



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

Spécialité: Chimie

Option: Chimie des Matériaux

Synthèse et caractérisation structurale d'alliages Ti-XNb pour applications biomédicales

Réalisé par : - BEDDIAF Naim
- BOUTERAA Nadir

Dirigé par : GUERRAB Fahima

Membres de jury :

TAKOACHET RADHOUANE MCB Président

DJBAILI KENZA MCB Examineur

Présenté le : 26/06/2022

REMERCIEMENTS

*En premier lieu nous remercions notre Dieu **Allah** tout puissant pour la volonté et la santé qu'il m'a données durant tous ces années d'études.*

Le travail présenté dans ce mémoire a été réalisé à l'Université d'ABBAS LAGHROUR KHENCHELA.

Nous tiens à exprimer toute nos gratitude et nos reconnaissances à notre encadreur Guerrab Fahima. D'avoir accepté de diriger ce travail et pour ces précieuses remarques et conseil et de sa disponibilité. aussi pour ses précieux conseils et ses encouragements, pour son suivi, son respect éclairé au cours du développement de ce travail.

Nos remerciements vont également aux membres de jury pour l'honneur d'avoir accepté de juger ce mémoire.

Que les amis et les collègues de promotion trouvent ici, l'expression de lui remerciements pour leur soutien moral.

Enfin, nous adresse nos plus chaleureux sentiments aux parents, et aueste de la famille pour leur soutien constant.

Remercie à toute personne ayant participé à la réalisation de ce travail de près ou loin.

Merci à vous tous

Naim et Nadir

DÈDICACES

Je dédie ce travail comme preuve de respect et de gratitude

À la mémoire de mon père et mon frère.

Et à ma chère Mère, à qui je dois tout.

À mes Frères et Sœurs.

À toute ma famille.

À la mémoire de mes grands parents.

À mes amis que je souhaite un avenir prospère.

À tous ce qui ont contribué de prés ou de loin à la réalisation de ce travail

*A tous les enseignants de département de **Sciences de la Matière***

A tous mes amis

Naim

DÈDICACES

Je dédis ce modeste travail

A ma mère

A mon père

A mes frères et mes sœurs

A tous les enseignants de département de Sciences de la Matière

A tous mes amis

Nadir

Résumé

Parmi les alliages de titane commerciaux, le Ti-6Al-4V est l'alliage le plus largement utilisé Parce qu'il combine une résistance élevée, une maniabilité avec une bonne résistance à la fatigue, une bonne résistance à la corrosion et haute biocompatibilité.

Des recherches récentes concluent que le vanadium est toxique pour le corps humain, il peut s'accumuler dans des parties du corps telles que les os, les reins et le foie. Une alternative intéressante à ce problème consiste à remplacer le vanadium par Niobium $\alpha+\beta$ dans les alliages de titane. En utilisant l'analyse de la réponse tissulaire, le niobium est classé comme une classe importante Matériel. Le présent travail compare différentes structures microstructurales, électrochimiques et Propriétés tribologiques de deux alliages Ti-6Al-4V et Ti-6Al-7Nb, et confirmé que le niobium est candidats potentiels pour remplacer le Ti-6Al-4V traditionnels dans les implants orthopédie.

ملخص

من بين سبائك التيتانيوم التجارية Ti-6Al-4V هي السبائك الأكثر استخداما لأنها تجمع بين القوة العالية، وقابلية التشغيل ومقاومة التعب ، و التوافق الحيوي العالي. أدت الأبحاث الحديثة إلى استنتاج مفاده أن الفاناديوم سام لجسم الإنسان ، ويمكن أن يتراكم في أجزاء منه ، مثل العظام والملكات والكبد. وهناك بديل مثير للاهتمام لحل هذه المشكلة وهو استبدال الفاناديوم بالنيوبيوم الموجود في $\alpha+\beta$. التيتانيوم. سبيكة. باستخدام تحليل تفاعل الأنسجة ، يصنف النيوبيوم إلى فئة حيوية من المواد ، ويقارن هذا العمل الخصائص الهيكلية الدقيقة والكهروكيميائية والترابولوجية المختلفة للسبائك.

Abstract

Among the commercial titanium alloys, the Ti-6al-4V is the most widely used alloy that it combines high resistance, handling with good fatigue, good resistance to corrosion and high biocompatibility.

Recent research concludes that vanadium is toxic to human body, it can accumulate in parts of it such as bones, kidneys and liver. An interesting alternative to this problem is to replace the vanadium with Niobium $\alpha+\beta$ in titanium alloys. By using the tissue response analysis, niobium is classified as an important class Material. This work compares different microstructural, electrochemical and Tribological properties of two Ti-6al-4V and Ti-6al-7nb alloys, and confirmed that the niobium is Potential candidate alloys to replace traditional Ti-6Al-4V in orthopedics..

LISTE DES ABREVIATIONS ET SIGLES

PTH	: Prothèse totale de la hanche.
DRX	: Diffraction des rayons X.
MEB	: Microscope électronique à balayage.
HV	: Dureté Vickers.
μ	: Coefficient de frottement.
D	: Taille des cristallites.
λ	: La longueur d'onde du rayon X.
θ	: Angle de diffraction de Bragg.
E, mm/mm	: Déformation
$\lambda_{CuK\alpha}$, Å	:Longueur d'onde du rayonnement X
at.%	: Pourcentage atomique
EGP	: Module de Young

LISTE DES FIGURES

LISTE DES FIGURES :

CHAPITRE I

Figure I-1: types des couples de frottement.....	3
Figure I-2 : Modes de dégradation des PTH : (a)- Effet de piston ; (b)- pivot par.....	4
Figure I-3: Zones de fragmentation du ciment et de migration des particules, zones.....	5
Figure I-4 : Schéma d'implantation d'une prothèse de hanche scellée.....	6
Figure I-5 : Module de Young de différents biomatériaux en fonction de la porosité	9
Figure I-6 : la couche D'alpha case des alliages de titane.....	14
Figure I-7 : Classement des éléments d'alliages selon leur capacité à retenir la phase α ou β	14
Figure I-8 : Diagramme pseudo-binaire, classification des alliages de titane selon leur composition chimique.....	15
figure I-9 : Diagramme de Pourbaix de TiO ₂ , H ₂ O à 25°C.....	18
Figure I - 10 : Résistance à l'usure et au frottement des alliages de titane.....	20

CHAPITRE II

Figure II-1: Mécanisme conduisant à la formation d'une nanostructure lors de la mécanosynthèse (Gaffet –CNRS).....	26
Figure II-2: Broyeur planétaire - Pulverisette 7 de Fritsch	27
Figure II-3: Etapes de compactage.....	29
Figure II-4: (a) Diffractomètre en méthode de la poudre Philips PW3710, (b).....	33
Figure II-5: (a) Schéma des produits des interactions entre le faisceau d'électrons et la matière, (b) du volume concerné par chacune de ces interactions.....	34
Figure II-6: Spectre énergétique de l'émission électronique.....	34
Figure II-7 : Coupe d'une colonne Jeol 35CF (document CMTC) et Schéma de principe du microscope électronique à balayage.....	35
Figure II -8: Image de gauche : indenteur type Vickers et empreinte type laissée par l'indenteur.....	36

CHAPIOTRE III

Figure III-1: Micrographie MEB présente les particules des poudres de départ : a) Ti pure et B) Nb pure.....	42
Figure III-2 : Graphes de distribution granulométrique d'alliage de titane binaire broyé, Ti-Nb en fonction de la teneur en Nb (at. %) mesurée à l'aide de la méthode de diffraction / diffusion laser.....	42
Figure III-3 : Diagrammes de diffraction des rayons X d'alliages Ti-Nb broyés en fonction de Nb (at. %), teneur: a) 4,b) 8, c) 12, d), 15 et e), 20 (at. %).....	43
Figure III : 4Taille moyenne des cristallites, $\langle D \rangle$, (nm) de la poudre broyée en fonction de la teneur en Nb.....	44
Figure III- 5 : Variation de la densité des matériaux étudiés du Ti-xNb en fonction de la teneur en Nb.....	45
Fig. III- 6: Evolution du Module de Young des matériaux étudiés des alliages Ti-xNb à différentes teneurs en Nb.....	45
Figure III-7 : Valeurs de dureté Vickers des matériaux étudiés des alliages TixNb à différentes.....	46

Sommaire

RESUME

ملخص

ABSTRACT

TABLE DES MATIERE

LISTE DES TABLEAUX

LISTE DES FIGURES

LISTE DES ABREVIATION

INTRODUCTION GENERALES

CHAPITRE I ETUDE BIBLIOGRAPHIQU

I.1 introduction	1
I.1 PROTHESES DE HANCHE ET LEURS PROBLEMES.....	1
I.1.1 Historique des prothèses de hanche	1
I.1.2 Les premières tentatives	1
I.1.3 Les prothèses fémorales	1
I.1.4 Fixation de la prothèse	2
I.1.4.1 Prothèses cimentées	2
I.1.4.2 Prothèses non cimentées	2
I.1.4.3 Prothèses hybrides	2
I.1.5 Couple de frottement	2
I.1.6 Dégradation des prothèses totales de hanche	4
I.1.6.1 Zones sensibles à la dégradation :	4
I.1.7 Problèmes liés à l'usure mécanique des surfaces articulaires :	5
I.1.7.1 Luxation	5
I.1.7.2 Descellement	5

I.1.7.3 Usure	6
I.1.7.4 Usure par adhésion	6
I.1.7.5 Usure par abrasion	7
I.1.7.6 Usure par délamination	7
I.1.7.7 Usure par frottement corrosion	8
1.1.8 Notions de biocompatibilité.....	8
I.1.8.1 Biocompatibilité	8
I.1.8.2 Bio activité.....	8
I.1.8.3 Les différents types de biocompatibilité.....	8
I. 1.8. 3.1 La biocompatibilité structurale.....	8
I.1.9 Biomatérial	10
I.1.9.1 Élaboration des biomatériaux	10
I.1.9.2 Différents biomatériaux	11
I.1.9.3 Matériaux d'origine naturelle	11
I.1.9.4 Greffes osseuses	11
I.1.10 Métaux et alliages métalliques	12
I.1.10.1 Les aciers inoxydables	12
I.1.10.2 Les alliages cobalt – chrome	12
I.1.10.3 Les alliages à base de nickel	12
I.1.10.4 Les alliages a base de titane	12
I.1.10.5 Métaux nobles	12
I.1.10.6 Polymères	12
I.1.10.7 Céramique.....	13
I.2- généralités sur le matériau etudie	13
I.2.1- Le titane et ses alliages	13
I.2.1.1 Le titane pur.....	13
I.2.1.2 Les alliages de titane.....	14
I.2.1.3 Les alliages alpha.....	16
I.2.1.4 Les alliages alpha/beta.....	16

I.2.1.5 Les alliages beta.....	16
I.2.2 Biocompatibilité des alliages de titane.....	24
I.2.3 Resistance à la corrosion des alliages de titane.....	24
I.2.4 Resistance à l'usure et au frottement des alliages de titane	27
I.3 conclusion.....	28

REFERENCES BIBLIOLGRAPHIQUE

CHAPITRE II MATERIAUX ET TECHNIQUE EXPERIMENTALES

II. Introduction	29
II.1 Matériaux étudiés	29
II.2 Synthèses Mécanique	29
II.2.1 Broyage mécanique à haute énergie (Mécanosynthèse)	29
II.2.2 Principe	30
II.2.3 Dispositifs expérimentaux	30
II.2.4 Mode de fonctionnement	31
II.2.5 Etapes d'élaboration par métallurgie des poudres	31
II.2.5.1 Compactage.....	32
II.2.5.2 Frittage	32
II.2.5.3 Paramètres de frittage.....	35
II.3 CARACTERISATION STRUCTURALE	35
II.3.1 Techniques de caractérisation	35
II.3.1.1 Analyse par diffraction des rayons X.....	35
II.3.1.2 Microscopie électronique à balayage (MEB).....	36
II.4 CARACTERISATION MECANIQUE.....	39
II.4.1 Macroducté.....	39
II.4.1.1 essai de vickers.....	40
III.5 Conclusion	41

REFERENCES BIBLIOLGRAPHIQUE

CHAPITRE III CARACTERISATIONS STRUCTURALES ET DISCUSSION

III INTRODUCTION	42
III.1 Modes d'élaboration.....	42

III .1.1 Broyeur planétaire	42
III .1.2 Compactage	43
III .1.3 La taille et distribution des grains (MEB).....	43
III .1.4 analyse par deffraction des rayons x.....	45
III.1.5 Caractérisation Mécanique	46
III.1.5.1 Densité	47
III.1.5.2 Module de Young	47
III.1.5.3 La Microdureté Vickers	48
III .2 Conclusion	49

REFERENCES BIBIOLGRAPHIQUE

CONCLUSION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

I. INTRODUCTION GENERALE

Les matériaux actuellement utilisés dans les implants orthopédiques pour les remplacements osseux, tels que les remplacements totaux de la hanche et du genou, sont constitués de métaux et d'alliages métalliques. Les métaux et alliages métalliques sont encore utilisés comme implants orthopédiques en raison de leurs excellentes propriétés mécaniques et de leur résistance à la corrosion.

Cependant, tous les métaux ne peuvent pas être utilisés comme implants. La distinction entre les matériaux d'ingénierie traditionnels repose principalement sur leur biocompatibilité. Cette exigence de biocompatibilité et de résistance mécanique guide le choix des matériaux. Trois grands groupes de métaux et alliages : les alliages cobalt-chrome, les aciers inoxydables et les alliages à base de titane. Parmi eux, les alliages à base de titane présentent les caractéristiques suivantes : faible densité, faible rigidité, bonne biocompatibilité, résistance mécanique élevée, résistance à l'usure et résistance à la fatigue.

De plus, certains alliages de titane présentent des microstructures métastables. Cette propriété permet un réglage plus poussé de ses propriétés mécaniques. L'utilisation du titane et de ses alliages dans les applications biomédicales en orthopédie et en dentisterie est en augmentation en raison de leur légèreté, de leur résistance à la corrosion, de leur biocompatibilité et de leurs propriétés mécaniques, notamment leur faible module, par rapport aux autres biomatériaux métalliques traditionnels.

À ce jour, les alliages de titane largement utilisés dans les applications biomédicales comprennent principalement des alliages commerciaux de titane pur (c.p. Ti) et des alliages Ti – 6Al – 4V. Cependant, c. p. Ti et Ti-6Al-7Nb présentent encore certains inconvénients. Par exemple, faible résistance, difficulté de polissage et faible résistance à l'usure de c.p. Ti limite son utilisation dans les applications à fortes contraintes ; un module d'élasticité supérieur (110 GPa) en alliage Ti – 6Al – 4V conduit à un «effet de protection contre les contraintes» entre le matériau de l'implant et l'os environnant pour les pièces implantées chirurgicalement (comme les remplacements du genou, de la hanche et de l'épaule).

De plus, des ions aluminium (Al) et vanadium (V) sont libérés de la dissolution passive du film, La corrosion par usure sur la surface de l'alliage a des effets toxiques potentiels sur ses performances à long terme, car des concentrations élevées d'ions Al et V dans le sang (plus de 106 mg/L et 1,51 µg/L) peuvent causer des problèmes de santé. Pour les applications biomédicales L'accent est mis sur la réduction du module et le contrôle de l'ajout d'éléments d'alliage toxiques. Le

titane est connu pour être allié avec une variété d'éléments d'alliage pour modifier ses propriétés telles que la résistance, la résistance à la corrosion, les performances à haute température et la formabilité. L'élément β -eutectique Fe est non toxique, non allergique et peu coûteux. Il a été sélectionné comme élément d'alliage sûr pour développer des alliages sûr pour développer des alliages de titane à faible module d'élasticité et à haute résistance pour les biomatériaux.

Dans la présente étude, l'effet de l'ajout de Fe sur les propriétés d'élasticité des alliages Ti – 6Al est systématiquement étudié, et l'alliage Ti – 6Al – 4V est également étudié à titre de comparaison.

De plus, la relation entre les propriétés de microstructure et d'élasticité sera également discutée. Ce travail est présenté en trois chapitres :

- Dans le chapitre I, quelques notions de rappels sur les biomatériaux, la biocompatibilité et les différents types de biocompatibilités sont énoncées ainsi que les différentes classes de biomatériaux. quelques aspects généraux ayant trait au titane et à ses alliages sont exposés. Ainsi que leurs applications dans le domaine biomédical (prothèse de hanche).
- Dans le chapitre II Les différentes techniques de caractérisation et la méthode expérimentale de synthèse utilisés et leurs principes de fonctionnement sont présentés dans le second chapitre parmi lesquels l'élaboration par mécano synthèse, essai de traction. Des analyses par rayon X et des photos MEB nous confirmées la nature et la morphologie de phases formées. le dernier chapitre, consacré à l'interprétation des différents résultats obtenus.

Dans le chapitre III les principaux résultats expérimentaux obtenus.

- Et enfin une conclusion générale comprenant les principaux points qui découlent de cette étude.

CHAPITRE I

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I. Introduction

Ce chapitre consiste en une historique de prothèse totale de hanche et les Problèmes liés à l'usure mécanique des surfaces articulaires ainsi que une étude bibliographique, dans laquelle on a présenté les types des biomatériaux, les définitions de base de la science des biomatériaux, et notions de biocompatibilité et leur application dans le domaine biomédical (prothèse de hanche). Ainsi que généralités sur le matériau étudié le titane et ses alliages.

I.1 PROTHESES DE HANCHE ET LEURS PROBLEMES

I.1.1- Historique des prothèses de hanche

"Vous ne pouvez comprendre pleinement une science que si vous comprenez son histoire."

[1] Pour des millions de patients, les prothèses de hanche ont révolutionné le traitement de l'arthrose invalidante.

