondaires supérieure. L'alliage Ti-6Al-4V décapé montre également une topographie reflétant sa microstructure (figure c). Comparée à Ti-6Al-7Nb, une topographie plus fine est développée en

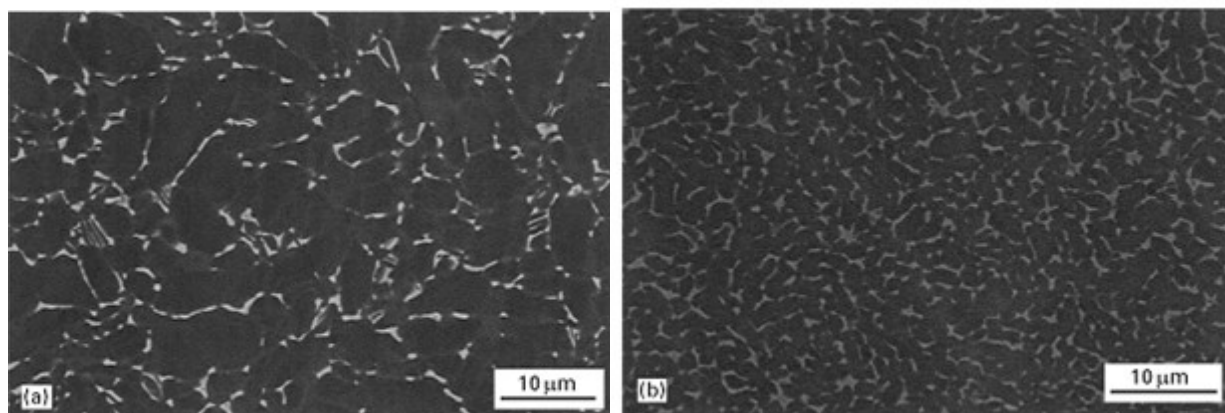
raison de la microstructure fine et peut-être aussi du taux de décapage des phases  $\alpha$  et  $\beta$  correspondent plus étroitement que dans le cas de l'alliage contenant du Nb.

$R_a$ ,  $R_z$  ISO et  $N_r$  ont été déterminés par profilométrie laser sans contact sur les différentes surfaces (Tableau-1). Comme prévu, les surfaces polies sont beaucoup plus lisses que les surfaces décapées pour les trois matériaux. Pour étudier spécifiquement l'influence du type de matériau sur la rugosité de surface, des échantillons polis de chaque matériau ont été décapés dans les mêmes conditions (par ultrasons pendant 10 min). Les résultats montrent que les surfaces décapées de Ti-6Al-4V sont plus lisses que les surfaces Ti (CP) ou Ti-6Al-7Nb surfaces. L'état de surface avant le décapage influence également les valeurs de rugosité, comme on peut le voir des différences se produisant entre poli et traité à froid et recuit (pour Ti (CP)), poli par rapport à retourné (Ti-6Al-7Nb) et poli par rapport à coupé (pour Ti-6Al-4V). En outre, l'agitation ultrasonique influence également la rugosité de surfaces de Ti (CP), mais seulement lorsque les échantillons ont été polis avant le décapage.

**Tableau IV-1 :** Paramètres de rugosité de surface de surfaces préparées différemment sur Ti (cp), Ti-6Al-7Nb et Ti-6Al-4V, mesurés avec un profilomètre laser sans contact

Material	Pretreatment	Pickling	Roughness values		
			$R_a$ ( $\mu\text{m}$ )	$R_{z_{iso}}$ ( $\mu\text{m}$ )	$N_r$ ( $\text{cm}^{-2}$ )
<b>Without pickling</b>					
c.p. Ti	Polished or passivated	None	$0.042 \pm 0.004$	$0.72 \pm 0.13$	$0 \pm 0$
Ti-6Al-7Nb	Polished or passivated	None	$0.009 \pm 0.001$	$0.14 \pm 0.07$	$0 \pm 0$
Ti-6Al-4V	Polished or passivated	None	$0.017 \pm 0.002$	$0.14 \pm 0.03$	$0 \pm 0$
<b>Influence of the type of material on the surface roughness after pickling</b>					
c.p. Ti	Polished	10 min <sup>a</sup>	$0.52 \pm 0.05$	$6.19 \pm 0.56$	$209.1 \pm 20.1$
Ti-6Al-7Nb	Polished	10 min <sup>a</sup>	$0.60 \pm 0.04$	$5.74 \pm 0.32$	$548.1 \pm 35.1$
Ti-6Al-4V	Polished	10 min <sup>a</sup>	$0.36 \pm 0.04$	$3.85 \pm 0.35$	$287.4 \pm 67.1$
<b>Cold-worked + annealed pickled versus polished pickled surfaces for c.p. Ti</b>					
	Cold-worked + annealed	3 min <sup>a</sup>	$1.02 \pm 0.08$	$10.43 \pm 1.07$	$522.7 \pm 19.6$
	Polished	3 min <sup>a</sup>	$0.49 \pm 0.08$	$5.80 \pm 0.97$	$204.9 \pm 31.3$
<b>Turned pickled versus polished pickled surfaces for Ti-6Al-7Nb</b>					
	Turned	4 min <sup>a</sup>	$1.25 \pm 0.08$	$9.12 \pm 0.88$	$349.0 \pm 20.5$
	Polished	10 min <sup>a</sup>	$0.60 \pm 0.04$	$5.74 \pm 0.32$	$548.1 \pm 35.1$
<b>Cut pickled versus polished pickled surfaces for Ti-6Al-4V</b>					
	Cut	10 min <sup>a</sup>	$0.59 \pm 0.06$	$6.94 \pm 0.71$	$290.3 \pm 14.5$
	Polished	10 min <sup>a</sup>	$0.36 \pm 0.04$	$3.85 \pm 0.35$	$287.4 \pm 67.1$
<b>Influence of ultrasonic agitation during pickling on c.p. Ti</b>					
	Cold-worked + annealed	3 min <sup>a</sup>	$1.02 \pm 0.08$	$10.43 \pm 1.07$	$522.7 \pm 19.6$
	Cold-worked + annealed	3 min	$0.95 \pm 0.03$	$9.39 \pm 0.98$	$522.2 \pm 25.1$
	Polished	3 min <sup>a</sup>	$0.49 \pm 0.08$	$5.80 \pm 0.97$	$204.9 \pm 31.3$
	Polished	3 min	$0.24 \pm 0.02$	$2.94 \pm 0.54$	$94.5 \pm 20.2$

<sup>a</sup> With ultrasonic agitation during pickling.



**Figure IV-2** images MEB (mode de contraste de composition) des alliages polis, Ti-6Al-7Nb (a), et Ti-6Al-4V (b).

#### IV.1.2.1. Composition chimique de la surface par XPS

(Spectroscopie photoélectronique par rayons X)

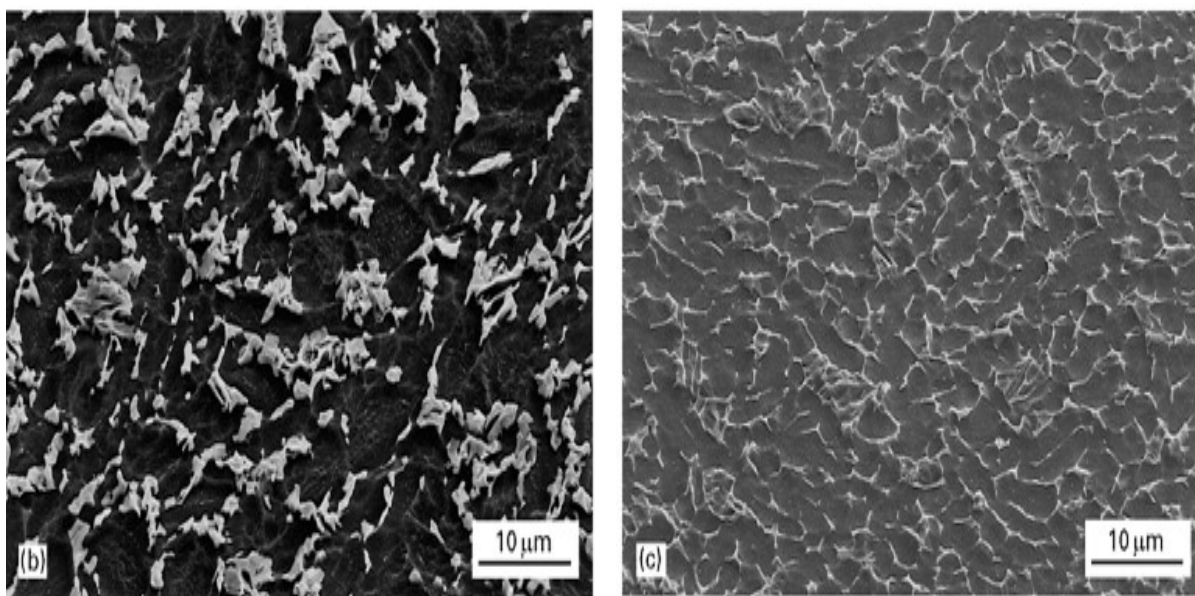
La composition de surface telle que déterminée par XPS quantitatif et les énergies de liaison mesurées pour Ti, Al, Nb et V sont données dans les tableaux IV- 2 et IV-3, respectivement.

