



MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
Université Abbès Laghrou -khenchela
FACULTÉ DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE
Département sciences de la matière



Mémoire de fin d'études

Pour l'obtention du diplôme de Master Académique.

Spécialité; chimie

Option: chimie analytique

et environnement.

Etude comparative du comportement électrochimique de deux matériaux nanométriques

Réalisé par : DJEMEL NAAMET EL HOUDA
NOUAR IMEN

Soutenu devant le jury composé de :

Presidente	LAAMRAOUI HANENE	MCB	Université Abbès Laghrou-khenchela
Examinatrice	BAAZIZ SONIA	MAA	Université Abbès Laghrou -khenchela
Encadreur	HAMADI FOUZIA	MAA	Université Abbès Laghrou -khenchela

Année Universitaire:2020/2021



بِسْمِ اللّٰهِ الرَّحْمٰنِ الرَّحِیْمِ
السَّلَامُ عَلَیْكُمْ وَرَحْمَةُ اللّٰهِ وَبَرَكَاتُهُ

RESEME

RESUME

L'objectif de ce travail c'est d'étudier le comportement électrochimique de deux prothèses totales de hanche en acier inoxydable AISI 316L et en alliage de Ti-6Al-7Nb, on simule les conditions de travail d'une prothèse totale de hanche ; Les techniques potentiodynamiques, OCP et les techniques des impédances électrochimiques sont été utilisées pour étudier le comportement électrochimique. Le but de ces dernières est d'évaluer l'une des propriétés électrochimiques la plus importante du matériau, nommée la vitesse de corrosion. Dans des conditions physiologiques simulant celles du corps humain (solution de NaCl 9 g/L, PBS et Hank) avec un pH 7,4 contrôlé à 37°C, les résultats électrochimiques obtenus dans ce travail montrent globalement une résistance à la corrosion très importante et des vitesses de corrosion très lentes ($0,72$ à $3,3 \times 10^{-4}$ mm/an) ce qui nous incite à classer l'acier AISI 316L et le Ti-6Al-7Nb comme des matériaux de choix pour l'utilisation dans des milieux biologiques.

Mots clés : *AISI 316L, Ti-6Al-7Nb, Corrosion, Prothèses de hanche, Biomatériaux.*

ABSTRACT

The aim of this research is to study the electrochemical behavior of total hip prosthesis used by stainless steel AISI 316L and Ti-6Al-7Nb alloy, that we simulated a work conditions of total hip prosthesis.

The open circuit (OCP), potentiodynamic and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) experiments were used to study the electrochemical behavior; the aim was to evaluate one of the most important properties of an implant material namely a corrosion rate. In order to simulate natural biological conditions (9g.L⁻¹ of NaCl, Hank's and PBS solution) at Ph 7, 4 thermostatically controlled at 37 °C were used as the electrolytes. The results obtains show a very low corrosion rate (0, 72 to 3, 3 ×10⁻⁴ mm/y) and a high resistance polarization.

The electrochemical results obtained in this work show that the AISI 316L andTi-6Al-7Nb are a good choice to use as a materialscombination in artificial joints.

Keywords: *AISI316L SS, Ti-6Al-7Nb, Corrosion, Orthopedic prosthesis, Biomaterials.*

Remerciements

*Je remercie tout d'abord Allah.
Qui ma donne la volonté pour avoir réalisé ce travail*

Je voudrais tout d'abord exprimer ma profonde gratitude à ma Directrice de thèse, M^eHAMADIFOUZIA enseignante à l'université Abess Laghrour qui m'a fait confiance sur ce travail et cela s'est clairement manifesté par l'autonomie qui m'a été accordée, pour sa promptitude qu'il a eue lorsque je sollicitais son conseil et aide.

Mes remerciements vont également aux membres du jury qui m'ont fait l'honneur d'avoir accepté de juger ce travail : madameLaamraoui Hananeenseignante au Département deScience de la matièreUniversité de kenchela d'avoir accepté à examiner ce travail et pour sa précieuse madame Sonia Saaziz enseignanteà l'université de kenchelad'avoir accepté avec amabilité d'examiner ce travail.