I.1.2- Les premières tentatives

Au début du XXe siècle, les orthopédistes étaient confrontés à deux types de blessures à la hanche : l'arthrose et les fractures du col du fémur. Les conséquences de l'arthrose sont bien connues. Au fur et à mesure de l'usure du cartilage, ce précieux revêtement permet à la tête fémorale de glisser harmonieusement dans l'acétabulum. En 1923, Smith-Peterson obtient le premier résultat probant. Le chirurgien a inventé une nouvelle approche au début de sa carrière, en commençant par l'avant de l'articulation de la hanche. Mais le principal inconvénient de cette méthode reste la nécrose de la tête fémorale qui est partiellement reliée au vaisseau sanguin lors de l'intervention.

Pendant ce temps, Hey-Groves propose un autre traitement particulièrement intéressant pour les fractures du cou. En effet, lors de tels traumatismes, la vitalité de la tête fémorale est compromise par le cisaillement des capillaires qui la chassent. Il a donc remplacé la tête entière par une boule d'ivoire du même calibre. Sa fixation est assurée par une anse qui traverse les 6 diaphyses fémorales. La prothèse remplace la tête fémorale et la surface articulaire qu'elle porte.

I.1.3- Les prothèses fémorales

En 1936, le Dr Venable proposa un matériau idéal, solide et bien toléré, un métal d'alliage chrome-cobalt-molybdène, qu'il appela « Vitalium ». En 1939, Harold Bohlman prend la direction de Venable et développe la première prothèse fémorale métallique (Vitalium). Celle-ci remplace la tête fémorale et le cartilage qui la recouvre. Cependant, un nouveau problème surgit : Comment tenir cette fausse tête ? En France en 1946, les frères Judet, les deux chirurgiens remplaçaient la tête enlevée par une sphère en méthacrylate de méthyle du même calibre, plus connu sous le nom de plexiglas. Il est fixé sur un pivot à travers le col du fémur. Dans tous les cas, les résultats immédiats ont été bons, puis décevants à moyen terme.

En 1950, Austin Moore est devenu chirurgien au Columbia State Asylum. Les fractures du col

fémoral sont fréquentes chez les patients âgés en mauvais état général. Le pronostic de cette maladie a changé. Dans les jours qui ont suivi l'opération, le patient a parcouru les couloirs de l'hôpital, particulièrement frais. À l'époque, les fractures du col du fémur étaient une cause fréquente de décès chez les personnes âgées. La prothèse de Moore est Vitalium.

I.1.4 Fixation de la prothèse

Trois groupes peuvent être séparés en fonction de la façon dont la PTH est attachée à l'os :

- les prothèses cimentées avec des surfaces implantaires lisses ou rugueuses ;
- les prothèses sans ciment avec ou sans hydroxyapatite et avec des surfaces implantaires lisses ou rugueuses ;
- et les prothèses hybrides qui comprennent généralement une cupule sans ciment et une tige cimentée.

Selon le groupe de travail, il est nécessaire que les fabricants attribuent à chaque implant un indice de rugosité. L'indice de rugosité est particulièrement important pour les prothèses cimentées, car une augmentation de cet indice augmente le risque de descellement dû aux phénomènes d'usure du ciment. En revanche, les prothèses non collées doivent être rugueuses.

I.1.4.1 Prothèses cimentées

En cas de cimentation, le médecin utilisera un ciment chirurgical à base de ciment Acrylique. L'utilisation du ciment osseux ne doit servir que d'adaptateur entre la prothèse et l'os environnant pour s'adapter à la diaphyse fémorale, il nécessite des règles de préparation et de mise en place pour assurer ses propriétés mécaniques [2]. Les techniques de cimentation peuvent faire l'objet d'une technique de préparation particulière (éventuellement par bouchons intra médullaires, lavage, centrifugation, avec ou sans antibiotique, sous vide, etc., liste non exhaustive).

I.1.4.2 Prothèses non cimentées

Le principe de la fixation sans ciment est d'obtenir l'ancrage de l'implant par régénération L'os dans la crevasse du revêtement de surface [2]. La partie acétabulaire de la prothèse est alors enchâssée dans l'os (+/- ajout de vis) ou fixée avec des vis . Les composants fémoraux nécessitent un ancrage primaire immédiat et doivent être adaptés de manière adéquate aux différences individuelles d'anatomie fémorale . Pour assurer une meilleure régénération osseuse, les implants peuvent être recouverts de substances ostéoconductrices, principalement de l'hydroxyapatite et du phosphate tricalcique [2].

I.1.4.3 Prothèses hybrides

Une prothèse est dite hybride lorsqu'un composant de la prothèse est collé et l'autre non. Généralement, la tige est cimentée, tandis que l'acétabulum ne l'est pas.

I.1.5 Couple de frottement :

Lors de la mise en mouvement de l'articulation, la tête fémorale vient frotter sur le cotyle.

Les deux matériaux prothétiques qui sont en contact constituent le couple de frottement [3,4] On en distingue essentiellement 4 types, pour lesquels aucun consensus ne s'est totalement dégagé [5] :

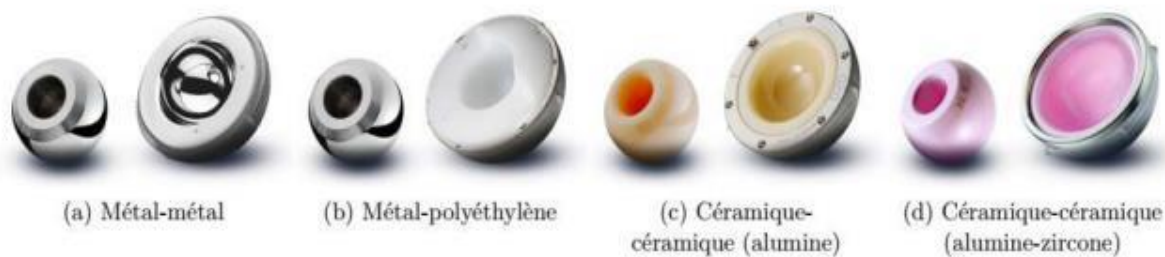


Figure I-1: types des couples de frottement

✓ **le couple métal-polyéthylène (MoP)** : tête fémorale en métal sur un insert cotyloïdien en polyéthylène. C'est le couple « historique », le premier à avoir été proposé. Il est encore largement posé aujourd'hui, en particulier chez les patients les plus âgés.

✓ **le couple céramique-polyéthylène (CoP)** : tête fémorale en céramique sur un insert cotyloïdien en polyéthylène ; il constitue une alternative au MoP pour une patientèle aux caractéristiques proches. Ces 2 couples impliquent le frottement d'une surface dure (latête) sur une surface plus tendre de l'insert, qui sera davantage érodée lors des mouvements ; ceci conduit à des relargage de débris de polyéthylène (et en moindre quantité de métal ou de céramique). Ces débris sont à l'origine de descellements aseptiques par ostéolyse.

Des progrès dans la composition et la structure du polyéthylène ont permis de le rendre plus dur et résistant (on parle de polyéthylène haute densité) d'en réduire l'usure et le largage de particules autour de l'implant. L'autre option technique proposée par les industriels pour répondre à cette problématique d'usure est l'option de couples « dur/dur », plus particulièrement posés chez les patients jeunes :

✓ **le couple céramique-céramique (CoC)** : tête fémorale en céramique sur un insert cotyloïdien en céramique [6] ; les taux de largage de débris sont très bas (et les débris inertes) avec ce couple [7,8]. Mais il présente d'autres types de complications (dislocations, fractures péri prothétiques, fracture de la tête céramique) [9].

✓ **le couple métal-métal (MoM)** : tête fémorale en métal sur un insert cotyloïdien en métal. Le taux de débris était attendu bas avec ce couple, mais il se trouve être plus important qu'attendu et dans le cas où une usure se produit, le relargage d'ions métalliques (chrome et cobalt essentiellement) peut être important [10] avec la formation de kystes réactionnels et pseudotumeurs inflammatoires 23 péri prothétiques symptomatiques ou non, Ce type de couple est de en moins en moins posé.

I.1.6 Dégradation des prothèses totales de hanche

I.1.6.1 Zones sensibles à la dégradation :

Existe plusieurs zones de dégradation pour une prothèse totale de hanche. Le couple de contrôle féministe le plus sollicité est le couple tête fémorale-cupule cotyloïdienne. Cependant, nous intéresserons ici à un autre couple de frottement, concernant les prothèses totales de hanches cimentées, le couple tige fémorale-ciment chirurgical. Ces dégradations, comme rupture de la prothèse ou génération de débris, sont causées par quatre différents modes de défaillance : effet de piston, pivot par rapport au col de la tige fémorale et flexion en porte-à-faux (fatigue) [11]. L'effet de piston peut avoir lieu entre la tige fémorale et le ciment chirurgical ou entre la tige fémorale et l'os. Ce mode de dégradation résulte d'un manque de ciment chirurgical, mais peut aussi être prouvé du fait que la force appliquée à une tendance à perturber la liaison mécanique de l'interface ciment-os, entraînant ainsi des micromouvements. Les zones où l'on observe des débris de ciment et une fragmentation de celui-ci sont répertoriées sur la **figure I -2**. Il existe cinq zones principales de génération de débris : Le morcellement du ciment observé au niveau des zones a, b et d est dû à une hyper pression localisée, provenant notamment des pivots de liaison (**figure I -2 b et I -2 c**).

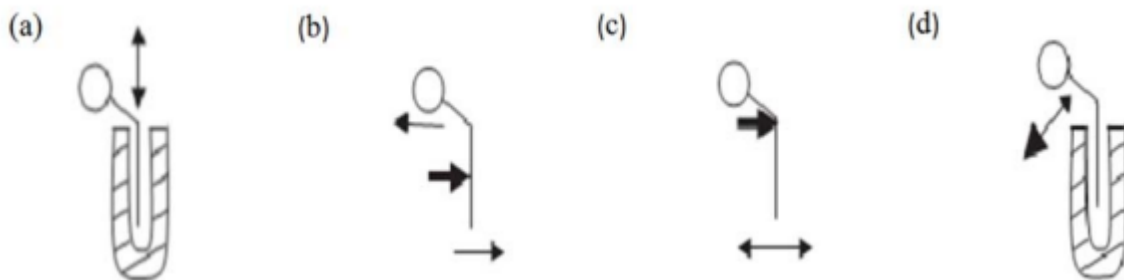


Figure I-2 : Modes de dégradation des PTH : (a)- Effet de piston ; (b)- pivot par rapport au milieu de la tige fémorale; (c)- pivot par rapport au col de la tige fémorale (fatigue) ; (d) flexion en porte-à-faux.

L'effet de piston (**Figure-I-3a**) entraîne un frottement entre la tige fémorale et le ciment : zone C [12]. La dernière zone, la zone E, correspond à l'usure entre l'anneau cotyloïdien et le ciment. On remarque que les lieux de fragmentation du ciment, et donc de génération de débris, sont également les zones où se produit l'ostéolyse (destruction osseuse qui fragilise l'os).

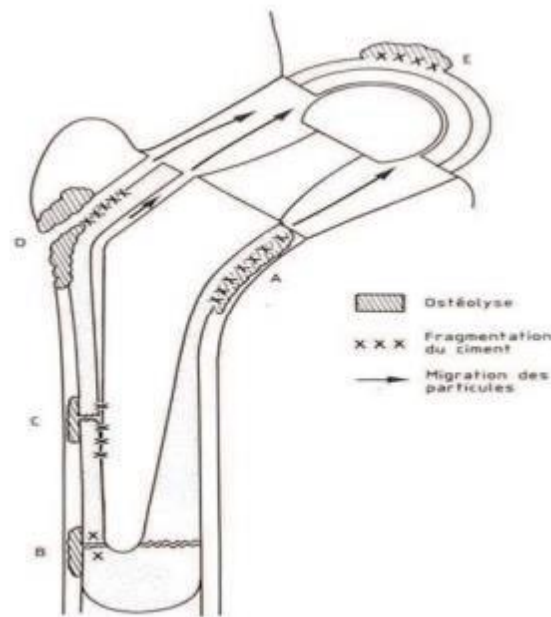


Figure-I-3: Zones de fragmentation du ciment et de migration des particules, zones

I.1.7 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, déamination et frottement corrosif) [13].

I.1.7.1 Luxation :

La luxation est le déboîtement de l'articulation prothétique : il y a perte de contact total entre les deux surfaces « articulaires ».

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 prothésé.

Pour obtenir une articulation plus stable, il existe deux possibilités : soit placer une cupule plus profonde, voire la maintenir immobilisée, ce qui provoque le « blocage » de la tête dans l'acétabulum, au prix d'une amplitude de mouvement possible significativement réduite, soit augmenter la tête. Le diamètre permet au contraire des amplitudes plus importantes, limitant ainsi le risque d'expulsion de la tête entre le col et le rebord acétabulaire (c'est ce qu'on appelle le conflit).

I.1.7.2 Descellement :

Le descellement est la perte osseuse entre la fixation et la prothèse. Quant aux luxations, c'est l'usure, en particulier les débris usés, qui crée une réponse inflammatoire suivie d'une ostéolyse (destruction de l'os par nécrose) qui provoque le déplacement de l'implant dans l'os.

I.1.7.3 Usure

Le problème avec l'arthroplastie est que les composants de la friction s'usent, mais la prothèse de hanche est implantée pour être utilisée... donc elle s'use. Les conséquences mécaniques de la dégradation des interfaces sphère/cuvette, sphère/tige et tige/ciment sont également illustrées. Nous aborderons principalement le couple de frottement métal-polyéthylène le plus courant, qui fait l'objet de nos recherches.

Sous l'action des sollicitations mécaniques et de l'environnement, la dégradation du polyéthylène (par adhérence, usure, fatigue ou tribocorrosion) entraîne des dommages volontaires de type fluage (déformation viscoplastique induite par l'écoulement), enlèvement de matière et création de copeaux et de fissures. Ces mécanismes interagissent souvent simultanément.



Figure I-4 : Schéma d'implantation d'une prothèse de hanche scellée

I.1.7.4 Usure par adhésion :

Ce mode d'usure se produit lorsque les aspérités de deux surfaces entrent en contact. Ils adhèrent et forment un joint équivalent à une soudure très résistante. Le corps rugueux se déforme puis se rompt lors du déplacement relatif de l'antagoniste. Ensuite, passez du matériau le plus doux au matériau le plus dur. L'expérience a montré que dans la plupart des situations de frottement métal contre polymère, même dans les milieux lubrifiants, le phénomène d'adhésion joue un rôle majeur. Les particules d'usure sont préférentiellement formées à partir de matériaux ayant la plus faible résistance au cisaillement. Passez au matériau le plus dur : le métal. Pour les polymères tels que le polyéthylène haute densité (UHMWPE) frottant contre le métal AISI Type 316L, le coefficient de frottement supérieur diminue rapidement ($\mu = 0,1$) pendant la phase de rodage ($\mu = 0,3$ ou $0,4$) puis se stabilise. On constate alors que les particules, arrachées au cours de la première phase, forment un film qui recouvre la surface antagoniste et qui diminue les interactions entre les deux premiers corps. On peut cependant parfois observer des fragments de métal mêlés aux débris de polymère in

vitro et sur les explants (couple acier AISI 316L / UHMWPE).

Dans ce cas, l'endommagement est provoqué par l'usure abrasive.

I.1.7.5 Usure par abrasion

L'usure est principalement causée par une action mécanique lorsque des particules dures rayent la surface. Ces particules peuvent être présentes à l'interface ou faire partie de l'un des deux antagonistes.

Deux cas ont été identifiés : des rayures formées par déformation plastique (rabotage) ou par des éclats formés par micro-usinage.

Ce modèle d'usure doit être considéré même s'il n'est pas dominant dans le mécanisme de dégradation. En effet, dans une étude comparative de l'usure in vivo et in vitro des composants en polyéthylène des prothèses de hanche, il a été constaté que le taux d'usure in vitro était toujours plus faible.

Plusieurs hypothèses ont été émises : Lors de la pose d'une prothèse de hanche, la manipulation des pièces peut créer des micro-défauts (rayures, empreintes, etc.), et le nettoyage peut piéger des particules dans les contacts.

Ces imperfections se comportent comme des micro-outils et accentuent l'usure.

I.1.7.6 Usure par délamination

L'usure par délamination résulte de l'application cyclique d'efforts : c'est un phénomène de fatigue.

Elle comporte quatre étapes :

1. déformation
2. amorçage des fissures
3. propagation
4. formation de particules d'usure

Ces efforts créent des déformations dans les sous-couches qui, par accumulation, créent des fissures à des profondeurs calculables à partir des composantes des contraintes de cisaillement et de compression. L'étape suivante correspond à la propagation des fissures, qui peut être déterminée par la mécanique linéaire de la rupture (en fonction des propriétés du matériau et du coefficient de frottement). Lorsque les fissures s'étendent suffisamment dans la sous-couche, elles deviennent instables et se propagent à la surface. En conséquence, ils génèrent des débris d'usure. Les polymères sont sensibles à ce phénomène de délaminage. Des déformations répétées conduisent à l'accumulation de chaleur dans les sous-couches en raison de la perte des propriétés viscoélastiques du polymère. Des particules d'usure peuvent alors se former lorsque le matériau est affaibli par la rupture de liaisons chimiques dans un environnement oxydant.

I.1.7.7 Usure par frottement corrosion

L'action simultanée du frottement et de la corrosion est souvent rencontrée dans la pratique, en particulier lorsqu'un des antagonistes au moins est composé d'éléments métalliques.

Les métaux sont naturellement recouverts d'un film passif lorsqu'ils sont immergés dans le milieu physiologique.

L'action mécanique du frottement va entraîner la destruction de cette couche protectrice et l'activation des phénomènes de corrosion. Les cas sont fréquents dans l'industrie chimique et en biologie.

Ce phénomène se produit également lorsque le frottement se fait à température élevée. Ces phénomènes de tribo-corrosion interviennent dans le domaine biomédical, en particulier en orthopédie où l'on utilise très fréquemment des matériaux métalliques [14].