**Tableau IV-2** Analyse XPS: composition de surface quantitative (en %) et épaisseur de couche d'oxyde (nm), de Ti-6Al-7Nb et Ti-6Al-4V après différents traitements de surface [2]

Element	Ti-6Al-7Nb			Ti-6Al-4V		
	Polished	Passivated	Pickled	Polished	Passivated	Pickled
Ti	19.7 ± 0.4	21.5 ± 1.1	19.9 ± 0.6	13.8 ± 1.0	19.2 ± 1.4	17.2 ± 1.4
Al	3.6 ± 0.3	4.0 ± 0.5	2.2 ± 0.5	3.3 ± 0.6	2.6 ± 0.8	3.5 ± 0.3
Nb	0.7 ± 0.1	0.9 ± 0.1	3.3 ± 0.2	—	—	—
V	—	—	—	0.29 ± 0.06 <sup>b</sup>	0.54 ± 0.04 <sup>b</sup>	0.67 ± 0.05
O	53.4 ± 1.0	52.8 ± 2.9	58.1 ± 1.7	46.7 ± 1.6	50.9 ± 1.7	50.2 ± 3.1
C	18.2 ± 1.0	18.6 ± 3.9	15.4 ± 2.7	30.2 ± 2.8	23.8 ± 2.2	26.8 ± 3.5
N	0.6 ± 0.2	1.0 ± 0.4	0.4 ± 0.3	1.3 ± 0.5	1.2 ± 0.4	1.5 ± 0.3
Additionally detected elements	Si, Ca, P, Na, F, Zn, Pb	Si, Ca, P	F, Na	Si, Ca, Na, S, P, Zn	Si, S	Si, S
Relative oxide thickness	5.0 ± 0.1	4.7 ± 0.1	5.9 ± 0.1	4.8 ± 0.1	4.9 ± 0.2	> 6

**Tableau IV-3** : Energies de liaison mesurées avec XPS pour Ti, Al, Nb et V

Element	Binding energy (eV)	Assigned chemical state
Ti (2p <sub>3/2</sub> )	459.1 ± 0.2	Ti (IV), TiO <sub>2</sub>
	457.3 ± 0.3	Ti (III), Ti <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	455.7 ± 0.2	Ti (II), TiO
	454.1 ± 0.2	Ti (metallic)
Al (2p)	74.8 ± 0.3	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Nb (3d)	207.8 ± 0.1	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
V (2p)	516.4 ± 0.4	V-oxide

**Figure IV-3** : Surfaces décapées par HNO<sub>3</sub>-HF (10 min, avec agitation par ultrasons) de (b) Ti-6Al-7Nb et (c) Ti-6Al-4V étudiées par MEB

#### IV.1.2.2. Décapage sur des alliages de titane

L'effet de la microstructure de l'alliage sur la topographie de surface après décapage doit être souligné. Bien que Ti-6Al-7Nb montre le même  $R_a$  et  $R_z$  ISO valeurs comme Ti (cp) après 10 min de décapage sur des surfaces polies, une grande différence dans les valeurs  $N_r$  (nombre de pics) est observée, suggérant des structures de surface très différentes dans les deux cas. MEB

démontre que les deux alliages développent une topographie de surface lors du décapage en fonction de leur microstructure spécifique et de la réactivité de la phase métallurgique. Dans les deux alliages, la phase  $\beta$  est moins rapidement attaquée par le bain d'acide  $\text{HNO}_3$ -HF et, au cours du processus de décapage, forme des crêtes. D'autre part, la phase  $\alpha$  est attaquée préférentiellement, en particulier dans les zones proches de la ségrégation  $\beta$ . Ceci est considéré comme un effet des différences de potentiel électrochimique, la phase étant plus anodique par rapport à la phase  $\beta$ . La rugosité qui se développe au cours du décapage dépend de la vitesse de dissolution relative des deux phases métallurgiques présentes et de la taille moyenne de la phase  $\beta$ . Cependant, les deux alliages montrent des différences subtiles dans leur réponse au décapage. La phase  $\beta$  contenant du Nb a clairement une très faible solubilité dans la solution de décapage et reste presque non attaquée sur la surface, formant des crêtes très pointues. D'autre part, la phase  $\beta$  contenant V contient un taux de dissolution plus comparable à celui de la phase  $\alpha$ . Conjointement au fait que la microstructure est plus fine pour l'alliage V, il est donc compréhensible que le niveau de rugosité qui se développe sur l'alliage V soit inférieur à celui de l'alliage Nb. Afin de relier les observations MEB aux résultats XPS, les images MEB ont été évaluées quantitativement en utilisant un analyseur d'image. Le tableau-4 montre comparaison des rapports relatifs de la phase  $\beta$  à la surface totale et des rapports XPS correspondants. Bien qu'on ne puisse pas s'attendre à une relation quantitative, les deux méthodes montrent la même tendance, c'est-à-dire une augmentation relative de la proportion de la phase  $\beta$  à la surface après le décapage  $\text{HNO}_3$ -HF.

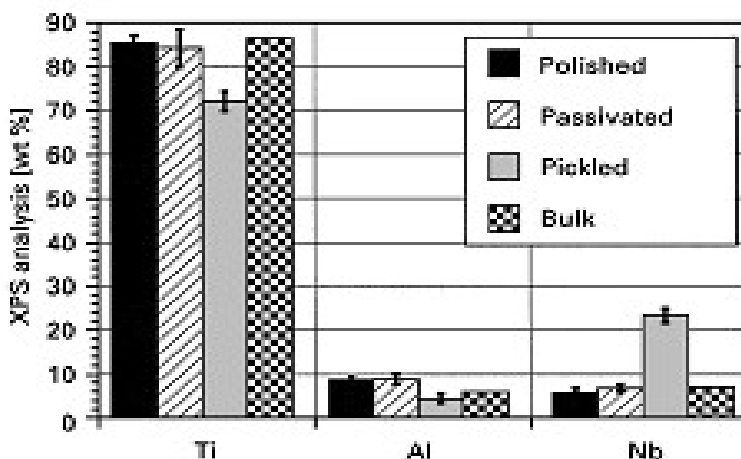
**Tableau IV-4** : Rapport de Nb / Ti ou V / Ti à partir de XPS et fraction relative de phase  $\beta$  / ( $\alpha$  +  $\beta$ ) (analyseur d'image) sur des surfaces polies et décapées (10 min avec traitement par ultrasons), respectivement [3]

Alloy	Surface treatment	XPS ratio Nb (V)/Ti (at %/at %)	SEM $\beta$ /( $\alpha$ + $\beta$ )-phase (area/area)
Ti-6Al-7Nb	Polished	0.03 ± 0.01	0.08 ± 0.02
	Pickled	0.13 ± 0.05	0.28 ± 0.06
Ti-6Al-4V	Polished	0.02 ± 0.01	0.10 ± 0.02
	Pickled	0.03 ± 0.01	0.14 ± 0.03

## IV.1.2.3. Compositions chimique de Surface

- **Ti-6Al-7Nb**

Comme dans le cas de Ti (CP), la surface se compose principalement d'oxyde de titane, mais en plus les éléments d'alliage sont incorporés dans le film d'oxyde dans leurs états d'oxydation les plus stables, à savoir  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . Traces de Ca, Si, Zn, Cu, P, Na, Pb et F ont été détectés sur les échantillons polis, alors que seuls les échantillons Si, Ca et P ont été trouvés sur les échantillons passivés. On peut conclure que la passivation par  $\text{HNO}_3$  a efficacement éliminé les contaminants Zn, Cu et Pb. Sur les échantillons marinés, seules des traces de F, Na et Si ont été détectées. La figure-4 compare les concentrations de surface XPS (% en poids) de Ti, Al, Nb avec la composition en masse. Sur les échantillons polis et passivés, la concentration d'Al est augmentée à la surface, tandis que la concentration de Nb à la surface est similaire à celle de la masse. Les échantillons de Ti-6Al-7Nb décapés montrent, en revanche, une quantité significativement plus élevée de Nb à la surface. La stérilisation n'a pas conduit à un changement significatif de la composition de surface

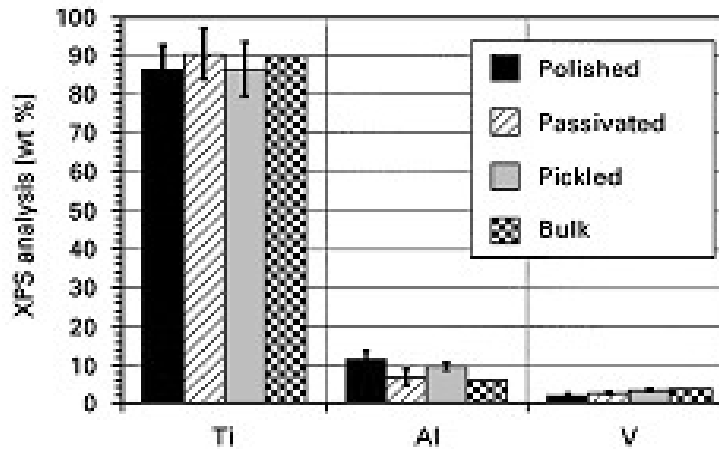


**Figure IV-4** : Rapport de Nb / Ti ou V / Ti à partir de XPS et fraction relative de phase  $\beta$  / ( $\alpha + \beta$ ) (analyseur d'image) sur des surfaces polies et décapées (10 min avec traitement par ultrasons), respectivement. [3]

- **Ti-6Al-4V**

Ti, Al, O, C et N sont présents sur les surfaces de tous les échantillons. V n'a été détecté que lors de l'utilisation d'un rayonnement d'excitation monochrome ( $\lambda$  5700). La surface est composée principalement d'oxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ ), avec l'addition des éléments d'alliage sous forme oxydée. Al est présent sous forme d' $\text{Al}_2\text{O}_3$ , où la situation avec V est moins claire:

l'énergie de liaison expérimentale est dans une gamme où différents états d'oxydation [V (III), V (IV) et V (V)] ont été rapportés dans la littérature [29]. La concentration en surface d'Al est plus élevée tandis que la concentration en V est plus faible à la surface par rapport à la masse (figure 6). Le décapage augmente la concentration superficielle de V au-dessus de celle de l'échantillon poli



**Figure IV-5 :** Composition d'alliage Ti-6Al-4V à la surface (données XPS converties en pourcentage en poids, normalisées à Ti + Al + V "100% en poids) par rapport à la composition en masse. [3]

### Conclusions

La composition du film d'oxyde natif épais de 4 à 6 nm dépend du prétraitement mécanique et chimique de la surface. Des films d'oxydes sur les alliages Ti-6Al-7Nb et Ti-6Al-4V, se développé naturellement à température ambiante, contiennent les éléments d'alliage sous forme oxydée. Sur les surfaces polies mécaniquement, l'aluminium dans le film d'oxyde est enrichi par rapport à la concentration en vrac, le niobium est présent approximativement au même niveau et le vanadium est fortement appauvri. On s'attend à ce que la présence des éléments d'alliage dans la couche d'oxyde influence les réactions entre la surface de l'implant et l'environnement biologique.