Mes remerciements les plus sincères vont à tous les professeurs, instituteurs et chercheurs, qui d'une certaine façon ont contribué à cette réussite. Je remercie sincèrement Monsieur :BenyazaNabil Professeur au département de science de la matière, M^{me}Allouche Fatima Enseignante au Département de science de la matière

Enfin, une grande part de nos remerciements va tout particulièrement à nos parents, nos frères , nos amies qui m'ont supportée lors de notre parcours en me donnant un environnement idéal qui nous permis d'aborder notre travail scientifique avec plus de sérénité. J'espère que ce travail est un témoignage, une reconnaissance et une estime à leurs égards.

Dédicaces

Je vais maintenant basculer vers la sphère privée et remercier mes proches :

Parce que la famille compte plus que tout, je les remercie tous du fond du cœur pour leur soutien. Je tiens à dédier ce travail à mes chers parents qui ont été toujours motivés à suivre ma carrière pendant toutes ces années d'études.

Je remercie chaleureusement mes frères Abd El Rahim, Zakaria, Ilyas, Nada El Raihan et l'épouse de mon frère Abd El Rahim et ces fils pour leurs intarissables patience et qui m'ont toujours soutenu dans les moments difficiles et ont su me redonner l'espoir et le courage nécessaire pour poursuivre et finir mon travail. À ma grande famille, ainsi que tous mes amis, pour leur soutien permanent, pour leurs encouragements, et leur soutien moral tout au long de ma scolarité.

Je remercie enfin toutes les personnes qui ont interagis avec moi de près ou de loin par un sourire ou une parole bienveillante, m'ont permis de garder le moral tout au long de ces années de formation.



IMEN

Dédicaces

Je vais maintenant basculer vers la sphère privée et remercier mes proches :

Parce que la famille compte plus que tout, je les remercie tous du fond du cœur pour leur soutien. Je tiens à dédier ce travail à mes chers parents qui ont été toujours motivés à suivre ma carrière pendant toutes ces années d'études.

Je remercie chaleureusement mes frères Amin, Omar, Mouhamed, Anas et ma Seur Sarah pour leurs intarissables patience et qui m'ont toujours soutenu dans les moments difficiles et ont su me redonner l'espoir et le courage nécessaire pour poursuivre et finir mon travail. À ma grande famille, ainsi que tous mes amis, pour leur soutien permanent, pour leurs encouragements, et leur soutien moral tout au long de ma scolarité.

Je remercie enfin toutes les personnes qui ont interagis avec moi de près ou de loin par un sourire ou une parole bienveillante, m'ont permis de garder le moral tout au long de ces années de formation.



NAAMAT EL HOUDA

SOMMAIRE

Titre	Page
Résumé.....	I
Abstract.....	II
Remerciement.....	III
Dédicace.....	IV
Sommaire.....	V
Introduction Générale.....	VI
Chapitre I : Prothèses de hanche	01
I .1Introduction.....	01
I.2 Prothèse de hanche	01
I.3 Couple de frottement	04
I.4 Complications tardives des prothèses de hanche sur le plan mécanique et sur le plan médical	08
I .4.1 Usure.....	08
I.4.2 Descellement	08
I.4.3 Luxation de la prothèse	10
I.5 Durée de vie de la prothèse	11
I .6 Conclusion.....	12
I.7 Bibliographie.....	13
Chapitre II : les biomatériaux.....	14
II.1 Généralités sur les biomatériaux.....	14
II.2 Les champs d'application des biomatériaux	15

II.3. Propriétés des biomatériaux	17
II.4 Biocompatibilité	17
II.5 Les différentes classes de biomatériaux	18
II.5.1 Les biomatériaux métalliques	18
II.5.2 Les matériaux polymères.....	19
II.5.3 Les biomatériaux céramiques.....	20
II.5.4 Les biomatériaux composites.....	20
II.6 Les nanomatériaux	21
II.6.1 Définition des nanomatériaux.....	21
II.6.2 Définitions des types de nanomatériaux	22
II.6.3 Les principaux procédés d'élaboration des nanomatériaux	23
II.6.3.1 Broyage mécanique à haute énergie (Mécano synthèse)	24
II.6.3.2 Etapes d'élaboration par métallurgie des poudres	26
II.7 Conclusion	28
II.8 Bibliographies.....	29
Chapitre III : Titane et ces alliages	33
III.1 Introduction	33
III.2 Les caractéristiques du titane	33
III.3. Le rôle de la couche TiO₂.....	34
III.4. Biocompatibilité des alliages de titane.....	34
III.4.1. Biocompatibilité des surfaces (résistance à la corrosion).....	34