1.1.8 Notions de biocompatibilité

I. 1.8.1 Biocompatibilité:

La biocompatibilité est la capacité d'un matériel biologique à remplir une fonction spécifique avec une réponse appropriée de l'hôte. La biocompatibilité a longtemps été synonyme d'inertie des matériaux, c'est-à-dire associée à l'absence de réponse de l'hôte et à l'absence de dégradation de l'hôte.

I. 1.8.2 Bio activité :

L'activité biologique est définie comme la propriété de créer des liaisons "chimiques" étroites à l'interface implant/tissu receveur. Elle dépend directement des propriétés physico-chimiques du matériau et elle s'oppose à la bio inertie (matériaux biocompatibles mais inertes). Dans le cas d'implants bioactifs, l'attache inter faciale est assurée par un ensemble de réactions physicochimiques au niveau de l'interface implant / tissu receveur. Ce type d'attache est appelé « fixation bioactive ».

I. 1.8. 3 Les différents types de biocompatibilité

I. 1.8. 3.1 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 process 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). La raideur, définie comme le produit du moment d'inertie I avec le module de Young E (la valeur de I étant imposée par la forme de l'implant pour un matériau donné), est un paramètre déterminant lors du choix d'un biomatériau. 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, du à la différence entre les modules d'élasticité E des implants massifs et de l'os (**Tableau -I-1**), 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. A ce jour, une des méthodes les plus utilisées reste le développement de surfaces poreuses à l'interface implant massif/os [15], le module E des céramiques et des métaux (**Figure-I-5**) variant avec la porosité P selon :

$$E_p = E_0 (1 - 1,21.p^{2/3}). \quad (1)$$

Par ailleurs, l'amélioration de la résistance mécanique est l'objet de nombreux travaux afin de développer des matériaux présentant à la fois un faible module d'élasticité et une résistance élevée. De plus, dans le cas d'implants osseux soumis à de fortes contraintes, comme les prothèses de hanche, la contrainte exercée sur l'implant n'est généralement pas uniforme, ni statique, mais dynamique. Il est donc important de considérer la résistance de l'implant à la fatigue RF, qui doit être maximale afin d'augmenter la durée de vie de l'implant.

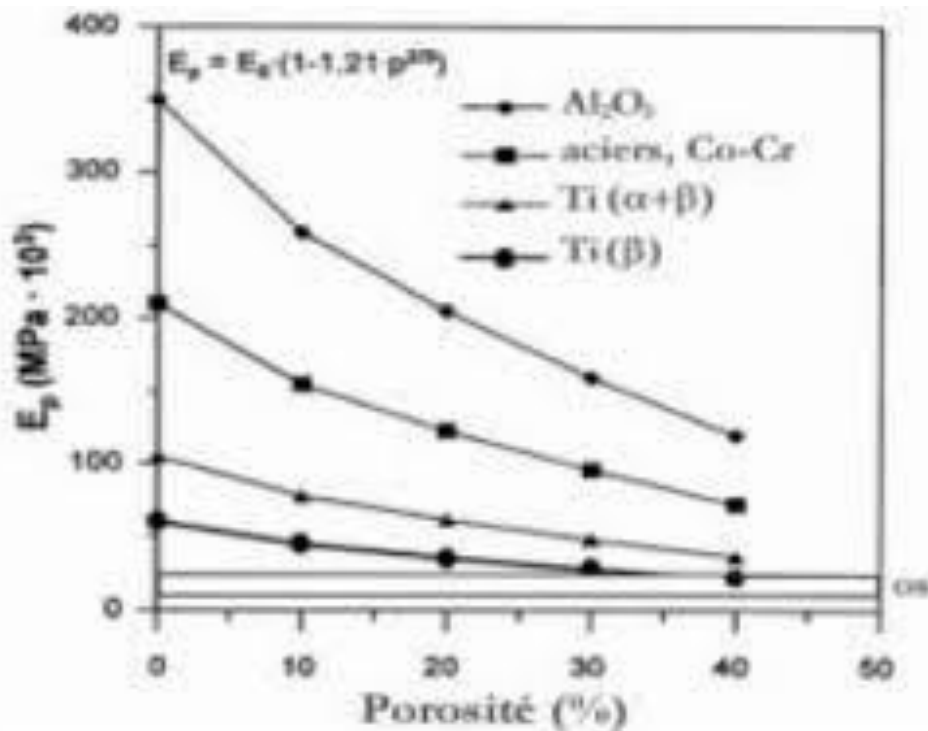


Figure I-5 : Module de Young de différents biomatériaux en fonction de la porosité [16].

Dès lors, afin de prendre en compte l'ensemble de ces caractéristiques mécaniques, il est usuel de déterminer le rapport R_f/E . Les valeurs répertoriées dans le tableau mettent en évidence la supériorité du titane et des alliages de titane sur ce point, par rapport aux autres biomatériaux

métalliques (aciers, alliages Co-Cr) et céramiques (Al₂O₃, ZrO₂, HAP).

Tableau I-1 : Caractéristiques mécaniques de différents biomatériaux [17]

<i>Biomatériaux</i>	<i>R_f¹ (Mpa)</i>	<i>E . 10³ (Mpa)</i>	<i>(R_f/E x 10⁻³</i>	
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 cp	200	100	1,8	
Ta cp	200	200	1,3	
Al ₂ O ₃	0/400 ²	380	0/1,05	
ZrO ₂	0/450 ²	170	0/2,6	
Hydroxyapatite (HAP)	30-170 ²	-	-	
PMMA	30	25	1,2	en flexion
UHMWPE	16	1,2	13,3	en compression
				cp : commerciallement pur

I. 1.9 Biomatériau

Selon la définition consensuelle de Chester (1991), un biomatériau est un matériau destiné à être mis en contact avec des tissus vivants et/ou des fluides biologiques pour évaluer, traiter, modifier la forme ou remplacer tout tissu, organe ou fonction dans le corps [18].

I.1.9.1 Élaboration des biomatériaux

Il existe une grande variété de produits et les procédés de production et de mise en forme des biomatériaux sont très divers. Comme dans tous les domaines explorés récemment, les méthodes de mise en forme des biomatériaux s'inspirent de méthodes spécifiques issues d'autres domaines (frittage, fonderie, forgeage, usinage, injection, projection plasma...). Une attention particulière est portée à la présence d'impuretés ou de toutes formes de contamination ou contamination, qui peuvent avoir un effet important sur le comportement biologique même à faible concentration. La stérilisation est donc une étape nécessaire. Différents procédés ont été proposés, mais actuellement le matériel préemballé est irradié aux rayons gamma sur le matériau préemballé est aujourd'hui recommandée.

I.1.9.2 Différents biomatériaux

Il existe une grande diversité de biomatériaux que l'on peut classer en quatre grandes catégories suivant leur nature [18]:

- les biomatériaux d'origine naturelle,
- Les métaux et alliages métalliques,
- les biomatériaux à base de polymères de synthèse,
- les biomatériaux céramiques.

I.1.9.3 Matériaux d'origine naturelle

Les chercheurs utilisent également des matériaux d'origine naturelle afin de fabriquer des biomatériaux. De tous ces matériaux, les plus courants sont : les greffons osseux et les tissus biologiques (valve porcine, artère carotide bovine) [19].

I.1.9.4 Greffes osseuses

L'os est le meilleur substitut au comblement osseux. C'est le seul produit qui possède toutes les propriétés requises pour un substitut osseux parfaitement intégré. Il existe différents types de greffes osseuses, qui peuvent être classées selon la source de la greffe [20].

a) Autogreffes

les autogreffes sont des greffes dans lesquelles le donneur et le receveur sont la même personne. Cette greffe a le taux de réussite le plus élevé car le complexe majeur d'histocompatibilité (CMH) du donneur et du receveur est le même. Ne déclenche pas de réponse immunitaire. Cependant, l'autogreffe implique la réalisation d'un deuxième site chirurgical, et certains patients ont une masse osseuse insuffisante pour ce type de greffe.

b) Allogreffes

Les allogreffes sont les greffes les plus courantes. Elles concernent les cas où donneur et receveur font partie de la même espèce biologique mais, étant deux individus distincts, donneur et receveur possèdent des CMH différents. Dans ces cas, la greffe s'accompagne d'un traitement immunosuppresseur visant à prévenir le rejet de greffe. Plus les CMH sont ressemblants, plus la greffe a des chances de réussite. Ces greffes sont régies par les lois bioéthiques de 1994 et impliquent le respect du corps humain (consentement et anonymat du donneur).

c) Xénogreffes

La xénotransplantation fait référence à la transplantation d'un greffon dans lequel les espèces biologiques du donneur et du receveur sont différentes. Le greffon subit d'abord une série de traitements pour éliminer toute trace d'agents infectieux. Cependant, afin d'offrir une alternative à l'utilisation des greffes osseuses, de nouveaux biomatériaux de comblement osseux (synthétiques ou d'origine naturelle) sont mis au point et développés. Même si l'os reste le meilleur substitut osseux à de nombreux points de vue, ils permettent de limiter les risques inhérents aux greffes osseuses, tels

que la transmission d'agents infectieux (virus, prions) et sont disponibles en quantité non limitée [21, 22].

I.1.10 Métaux et alliages métalliques

Ils sont en quelque sorte « l'ancêtre » des biomatériaux, puisqu'ils ont été les premiers matériaux utilisés pour fabriquer des implants.

I.1.10.1 Les aciers inoxydables : l'intérêt de l'acier dans ce domaine réside dans ses excellentes propriétés mécaniques [23]. Ils sont largement utilisés en chirurgie orthopédique.

I.1.10.2 Les alliages cobalt – chrome : sont principalement utilisés dans le domaine des chirurgies cardiovasculaires, orthopédiques et l'implantation dentaire [24]. Ils sont également utilisés dans la reconstruction des implants dentaires, des tiges

vertébrales et des orbites. Les alliages les plus connus sont CoCrMoNi (Vitallium : Co, Cr : 28%, Mo : 6%, Ni : 2%), CoCrWNi et CoCrMo.

I.1.10.3 Les alliages à base de nickel : Le nickel est un métal facile à travailler, donc les alliages à base de nickel ont servi pour la fabrication de prothèses dentaires. Mais ces matériaux sont susceptibles d'être fissurés par corrosion, raison pour laquelle ils sont peu employés [25,26].

I.1.10.4 Les alliages à base de titane : Le titane et ses alliages sont de loin les matériaux les plus importants. Les biomatériaux métalliques les plus couramment utilisés en raison de leurs bonnes propriétés mécaniques. Ils représentent les matériaux de choix pour les applications biomédicales.

I.1.10.5 Métaux nobles : comprennent le tantale, le palladium, le platine, l'or, l'argent, l'iridium et le niobium. Le plus célèbre est l'utilisation de l'or en dentisterie.

I.1.10.6 Polymères

Les polymères s'intéressent aux propriétés des matériaux formés de longues molécules, assemblages en chaînes de dizaines de molécules peuvent être observées à l'état solide, liquide, en solution, Il existe de nombreux matériaux polymères utilisés dans les biomatériaux. Les deux grandes tendances pour l'usage de ces matériaux concernent [27].

I.1.10.6.1 - La recherche de polymères fonctionnels

Le coût élevé de ces matériaux, qui peuvent avoir des fonctions chimiques à l'interface matériau-tissu vivant, conduit à les utiliser de moins en moins. Par exemple, un os ou un ligament peut être mieux reconstruit en étant immobilisé sur des particules ionisantes polymères. Cette fonctionnalité peut aussi prendre source dans la modification de l'état de surface du polymère.

I.1.10.6.2 - La recherche de polymères résorbables

Tels que les copolymères d'acide lactique et glycolique utilisables en chirurgie orthopédique, qui sont utilisés dans les formes retard de médicaments.

I.1.10.7 Céramique

La céramique est une matière inorganique constituée d'oxydes, de carbures, de nitriles et de borures. Les céramiques ont de solides liens chimiques de nature ionique ou covalente. Ils sont formés à partir d'une poudre de granulométrie appropriée qui est agglomérée. Au cours d'un second stade, la densification et la consolidation de cet agglomérat sont obtenues par un traitement thermique appelé frittage. Les matières les plus courantes sont l'alumine, la zircone, l'hydroxapatite, le phosphate tricalcique et les lunettes bioactives. L'alumine et la zircone sont surtout utilisées pour les têtes de hanche et les implants dentaires.

I.2 GÉNÉRALITÉS SUR LE MATÉRIAU ETUDIÉ

I.2.1 Le titane et ses alliages

Le titane est un métal léger dont la masse volumique ($4,5 \text{ g/cm}^3$) se situe entre celles de l'aluminium ($2,7 \text{ g/cm}^3$) et du nickel ($8,9 \text{ g/cm}^3$) ou du fer ($7,8 \text{ g/cm}^3$). Le titane et ses alliages sont aujourd'hui des matériaux d'usage courant dans les domaines de l'aéronautique, de l'aérospatial, de l'industrie chimique et dans le domaine médical. Les alliages de titane ont joué un rôle clé dans l'amélioration des performances des moteurs de turbine à gaz. Par rapport aux superalliages base nickel, ces alliages ont permis une réduction substantielle de masse, assurant ainsi une augmentation du rapport poussé/poids des moteurs. Ces alliages souffrent cependant d'une limitation de la résistance au fluage, à l'oxydation et au feu à des températures supérieures à $600 \text{ }^\circ\text{C}$ ce qui a poussé les industriels à développer, depuis ces vingt dernières années, de nouveaux matériaux pouvant surpasser ces limitations. Ces matériaux doivent être plus légers que les superalliages base nickel et posséder à peu près les mêmes propriétés mécaniques et de résistance à l'oxydation que les superalliages d'usage courant. Il est apparu ainsi que les matériaux les plus appropriés à cette demande sont les alliages intermétalliques à base TiAl.

I.2.1.1 Le titane pur

Le titane pur est un métal dans la colonne IVB du classement périodique des éléments. Il présente deux variétés allotropiques : la phase alpha (stable à basse température) et la phase beta (stable à haute température). Leurs structures sont schématisées à la Figure I.

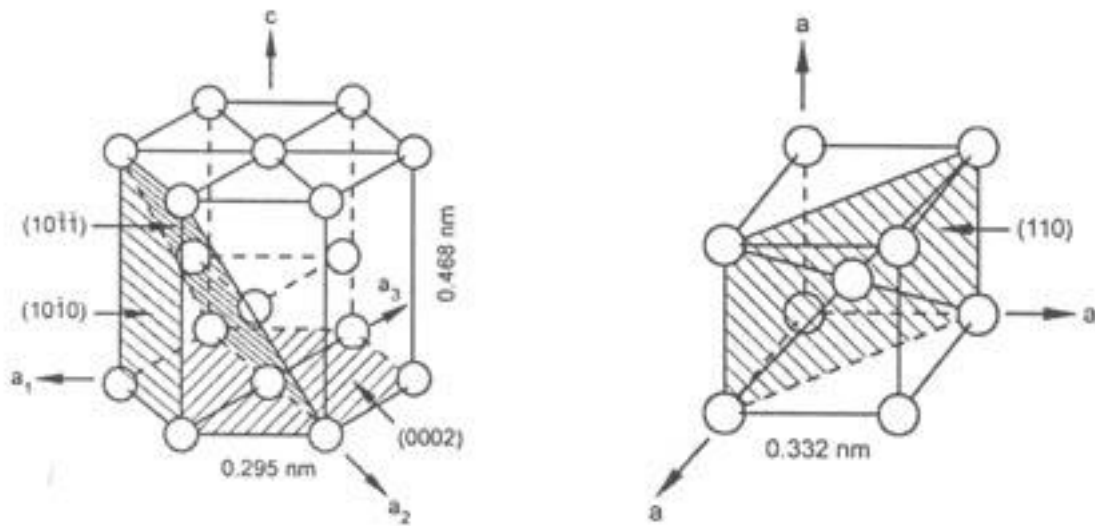


Figure I-6 la couche D'alpha case des alliages de titane

I.2.1.2 Les alliages de titane

Le titane étant un métal de transition, il peut former des solutions solides avec un grand nombre d'éléments, que ce soit par insertion ou par substitution. Les éléments alliés, ainsi que les traitements thermomécaniques associés, confèrent aux alliages de titane des propriétés extrêmement modulables, liées à la proportion relative des phases α et β . Suivant la tendance de l'élément d'alliage à stabiliser l'une ou l'autre des deux formes allotropiques, il est dit soit alphasgène, soit bétagène, soit neutre [28,29].

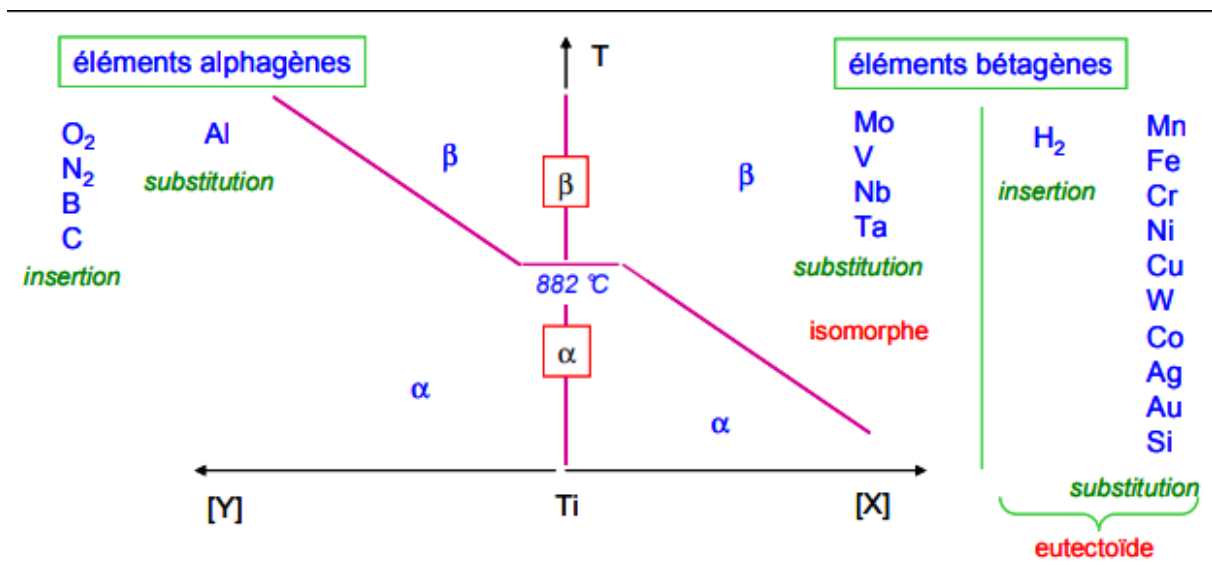


Figure I-7 : Classement des éléments d'alliages selon leur capacité à retenir la phase α ou β

Au sein des éléments bétagènes, on distingue les éléments isomorphes conduisant à une solution solide continue, des éléments eutectoïdes qui favorisent la formation de composés intermétalliques [30,31]. L'influence des éléments d'addition se manifeste selon deux types d'effets :

➤ **Stérique :**

La nature de la solution solide dépend de la taille de l'élément impliqué. Pour les faibles rayons atomiques (O, H, C, B), l'atome s'insère dans le réseau cristallin du titane et forme une solution solide d'insertion. Pour les éléments plus gros (Al, V, Fe, Ni, Mo...), l'atome se substitue à un atome de titane d'un site occupé du réseau dans le respect de la règle des 15%.