Le traitement à l'acide nitrique s'est avéré n'avoir aucun effet significatif sur les paramètres de rugosité de surface, car la vitesse de dissolution était évidemment très faible pour les phases  $\alpha$  et  $\beta$  présentes dans les alliages. Ni la phase  $\alpha$  ni la phase  $\beta$  n'étaient attaquées préférentiellement.

## IV.2. CARACTERISATIONS ELECTROCHIMIQUES ET DISCUSSION

### IV.2.1 Techniques stationnaires

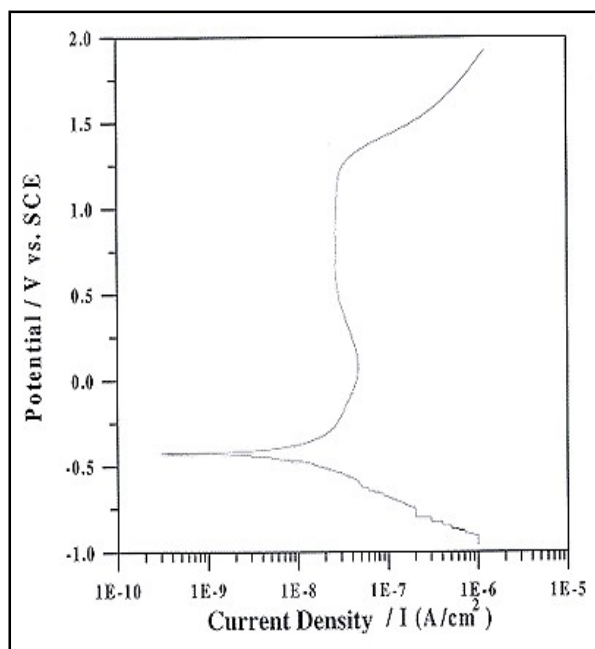
#### IV.2.1.1 Résistance de la polarisation (Polarisation potentiodynamique)

Les figures-6 à 8 présentent les courbes de polarisation anodique pour le titane pur, pour l'alliage Ti-6Al-4V et pour l'alliage Ti-6Al-7Nb, respectivement. L'évolution de l'intensité du courant en fonction du potentiel (par rapport à l'électrode au calomel saturée) peut être utilisée dans l'évaluation de la résistance à la corrosion d'un matériau donné dans un milieu corrosif. Comme procédure courante, tous les tests de polarisation ont démarré avec un potentiel négatif de -1,0 V vs. ECS, augmentant jusqu'à des valeurs plus positives. La partie initiale des courbes de polarisation anodique est liée au début du processus de corrosion, où le métal interagit directement avec le milieu, conduisant à une corrosion active. Dans l'étape suivante, une couche de passivation est formée, puis la densité de courant devient constante. Cette couche est constituée d'oxydes métalliques qui protègent le métal contre la corrosion et la cinétique de leur nucléation et de leur croissance a été étudiée (Rosa et al.1996). En tant que caractéristique commune, les figures-6à 8 montrent que dans une troisième étape, le déplacement du potentiel vers une valeur plus positive conduit à une densité de courant croissante. Ce comportement peut être attribué à la rupture de la couche de passivation, et donc à la cessation de la protection du métal donnant naissance à la corrosion par piqûres. Cependant, cette hypothèse n'est pas confirmée lors du balayage inverse du potentiel. Les courbes de polarisation obtenues lors des balayages avant et arrière du potentiel sont superposées et aucun potentiel de piqûre n'est observé. Dans la littérature, il a été démontré que le potentiel de piqûration se produit à des potentiels supérieurs à 6,0 V par rapport à ECS dans les alliages de titane (Aragon et al.1972). De plus, il est possible que la partie des courbes où une densité de courant croissante est observée indique une oxydation du milieu aqueux avec un dégagement d'oxygène conséquent. En considérant les courbes des figures-6 à 8, cet événement est observé dans une valeur potentielle de  $1,35 \pm 0,05$  V par rapport au ECS, et on sait que le potentiel d'équilibre formel pour cette réaction est de 1,48 V par rapport au SCE (Bard et al.1988). [4]

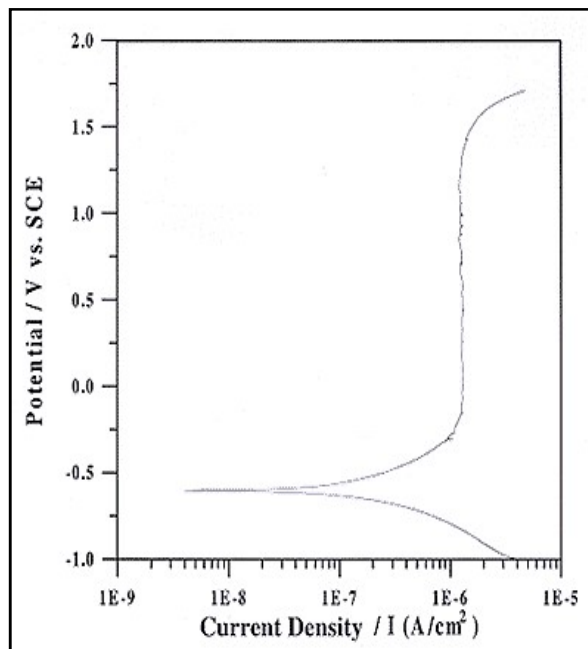
En utilisant la partie anodique de la courbe de polarisation, il est possible d'estimer le comportement à la corrosion d'un métal donné dans un milieu électrolytique, ce qui peut être

réalisé en mesurant l'extension de la gamme de potentiels dans laquelle se trouve la couche de passivation. En déterminant l'intensité actuelle de la passivation.

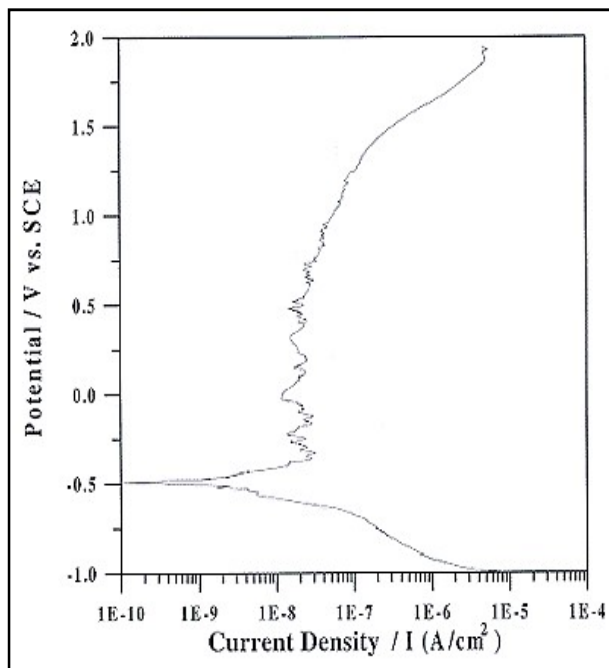
Une comparaison des courbes de polarisation anodique montrées aux figures-6 à 8 conduit à l'observation que la couche de passivation du titane pur est formée à  $-0,25$  V et que la densité de courant à l'état passif était supérieure à  $10^{-6}$  A / cm<sup>2</sup>. D'autre part, la courbe de polarisation pour l'alliage Ti-6Al-4V montre la formation de la couche de passivation à  $-0,25$  V et la densité de courant dans la région des potentiels sur laquelle l'alliage reste à l'état passif était inférieure à  $10^{-7}$  A / cm<sup>2</sup>. Enfin, l'observation du voltammogramme Ti-6Al-7Nb montre que la couche de passivation est obtenue à  $-0,4$  V, avec une densité de passivation de courant également inférieure à  $10^{-7}$  A / cm<sup>2</sup>. Comme caractéristique commune, la gamme de potentiel dans laquelle les matériaux étudiés restent à l'état passif s'étend sur plus de 1,0 V, alors que seulement 0,5 V au-dessus de  $-0,25$  V par rapport à SCE est suffisant pour qu'un matériau métallique présente une performance adéquate en tant que implant orthopédique (Semlitsch et al.1992). [5]



**Figure IV- 6:** Courbe de polarisation du Titane pur (cp). Taux de balayage de 0.1mV / s.



**Figure IV- 7:** La courbe de polarisation de l'alliage Ti-6Al-4V. Taux de balayage de 0.1mV / s.



**Figure IV- 8:** La courbe de polarisation de l'alliage Ti-6Al-7Nb. Taux de balayage de 0.1mV

De plus, dans le cas de l'alliage Ti-6Al-7Nb, un phénomène intéressant a été observé. La couche de passivation subit apparemment un processus continu de rupture partielle et de régénération. Cet événement est probablement lié à la présence de niobium dans l'alliage, qui se caractérise par son comportement en tant que métal de valve (Gatti, 1991) probablement catalysé par la présence d'ions chlorure dans l'électrolyte support.

Comme observé, ces matériaux montrent une résistance exceptionnelle à la corrosion. Cependant, en comparant les trois matériaux (titane pur et alliages Ti-6Al-4V et Ti-6Al-7Nb), on peut affirmer que les alliages présentent un meilleur comportement que le métal pur, en tant que densité de passivation le titane est plus grand que les intensités de courant pour les alliages de titane contenant du niobium ou du vanadium. D'autre part, l'alliage de niobium présentait des caractéristiques similaires au Ti-6Al-4V une fois qu'il présentait une résistance équivalente à la corrosion dans le milieu chloruré. Lorsque l'on considère l'extension potentielle dans laquelle le métal reste dans l'état passif, les résultats conduisent à supposer que les trois matériaux ont le même comportement.