III.4.2. Biocompatibilité structurale (caractéristiques mécaniques).....	35
III.5. Les propriétés métallurgiques du titane et de ses alliages.....	35
III.5.1. Les alliages de titane	36
III.5. 2 Les catégories d'alliages	38
III.6 Essais de corrosion	41
III.6.1 Description de la cellule électrochimique et choix des paramètres expérimentaux.....	42
III. 7 Conclusion	44
III.8 Bibliographies.....	45
Chapitre IV :Discussion des résultats	47
IV.1 INTRODUCTION	47
IV.2 La problématique des matériaux métalliques implantés dans le corps humain.....	47
IV.3 Technique non-stationnaire (ou transitoire)	48
IV.4. DISCUSSION	56
IV.4.1 Effet du milieu	57
IV.5 CONCLUSION.....	59
IV.6 BIBLIOGRAPHIQUES.....	61
Conclusion Générale	64

Introduction générale

Chaque année, environ 140 000 patients subissent une arthroplastie totale de la hanche(THA). Ceci est considéré comme une intervention médicale sûre et efficace pour restaurera fonctionnalité de la hanche et retrouver une mobilité indolore chez les patients souffrant d'arthrose. Le nombre de personnes opérées ou devant être réopérées devrait augmenter entrainon du vieillissement de la population et de la diminution de l'âge moyen à la première opération. Les prothèses de hanche sont des produits d'ingénierie biomédicale innovants et de haute qualité. Alors qu'ils sont normalement conçus pour durer 20 ans ou plus, leur durée de vie peut être limitée par l'usure, ou d'autres complications. Le résultat clinique à long terme de la prothèse dépend de facteurs liés au type de prothèse, de l'état de santé de la patiente de ses activités physiques postopératoires, et dépend également de l'expertise et de la pratique du chirurgien. Il est probable que le coût sociétal croissant des maladies musculosquelettiques ne pourra être géré que par une technologie médicale améliorée mais aussi compte tenu de la demande croissante par des mesures adéquates qui devraient être prises pour réduire la demande de chirurgie de révision.

Après 60 années d'utilisation et d'évolution, et près de 140 000 prothèses totales de hanche implantées chaque année en France, la prothèse totale de hanche a sans doute atteint sa période de maturité, même si des débats continueront d'exister parmi les spécialistes de la prothèse de hanche, et si une certaine confusion peut exister parmi les patients compte tenu de leur accès à de nombreuses sources d'informations, en particulier par Internet. Les progrès réalisés en un demi-siècle ont fait disparaître la majorité des boiteux de la première partie du XXe siècle, du moins lorsque la boiterie était associée à la coxarthrose et compte tenu des progrès réalisés dans la qualité des implants et dans les techniques chirurgicales, la prothèse de hanche est devenue une intervention fiable.

Introduction générale

. Ce mémoire est subdivisé en quatre chapitres :

Le premier chapitre consiste en une étude bibliographique, dans laquelle on a d'abord rappelé les notions fondamentales d'une prothèse totale de hanche et les problèmes liés à l'usure mécanique des surfaces articulaire, les principaux types de biomatériaux avec quelques-unes de leurs applications industrielles, et enfin une synthèse présente les résultats bibliographiques importants sur le comportement électrochimique de l'acier AISI 316L et de Ti-Al-Nb.

Le second chapitre *consiste* en une étude bibliographique, dans laquelle on a d'abord présenté les principaux types de biomatériaux avec quelques-unes de leurs applications industrielles. Les définitions de base de la science des biomatériaux, l'histoire, et quelques procédés de leurs élaborations ont été évoqués dans ce manuscrit : on s'est intéressé donc aux notions de biocompatibilité et leur application en médecine.

Dans **le troisième chapitre**, une synthèse concernant les matériaux nanostructures, leur classification et leurs principales propriétés ont été décrites. Ensuite les procédés de fabrication par différentes voies seront répertoriés notamment la voie mécanique (la mécano synthèse). Enfin une description détaillée des phénomènes induits lors du broyage haute Énergie de poudres est également illustrée.