• **électronique :**

le caractère alpha- ou beta-gène d'un élément peut s'expliquer en considérant le nombre d'électrons de valence n. Les éléments de valence supérieure à 4 (valence du titane) stabilisent la phase β, i.e. abaissent la température Tβ, dans le cas contraire, la phase α est stabilisée. L'action des éléments d'addition sur la stabilité peut être traduite en équivalent Molybdène ou %Mo_{éq} [31] selon la formule suivante, Mo étant considéré comme la référence :

%Mo_{éq} = 1. Mo + 0.67 V + 0.44 W + 0.28 Nb + 0.22 Ta + 2.9 Fe + 1.6 Cr... - 1.0 Al Dans cette équation, la constante placée devant le pourcentage massique de chaque élément correspond au rapport entre le caractère bêta gène de l'élément considéré et le caractère bêta gène de la référence (c'est-à-dire Mo).

On peut donc constater que le fer est l'élément le plus bêta gène alors que l'aluminium présente une valeur de coefficient négative traduisant sa tendance à stabiliser la phase α [32,33]. A partir de ce paramètre, il est possible de classer les alliages de titane selon la nature de leur composition chimique.

Il est habituel de raisonner de manière simplifiée sur un diagramme pseudo-binaire où nous avons confondu les effets des différents éléments des alliages. Trois grandes catégories peuvent ainsi être distinguées. Selon le degré de stabilité de la phase cubique centrée (bcc) et la nature de la microstructure obtenue par trempe à partir du domaine β, les alliages peuvent être classés soit "alpha", soit "alpha/beta" si les deux phases coexistent, soit "beta" lorsque la phase β est assez stable pour être retenue après trempe.

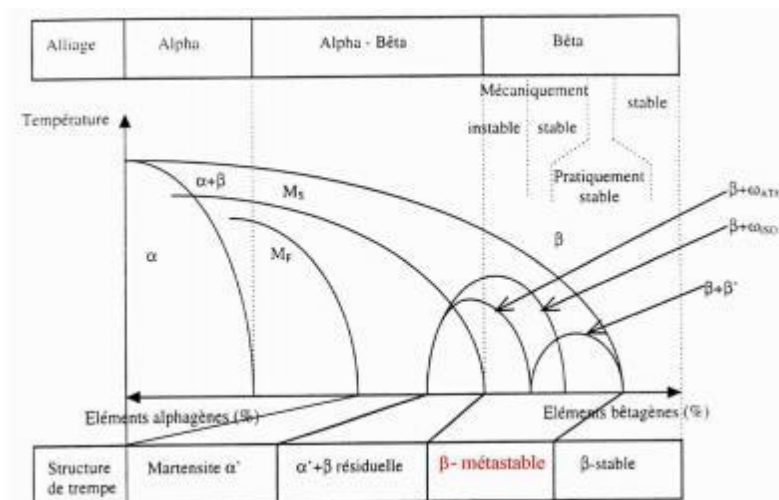


Figure I-8 : Diagramme pseudo-binaire, classification des alliages de titane selon leur composition chimique

I.2.1.3 Les alliages alpha

Ces alliages contiennent très majoritairement des éléments alphagènes. Lors d'un refroidissement depuis le domaine β , la formation de la phase α commence aux joints de grains β . Lorsque la composition est fortement alpha gène, des grains d'équiaxes α peuvent être formés après recuit dans le domaine alpha. Pour ces alliages, la phase β n'est pas retenue à température ambiante par trempe mais donne une microstructure α martensitique encore appelée martensite α' . Si l'alliage est moins riche en éléments alpha géniques, un recuit du domaine α donne une structure faite de plaquettes α . Quand une faible proportion d'éléments bétagènes est ajoutée, on parle alors d'alliages pseudo alpha. Une petite quantité de β -phase sous forme métastable peut être maintenue dans la structure transformée par β . Les principaux avantages de ces alliages sont leur faible densité, une bonne tenue au fluage et une bonne soudabilité.

I.2.1.4 Les alliages alpha/beta

Cette catégorie d'alliages représente la majorité des alliages sur le marché, le plus connu étant le Ti-6Al-4V (anciennement TA6V) très utilisé en aéronautique. Ces alliages contiennent une proportion plus importante d'éléments bétagènes et sont constitués à l'équilibre thermodynamique de phase α et β . La microstructure des alliages $\alpha+\beta$ est fortement dépendante de leur composition, des traitements appliqués ainsi que des conditions de refroidissement. Lors d'un refroidissement lent, la décomposition de la phase β suit un processus de germination croissance qui implique de la diffusion.

La formation de phase α débute aux joints de grains puis s'étend à toute la masse pour donner une structure en lattes dont la largeur dépend de la vitesse de refroidissement. Lors d'une trempe depuis le domaine β , la phase β est transformée partiellement en martensite α' . Cette phase possède la même structure cristallographique que la phase α mais une morphologie sous forme de plaquettes ou d'aiguilles typique des transformations martensitiques. Elle conserve la composition chimique de la phase β dont elle est issue. Lorsque la teneur en éléments bétagènes augmente ($\%Moeq > 5\%$), la phase β est transformée lors de la trempe en phase α'' , de structure orthorhombique. Selon le traitement thermique appliqué, de la phase β peut être retenue sous forme métastable. Cette phase peut contenir de la phase ω sous forme athermique qui peut servir de précurseur à la germination de phase α lors d'un recuit ultérieur.

I.2.1.5 Les alliages beta

Cette catégorie comprend tous les alliages ayant une teneur en éléments d'addition suffisante pour être placés au-delà du point β_1 sur la Figure. On distingue alors les alliages β -métastables et les alliages β -stables.

I.2.1.5.1 Les alliages β -métastables

Contiennent une teneur en éléments d'addition aux alentours de 10%Moeq. Une

microstructure constituée de 100% de phase β peut être obtenue à température ambiante par une mise en solution dans le domaine β suivie d'une trempe. Si l'équilibre thermodynamique est atteint, un alliage β -métastable sera constitué de phase α et de 25 à 35% de phase β . Ces alliages ont la propriété de posséder de nombreuses phases hors équilibre (phases ω , martensite α'') qui peuvent apparaître selon les traitements thermomécaniques appliqués et modifier sensiblement leurs propriétés.

Les alliages β -métastables peuvent être séparés en deux sous-catégories : les alliages mécaniquement stables et les alliages mécaniquement instables. Ces derniers peuvent subir des transformations de phase sous l'effet d'une contrainte mécanique extérieure.

I.2.1.5.2 Les alliages β -stables

Ces alliages ont une composition située au-delà du point β_2 sur la Figure. Leur teneur en éléments β est supérieure à 27 % MoEq. Ces alliages ont une microstructure 100 % β , quelles que soient les conditions de refroidissement et ne sont donc pas sujets aux traitements thermiques. Leur champ d'application est par conséquent très restreint.

I.2.1.5.3 L'alliage Ti6Al4V

Est un alliage biphasé, avec une structure cristalline alpha-béta. La présence de l'aluminium, élément β -stabilisant, donne une meilleure résistance mécanique à l'alliage.

I.2.2 Biocompatibilité des alliages de titane

Le titane est l'un des métaux les plus biocompatibles, avec l'or et le platine, c'est-à-dire qu'il résiste totalement aux fluides corporels. Il n'a aucune toxicité. Cela est dû en premier lieu à sa couche d'oxyde ou film de passivation. En effet, il confère au titane une grande qualité dans ses rapports avec les tissus vivants adjacents et notamment une très bonne hémocompatibilité. De plus, il possède une haute résistance mécanique et un module d'élasticité très bas, ce qui le rend compatible avec les structures osseuses. Enfin, la faible conductivité thermique du titane protège plus longtemps les éléments internes d'une élévation de température. Par ailleurs, il est intéressant de signaler que le titane est neutre au goût et ne provoque pas de réaction allergique [34].

I.2.3 Résistance à la corrosion des alliages de titane

Le titane et ses alliages sont réputés pour avoir une très bonne résistance à la corrosion de façon générale. Le titane est très réactif, il s'oxyde facilement dans l'air et dans l'eau. La couche formée est une couche passive de TiO_2 qui protège la surface du titane de la corrosion. A l'interface entre le métal et la couche de TiO_2 , la couche d'oxydes est constituée de TiO et de Ti_2O_3 [35]. Lorsque cette couche est détériorée, il peut y avoir corrosion du titane. Les paramètres majeurs qui influent sur les propriétés de cette couche d'oxydes sont le potentiel de corrosion, le pH et la température. Ce film est moins protecteur au niveau des joints de grains qu'au cœur des grains dans lesquels des secondes phases sont présentes [36]. En théorie, la densité de l'oxygène dans TiO_2 est

de 1,7g/cm³ [37]. La **figure I -8** représente le diagramme de Pourbaix du TiO₂, H₂O à 25°C montrant la stabilité du titane en milieu aqueux. Ce diagramme représente le potentiel réversible (calculé par l'équation de Nernst) en fonction du pH de l'environnement.

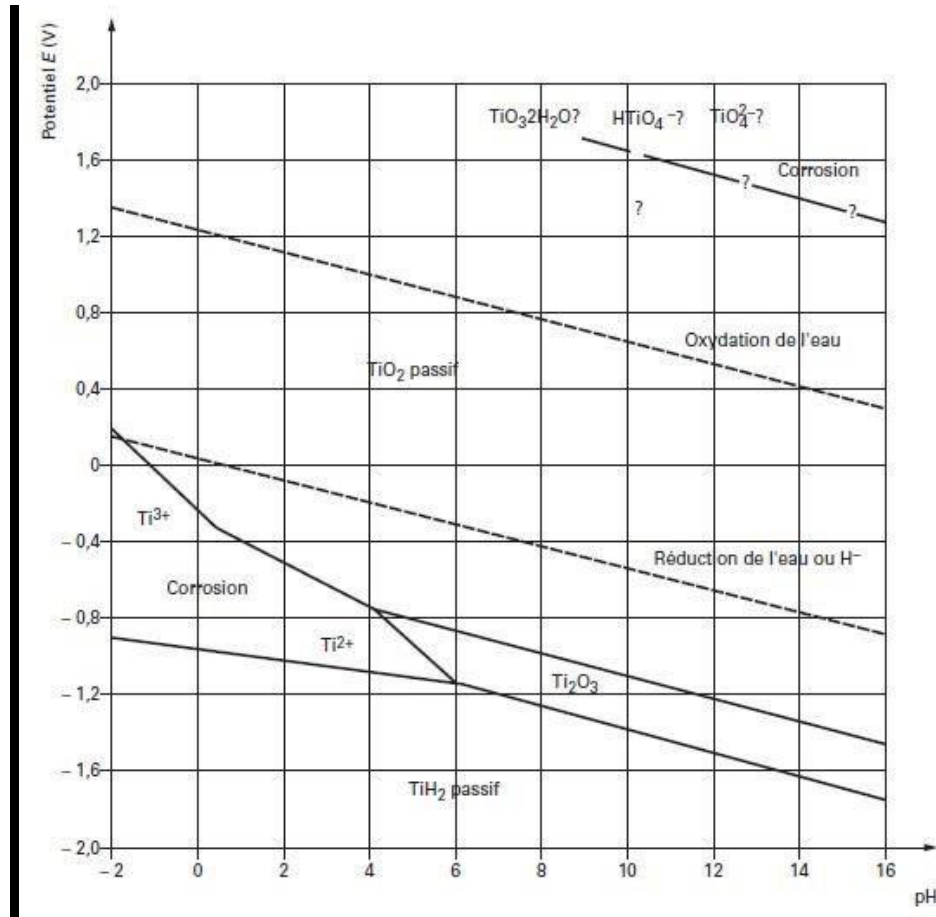


figure I -9 : Diagramme de Pourbaix de TiO₂, H₂O à 25°C

Sur ce diagramme (**figure I -8**), un pH compris entre 4 et 16 permet d'éviter la corrosion. Pour un pH inférieur à 4, le film peut se dissoudre et le titane devient actif, la couche d'oxydes devient instable, le titane se corrode. Ce phénomène est accéléré par une augmentation de la température [36]. Le titane résiste mal à la corrosion en présence d'ions fluorures et dans les milieux fortement réducteurs [35].

Les alliages de titane peuvent être sujets à la corrosion caverneuse lorsqu'ils présentent des fissures et lorsqu'ils sont exposés, pour des températures au-delà de 70°C, à des solutions contenant des ions chlorures, bromures, iodures, fluorures et sulfates. Ils sont aussi vulnérables à la corrosion par piqûres lorsque le potentiel de corrosion du métal dépasse le potentiel de piqûres du film d'oxyde dans un environnement donné. Grâce à la présence du film d'oxydes, le potentiel de piqûre est très élevé (> 1V), les alliages de titane sont ainsi généralement protégés de la corrosion par piqûres [38]. Plus le potentiel de corrosion du titane est élevé (positif), plus le film d'oxydes formé est stable.

Certaines applications exigent une résistance accrue au titane et à ses alliages. Il existe divers moyens d'améliorer la résistance à la corrosion du titane [38].

- En augmentant l'épaisseur du film d'oxyde par le biais d'une anodisation ou oxydation thermique (formation du film à haute température allant de 600°C à 800°C durant 2 à 10 minutes suffit pour que la couche de TiO₂ formée résiste à des acides réducteurs mais aussi à l'absorption d'hydrogène sous un chargement cathodique ou dans des conditions d'hydrogène gazeux);
- Par une polarisation anodique (protection anodique) de l'alliage de titane en appliquant un courant anodique ou un couplage galvanique avec un métal plus noble afin de maintenir le film d'oxyde à la surface du matériau ;

Par la réalisation de traitements de surface adaptés à l'utilisation de la matière; En ajoutant des éléments d'alliage au titane qui améliorent la résistance à la corrosion du titane (comme le molybdène dans l'alliage Ti-6Al-4V);

- En ajoutant des espèces oxydantes (qualifiées d'inhibiteurs de corrosion) au milieu réducteur pour permettre au film d'oxyde d'être stabilisé. Ainsi la résistance à la corrosion du titane et de ses alliages s'explique par la formation naturelle d'une couche de passivation en surface constituée d'oxydes de titane TiO₂, protégeant le matériau des contraintes environnementales. Une couche de passivation peu poreuse empêche la pénétration d'ions environnants pouvant susciter la corrosion du matériau. Un procédé très utilisé par les industriels est l'oxydation anodique sulfurique qui permet d'augmenter l'épaisseur du film d'oxydes et de le rendre plus dense qu'il ne l'est naturellement dans l'atmosphère [39]. Souvent, une opération de colmatage fait suite car elle permet de rendre étanche ce film protecteur anodisé.

Le choix du traitement de surface ne consiste pas uniquement à améliorer la résistance à la corrosion du titane et de ses alliages, il permet également d'améliorer leurs propriétés tribologiques. Le coefficient de frottement du titane est trop élevé pour avoir un bon comportement tribologique. Cependant l'emploi de revêtements anti-usure permet d'utiliser le titane et ses alliages pour des applications mécaniques. Le point négatif des revêtements anti usure actuels est qu'ils diminuent la résistance à la fatigue des matériaux revêtus [40]. L'objectif de cette étude étant d'envisager la conception de pièces mécaniques de structure telles que des pignons, un traitement de surface approprié doit être effectué.

La résistance à la fatigue n'est pas un paramètre très important pour notre application puisque le treuil fonctionne de façon discontinue dans le temps. Nous avons fait le choix d'utiliser une technique du laboratoire en réalisant un traitement de surface de nitruration gazeuse susceptible d'améliorer la résistance au frottement d'alliages de titane et la résistance à la corrosion marine [41].

1.2.4 Resistance à l'usure et au frottement des alliages de titane

L'invention concerne un élément en titane résistant à l'usure qui peut même supporter des conditions difficiles de frottement par glissement. L'élément en titane résistant à l'usure spécifiquement décrit présente une faible usure dans des conditions difficiles de frottement par glissement telles qu'un contact à glissement avec un matériau plastique renforcé de fibres de carbone, et possède la résistance mécanique intrinsèque des alliages de titane. L'élément en titane résistant à l'usure comprend : une couche de carbure (2) formée par carburation par plasma et disposée sur une matière première (1a) pour l'élément en titane (1) ; une surface de polissage (2a) avec une rugosité de surface R_a de 0,01-0,80 μm disposée sur la surface de la couche de carbure (2) ; une couche d'oxyde de titane (3) déposée sur la surface de polissage (2a) ; et une couche de carbone non cristallin (GLC) (4) déposée sur la surface de la couche d'oxyde de titane. La couche plane de GLC (4) déposée sur la couche d'oxyde de titane (3) empêche la concentration des contraintes. La surface de polissage (2a) avec une rugosité de surface donnée est capable de transmettre des ions carbone par un ajustement approprié de la température de carburation par plasma et de la densité du gaz de carburation. Les conditions de carburation par plasma sont choisies, et la couche de carbure est déposée au même niveau que la surface de polissage (2a) ou en dessous [42].