**Conclusion**

Les alliages de titane contenant de l'aluminium et du niobium ont été fondus à l'arc, travaillés à chaud à 950 ° C et une caractérisation a été effectuée. L'analyse de la microstructure a révélé qu'une structure a + b était obtenue à température ambiante. Les échantillons à l'état fondu, qui ont été rapidement refroidis du champ de la phase b, présentaient une structure lamellaire à armure en panier de la phase a. Après le travail à chaud, les échantillons présentaient une structure plus fine de grains brisés. L'utilisation de différentes quantités de niobium, allant de 5 à 9% en poids conduit à différents niveaux de fraction volumique de la phase b à température ambiante. Une augmentation de la quantité de niobium a provoqué une augmentation de la quantité de la phase b. L'évaluation de la performance électrochimique a permis de conclure que l'alliage Ti-6Al-7Nb a un comportement de corrosion aussi bon que le comportement de l'alliage Ti-6Al-4V. Sur la base des résultats obtenus, on peut affirmer que l'alliage Ti-6Al-7Nb est un candidat potentiel en alliage pour remplacer l'alliage traditionnel Ti-6Al-4V dans les implants orthopédiques.

**IV.2.2. Spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS)**

Les études relatives ont été effectuées à un potentiel de circuit ouvert à l'aide d'un système électrochimique analyseur de fréquence de réponse (FRA). Des échantillons de titane ayant une surface exposée de 1 cm<sup>2</sup> ont été utilisés comme électrode de travail. Les spectres d'impédance ont été acquis dans la gamme de fréquences de 10<sup>4</sup> à 10<sup>-2</sup> Hz avec une onde sinusoïdale d'amplitude de 10mV générée par un analyseur de réponse en fréquence. Les parcelles de Nyquist et de Bode ont été obtenues après immersion des spécimens dans la solution d'essai pendant des heures différentes (0, 120, 240 et 360 h). Généralement, trois régions de fréquence se référant aux valeurs de haute, moyenne et basse fréquence sont obtenues à partir des spectres d'impédance.

Ce plateau à haute fréquence du  $|Z|$  les valeurs à  $f > 10^4$  Hz, avec l'angle de phase approchant 0, donne la valeur de la résistance ohmique ou de la solution,  $R_s$ , qui inclut les paramètres suivants: résistance d'électrolyte, géométrie de cellule, impédance des conducteurs et électrode de référence. La région de fréquence intermédiaire (10<sup>3</sup> à 10 Hz) a l'angle de phase maximum et le  $\log |Z|$  par rapport à  $\log f$  pente approchant -1. Ces réponses d'impédance

correspondent au comportement capacitif de l'électrode et décrivent les propriétés diélectriques du film de surface conducteur électronique. La région basse fréquence ( $f < 10\text{Hz}$ ) détecte le processus de transfert de charge électronique, le processus de transfert de masse (diffusion ou migration) ou d'autres processus de relaxation à l'interface film-électrolyte ou dans les pores du film de surface.

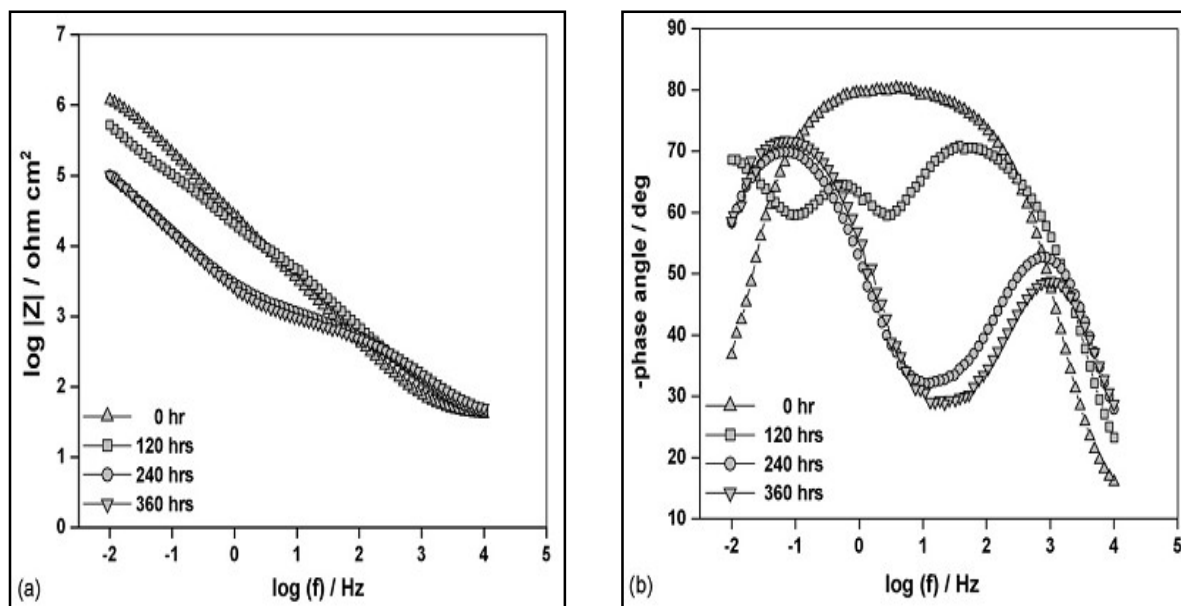
Les substrats ont été trempés dans une solution SBF pendant 360 h à  $37^\circ\text{C}$ , puis enlevés, lavés à l'acétone et séchés dans un banc propre. La morphologie de surface de l'alliage et sa composition avant et après immersion pendant 360 h ont été réalisées en JSM-840A microscope électronique à balayage (MEB) en conjugaison avec une analyse par rayons X à dispersion d'énergie (EDS).

#### **IV.2.2.1. Résultats d'impédance pour l'alliage Ti-6Al-7Nb dans une solution (SBF)**

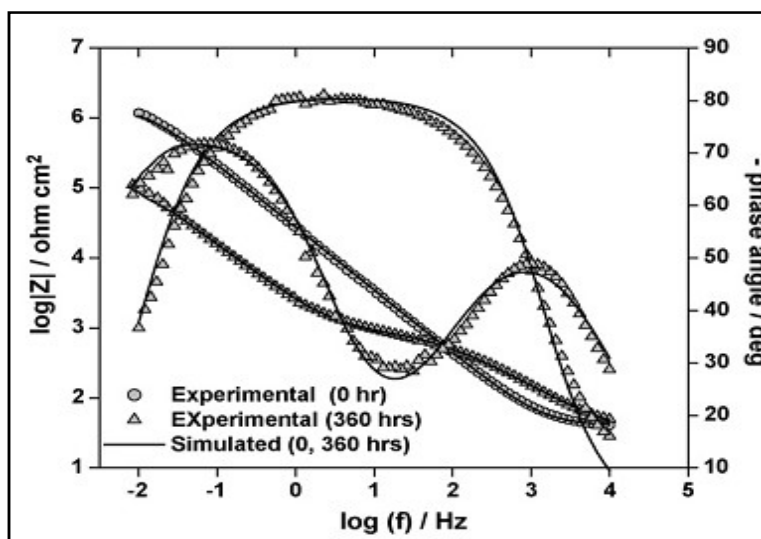
Les spectres d'impédance pour l'alliage Ti-6Al-7Nb à différentes heures d'immersion (0, 120, 240 et 360 h) dans une solution de SBF sont représentés sous forme de diagrammes de Bode et sont représentés sur les figures-9 a et b. Figure-9 a montrant le  $|Z|$  Le diagramme de Bode présentait une valeur d'impédance élevée à 0 h d'immersion, tandis que les valeurs d'impédance diminuaient avec l'augmentation du temps d'immersion jusqu'à 240 h. Cependant, après 240 h, il n'y a pas eu de changement significatif des valeurs d'impédance. A partir de la figure-9 b, l'angle de phase observé à basse fréquence pour une immersion immédiate était proche de  $-40^\circ$ . Cependant, à une fréquence intermédiaire, l'angle de phase s'est déplacé à  $-90^\circ$  et est resté constant sur une large plage de fréquences, indiquant une réponse quasi capacitive pour l'alliage. Cependant, avec l'augmentation du temps à 240 h d'immersion, l'alliage présentait deux comportements capacitifs distincts. En outre, à basse fréquence, les valeurs d'angle de phase ont été décalées à  $-60^\circ$ . A 360 h d'immersion, la nature des parcelles de Bode était similaire à celle de 240 h d'immersion. Les diagrammes Bode plots correspondant pour Ti-6Al-7Nb à 0 et 360 h sont visibles sur la figure-10. Les valeurs d'impédance élevée et l'angle de phase de  $-90^\circ$  sont indicatifs d'un seul film d'oxyde passif mince présent sur la surface à 0 h d'immersion.

La diminution de la valeur d'impédance observée pendant 240 et 360 h d'immersion indique une diminution de la résistance à la corrosion du film. Les deux comportements capacitifs distincts peuvent être attribués à la formation d'une nouvelle couche en plus de la

couche barrière. Les diagrammes de Bode inchangés à 240 et 360 h d'immersion n'ont indiqué aucun autre changement avec une augmentation du temps d'immersion après 240 h. Ce comportement peut être dû à la couverture de surface complète de la nouvelle couche sur la couche barrière. Preuves substantielles de la littérature [6-8] que le film formé en surface, après immersion prolongée dans une solution de SBF, présente une structure à deux couches composée d'une couche intérieure dense et d'une couche externe poreuse.



**Figure IV- 9:** La courbe de polarisation de l'alliage Ti-6Al-7Nb. Taux de balayage de 0.1mV: (a) diagramme de Bode ( $\log |Z|$  vs  $\log f$ ) et (b) diagramme de Bode (angle de phase vs.  $\log f$ ).