Le quatrième chapitre présente la caractérisation et le comportement électrochimique des matériaux étudiés dans trois milieux physiologiques similaires au corps humain (solution de Hank, PBS et 9 g.l-1 NaCl). Et en fin on achève ce travail par une conclusion générale et les perspectives.

I.1. Introduction

Le développement des biomatériaux a permis, depuis le milieu du XX^{ème} siècle, d'améliorer l'intégrité et le confort de vie de personnes souffrant de problèmes fonctionnels.

Au cours de la dernière décennie, les arthroplasties totales de hanche ont connu d'importants progrès. Ainsi, des voies d'abord réduites ont été mises au point pour améliorer la rapidité de récupération et limiter la durée d'hospitalisation et d'incapacité [1].

Dans ce chapitre, nous essayerons de faire le tour des définitions de base, les couples de frottement et une synthèse sur les prothèses de hanche.

I.2. Prothèses de hanche

Les prothèses de hanche sont différentes les unes des autres par leur architecture (angle cervico diaphysaire, bras de levier externe) (**figure. I.1**), par la forme de la tige (droite ou plus ou moins courbe, de section rectangulaire, ovale, losangique, cylindrique, plus ou moins rapidement décroissante), par l'aspect de la surface lisse, brillante ou mate, finement granuleuse, par la nature du matériau utilisé (acier inoxydable, chrome cobalt, titane) dont les caractéristiques mécaniques sont différentes.

Néanmoins, les prothèses totales de hanche de première intention, l'implant doit réaliser une forte résistance aux efforts. En effet, la station unipodale au cours de la marche entraîne au niveau de la hanche un effort vertical d'environ 3 à 4 fois le poids du corps. La course, le saut, la descente brutale de marches d'escaliers entraînent des efforts plus importants atteignant 6 à 7 fois le poids du corps, d'où la nécessité d'un matériau résistant et d'une forme géométrique éliminant toute concentration de contraintes en zone fragile [2].

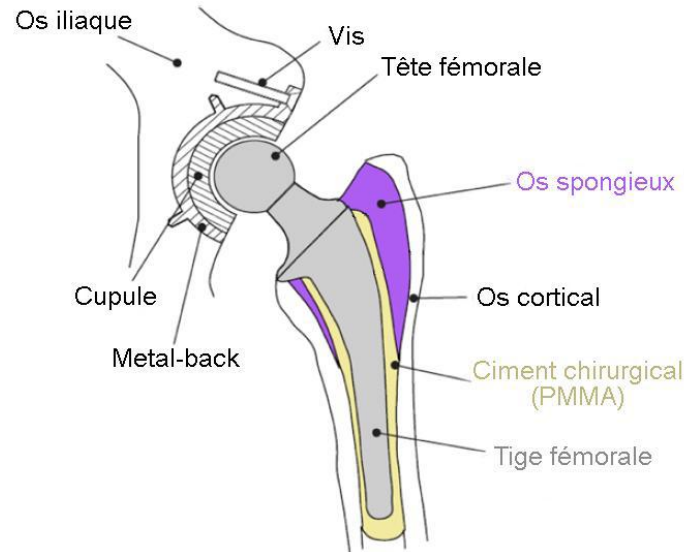


Figure I. 1 : prothèse totale de hanche

La prothèse totale de hanche se compose de 3 parties : la cupule, la tige fémorale et la tête fémorale intercalée entre la cupule et la tige (**figure.I.1**) :

- **La cupule** : Il s'agit d'une pièce creuse qui est scellée dans le bassin recevant la tête prothétique. Elles peuvent être cimentées ou non cimentées avec différentes techniques de scellement.

- **La tête fémorale** : c'est l'extrémité de la prothèse fémorale qui s'articule avec la cupule pour former l'articulation prothétique. Elle peut être indépendante de la tige ou non. On les différencie par leur diamètre : 22mm, 28mm, 32mm et leurs compositions (couple de frottement).
- **La tige fémorale** : partie basse de la prothèse totale de hanche c'est elle qui prend en charge les contraintes. Elle est introduite dans le fémur après préparation de celui-ci. Elle peut être scellée dans le fémur à l'aide de ciment acrylique, c'est le cas des tiges dites « **droites** », ou bloquée en force dans le canal du fémur, c'est le cas des tiges « **anatomiques** » qui épousent la morphologie de l'os, et qui peuvent être non cimentées et recouvertes d'hydroxyapatite ou cimentée. La prothèse peut être **modulaire**, c'est-à-dire comporter plusieurs segments, chacun de taille variable, qui s'emboîtent les uns sur les autres pour former l'implant définitif. La modularité de la pièce fémorale porte sur la jonction tige-tête.