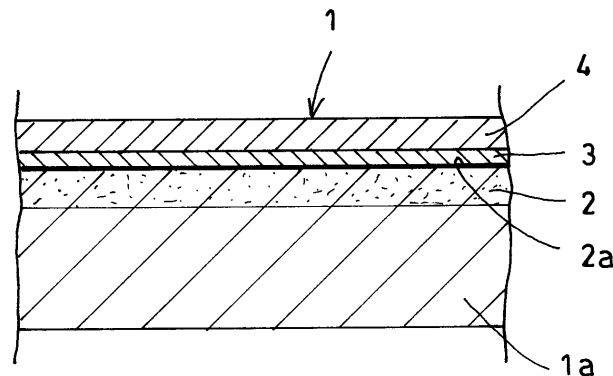


Figure I - 10 : Resistance à l'usure et au frottement des alliages de titane

1.3 conclusion

Ce chapitre a été essentiellement consacré à la présentation de la prothèse totale de la hanche et leurs problèmes, la biocompatibilité et leurs différents types sont énoncées ainsi que les différentes classes de biomatériaux, nous avons également présenté le titane et ses alliages. Par ce que le titane et ses alliages sont les biomatériaux métalliques plus utilisés dans le domaine biomédical (prothèse de la hanche) en raison de leurs résistances à la corrosion et leurs biocompatibilité.

Références
bibliographique

RIFFERANCES BIBIOLGRAFIQUES

- [1]: **Auguste Comte** : Cours de philosophie positive, 1830-1842. Disponible sur:http://classiques.uqac.ca/classiques/Comte_auguste/cours_philo_positive/cours_philo_positive.html, consulté le : 25/05/2010.
- [2] :Court C, Nordin JY. Prothèses totales de hanche : les choix du chirurgien. In: Groupe d'Étude et de Travail en Radiologie Ostéoarticulaire. Imagerie de la hanche. Montpellier: Sauramps Médical; 1999
- [3]: Kim Y-H, Park J-W, Kulkarni SS, Kim Y-H. A randomised prospective evaluation of ceramiconceramic and ceramic-on-highly cross-linked polyethylene bearings in the same patients with primary cementless total hip arthroplasty. *Int Orthop*. 2013; 37(11):2131-7.
- [4]: Smith AJ, Dieppe P, Vernon K, Porter M, Blom AW. Failure rates of stemmed metal-on-metal hip replacements: analysis of data from the National Joint Registry of England and Wales. *The Lancet*. 2012.
- [5]: Rajpura A, Kendoff D, Board TN. The current state of bearing surfaces in total hip replacement. *Bone Jt J*. 2014; 96-B (2):147-56.
- [6]: Aoude AA, Antoniou J, Epure LM, Huk OL, Zukor DJ, Tanzer M. Midterm Outcomes of the Recently FDA Approved Ceramic on Ceramic Bearing in Total Hip Arthroplasty Patients Under 65 Years of Age. *J Arthroplasty*. 2015; 30(8):1388-92.
- [7]: Wang S, Zhang S, Zhao Y. A comparison of polyethylene wear between cobalt-chrome ball heads and alumina ball heads after total hip arthroplasty: a 10-year follow-up. *J Orthop Surg*. 2013.
- [8]: Macdonald N, Bankes M. Ceramic on ceramic hip prostheses: a review of past and modern materials. *Arch Orthop Trauma Surg*. 2014; 134(9):1325-33.
- [9]: Wang W, Guo W, Yue D, Shi Z, Zhang N, Liu Z, et al. Fourth-generation ceramic-on-ceramic total hip arthroplasty in patients of 55 years or younger: short-term results and complications analysis. *Chin Med J (Engl)*. 2014; 127(12):2310-5.
- [10]: Chen S-Y, Chang C-H, Hu C-C, Chen C-C, Chang Y-H, Hsieh P-H. Metal ion concentrations and semen quality in patients undergoing hip arthroplasty: A prospective comparison between metalon-metal and metal-on-polyethylene implants. *J Orthop Res*. 2015; n/a-n/a.
- [11]: Könönen, « *Effect of surface processing on the attachment orientation, and proliferation of human gingival fibroblasts on Titanium* ». *Journal of Biomedical Materials Research* 26 (1992), 1325-1341.
- [12]: M FELLAH, O. ASSALA, A. TALEB, M. LABAÏZ M, « *Comportement électrochimique d'une prothèse totale de hanche en alliage à base de titane – Ti-6Al-4V* ». 3ème Conférence

- Internationale sur la Maintenance ET la Sécurité Industrielle (CIMSI'15). Département de Génie Mécanique, Université de Skikda, (09-10 novembre 2015) Algérie.
- [13]: HARROUG MOHAMMED REDHA ANALYSE DU PHENOMENE TRIBOLOGIQUEDES PROTHESES PAR L'APPROCHE NUMERIQUE.
- [14]: yahia smaali , GERREB FAHIMA,Caractérisation microstructurale et électrochimique des matériaux nanostructurées des alliages de Titane.
- [15]: B.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. mater. 48 (2000) pp. 3895-3904.
- [16]: H.J. Breme et J.A. Helsen, Selection of Materials. Metals as Biomaterials, éd. J. Wiley and Sons (1998) pp.1-35.
- [17]: H.J. Breme et J.A. Helsen, Selection of Materials. Metals as Biomaterials, éd. J. Wiley and Sons (1998) pp.1-35.
- [18] M. ARIOUA, thèse de Doctorat : "Elaboration et caractérisation d'un substitut osseux à base de verre bioactif", Lyon (2007).
- [19] http://fr.wikipedia.org/wiki/Biomat_%C3%A9rioua, (2009).
- [20] A. C. Derrien Synthèse et caractérisation physico-chimique de géopolymères. Application: cinétique de minéralisation de géopolymères et du biomatériau CaCO₃ synthétique, Rennes 1(2004).
- [21] L. L. Hench, Bioceramics, J. Am. Cer. Soc, Vol. 74, (1991), p. 1487.
- [22] G. Daculsi, O. Malard and E. Goyenvalle, ITBM-RBM, Vol. 26,(2005),p.218.
- [23] H.J. Breme, V. Biehl, J.A. Helsen, Metals and Implants. Metals as Biomaterials, ed. Wiley and Sons, (1998), p.36.
- [24] E. Chabault, Nanofriction of UHMWPE on Gold and Cobalt- Chromium Alloys. Rapport de PFE INSA Clemson University, (2000).
- [25] A. Michiardi, C. Aparicio, J.A. Planell, F.J. Gil, Surface coating and technology, (2007). p. 6484.
- [26] C. Kuphasuk, Y. Oshida, C. J. Andres, S. T. Hovijitra, M. T. Barco, D. T. Brown. J. Prosthet Dent 85, (2001), p.195.
- [27]: H.J. Breme et J.A. Helsen, Selection of Materials. Metals as Biomaterials, éd. J. Wiley and Sons (1998) pp.1-35.
- [28] : R. Tricot, Traitements thermomécaniques des alliages de titane pour l'aéronautique, Matériaux et Techniques 76 (1988), 47-64.
- [29] : B. Champin, B. Gelas, Traitements thermiques des alliages de titane, Techniques de

l'ingénieur (1984), M1335.

[30]: Y. Combes, *Métallurgie et recyclage du titane et de ses alliages*, Techniques de l'ingénieur (1997), 1-15.

[31] : F. Prima, *Etude métallurgique d'un nouvel alliage de Titane β -métastable*, Thèse de doctorat, Institut National des Sciences Appliquées, Rennes, 2000.

[32]: D. Eylon, *A review of beta titanium alloys*, Les alliages de Titane β , éd. de la Revue de Métallurgie (1994), 75-82.

[33]: B. Gelas, M. Armand, L. Seraphin, R. Tricot, *Titane et alliages de titane*, Techniques de l'ingénieur 7 (1976), 13-20.

[34]: Alexandra SOURDOT , J-P. LOUIS, *LA CORROSION DU TITANE EN MILIEU BUCCAL* , le 2 mars 2007 page 12_13

[35]: **Millet Y.**, *Corrosion du titane et de ses alliages*, **Techniques de l'ingénieur**, cor320,2012.

[36]: **Shoesmith D. W.**, **Noël J. J.**, *Corrosion of Titanium and its alloys*, Shreir's corrosion, Corrosion and Degradation of Engineering Materials, Volume 3, p. 2042-2052, 2010.

[37]: **Wallace T. A.**, **Clark R. K.**, **Wiedemann K. E.**, *Oxidation Characteristics of Beta-21S in Air in the Temperature Range 600 to 800°C*, NASA Technical Memorandum 104217, March 1992.

[38]: **Ishii M.**, **Kaneko M.**, **Oda T.**, *Titanium and its alloys as key materials for corrosion protection engineering*, Nippon Steel Technical Report No. 87, January 2003.

[39]: **Diamanti M. V.**, **Pedefferri M. P.**, *Effect of anodic oxidation parameters on the titanium oxides formation*, Corrosion science, Volume 49, p. 939-948, 2007.

[40]: **Combres Y.**, *Propriétés du titane et de ses alliages*, Techniques de l'Ingénieur, m557, 1999.

[41]: **Golden P. J.**, **Hutson A.**, **Sundaram V.**, **Arps J. H.**, *Effect of surface treatments on fretting fatigue of Ti-6Al-4V*, International Journal of Fatigue, Volume 29, p. 1302-1310, 2007.

[42]: <https://patents.google.com/patent/WO2012014507A1/fr>

CHAPITRE II

MATERIAUX ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES

II. Introduction

Ce chapitre présente les méthodes expérimentales utilisées pour les différentes étapes d'élaboration et de caractérisations. Plusieurs techniques ont été mises en œuvre pour l'extrusion de matériau à étudier avec les techniques de caractérisation structural telles que : Microscope électronique à balayage, Diffraction des rayons X.

II.1 Matériaux étudiés

L'alliage de titane étudié dans ce travail est Ti-Nb avec une teneur de Nb de (0 à 16 at. %), les échantillons étudiés ont été élaborés à partir des poudre élémentaires (classiques) chimiquement purs de titane et Nb avec une pureté de (99.99 %) et une taille de particules de 100 μm . au laboratoire de chimie des matériaux à l'université d'Annaba.

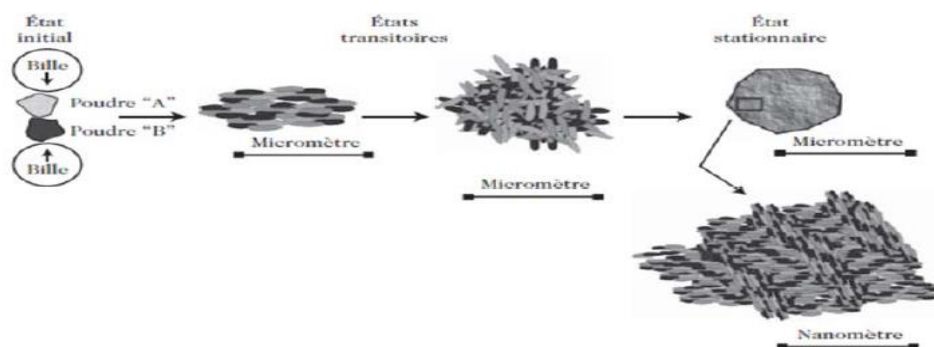
II.2 Synthèses Mécanique

II.2.1 Broyage mécanique à haute énergie (Mécano synthèse)

Contrairement au broyage classique utilisé depuis la Préhistoire pour réduire en poudre des matériaux, le broyage à haute énergie permet de synthétiser, à température ambiante, des matériaux organisés à l'échelle nanométrique, difficile voire impossible à obtenir par des méthodes traditionnelles telles que la fusion-solidification. Cette nouvelle méthode de synthèse a été développée par J. Benjamin dans les années 1960 pour disperser de très fines particules d'oxyde (O.D.S. = Oxide Dispersion Strengthening) dans une matrice métallique, dans le but d'améliorer ses propriétés mécaniques [1].

Depuis les années 1980, le broyage à haute énergie connaît un véritable essor. On découvre en effet qu'il permet de synthétiser toutes sortes de matériaux : des alliages amorphes, des solutions solides sursaturées à partir d'éléments immiscibles à l'équilibre thermodynamique, des composés quasi cristallins, des alliages métalliques désordonnés [2].

Deux termes sont utilisés pour définir le broyage à haute énergie : on dit mécano synthèse, lorsque la composition de la poudre initiale est différente de celle-ci. D'arrivée, et de "mechanical milling", dans le cas contraire.



FigureII-1: Mécanisme conduisant à la formation d'une nanostructure lors de la mécanosynthèse (Gaffet – CNRS)[3].

II.2.2 Principe

Le broyage à haute énergie consiste à agiter plus ou moins violemment, une poudre et des billes contenues dans une enceinte étanche. Sous l'effet des collisions, les grains de poudre sont alternativement déformés plastiquement, fracturés et recollés les uns aux autres, conduisant à un mélange des différents constituants. C'est le rapport des fréquences de fracture et de collage qui fixe la taille finale des agrégats de poudre. Ces trois phénomènes sont à l'origine de l'obtention d'une structure nanocristalline (**Figure II-1**). De ce fait, la poudre subit de fortes déformations plastiques lors du broyage, entraînant la formation de nombreux défauts ponctuels (jeux, interstices, etc.) ainsi que des bandes de cisaillement. Constituées de réseaux de dislocations. Les dislocations se réorganisent en parois par annihilation et recombinaison afin de former des sous-joints, et donc des sous-grains [4].

II.2.3 Dispositifs expérimentaux

Dans le broyeur planétaire de laboratoire "pulverisette 7", l'échantillon est principalement broyé grâce au choc à haute énergie des billes de broyage, et également par friction entre les billes de broyage et les parois du jarre. Les jarres de broyage, contenant la matière à broyer et 59 les billes de broyage, tournent autour de leur propre axe, sur un disque porteur rotatif dans le sens opposé (**Figure II-2**) [5].



Figure II-2: Broyeur planétaire - Pulverisette 7 de Fritsch [5].

II.2.4 Mode de fonctionnement

Les forces centrifuges issues des rotations de la jarre et du disque porteur agissent sur le contenu de la jarre. Au démarrage du broyeur planétaire, la force centrifuge issue de la rotation de la jarre provoque le broyage de l'échantillon par effet de friction des billes, qui se déplacent sur la paroi interne de la jarre. A un moment déterminé, la force centrifuge, plus importante, du disque porteur entraîne le détachement de la poudre et des billes, de la paroi interne de la jarre. A une vitesse élevée, les billes traversent la jarre et écrasent la poudre qui se trouve sur la paroi interne opposée – il s'agit en l'occurrence, du broyage par effet de choc [5, 6].

II.2.5 Etapes d'élaboration par métallurgie des poudres

Les méthodes mécaniques s'appliquent essentiellement aux poudres métalliques. Les plus utilisées sont le meulage au marteau ou à la bille. Si le métal est cassant, il peut facilement se briser en petites particules. Les temps de broyage sont généralement compris entre une et cent heures au plus. Si le métal est ductile, on obtient par pulvérisation de petits éclats moins adaptés à la réalisation de pièces par métallurgie des poudres.

II.2.5.1 Compactage

Comme décrit précédemment, pour des échantillons triaxiaux, le compactage fait en utilisant la méthode de contrainte contrôlée, en trois couches dont les interfaces sont scarifiées pour assurer une bonne continuité.

Pour minimiser le frottement entre le sol et la paroi du moule, il est indispensable de mettre une petite couche de graisse bien homogène sur la paroi. On compacte le sol statiquement de deux cotés, sur une presse à vitesse contrôlée suffisamment faible pour que l'air ait le temps de s'échapper. L'importance de cette vitesse sera discutée ultérieurement. Finalement, l'échantillon est soigneusement démoulé. Après la prise de poids et de volume, il est enveloppé d'un film plastique et conservé dans une boîte hermétique pendant au moins 24 heures pour parvenir à l'équilibre hydrique au sein de l'échantillon. On signale que cette méthode permet de maintenir strictement constant le poids de l'échantillon. En ce qui concerne les échantillons destinés aux essais œnométriques, le compactage se fait, contrairement à la mise en forme des échantillons triaxiaux, en une seule couche avec un moule de 70mm de diamètre et un piston de diamètre légèrement inférieur, car vu sa faible épaisseur (2cm), le problème d'hétérogénéité se pose moins [7].