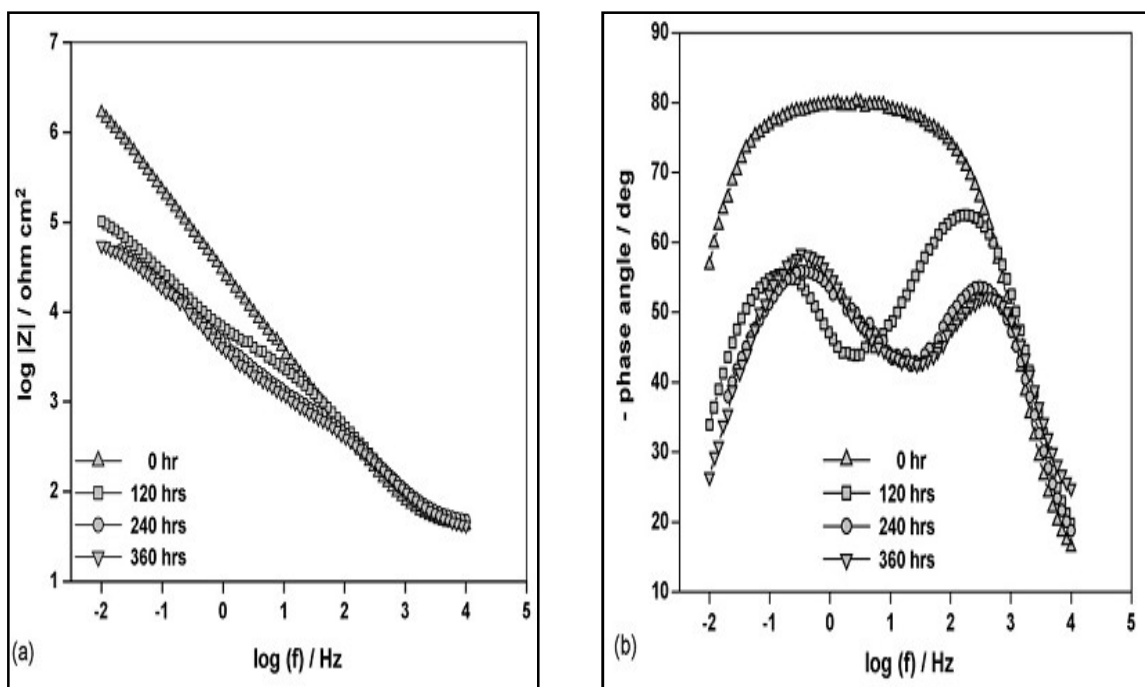
**Figure IV-10 :** Courbe d'impédance de Bode de l'alliage Ti-6Al-7Nb immergé dans une solution SBF pendant 0 et 360 h.

**IV.2.2.2. Résultats d'impédance pour l'alliage Ti-6Al-4V dans une solution (SBF)**

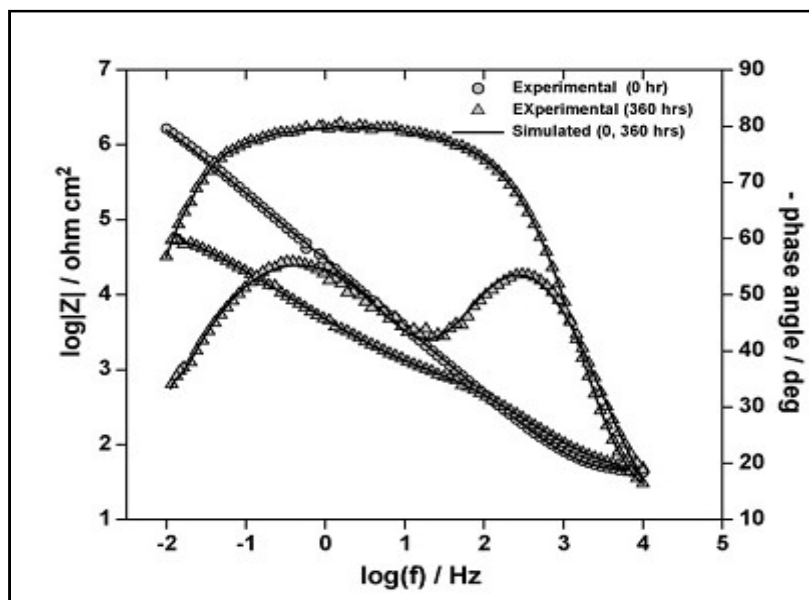
Les diagrammes de Bode pour l'alliage Ti-6Al-4V à différentes heures d'immersion (0, 120, 240 et 360 h) dans une solution de SBF sont représentés sur les figures-11 a et b. Le diagramme de Bode montré sur la Figure-11 a a révélé une diminution de l'impédance avec un temps croissant montrant des valeurs concordantes après 240 h d'immersion. La figure-11 b présente une réponse presque capacitive illustrée par un angle de phase proche de  $-90^\circ$  sur une large plage de fréquences, indiquant un film passif compact. Au fur et à mesure que l'heure d'immersion augmentait (120 h), l'angle de phase diminuait à près de  $-65^\circ$  et il y avait des différences dans les profils haute et moyenne, mais il existait une différence significative dans la réponse aux basses fréquences.

Les courbes de Bode mises en place pour 0 et 360 h sont représentées sur la figure-12. Comme dans le cas de l'alliage Ti-6Al-7Nb, un comportement similaire a été observé pour l'alliage Ti-6Al-4V. Cependant, l'angle de phase observé pour l'alliage Ti-6Al-4V avec une augmentation du temps d'immersion à la région de fréquence inférieure a été supprimé par rapport à l'alliage Ti-6Al-7Nb. De plus, à haute fréquence, l'angle de phase a été amélioré dans le cas de Ti-6Al-4V. Il est évident que les valeurs d'impédance pour l'alliage Ti-6Al-4V étaient moins que l'alliage Ti-6Al-7Nb.

Les changements dans la résistance du film passif des matériaux peuvent être attribués à des changements structurels dans les changements de volume dans la conductivité ionique ou électrique du film. Dans le cas de l'alliage Ti-6Al-4V, il a été rapporté que l'oxyde de vanadium formé à la surface de l'alliage Ti-6Al-4V se dissout et ceci la dissolution de l'oxyde de vanadium est encore renforcée par la présence d'ions  $\text{Cl}^-$ . [9]



**Figure IV-11 :** Courbe d'impédance de l'alliage Ti-6Al-4V à différentes heures d'immersion dans une solution SBF: (a) diagramme de Bode ( $\log |Z| = f(\log f)$ ) et (b) diagramme de Bode (angle de phase =  $f(\log f)$ ).



**Figure IV-12 :** Courbe d'impédance de Bode de l'alliage Ti-6Al-4V immergé dans une solution de SBF pendant 0 et 360 h.

**Conclusion**

Les techniques électrochimiques utilisées dans cette étude ont conduit aux conclusions suivantes.

Une densité de courant très faible a été obtenue pour l'alliage Ti-6Al-7Nb par rapport à l'alliage Ti-6Al-4V à 360 h dans la solution SBF en raison du film passif stable formé sur la surface de l'alliage Ti-6Al-7Nb.

Les résultats du SIE ont indiqué la présence d'une seule couche passive immédiatement après l'immersion pour les deux alliages. Cependant, l'alliage immergé pendant 360 h dans une solution de SBF présentait la présence d'une surface bicouche correspondant à une couche interne et une couche externe. En outre, les films formés sur les alliages ont été confirmés par une analyse MEB et EDS, car le calcium et le phosphate peuvent être dus à la formation d'apatite. [10]

**IV.3. CARACTERISATION TRIBOLOGIQUE ET DISCUSSION**

Dans ce chapitre on se propose d'évaluer le comportement à l'usure et au frottement des alliages à haute résistance Ti-6Al-7Nb utilisés dans la tige fémorale et comparer avec une barre cylindrique en alliage Ti-6Al-4V correspondant à la norme ISO 5832-3 partie 3 / 01-07-199 standard.

Le comportement tribologique a été étudié par des essais d'usure, en utilisant des tribomètres à billes et à disques. Ces tests consistaient à mesurer la perte de poids, et le coefficient de frottement des échantillons. Les essais de frottement et d'usure oscillante ont été réalisés en ambiance avec oscillation tribotester conformément aux normes ISO 7148, ASTM G99-95a et ASTM G133-95 dans des conditions différentes de charges normales (3, 6 et 10N) et vitesses de glissement (1, 15 et 25mm·s<sup>-1</sup>).

**IV.3.1. COEFFICIENT DE FROTTEMENT****IV.3.1.1. Perte de Masse**

La perte de masse des échantillons de titane, testés à une charge de 3,5 N, est approximativement proportionnelle au nombre de révolutions du disque. Néanmoins, l'usure était systématiquement supérieure à Ti-6Al-7Nb comme prévu. Le comportement observé pour les deux échantillons suggère que le mécanisme d'usure pendant le test est le même (usure abrasive).

Dans le cas des échantillons de Ti-6Al-4V, sa perte de poids était d'environ 85% de celle observée pour les échantillons de Ti-6Al-7Nb. Selon la loi d'Archard, la perte volumétrique du matériau est inversement proportionnelle à la valeur de dureté du matériau [11, 13]. Cela implique que plus la dureté de matériau, plus la perte de volume est faible. Les présents alliages présentent une différence significative dans les valeurs de dureté, de sorte que les données expérimentales d'usure par glissement sont bien corrélées avec la loi d'Archard.

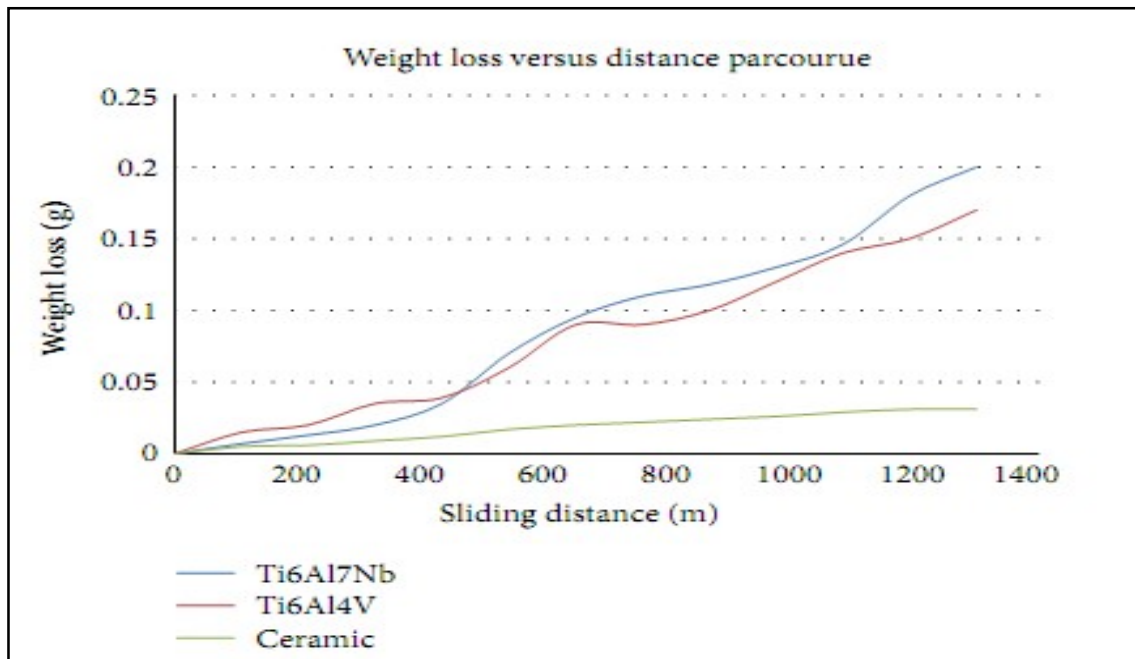
#### **IV.3.1.2. Coefficient de frottement.**

La dépendance du coefficient de frottement (COF) des alliages Ti-6Al-7Nb et Ti-6Al-4V sur la distance de glissement, c'est-à-dire le nombre de cycles, est donnée dans les Tableaux 5 et 6 et sur les Figures 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19 et 20, sont presque les uns dans les conditions de charge et de vitesse. L'analyse de ces courbes permet de distinguer plusieurs périodes ou régimes successifs de frottement et d'usure.