Il existe différentes familles de prothèse totale de hanche. De première intention classées selon quatre paramètres [3] :

- Les matériaux de la structure ;
- Les formes ;
- Les moyens de fixation ;
- Les couples de frottement ;

I. 3. Couple de frottement

Les familles de prothèses sont définies par le **couple de frottement** entre la bille de la tige fémorale et la cupule dans la cotyle. On distingue actuellement cinq types de couples de frottement [4] :

- Métal/PE
- Alumine/Alumine
- Alumine/PE
- Zircône/PE
- Métal/Métal

Dans un premier temps, on peut remarquer que plus la tête est petite, plus elle est stable, mais plus la surface de frottement est petite, plus il y a d'usure. L'usure entraîne la libération de particules de polyéthylène. Ces particules sont responsables de réactions inflammatoires locales. L'usure provoque une migration de la tête et donc une inégalité de longueur entre les membres inférieurs du patient, ce qui favorise le descellement. Chez les porteurs d'une prothèse totale de hanche, l'usure du polyéthylène est un problème sérieux. Il n'y a pas de raison évidente pour dire que l'usure du polyéthylène est la seule cause des défaillances mécaniques des implants mais de hauts taux d'usure semblent avoir un pronostic inverse en termes de survie de la prothèse [5].

Toutes les études cliniques montrent une usure accrue du polyéthylène (PE) lorsque des revêtements trop minces sont utilisés. Il a été montré que l'épaisseur minimum du polyéthylène devait être plus grande que 6mm Certains auteurs préconisent une épaisseur de 8mm voire même 10mm [6].

Le couple le plus communément utilisé est le couple Métal/Polyéthylène malgré le taux de débris d'usure qu'il génère. L'objectif de faire reculer la production des débris et l'ostéolyse qui découle de l'usure du polyéthylène repose essentiellement sur la mise au point d'un PE de qualité supérieure [7], de nouveaux couples de frottements, essentiellement Alumine-Alumine

Le polyéthylène conventionnellement utilisé pour les prothèses totales de hanche été introduit en 1962 par le chirurgien britannique John Charnley(**FIG I.2**). Ce polymère est un polyéthylène à très haut poids moléculaire avec des chaînes extrêmement longues (plusieurs millions de mères).[8]



Figure I.2 Prothèse de Charnley

Le couple métal-polyéthylène conventionnel avec des diamètres de têtes compris entre 22 et 32 mm a été le couple « standard » durant pratiquement quatre décennies et il a été utilisé intensivement jusqu'au milieu des années 2000. L'usure linéaire de ce couple est typiquement de l'ordre de 100 à 400 $\mu\text{m}/\text{an}$. Pour des têtes de 28 mm, cette usure linéaire représente une usure volumétrique comprise entre 20 et 150 mm^3/an .[8]

L'usure linéaire de ce polyéthylène conventionnel a été divisée par deux grâce au développement des têtes en céramique (oxyde d'aluminium - alumine - Al_2O_3) au milieu des années septante par Feldmühle, actuellement Cérame. Pour des têtes de 28 mm, cette diminution de l'usure linéaire a un plus grand impact sur l'usure volumétrique qui est divisée par un facteur 3 à 4 avec des valeurs comprises entre 5 et 50 mm^3/an .[8]

Une étude de Karl Orishimo publiée en 2003 démontre un fort lien entre l'usure volumétrique et le risque d'ostéolyse avec les couples de frottement utilisant le polyéthylène conventionnel. Chaque augmentation du volume d'usure volumétrique de 40 mm^3/an triple le risque d'ostéolyse à long terme. [8]

Et Métal-Métal, ont été également introduits afin de diminuer l'usure et les réactions ostéolytiques qui en découlent [4].