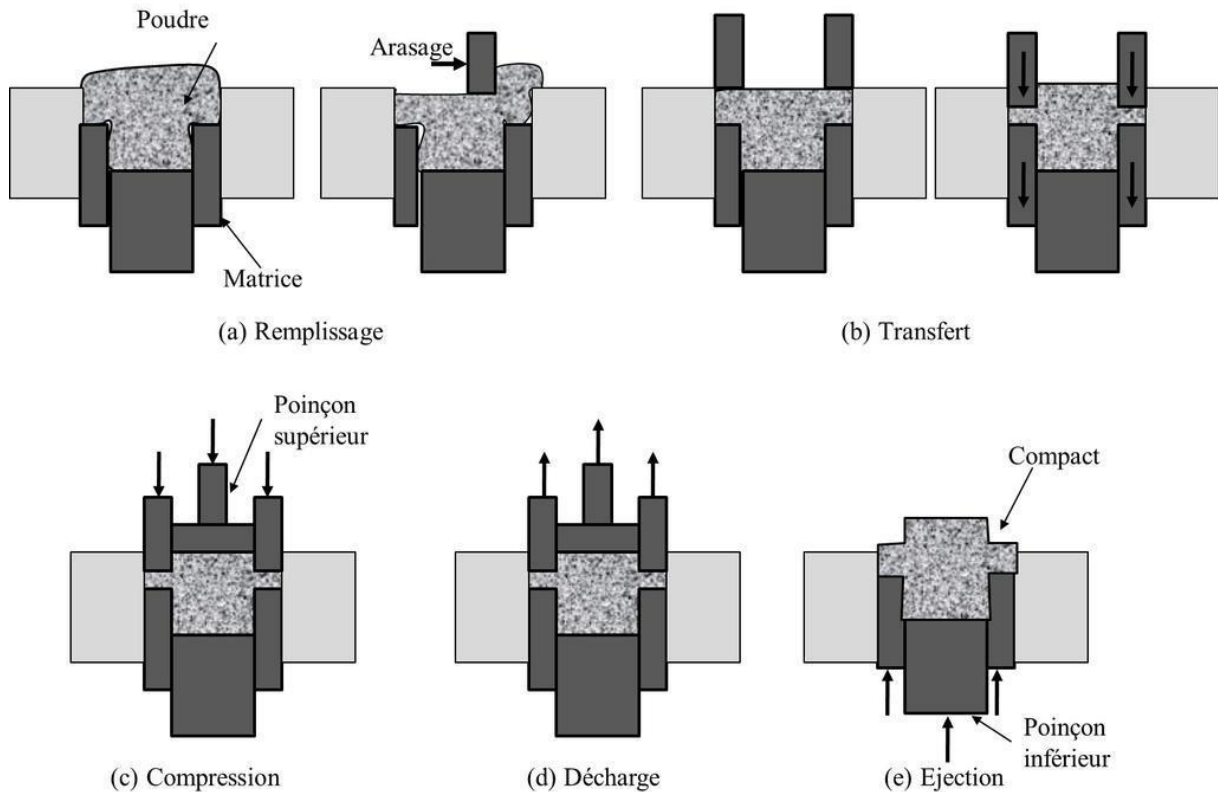


Figure II-3: Étapes de compactage

II.2.5.2 Frittage

Le frittage correspond à la consolidation thermique d'un matériau pulvérulent sans fusion d'au moins l'un de ses constituants. C'est l'une des opérations les plus délicates et souvent la plus coûteuse lors de la préparation des céramiques. Lors du cyclage thermique, la microstructure s'établit par transport de masse entre les grains pour minimiser l'excès d'énergie interfaciale, qui s'accompagne souvent d'une diminution de la porosité. Ce dernier se manifeste macroscopiquement par un retrait par rapport à la pièce "d'origine". Parmi les différentes propriétés physico-chimiques, la porosité est généralement choisie comme paramètre pour décrire le processus de frittage d'un corps céramique, car les changements géométriques du matériau peuvent être interprétés par les variations de dimension et de forme des pores, qui sont liées aux phénomènes de croissance des phases cristallines.

Pour que des variations géométriques puissent se produire dans le matériau pendant le frittage plusieurs facteurs sont importants : la nature du matériau fritté – oxydes simples ou mixtes, présence de phase liquide, inhibiteurs de croissance des cristaux, etc., et les conditions de frittage – température, temps, atmosphère, application de la pression. La complexité extrême du processus de frittage et la difficulté d'en étudier directement le mécanisme obligent à fonder la description des phénomènes sur des modèles définis et particulièrement simples [8].

Le frittage est donc la consolidation, sous l'effet de la température, d'un agglomérat pulvérulent, matériau granulaire non cohésif (souvent dit compact, alors que sa porosité est de 40

%, donc sa compacité de 60%), les particules de la poudre de départ se soudant les unes aux autres pour donner un solide mécaniquement cohésif, en général un poly cristal.

Le terme de frittage regroupe quatre phénomènes différents qui se développent parallèlement et entrent souvent en concurrence :

- la consolidation : développement de ponts qui soudent les particules entre elles.
- la densification : réduction de la porosité, donc contraction d'ensemble de la pièce.
- le grossissement granulaire : grossissement des particules de grains.
- réactions physico-chimiques au sein du matériau en cours de consolidation.

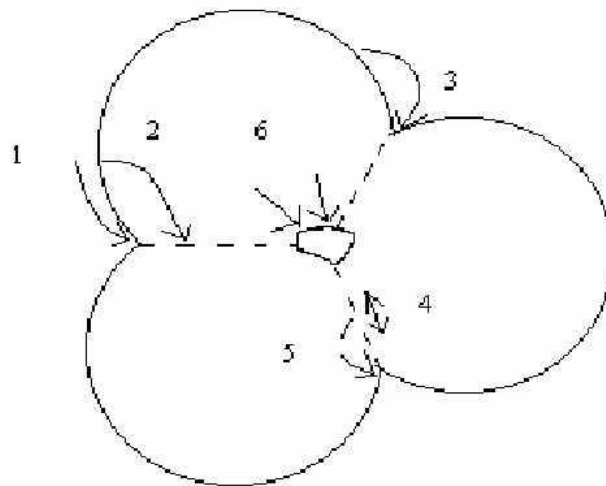
Le frittage n'est possible que si les atomes peuvent diffuser pour établir des ponts qui soudent les articules entre elles. Le transport de matière peut se faire en phase vapeur, au sein d'un liquide, par diffusion dans un cristal, ou par écoulement visqueux d'un verre. La plupart des mécanismes sont activés thermiquement, car l'action de la température est nécessaire pour surmonter la barrière de potentiel entre l'état initial de plus haute énergie et l'état final de plus basse énergie.

Même si les conditions thermodynamiques rendent le frittage possible, il faut pour que le processus intervienne, que sa vitesse soit suffisante. Or le transport de matières dans un solide est très lent par rapport à ce qu'il est dans un liquide ou dans un gaz. Ce transport de matière peut venir d'un mouvement d'ensemble, de la répétition de processus unitaires à l'échelle atomique, ou de transformation phase vapeur ou en phase liquide. La vitesse n'est significative que si la température est suffisamment élevée.

Le matériau se déplace de la région à haute énergie vers la région à basse énergie - essentiellement des cols frittés entre les particules. Selon la localisation de la source de la matière, deux cas doivent être distingués :

- Lorsque la source de matière est la surface, le mécanisme est non densifié, ce qui signifie que les sphères sont elliptiques et que leurs centres ne sont pas rapprochés. Il n'y a pas de retrait macroscopique, et la porosité des compacts granulaires ne diminue pas de manière significative ; la diminution de l'énergie interfaciale provient principalement de l'augmentation des particules, et lorsque la température de frittage se rapproche de la température de fusion du matériau utilisé.
- quand la source de matière est à l'intérieur des grains le mécanisme est densifiant : il ya retrait et réduction de porosité.

Il existe six chemins de diffusion possible :



1 : Diffusion de surface

2 : Diffusion en volume avec pour source de matière la surface

3 : Evaporation-condensation

4 : Diffusion le long des joints de grains

5 : Diffusion en volume avec pour source de matière les joints de grains

6 : Diffusion en volume avec pour source de matière les défauts comme les dislocations[8]

II.2.5.3 Paramètres de frittage

a) Température

Les températures sont choisies en principe dans un intervalle limité par les deux tiers ($2/3$) et les trois quart ($3/4$) de la température de fusion du matériau principal avec des durées assez courte (de 15 min à 2h) afin d'éviter le grossissement exagéré des grains. Le frittage d'une poudre contenant plusieurs constituants peut s'effectuer, soit à une température telle que l'ensemble des constituants reste en phase solide, soit à une température telle qu'un des constituants soit en phase liquide [9].

b) Durée de frittage

le temps peut être raccourci, et l'opération de frittage comprend une augmentation et un maintien de la température et un refroidissement [9].

c) Compression

La densité et la dureté du produit finis sont fonction de la pression de compression. Alors, il ne faut pas oublier qu'il y a une pression optimale pour chaque mélange et que le fait de dépasser cette pression n'améliore pas notablement les qualités du produit fini [10].

d) Atmosphère de frittage

L'atmosphère doit être neutre ou réductrice et parfaitement sèche, pour éviter toute oxydation qui propagerait dans la masse du comprimé l'atmosphère réductrice favorise en supprimant la pellicule d'oxyde qui recouvre les grains de poudre [9].

e) Grosseurs des grains

La nature et la taille des grains affectent les propriétés mécaniques des pièces obtenues par frittage, telles que la déformation, la dureté et la densité Brinell, la porosité et d'autres propriétés physiques [11].

II.3 CARACTERISATION STRUCTURALE

II.3.1 Techniques de caractérisation

II.3.1.1 Analyse par diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X est une méthode d'analyse non destructive utilisée dans le but d'accéder à des informations qualitatives et quantitatives sur les différentes phases étudiées. La structure cristalline ainsi que l'évaluation des paramètres de maille sont autant de données facilement accessibles par cette technique.

Lorsqu'un rayon X monochromatique de longueur d'onde λ est envoyé sur un échantillon avec un angle incident θ , les plans réticulaires $\{hkl\}$ du cristal, équidistants de d (distance interréticulaire), vont se comporter comme des miroirs et réfléchir l'onde lumineuse: c'est le phénomène de diffraction. Ce phénomène ne peut se produire que si les contributions des plans successifs sont en phase (interférences constructives), c'est-à-dire si la loi de Bragg est respectée :

$$2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin \theta = n \cdot \lambda \quad (n \text{ entier})$$

- θ l'angle d'incidence appelé angle de Bragg
- d la distance inter-réticulaire
- n l'ordre de diffraction (nombre entier)
- λ la longueur d'onde des rayons X

Les diffractogrammes sont présentés sous forme d'une courbe donnant l'intensité en fonction de l'angle 2θ . La position, l'intensité et la forme des pics sont analysées et comparées avec celles de base de données (ASTM). Ces informations renseignent ainsi sur le type de structure cristalline, les paramètres de maille et la nature de la ou des phases. Les différentes phases en présence dans l'échantillon pourront être identifiées si celles-ci sont en quantité suffisante (on estime qu'une fraction volumique inférieure à 5% sera difficilement détectable en diffraction X) et si la taille des objets diffractant n'est pas trop petite.

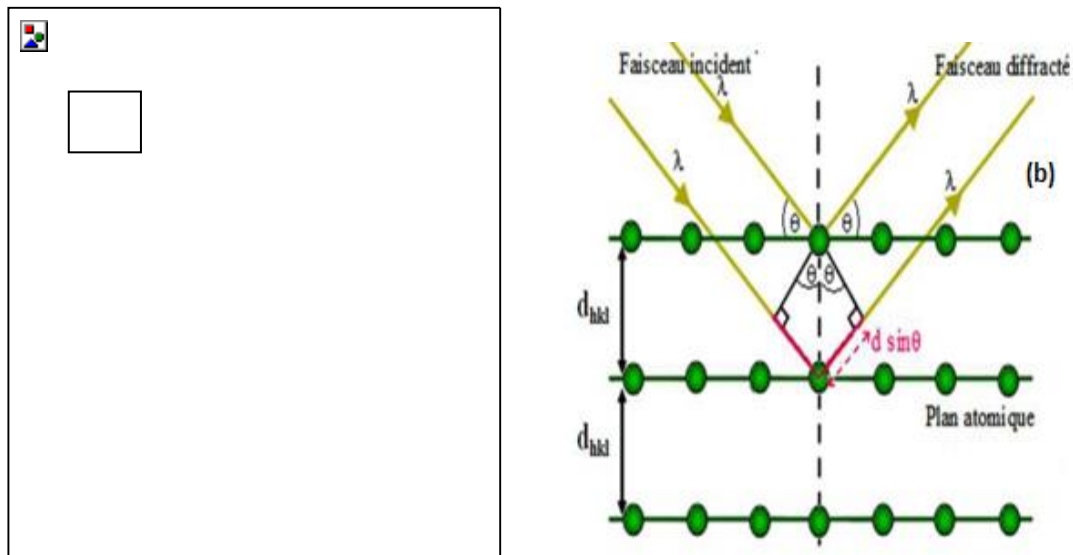


Figure II-4:(a) Diffractomètre en méthode de la poudre Philips PW3710, (b)

II.3.1.2 Microscopie électronique à balayage (MEB).

a) Définition

La microscopie électronique à balayage est une technique capable de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon en utilisant le principe des interactions électrons-matière.

b) Principe de fonctionnement du MEB

Le principe du microscope électronique à balayage est de faire correspondre le déplacement d'un faisceau d'électrons focalisé sur un échantillon de façon synchrone avec le déplacement d'un faisceau d'électrons sur un écran cathodique.

Lorsque le faisceau d'électrons d'énergie E_0 pénètre dans un échantillon solide, il subit un certain nombre d'interactions, élastiques et inélastiques. Les interactions élastiques, principalement avec le noyau, induisent en outre des variations plus ou moins brutales de la direction des électrons incidents (« diffusion »). La résultante de ces interactions induit pour chaque électron une « trajectoire électronique », de longueur finie et de forme aléatoire. Les interactions inélastiques provoquent une perte progressive de son énergie, pour une grande part par transfert aux électrons des orbitales atomiques, provoquant excitation et ionisation des atomes présents, et pour une moindre part par perte radiative lors de l'interaction avec le noyau (rayonnement de freinage appelé souvent Bremsstrahlung).

Parmi la vaste gamme de signaux, on peut distinguer [12-13] :

- Électrons secondaires issus des interactions inélastiques des électrons primaires avec les électrons orbitaux (en particulier les électrons de valence).
- Les électrons rétrodiffusent qui proviennent du faisceau primaire et qui ont une énergie comprise entre 0 et E_0 , la plupart n'ayant subi qu'un nombre limité de chocs élastiques ou quasi élastiques

- les électrons Auger, absorbés, transmis,
- les photons : X, visible, UV, IR...
- les paires électrons-trous (semi-conducteurs)

La brillance du spot à l'écran est proportionnelle au courant provenant d'un capteur spécifique de l'un quelconque des signaux résultant de l'interaction du faisceau primaire avec le matériau : électrons secondaires, rétrodiffusés, photons.... A priori n'importe quel signal engendré par l'interaction peut-être utilisé pour former une image, dans les limites imposées par 3 conditions :

1. Signal assez intense pour sortir du bruit (détecteur approprié...),
2. Signal produit ou enregistré dans un temps assez court (par rapport à la vitesse de balayage)
3. Signal traduisant une caractéristique utilisable et identifiable du point bombardé

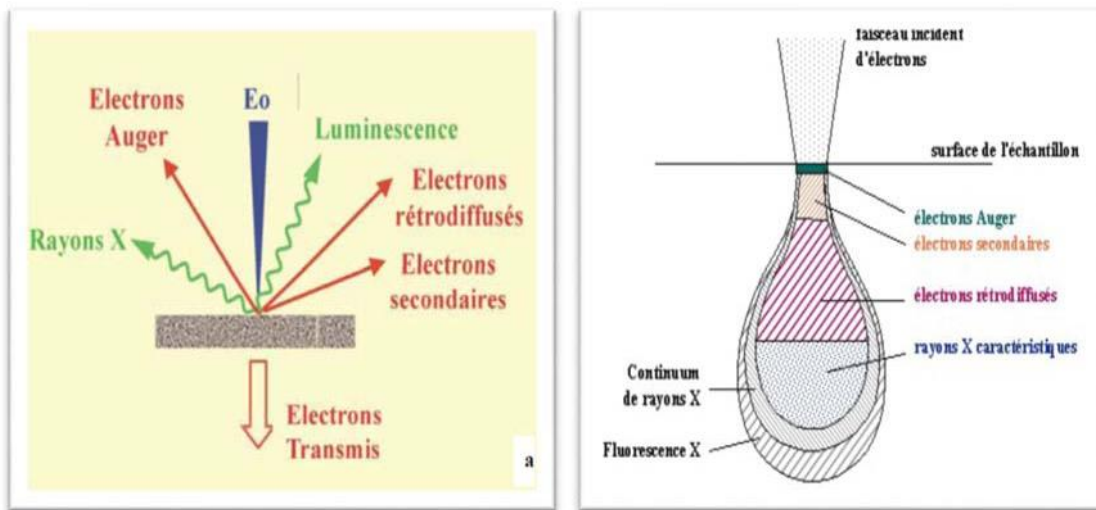


Figure II-5: (a) Schéma des produits des interactions entre le faisceau d'électrons et la matière, (b) du volume concerné par chacune de ces interactions

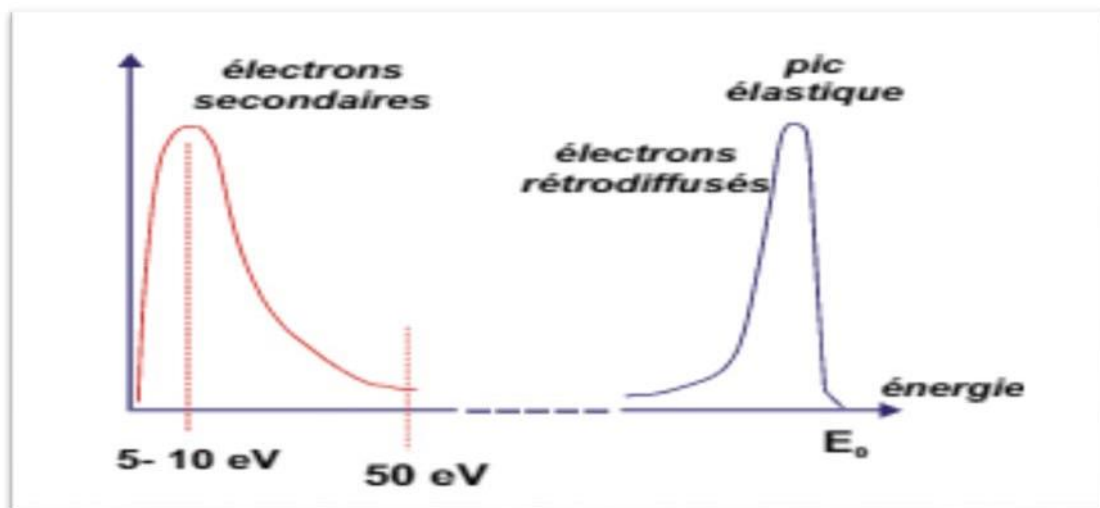


Figure II-6: Spectre énergétique de l'émission électronique

Comme le montre la (**Figure II-6**), le grandissement obtenu dans un MEB est donné par le rapport de la longueur L de la ligne de balayage horizontale de l'écran (L étant une grandeur fixe) à la longueur l de la ligne horizontale balayée par le faisceau d'électrons primaire sur l'échantillon (l étant variable).