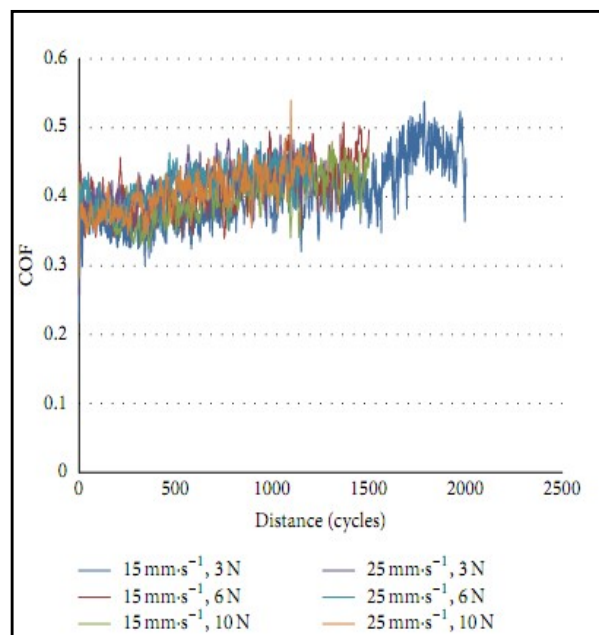
- ✓ La première est la période d'accommodation, au cours de laquelle le coefficient de frottement augmente rapidement, c'est la surface du premier corps le plus ductile [13], en l'occurrence l'acier. La rugosité de la surface de l'acier est réduite par la déformation plastique.
- ✓ La deuxième période est caractérisée par une légère diminution du coefficient de frottement. Probablement, le troisième corps sur la piste généré par l'usure par frottement de l'acier joue un rôle comparable à celui d'un lubrifiant solide.
- ✓ La troisième période est définie par une augmentation significative du coefficient de frottement. Le troisième corps est fragmenté et s'oxyde et joue probablement un rôle abrasif.
- ✓ La quatrième et dernière période correspond à la stabilisation du coefficient de frottement jusqu'à 1400.

On voit sur la figure 14 que le coefficient de frottement affiche une valeur inférieure (environ 0,248) jusqu'à 20 cycles, puis augmente jusqu'à la valeur moyenne de 0,4 entre 40 et 1000 cycles. La raison pourrait être due à une couche d'oxyde formée sur des alliages de titane et, par

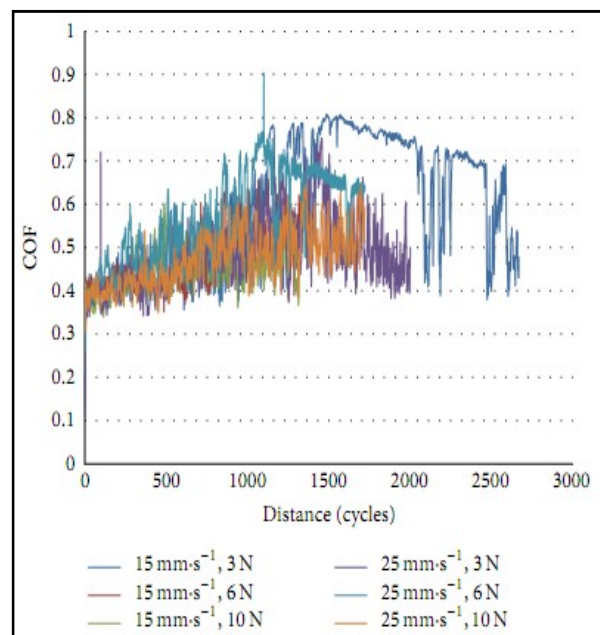
conséquent, le coefficient de frottement a montré la valeur inférieure. Cependant, cette couche d'oxyde a été déchirée et ensuite une bille d'acier 100Cr6 a été complètement touchée sur le substrat et, par conséquent, le coefficient de frottement a obtenu une valeur plus élevée (0,538). Les figures 14 et 15 montrent l'évolution des courbes de coefficient de friction de Ti-6Al-7Nb et Ti-6Al-4V, respectivement, dans différentes conditions de charges appliquées et de vitesses de glissement de remorquage (15 et 25 mm·s<sup>-1</sup>). Les résultats obtenus ont montré même forme pour toutes les courbes. La valeur moyenne du COF obtenue à 15 mm·s<sup>-1</sup> et sous 3N était de 0,54 et 0,8 pour l'alliage Ti-6Al-7Nb et Ti-6Al-4V, respectivement. Les résultats sont présentés aux figures IV-18 à 22 et aux tableaux IV-5 et 6.



**Figure IV-13:** Perte de masse des alliages Ti lors de l'usure en frottant contre le papier abrasif.



**Figure IV-14:** Coefficient de frottement de l’alliage Ti-6Al-7Nb par rapport au glissement à la vitesse de glissement (15 et 25 mm/s).



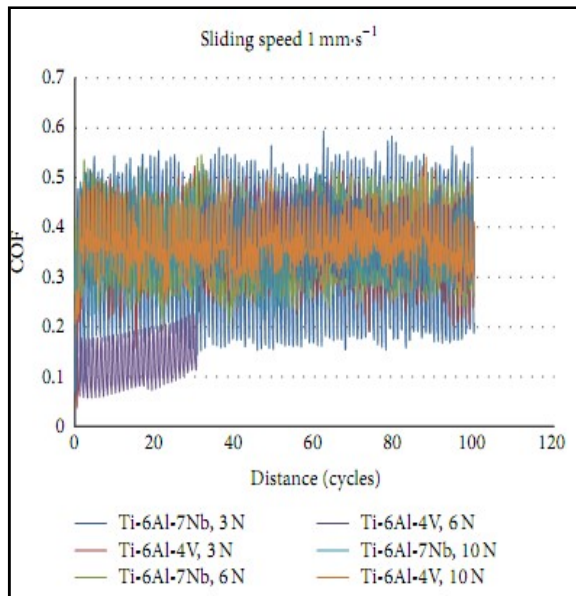
**Figure IV-15:** Coefficient de frottement de l’alliage Ti-6Al-4V par rapport au glissement à la vitesse de glissement (15 et 25 mm/s).

**Tableau IV-5:** Coefficient de frottement de l’alliage Ti-6Al-4V et Ti-6Al-7Nb à une vitesse de glissement de 1 mm/s (après un parcours à distance).

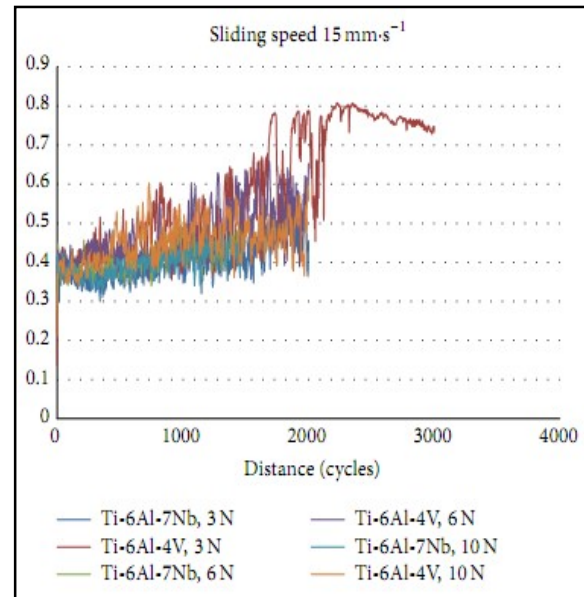
Speed/mm·s <sup>-1</sup>	COF Load/N	COF <sub>Start</sub>		COF <sub>Min</sub>		COF <sub>Max</sub>		COF <sub>Mean</sub>	
		Ti-6Al-4V	Ti6Al7Nb	Ti6Al4V	Ti6Al7Nb	Ti6Al4V	Ti6Al-7Nb	Ti6Al4V	Ti6Al7Nb
1	3	0,158	0,129	0,038	0,068	0,521	0,589	0,356	0,339
	6	0,064	0,325	0,058	0,197	0,498	0,546	0,297	0,36
	10	0,23	0,251	0,217	0,213	0,54	0,518	0,374	0,357
15	3	0,229	0,248	0,229	0,248	0,809	0,538	0,597	0,4
	6	0,406	0,405	0,351	0,339	0,659	0,508	0,473	0,413
	10	0,308	0,397	0,308	0,325	0,607	0,48	0,452	0,398
25	3	0,193	0,349	0,193	0,349	0,754	0,49	0,489	0,419
	6	0,355	0,333	0,355	0,333	0,904	0,482	0,565	0,418
	10	0,372	0,367	0,349	0,344	0,648	0,54	0,476	0,407

**Tableau IV-6:** Coefficient de frottement moyen de l'alliage Ti-6Al-4V et Ti-6Al-7Nb en fonction de la distance de glissement dans différentes conditions de charges et de vitesses de glissement.