Le couple métal-métal a été le premier couple de frottement utilisé pour les prothèses totales de hanche avec une première implantation en 1938. Ce couple a été utilisé entre les années cinquante et septante avec un alliage de CoCrMo coulé. Principalement en raison de mauvaises tolérances de fabrication, ce couple historique a donné généralement de mauvais résultats cliniques (usure et friction trop élevées).[9]

Au début des années quatre-vingt, des observations « anecdotiques » ont été faites avec des patients ayant un couple métal-métal avec des résultats cliniques parfaits [9]. Une analyse des explants métal-métal a démontré que le jeu articulaire est le facteur primordial contrôlant les résultats cliniques de ces couples. Si le jeu est trop petit, le risque de grippage articulaire est important, ce qui induit un descellement acétabulaire. Si le jeu est trop important, l'usure volumétrique est trop importante et cette usure peut provoquer un métallo. Ces observations ont permis de « remettre » sur le marché en 1988 un couple métal-métal de deuxième génération ayant un diamètre soit de 28 mm, soit de 32 mm (**fig. I. 3**).



Figure I.3 Couple métal-métal avec tête 28 et 32 mm

Suite aux bons résultats cliniques de ces couples métal-métal de petits diamètres (usure volumétrique de l'ordre de 0.5 mm³/an), des couples métal-métal de grands diamètres ont été développés au début des années 2000. Ce développement a été effectué aussi bien pour des prothèses de resurfaçage que pour des prothèses totales de hanche. Ces couples métal-métal de grands diamètres ont donné d'excellents résultats en laboratoire grâce à une bonne lubrification. Malheureusement, les résultats cliniques de ces couples métal-métal ont été décevants en raison de leur dépendance à une bonne lubrification. Dans le cas où cette dernière est assurée, cette solution donne des résultats « parfaits » sans risque de luxation. Dans le cas où la lubrification est mauvaise (mauvais positionnement et/ou mauvais design du cotyle), l'usure et la friction de ces couples sont trop élevées, ce qui induit des problèmes de

métallos et des problèmes de corrosion des liaisons modulaires et donne des résultats cliniques insatisfaisants [10].

Le couple céramique-céramique ou le couple alumine-alumine est aujourd'hui considéré comme un standard. L'usage de la céramique d'alumine composite et les récents développements offrent de nouvelles possibilités d'applications et permettent d'envisager des améliorations techniques significatives. Le couple alumine-alumine a été le deuxième couple « alternatif » (**FIG I.4**) au couple métal-polyéthylène et a été développé en France par Pierre Boutin en 1970. Ce couple permet également de diminuer grandement l'usure volumétrique (usure volumétrique comprise entre 0.1 à 1 mm³/an).



Figure I. 4 Couple alumine-alumine

En raison de la fragilité des composants en alumine et des conséquences catastrophiques de ces ruptures, l'utilisation de ces couples alumine-alumine est resté relativement confidentielle jusqu'au début des années 2000 et la mise sur le marché de la céramique composite BioloX Delta fabriquée par la maison Cérame. Cette céramique est composée de 82 % d'alumine et 17 % de zircon (composition volumétrique) et elle possède une ténacité (résistance à la propagation des fissures) deux fois plus élevée que l'alumine pure. Cette plus grande ténacité permet pratiquement d'exclure le risque de rupture *in vivo* et permet également de diminuer l'épaisseur des composants acétabulaires. Les ruptures d'alumine sont rencontrées principalement au niveau de l'insert acétabulaire et lors de l'utilisation de têtes avec col court. Les résultats cliniques de ces couples alumine-alumine sont généralement excellents pour autant que le positionnement de la cotyle se trouve dans une position anatomique (inclinaison ; 40° \Leftrightarrow 50° - antéversion ; 10° \Leftrightarrow 20°). Dans le Cassou le positionnement de la cotyle se trouve dans une position « alternative », un manque de

lubrification peut induire des phénomènes de grincement audibles. Ces grincements sont parfois particulièrement gênants et peuvent être de ce fait une raison suffisante pour réviser le couple articulaire. Le couple alumine-alumine est le seul couple tribologique permettant d'avoir de bons résultats cliniques avec des couples de grand diamètre (40 mm, 44 mm et 48 mm). [10]

Les résultats à long terme obtenus avec un couple Céramique/Céramique et un couple Céramique/Métal montrent une survie de 10 et 15 ans respectivement. [6]

Les avantages « théoriques » de l'articulation Métal/Métal sont eux aussi nombreux : moins d'usure, moins de destruction osseuse, moins de problèmes de différence de longueur du membre et de décentrage, reconstruction anatomique, moins de risques de luxation et révision plus facile [6]. Mais en pratique le couple Métal/Métal est peu utilisé car non biocompatible, peu confortable et trop rigide.