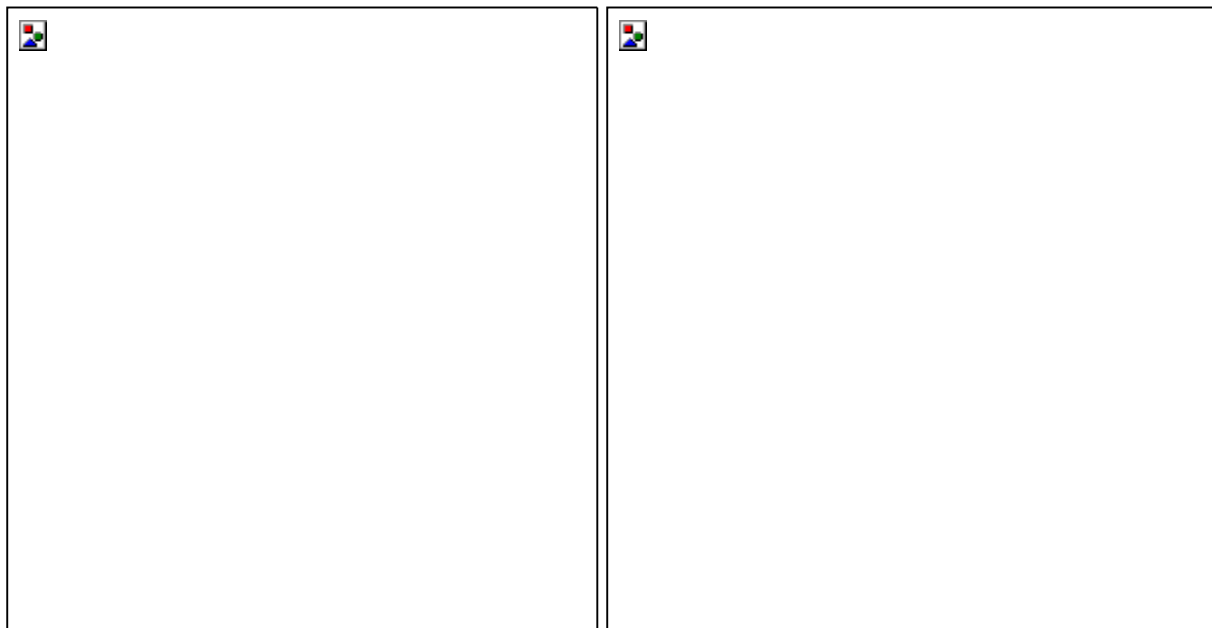


Figure II-7 Coupe d'une colonne Jeol 35CF (document CMTC) et Schéma de principe du microscope électronique à balayage

Comme le schématise la (**Figure II-7**), un microscope électronique à balayage est constitué Principalement par :

- une colonne maintenue sous un vide secondaire.
- une source d'électrons appelée canon et d'un dispositif de haute tension, accélérateur désélections
- un ensemble de lentilles électromagnétiques appelés condenseurs destiné à former un pinceau fin et intense.
- une lentille électromagnétique finale appelée « objectif » qui permet de focaliser le faisceau sur la surface à examiner.
- un diaphragme objectif.
- un dispositif de flexion pilote par un générateur de balayage.
- un platine porte-objet mobile.
- des détecteurs
- un système de visualisation d'image couple de manière synchrone au même générateur de balayage

II.4 CARACTERISATION MECANIQUE

4.1 Macroducté

Les tests Vickers (pyramide carrée) et Brinell (boule) sont les plus couramment utilisés. Ils comprennent la mesure de la taille des marques laissées par le pénétrateur après le chargement.

4.1.1 Essai Vickers

Le pénétrateur testé par Vickers est une pyramide carrée (voir à gauche, **Figure II-8**) avec 136° angles formés entre ses faces. La dureté est le rapport de la force appliquée (en Kgf) à la surface de contact (en mm^2), qui est la pression moyenne dans le contact. L'épaisseur de l'échantillon doit être supérieure à 1,5 fois la diagonale de l'empreinte (soit environ 7,5 fois la profondeur de pénétration h), et la distance entre les centres de deux empreintes consécutives doit être supérieure à 6 fois l'interaction entre elles.

$$\text{HV} = 0.854 * \frac{P}{d} \dots\dots\dots(\text{II-1})$$

Avec P en kgf , d en mm .

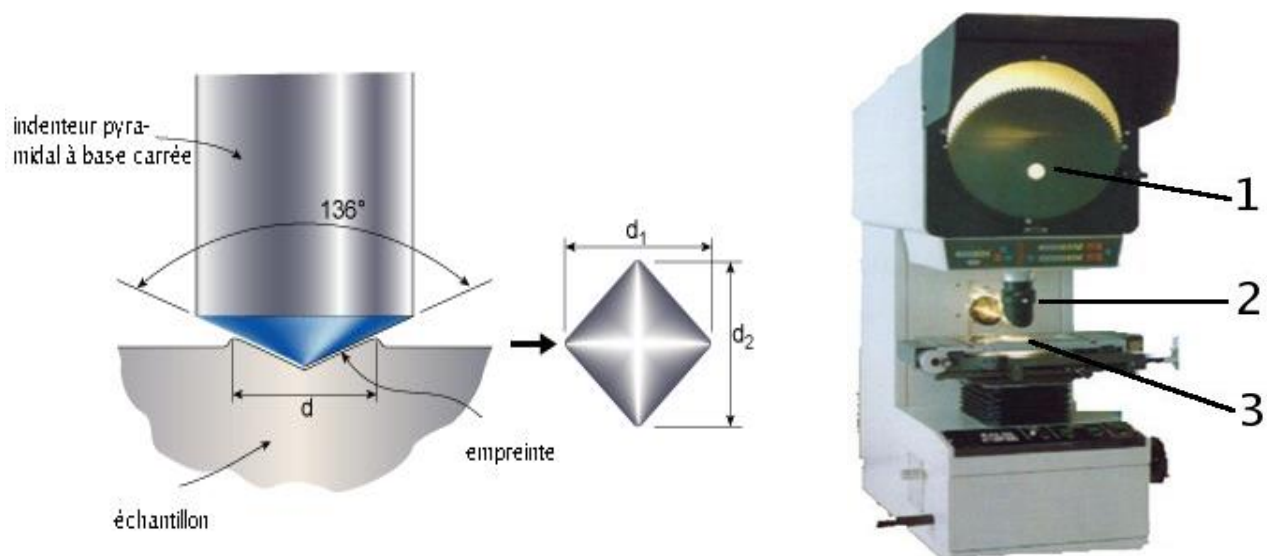


Figure II -8: Image de gauche : indenteur type Vickers et empreinte type laissée par l'indenteur
Image de droite : dispositif d'essai de macroducté. 1) écran de visualisation de l'empreinte 2)
indenteur 3) platine porte-échantillon.

III. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté la technique d'élaboration d'alliage de titane étudié dans ce travail est Ti-Nb avec une teneur de Nb de (0 à 16 at. %), étudiées dans le cadre de cette thèse : **Broyage mécanique à haute énergie (Mécanosynthèse)**. Cette technique nous permet dans le broyeur planétaire de laboratoire "pulverisette 7", l'échantillon est principalement broyé grâce au choc à haute énergie des billes de broyage, et également par friction entre les billes de broyage et les

parois du jarre. Nous avons également présenté les différentes techniques de caractérisation structurale et morphologique des alliages. Dans un premier temps, le microscope à force atomique et le microscope électronique à balayage permettent de décrire la morphologie et la topographie des films.

La réflectométrie des rayons X permet d'obtenir l'épaisseur, la densité électronique. D'autre part, la technique de diffraction des rayons X (configuration θ - 2θ) permet d'identifier la structure cristalline des films. L'analyse de la valeur de la largeur à mi hauteur des pics de Bragg permet de déterminer la taille des grains associée à chaque phase. Toutes ces techniques ont été utilisées pour la caractérisation dont les résultats sont présentés au Chapitre 3.

RIFERANCES
BIBLIOGRAPHIQUES

II.6 RIFFERANCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1]: J.S. Benjamin, "*Dispersion strengthened superalloys by mechanical alloying*", Metall. Trans. **1** (1970), 2943-2951
- [2]: H. Bakker and L.M. Di, "*Atomic disorder and phase transitions in intermetallic compounds by high energy ball milling*"
- [3]: Afsset, Les nanomatériaux : effets sur la santé de l'homme et sur l'environnement , Juillet (2006).
- [4]: H.J. Fecht, "*Synthesis and properties of nanocrystalline metals and alloys prepared by mechanical attrition*"
- [5]: N. BOUDINAR, «*Élaboration et études structurales et microstructurales des poudres nanostructurées à base de fer*». Université d'ANNABA, (2011).
- [6]: N. BOUKHERROUB, «*Effet des conditions de broyage sur les propriétés structurales et magnétiques des nanomatériaux FeAl élaborés par mécanosynthèse*».
- [7]: Yu-Jun Cui, Etude du comportement d'un limon compacté non saturé et de sa modélisation dans un cadre élasto-plastique.
- [8]: <http://flooose.free.fr/res1152/ceramiques.html>.
- [9]: M. EUDIER «*Métallurgie des poudres, fabrication des produits frittés* ». Technique de l'Ingénieur, M864, M866.
- [10]: J. CURE, «*Métallurgie appliquée* ». (1970).
- [11]: A. REDJECHTA, «*Etude microstructurale et mécanique des alliages Cu-Zn frittés sous pression et par électrodéposition*». Université de SETIF, (2015). en phase liquide. AF6621. Techniques de l'ingénieur
- [12]: W.F. Ho, C.H. Cheng, C.H. Pan, S.C. Wu, H.C. Hsu, Structure, mechanical properties and grindability of dental Ti-10Zr-X alloys, Mater. Sci. Eng. C 29 , 36-43, (2009).
- [13]: P.J.S. Buenconsejo, H.Y. Kim, S.C. Miyazaki, Effect of ternary alloying elements on the shape memory behavior of Ti-Ta alloys, Acta Mater. 57 ,2509-2515, (2009).

CHAPITRE III

CARACTERISATIONS STRUCTURALES ET DISCUSSION

III INTRODUCTION

Actuellement les matériaux nanostructures ont connus un intérêt scientifique majeur en raison de leurs propriétés physiques, chimiques et mécaniques qui sont différentes de celle des matériaux massif [1] Un intérêt est porté à l'utilisation de ces nanostructures, puisqu'il est possible de moduler leurs propriétés en agissant sur leurs tailles [2].

Une attention particulière a été consacrée aux alliages ternaires Ti-xNb nanostructures. Plusieurs méthodes de synthèse ont été développées pour élaborer ces derniers ; Nous avons ainsi focalisé notre étude sur l'effet d'un paramètre qui est de la teneur en Nb.

Dans cette partie, nous présentons les différents résultats structurales et mécaniques et leurs interprétations pour les alliages Ti-xNb élaborés et caractérisés, à savoir : Analyse spectrale, Analyse par EDS, Analyse par DRX, Analyse de module de Young, de dureté etc. ...

III.1 Modes d'élaboration

Des poudres de Ti et de Nb élémentaires de la société Aldrich d'une pureté de 99,9% et d'une taille de particules de 100 μm (Fig. III-1) ont été utilisées pour la fabrication de nouveaux alliages Ti- xNb de type β non allergènes et non toxiques, avec des teneurs en Nb différentes allant de 0 à 20 at. %. Conformément à une procédure décrite précédemment ailleurs [3], les poudres ont été broyées pendant 18 heures en utilisant un broyeur à boulets à haute énergie, Fritsch P7.

III .1.1 Broyeur planétaire

Le broyeur utilisé est un broyeur de marque Fritsch. Son principe de fonctionnement est le suivant : jarre contenant des billes, se fixée sur un plateau tournant. La jarre tourne autour d'un axe vertical dans le sens inverse de rotation du plateau. Ainsi, sous des forces centrifuges, les poudres sont soumises à des effets de friction et choc [3].

III .1.2 Compactage

Afin de produire un matériau nanocristallin de haute densité (une densité de 99% a été mesurée selon le principe d'Archimède), les échantillons frittés ont été pressés isostatiquement à chaud (HIPed) à l'aide d'ASEA-HIP à 1323K à une vitesse de chauffage de 20 K min⁻¹ à une pression isostatique de 300 MPa pendant 30 minutes. [4, 5, 6].

Modes de caractérisation

La microstructure des alliages Ti-xNb à différentes teneurs en Nb, a été caractérisée par microscopie électronique à balayage ainsi que par la diffraction des rayons X.

III .1.3 La taille et distribution des grains (MEB)

La morphologie de nos alliages élaborés pour différentes teneurs en Nb a été observée par microscopie à balayage. Les micrographies obtenues nous renseignent sur les processus qui régissent le broyage, la forme des particules, leurs tailles et leurs homogénéisations. Nous a permis d'observer la formation de certaines phases. Les résultats de l'analyse métallographique des alliages Ti-xNb à différentes teneurs en Nb sont représentés par la Figure III.1. Ces figures

apportent l'information sur le mode de solidification de l'alliage.

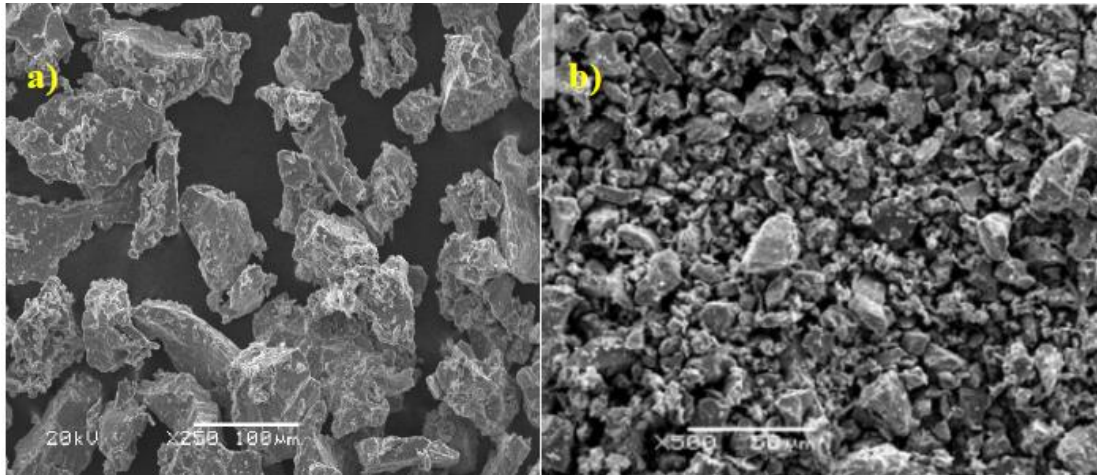


Figure III-1 : Micrographie MEB présente les particules des poudres de départ : a) Ti pure et B) Nb pure

D'après la [Figure III.2](#) (micrographies MEB de l'alliage Ti--xNb), On observe que la microstructure de l'alliage est bi-phasique, de type $\alpha+\beta$. La phase β , qui possède une microstructure lamellaire, est de couleur sombre et la phase α qui possède une microstructure nodulaire claire. D'après la classification des éléments d'alliages du titane, la phase β est une solution solide d'insertion, de structure hexagonale. la phase α est une solution solide de substitution d'éléments bétagènes, de structure cubique centrée. La formation de la structure ainsi que la morphologie des phases est régie par la position du xNb dans le mélange de départ qui influe sur le processus de diffusion (ΔH de formation). La formation de l'intermétallique Ti-xNb est attribuée à la diffusion du Nb dans le réseau de Ti qui est plus rapide, à un rayon atomique Nb ($1,43\text{\AA}$) plus faible que le rayon de l'atome du Ti (2\AA) espaces interstitiels.

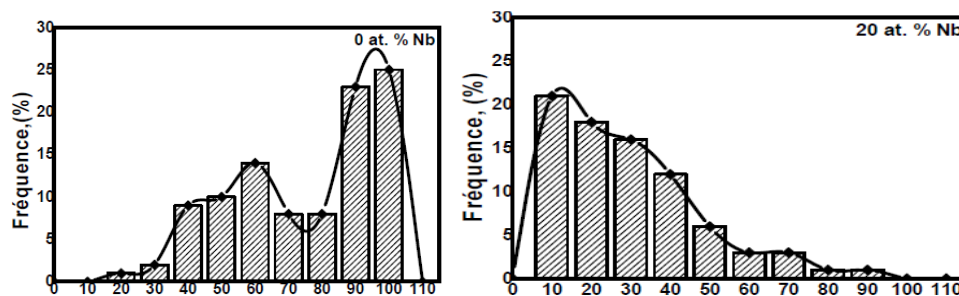


Figure III-2 : Graphes de distribution granulométrique d'alliage de titane binaire broyé, Ti-Nb en fonction de la teneur en Nb (at. %) mesurée à l'aide de la méthode de diffraction / diffusion laser

Pour l'alliage avec la teneur 0 at. % de Nb, la taille des particules entre 10 et 30 nm représentent 3 % du volume, les particules avec une taille de 40 et 80 nm présentent 47 % du volume, et les particules avec une taille de 90 à 100 nm présent 50 % du volume.

Pour l'alliage avec la teneur 20 at. % de Nb, les tailles des particules inférieure a 50 nm représentent 73 % du volume, et les particules avec une taille supérieur de 50 nm présentent 27 %

du volume.

III .1.4 Analyse par DRX

La figure III-3 représente les diagrammes de diffraction des rayons X de matériau étudié Ti-xNb en fonction de la teneur de Niobium (at. %). On observe à 4% Nb qu'il existe un mélange de phase α . (211) (101), de phase β (200) (110), de phase α' (211) (110), et de phase α'' (112) (022). On observe les mêmes résultats pour les alliages Ti-8Nb (at. %) on se base sur la comparaison avec les fichiers ASTM la présence des pics hexagonal (α) et les pics cubiques centrés (β).