Loads	1 mm·s <sup>-1</sup>		Sliding 15 mm·s <sup>-1</sup>		25 mm·s <sup>-1</sup>	
	Ti6Al4V	Ti6Al7Nb	Ti6Al4V	Ti6Al7Nb	Ti6Al4V	Ti6Al7Nb
3 N	0,356	0,339	0,597	0,4	0,489	0,419
6 N	0,297	0,36	0,473	0,413	0,565	0,418
10 N	0,374	0,357	0,452	0,398	0,476	0,407



**Figure IV-16:** Coefficient de frottement des alliages de titane en fonction de la distance de glissement à 1 mm/s

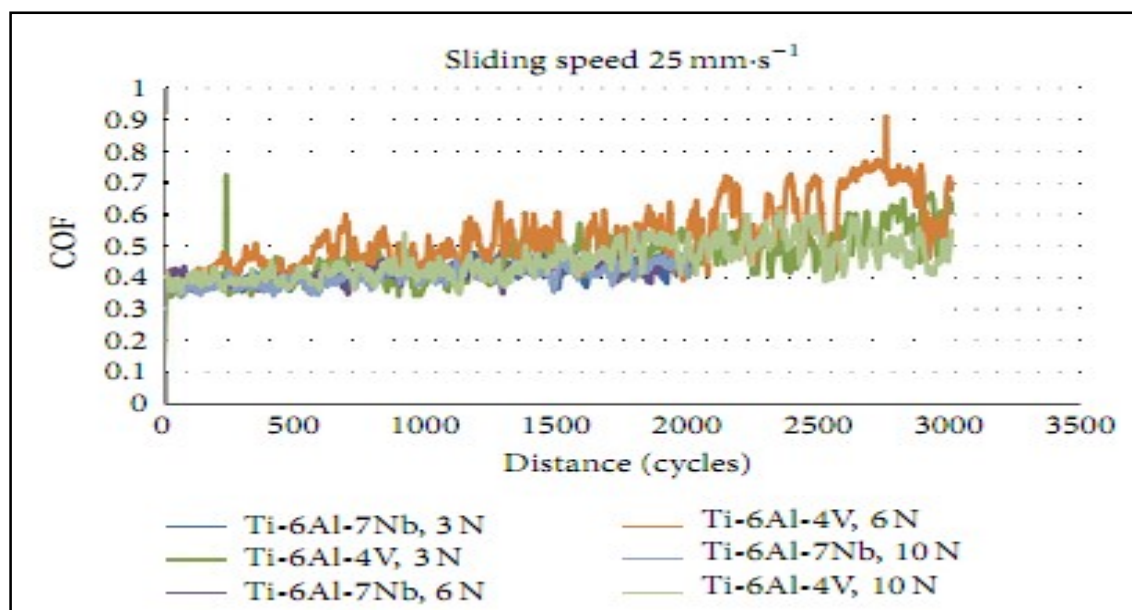


**Figure IV-17:** Coefficient de frottement des alliages de titane en fonction de la distance de glissement à 15 mm/s

**a- Influence de la charge**

les figures IV-16,17 représentent l'influence de la charge normale appliquée sur l'évolution du coefficient de frottement, dans différentes conditions de charges et de vitesses de glissement, comme on le voit sur la figure IV-16 (à 1 mm·s<sup>-1</sup>) que le Ti-6Al-4V présentait des valeurs inférieures à celles du Ti-6Al-7Nb dans l'autre partie, la figure IV-16 montre également que le Ti-6Al-4V a des valeurs moyennes plus élevées du coefficient de frottement Ti-6Al-7Nb. Les figures IV-14 et 15 montrent l'évolution du coefficient de frottement de Ti-6Al-7Nb et de Ti-6Al-4V; les résultats montrent que le coefficient de frottement a presque la valeur convergente dans les conditions étudiées.

Le tableau IV-5 et la figure IV-17 montrent que les coefficients de frottement moyens étaient de 0,59, 0,473 et 0,452 pour l'alliage Ti-6Al-4V et de 0,40, 0,413 et 0,398 pour l'alliage Ti-6Al-7Nb, aux charges normales 3N, 6N et 10 N, respectivement. Il est également évident sur la figure IV-16 que le coefficient de frottement affichait des valeurs inférieures (0,229, 0,351 et 0,308) jusqu'à 100 cycles pour le Ti-6Al-4V.



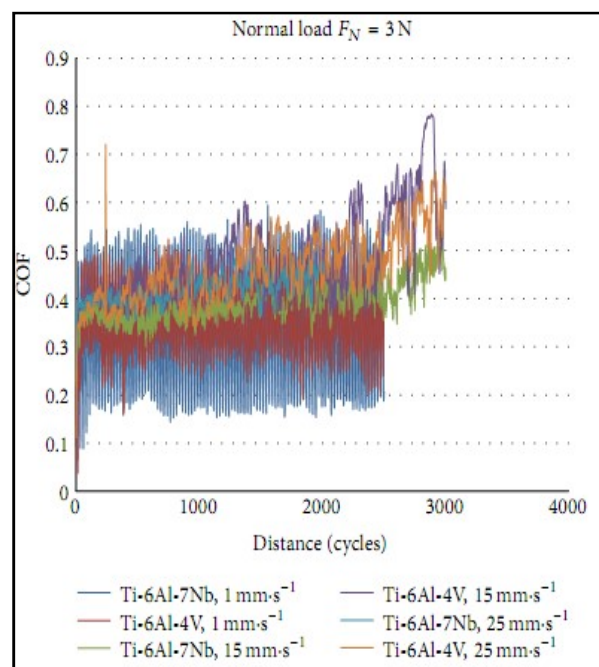
**Figure IV-18:** Coefficient de frottement des alliages de titane en fonction de la distance de glissement dans différentes conditions de charge à 25 mm/s

#### b- Influence de Vitesse

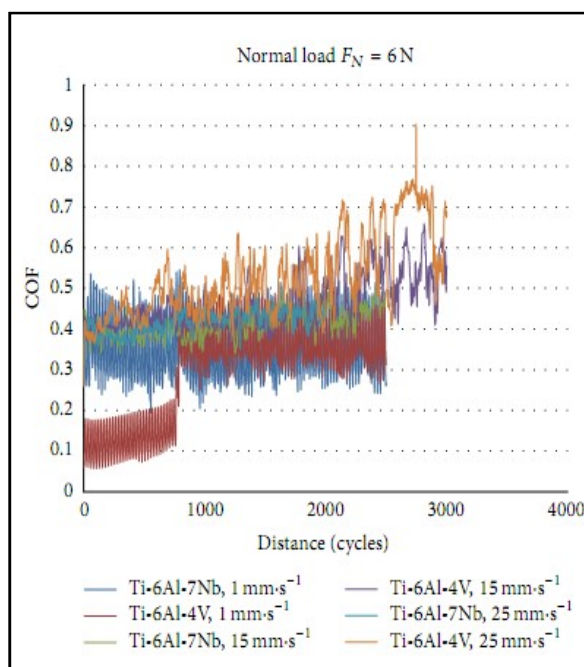
Les figures IV-16,17 représentent l'influence de la charge appliquée sur l'évolution du coefficient de frottement des alliages Ti-6Al-7Nb et Ti-6Al-4V sous différentes charges et vitesses de glissement. On voit que le coefficient moyen des échantillons affichait une valeur inférieure à 1mm/s, puis il augmentait brusquement à la valeur moyenne avec l'augmentation de la vitesse de glissement, comme le montre la figure 17. La pression de contact calculée a la même valeur (690, 870 et 1031MPa) pour les deux alliages aux charges appliquées, respectivement, et la vitesse de déplacement alternative.

**Tableau IV-7:** Taux d'usure volumétrique ( $\text{mm}^3 \text{N}^{-1} \cdot \text{mm}^{-1}$ ) de Ti-6Al-7Nb et Ti-6Al-4V dans différentes conditions.

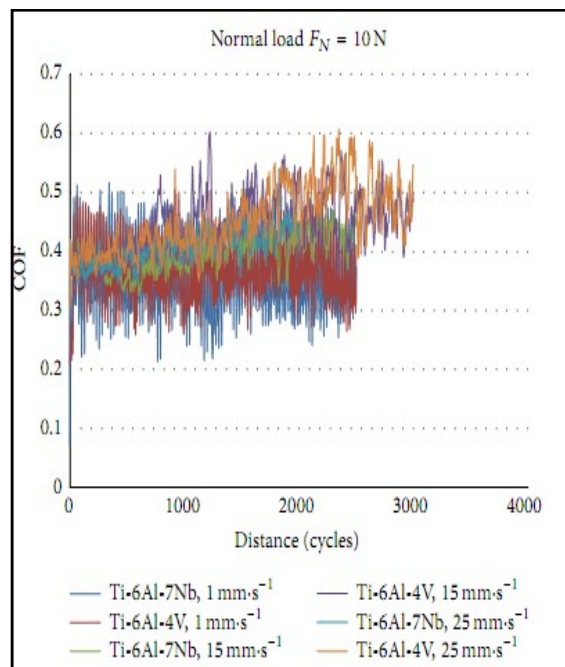
Load/N	Sliding speed					
	$1 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$		$15 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$		$25 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$	
	Ti-6Al-4V	Ti-6Al-7NB	Ti-6Al-4V	Ti-6Al-7NB	Ti-6Al-4V	Ti-6Al-7NB
3 N	$5.45 \times 10^{-3}$	$5.48 \times 10^{-3}$	$22.35 \times 10^{-3}$	$22.06 \times 10^{-3}$	$27.32 \times 10^{-3}$	$31,38 \times 10^{-3}$
6 N	$9.53 \times 10^{-3}$	$9.64 \times 10^{-3}$	$37.98 \times 10^{-3}$	$38.1 \times 10^{-3}$	$42.15 \times 10^{-3}$	$45.28 \times 10^{-3}$
10 N	$12.08 \times 10^{-3}$	$13.12 \times 10^{-3}$	$51.55 \times 10^{-3}$	$57.35 \times 10^{-3}$	$54.21 \times 10^{-3}$	$57.62 \times 10^{-3}$



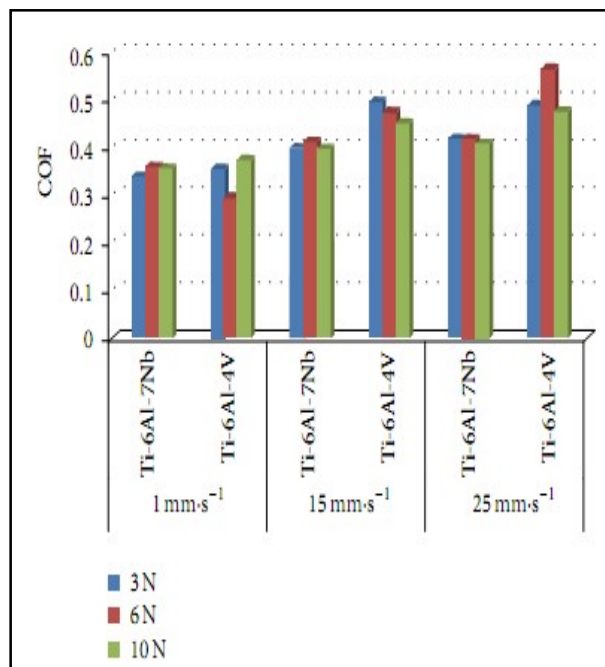
**Figure IV-19:** Coefficient de frottement des alliages de titane en fonction de la distance de glissement sous différentes vitesses de glissement à 3N.