Pour les alliages binaires Ti-Nb avec une teneur de Nb de 12-15 et 20 (at. %) on observe l'absence de la phase hexagonal α et la présence de la phase cubique centré β (111) (211) (200)(111) (110) (111), β (111) (200) (111) (111) (110) (111) et β (111) (211) (200) (111) (111) (110) (111) respectivement.

Les alliages β ne possèdent que de la phase β à température ambiante et sont complètement stabilisés par la présence d'une quantité importante en éléments β -gènes. Ces alliages ont une bonne formabilité à froid et ont une bonne soudabilité [7].

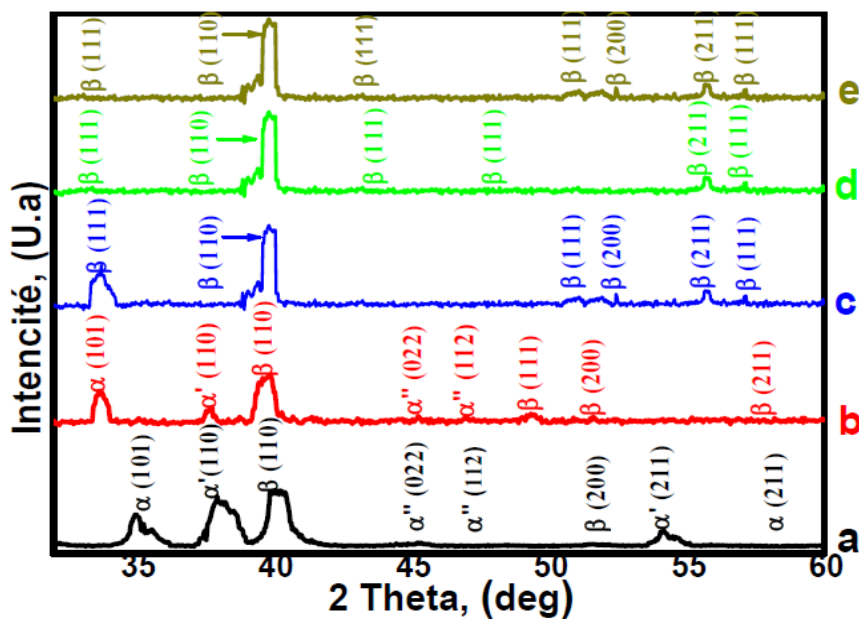


Figure III-3: Diagrammes de diffraction des rayons X d'alliages Ti-Nb broyés en fonction de Nb (at. %), teneur: a) 4, b) 8, c) 12, d) 15 et e) 20 (at. %)

La taille des cristallites

Comme le montre la figure III-4, la taille des cristallites diminue en fonction de la teneur de Niobium. La même dépendance au teneur de Nb, des paramètres de maille et à la taille des cristallites. La taille des cristallites de mélange à 0 Nb (at. %) est 56 nm, puis diminue à 25 nm pour le mélange Ti-20Nb.

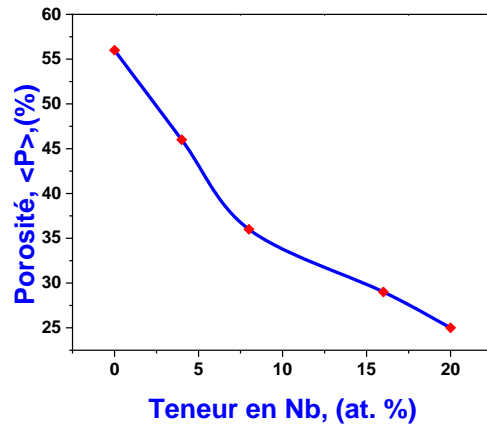


Figure III.4 Taille moyenne des cristallites, $\langle D \rangle$, (nm) de la poudre broyée en fonction de la teneur en Nb

III.1.5 Caractérisation Mécanique

Le mélange broyé et les particules ont été analysés par microscopie électronique à balayage (SEM: JEOL JSM-3C) pour examiner la porosité moyenne (taille et homogénéité). Le module de Young et la dureté Vickers des échantillons nanostructurés ont été évalués à l'aide d'une machine d'essai de dureté universelle (Zwick ZHV 2.5) avec un pénétrateur diamant Vickers. La porosité a été calculée en utilisant les mesures du volume total et du volume d'espace poreux des échantillons, tandis que la densité a été mesurée en utilisant le principe d'Archimède. La procédure est définie par la norme ASTM C373-88 [8, 9].

La surface des échantillons de Ti-xNb a été préparée par polissage mécanique jusqu'à obtention d'un « poli miroir ». Après le polissage, les échantillons sont attaqués chimiquement pour révéler la structure, notamment les joints de grains (les ions fluorures étant les seuls à pouvoir attaquer le titane)

La composition des réactifs d'attaque ainsi que les conditions sont suivantes :

- Le premier réactif : 5% HF, 5% HNO₃, dans de leau distillée (réactif de Kroll);
- Le deuxième réactif : 3 ml d HF, 6 ml de HNO₃, et 100 ml H₂O, pour 10 secondes.

III.1.5.1 Densité

La figure III-5 montre la densité relative d'échantillons composites frittés provenant de différentes poudres (Ti, xNb). La densité relative augmente avec l'augmentation de la teneur en Nb. La densité des échantillons frittés est influencée par de nombreux facteurs. Parmi ces facteurs, le plus important est le temps de mouture 18h, car le raffinement du grain serait amélioré avec l'augmentation du temps de mouture. Et la solution solide sursaturée de Nb dans Ti augmenterait également dans les échantillons frittés à partir de poudres broyées. la densité relative augmentée à une valeur plus élevée de 95% avec l'ajout de 7 at. % de Nb, ce qui explique une bonne densification du matériau. Par rapport à d'autres biomatériaux métalliques similaires tels que l'acier inoxydable (8 g/cm³) ou les alliages à base de cobalt (8.5 g/cm³), la densité atteinte (4 ≈ g/cm³) est considérée comme légère et proche des os naturels (1.8-2.1 g/cm³).

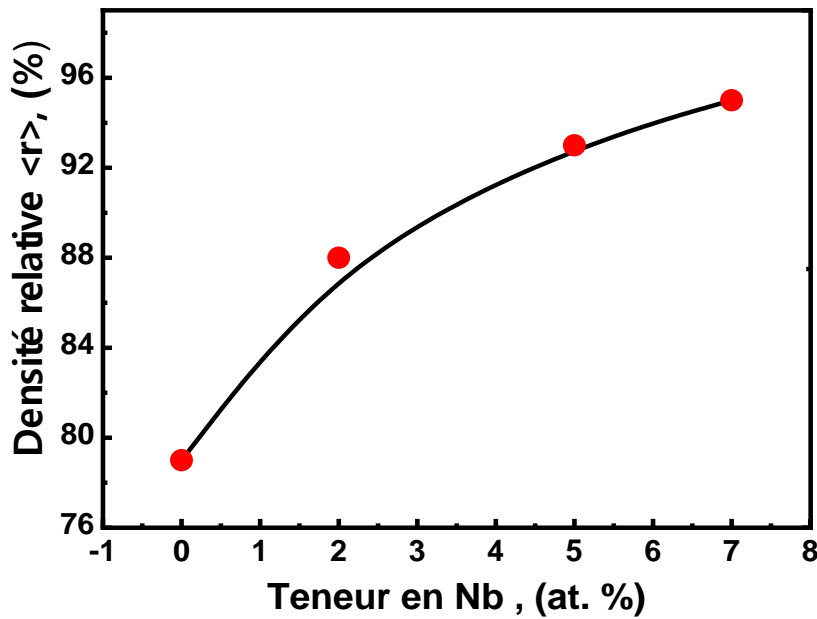


Figure III- 5 : Variation de la densité des matériaux étudiés du Ti-xNb en fonction de la teneur en Nb

III.1.5.2 Module de Young

Le module de Young a également augmenté avec l'augmentation de la teneur en Nb et a atteint la valeur la plus élevée de 120 GPa pour un échantillon avec 7 at.% De Nb. Alors que l'échantillon de Ti sans Nb présentait la valeur la plus basse de 105 GPa. La réduction de la taille des cristallites peut contribuer à l'augmentation de la dureté des alliages de titane, en raison du mécanisme de renforcement par raffinement des grains [7,8].

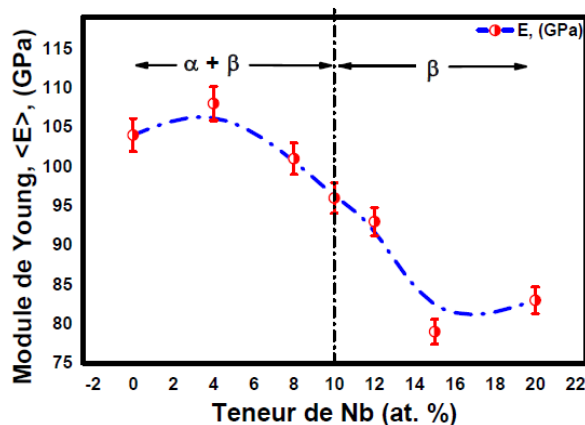


Fig. III- 6: Evolution du Module de Young des matériaux étudiés des alliages Ti-xNb à différentes teneurs en Nb

III.1.5.3 La Microdureté Vickers

Le comportement mécanique des échantillons Ti-xNb à différentes teneurs en Nb et a été étudié à travers la réalisation d'essais d'indentation instrumentée, La dureté Vickers $HV_{0.2}$ des échantillons de poudre broyée et compactée Ti-xNb en fonction de la teneur en Nb (0 à 16 at. %)

Ont été étudiés (Fig. 4). Comme indiqué, avec l'augmentation de la teneur en Nb, la microdureté augmente. La valeur la plus élevée de 365 HV_{0,2} a été obtenue pour l'échantillon contenant 7 at.% de Nb. La valeur la plus basse de 287 HV_{0,2} a été obtenue dans le cas d'un échantillon de Ti (sans Nb). Une valeur de dureté élevée a été attribuée à la faible porosité et à la densité relative élevée (Figure III. 7). Il est important d'indiquer que la réduction de la taille des cristallites (raffinement des grains) peut contribuer à l'augmentation de la dureté des alliages de titane (en raison du mécanisme de renforcement de l'affinage des grains).

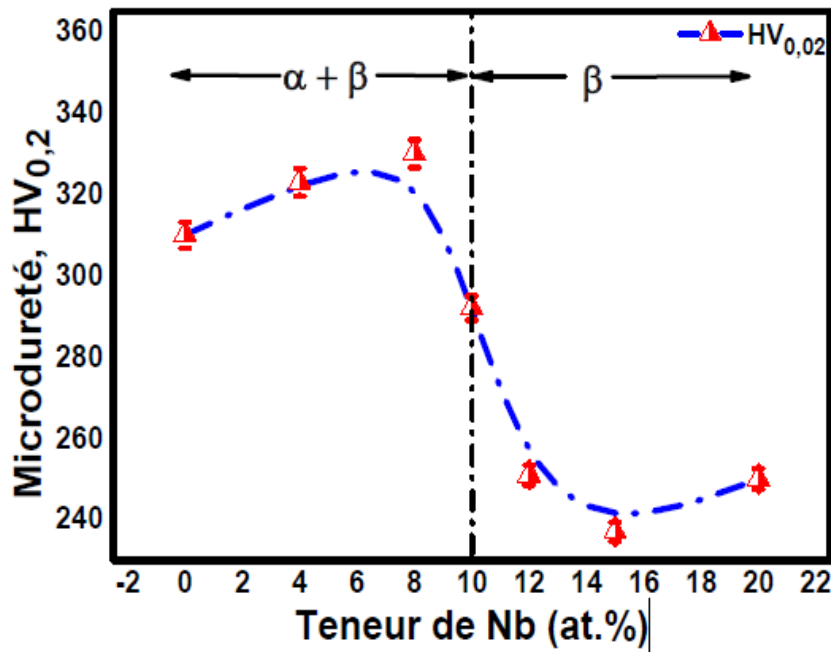


Figure III-7 : Valeurs de dureté Vickers des matériaux étudiés des alliages Ti_xNb à différentes teneurs en Nb

Le test de micro dureté Vickers HV_{0.2} des matériaux étudiés Ti-xNb est présenté sur la figure. Comme présenté, la dureté à 0% Nb est de 310 HV, 322 HV à (4 à 8 at. %) Nb, 290 HV à 10 (at. %)Nb, 255 HV à 12 at. % Nb, 240 HV à 15 at. % Nb et 240 HV à 16at. % Nb.

III .2 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié l'effet de la teneur de Nb sur les propriétés structurales, et des poudres nanostructures Ti-xNb, élaborées par mécano synthèse.

L'élaboration des poudres nanostructures Ti-xNb a été réalisée avec succès, à l'aide du broyeur planétaire P7, pour temps de broyage à 18 h. Les poudres obtenues ont été caractérisées par la diffraction des rayons X (DRX) et la microscopie électronique à balayage (MEB) .

A partir des spectres DRX, nous avons montré que la solution solide Ti-xNb commence à se former de 2 h de broyage. Le paramètre de maille augmente au cours du broyage pour atteindre la valeur de 3.319 Å après 18 h de broyage. La taille des grains diminue pour atteindre une valeur minimale de 29 nm après 18 h de broyage.

L'étude microstructurale nous a permis d'observer le changement de la forme ainsi que la

taille des particules après le broyage. Il semblerait que pour les longues durées de broyage, le mode utilisé ainsi que les conditions de broyage favorisent l'existence des particules de forme ronde. Les cartographies réalisées par EDX nous ont permis de suivre l'évolution de la formation de l'alliage en fonction du temps de broyage.

- 1) L' α -Ti se transformerait complètement en β -Ti après 18 h de broyage en raison de l'alliage mécanique lors du broyage à billes à haute énergie. Le solide Nb diffuse dans le β -Ti pour former Ti(Nb).
- 2) Les poudres Ti-xNb de granulométrie ultra fine sont obtenues par broyage mécanique à haute énergie pendant 18 h.
- 3) Le profil de microdureté montre que la dureté est diminuée de 310 HV jusqu'à 240 HV lors de l'augmentation de la teneur de Nb.

REFERENCES
BIBLIOGRAPHIQUES

III.3 REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1]: Koch CC. Top-Down Synthesis of Nanostructured Materials: Mechanical and Thermal Processing Methods. *RevAdvMaterSci*. 2003;5:91-99.
- [2]: Piolet R, Synth RP, Piolet R. Synthèse hydrothermale de nanoparticules de ZnO a du point critique : comprehension des etapes de germination et de croissance. 2014.
- [3]: CHANBI D, « *Elaboration, caractérisation des alliages Fe1-X-Y ALX CRY et étude du comportement á l'oxydation haute température* », Mémoire de magister, Université de Annaba, (2006).
- [4]: M. Fellah, L. Aissani, A. Iost, A. Zairi, A. Montagne, A. Mejias, Comportement à l'usure et au frottement de deux biomatériaux AISI 316L et Ti6Al7Nb pour prothèse totale de hanche, *Mater & Tech.*, 2018, **106** (402), p. 1–10, <https://doi.org/10.1051/mattech/2018051>.
- [5]: M. Fellah, O. Assala, and M. Labaiz, Comparative study on tribiological behavior of Ti-6Al-7Nb and SS AISI 316L alloys, for Total hip prosthesis, TMS 2014 *Supplemental proceeding*, 2014, **32**, p 237-246.
- [6]: M. Fellah, M. Labaiz, O. Assala, L. Dekhil, and A. Iost, Friction and Wear Behavior of Ti-6Al-7Nb Biomaterial Alloy, *J.Biomater. Nanobiotechnol.*, 2013, **4** (4), p 374-384.
- [7]: **Dehghan-Manshadi A., Dippenaar R. J.**, *Development of α -phase morphologies during low temperature isothermal heat treatment of a Ti-5Al-5Mo-5V-3Cr alloy*, Materials Science and Engineering: A, Volume 528, p. 1833-1839, 2011.
- [8]: Y. Zhou, K. Wang, R. Xin, Q. Liu, Effect of special primary α grain on variant selection of secondary α phase in a near- α titanium alloy, *Mater. Lett.* 271 (2020) 127766.
- [9]: M.R. Farhang, A.R. Kamali, M. Nazarian-Samani, Effects of mechanical alloying on the characteristics of a nanocrystalline Ti-50 at.% Al during hot pressing consolidation, *Material Science Engineering B* 168 (1) (2010) 136-141.

CONCLUSION GENERALE

Conclusion générale

L'objectif de cette étude été l'étude du plusieurs mélanges de titane sont préparés avec des différentes teneurs du niobium variables de 0 jusqu'à 20 (at. %).

On a commencé par la bibliographie du sujet, dans laquelle on a présenté les biomatériaux en générale, les prothèses totale de la hanche et les différents problèmes et phénomènes concernant l'usure mécanique des articulations.

Dans le deuxième chapitre on a décrit les méthodes expérimentales utilisées pour les caractérisations. Plusieurs techniques ont été mises en œuvre pour la caractérisation métallurgique et tribologique à savoir DRX, MEB, Tribomètre, Microduromètre,...

L'ensemble des résultats obtenus ont met en évidence les points suivants :

- Lorsque la teneur de niobium augmente, les paramètres de maille sont plus importants, pour cela, on a enregistré des valeurs ($a_{\beta} = 3.32 \text{ \AA}$ et $a_{\alpha+\beta} = 3.30 \text{ \AA}$) pour les teneurs de 20 Nb (at. %) et 8 Nb (at. %) respectivement. Alors que la taille des grains est diminuée jusqu'à 22 nm pour le mélange Ti-20Nb.
- La teneur de Nb qui a amélioré la taille des grains et des cristallites, joue un rôle important aussi pour contrôler la résistance à l'usure.