**Figure IV-20:** Coefficient de frottement des alliages de titane en fonction de la distance de glissement sous différentes vitesses de glissement à 6N.



**Figure IV-21:** Coefficient de frottement des alliages de titane en fonction de la distance de glissement sous différentes vitesses de glissement à 6N.



**Figure IV-22:** Coefficient de frottement moyen des alliages de titane dans différentes conditions de charges et de vitesses de glissement

. Le taux d'usure volumétrique (**Tableau IV-7**) a été calculé en utilisant le profilomètre mécanique. Une bille d'acier 100Cr6 a fait le broyage de la surface de l'échantillon; c'est-à-dire que l'usure abrasive s'est produite sur la surface et ceci est illustré sur les figures 23 et 24. Les vêtements volumétriques ont été déterminés comme étant  $5,45 \times 10^{-3}$ ,  $9,53 \times 10^{-3}$  et  $12,08 \times 10^{-3}$   $\text{mm}^3 \text{ N}\cdot\text{l}\cdot\text{mm}^{-1}$  pour le Ti-6Al-4V et  $5,48 \times 10^{-3}$ ,  $9,64 \times 10^{-3}$ , et  $13,12 \times 10^{-3}$  à  $1\text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$  de vitesse de glissement sous la charge 3, 6 et 10N, respectivement, pour Ti-6Al-7Nb. Finalement, le vêtement volumétrique était le même (valeurs convergentes) pour les deux vitesses de glissement  $15\text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$  et  $25\text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$  entre  $22,06 \times 10^{-3}$  et  $57 \times 10^{-3}$   $\text{mm}^3 \text{ N}\cdot\text{l}\cdot\text{mm}^{-1}$  pour les deux échantillons. **Le tableau-7** fournit le volume d'usure des alliages étudiés en fonction de la vitesse de glissement. Les données d'usure volumétriques révèlent que la perte de volume, indépendamment de la composition de l'alliage et de la microstructure, augmente à mesure que la vitesse de glissement augmente.

**Conclusion**

Les caractéristiques d'usure des alliages Ti-6Al-7Nb et Ti-6Al-4V à haute résistance ont été évaluées dans un test d'usure simulant le frottement pour l'application d'une prothèse totale de hanche. des essais de frottement et de résistance à l'usure ont été effectués dans l'air ambiant avec un tribotester oscillant conformément aux normes ISO 7148, ASTM G99-95a et ASTM G133-95. D'une part, les essais de frottement et d'usure ont été effectués pour voir le type d'usure et quantifier la perte de poids et, d'autre part, pour voir la variation du coefficient de frottement des couples étudiés dans différentes conditions.

Les observations et conclusions suivantes ont été obtenues.

- La résistance à l'usure des alliages Ti-6Al-7Nb avec deux phases + microstructure est sensiblement inférieure à celle de l'alliage Ti-6Al-4V avec une dureté supérieure testée dans les mêmes conditions de test. L'étendue de l'usure est la plus faible pour Ti-6Al-4V avec une dureté maximale.
- Le coefficient de frottement des deux alliages augmente avec l'augmentation de la vitesse de glissement. Cependant, l'alliage Ti-6Al-7Nb ne montre aucune variation significative du coefficient de frottement avec variation de vitesse de glissement, alors que dans le cas de Ti-6Al-4V L'alliage Ti-6Al-4V augmente linéairement avec l'augmentation de la vitesse de glissement. son comportement peut être attribué au mécanisme d'usure prédominant.
- Les deux alliages Ti ont des performances de frottement et d'usure similaires, bien que leurs structures et compositions de grains soient différentes.
- De grandes fluctuations de frottement sont survenues, probablement à la suite de la formation et de la fracture périodique et localisée de la couche de transfert.
- Un coefficient de frottement plus élevé avec une fluctuation de valeur plus distincte et un taux d'usure plus élevé a été observé au niveau de la paroi du revêtement supérieur.
- La perte de masse, ce qui quantités l'usure d'un corps chaud glissant sur une surface dure, est proportionnelle non seulement à la distance du glissement mais aussi à la charge normale appliquée.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES-2

- [1] S. EVANS, R. G. PRITCHARD and J. M. THOMAS, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom* 14 (1978)341
- [2] J. F. MOULDER, W. F. STICKLE, P. E. SOBOL, K. D. BOMBEN and J. CHASTAIN ÔÔ Handbook of X-ray photo-electron spectroscopy (Perkin-Elmer Corporation, Physical Electronics Division, MN, 1992) p. 240.
- [3] C. SITTIG, M. TEXTOR, N. D. SPENCER\* M., WIELAND P. -H. VALLOTTON Surface characterization of implant materials c.p.Ti, Ti+6Al+7Nb and Ti+6Al+4V with different pretreatments
- [4] Bard, A.J.; Parsons, R.; Jordan, J., *Standard Potentials in Aqueous Solutions*. Marcel Decker ed., New York (1988)
- [5] Semlitsch, M.F.; Weber, H.; Streicher, R.M. and Schön, R., *Joint Replacement Components Made of Hot-forged and Surface-treated Ti-6Al-7Nb*, *Biomaterials*, Vol. 13, p781(1992). [http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S010466321998000400002#figure3](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S010466321998000400002#figure3)
- [6] N.D. Tomashov, G.P. Chernova, Y.S. Ruscol, G.A. Ayuyan, *Electrochim Acta* 19 (1974) 159.
- [7] M.M. Hefny, A.A. Mazhar, M.S. El-Basiouny, *Br. Corros. J.* 17 (1982) 38
- [8] M.S. El-Basiouny, A.A. Mazhar, *Corrosion* 38 (1992) 237
- [9] M. Metikos-Hukovic, A. Kwokal, J. Piljac, *Biomaterials* 24 (2003) 3765
- [10] S. Tamilselvi, V. Raman, N. Rajendran *Corrosion behaviour of Ti-6Al-7Nb and Ti-6Al-4V ELI alloys in the simulated body fluid solution by electrochemical impedance spectroscopy*
- [11] J. F. Archard, "Contact and rubbing of lat surfaces," *Journal of Applied Physics*, vol. 24, no. 8, pp. 981-988, 1953
- [12] M. Fellah, M. Laba" iz, O. Assala, and A. Iost, "Tribological behavior of friction couple: metal/ceramic (used for head of total hip replacement)," in *Advances in Bioceramics and Porous Ceramics VI*,pp.45-57,2014.
- [13] L. Avril, *Elaboration de revêtements sur acier inoxydable simulation de la fusion par irradiation laser caractérisation structurale, mécanique et tribologique [thèse]*, Ecole Nationale Supérieure D'arts et Métiers, 2003.

**CONCLUSION GENERALE**

Notre travail a été réalisé sur deux alliages de titane dédiés à la réalisation des prothèses totales de hanche le Ti-6Al-4V et Ti-6Al-7Nb. En premier lieu nous avons présenté une synthèse bibliographique dans laquelle est d'abord décrit la structure d'une prothèse de hanche ainsi que les biomatériaux. Nous avons aussi exposé les différents problèmes engendrés par l'usure mécanique des surfaces articulaires. Ces problèmes mènent inévitablement, à long terme, à l'échec de l'implantation de la prothèse.

La partie expérimentale dans ce travail consiste à comparer les deux alliages les plus connus dans l'industrie biomédicale, cette comparaison est basée sur les résultats obtenus dans des articles de recherches publiés par des Auteurs spécialistes dans différents domaines mécaniques, biologiques, médecine et chimiques.

D'après les résultats trouvés et publiés on peut conclure les points suivantes :

- Caractérisations microstructurales après différents traitements décapages, polissages..etc affirmer qu'il n'y a pas des différences significatives entre les deux alliages aux termes de compositions chimiques de surface et de la rugosité.
- L'évaluation de la performance électrochimique a permis de conclure que l'alliage Ti-6Al-7Nb a un comportement de corrosion aussi bon que le comportement de l'alliage Ti-6Al-4V. car les résultats montrent la présence du processus de corrosion pour les deux alliages ou le métal interagit directement avec le milieu jusqu'à la formation d'une couche de passivation d'oxydes métalliques qui protègent le métal contre la corrosion.
- Les résultats obtenus après évaluations tribologiques tels que La perte de masse, Le coefficient de frottement et la résistance à l'usure montrent que l'Alliage Ti-6Al-7Nb a approximativement les mêmes propriétés que l'alliage Ti-6Al-4V, sauf que l'alliage Ti-6Al-7Nb ne montre aucune variation significative du coefficient de frottement avec variation de vitesse de glissement

Sur la base des résultats conclus, on peut affirmer que l'alliage Ti-6Al-7Nb est un candidat potentiel pour remplacer l'alliage traditionnel Ti-6Al-4V dans les implants orthopédiques.