I.4. Complications tardives des prothèses de hanche sur le plan mécanique et sur le plan médical

Les complications tardives sont essentiellement mécaniques et représentent la cause principale des changements de prothèse. Parmi celles-ci, il y a l'usure et le descellement. [2]

I.4.1. Usure

Elle est due au frottement de la tête de la prothèse fémorale habituellement métallique à l'intérieur de la cupule en polyéthylène. Ce couple de frottement Métal/Polyéthylène est le plus utilisé dans le monde. Il détient avec les prothèses type Charley, le record de longévité.[2]

I.4.2. Descellement

Celui-ci provoque des micromouvements des pièces prothétiques qui ne sont plus fixées à l'os. Peu à peu cette micro mobilité va entraîner l'apparition de douleurs, Radiologiquement les pièces prennent du jeu et on voit apparaître un liseré qui témoigne du descellement. D'après les travaux de [2], les causes de descellement aseptique sont essentiellement de deux ordres, mécanique et biologique

Au niveau mécanique, en ce qui concerne les prothèses non cimentées, la cause principale est l'absence de fixation initiale solide et celle-ci semble due la plupart du temps à un ajustage insuffisant de la prothèse :

- Soit parce que la prothèse est sous dimensionnée,
- Soit parce qu'elle ne reproduit pas assez fidèlement la forme de l'os.

Il est certain que l'immobilité de la prothèse dans le canal cervico-médullaire est indispensable à sa fixation biologique secondaire. L'existence d'une collerette peut être un avantage immédiat mais trompeur, simulant une fixation solide alors que l'ajustage métaphysaire est médiocre. Son absence permet à la prothèse de s'enfoncer, de se recaler solidement plus bas et de retrouver ainsi une assise secondaire plus solide que l'initial, autorisant l'ancrage biologique.

On distingue deux modes de descellement [2] :

- Le descellement entre le ciment et l'os,
- Le second est le descellement entre la prothèse et le ciment.

Le ciment acrylique a des caractéristiques physiques et mécaniques précises qui font de lui un excellent matériau d'ajustage tout à fait capable de transmettre harmonieusement à l'os les contraintes qu'il reçoit de la prothèse, mais c'est un matériau fragile et cassant qui supporte mal les contraintes de flexion et de traction.

Il supporte en revanche beaucoup mieux la pression à la condition de reposer sur un socle rigide et régulier. Pour éviter la fracture il faut donc que la géométrie de la prothèse soit telle qu'elle ne lui transmette que des contraintes en pression. La prothèse en raison de sa forme même, reçoit en charge deux types de force, l'une verticale qui tend à la fléchir et à l'enfoncer, l'autre axiale qui tend à la faire tourner sur son axe. La force qui tend à fléchir la prothèse sera naturellement d'autant plus importante que le sujet est lourd, actif, que le bras de levier externe de la prothèse est long et qu'elle est même variée (angle cervicodiaphysaire fermé, prothèse implantée en varus). Ces éléments sont d'ailleurs constamment corrélés avec la fréquence des descellements. Cette force transmet à l'os par l'intermédiaire du ciment des contraintes de pression en deux aires supéro-médiale (située en haut et en dedans de la prothèse) et inféro-latérale (située en bas et en dehors de la prothèse). S'il persiste dans la région supéro-médiale une fine couche de spongieux friable, celle-ci va

rapidement s'affaisser sous la pression, et si la tige métallique est mince et flexible et son bord interne tranchant, la couche de ciment interposée va casser par traction et flexion.[2]

La prothèse est limitée mais La durée de vie des statistiquement comprise entre 15 et 20 ans. Le descellement est la mobilisation progressive de la prothèse par faillite de la fixation, menace l'évolution à long terme des prothèses en particulier cimentées. Des douleurs à la marche puis même en se tournant dans le lit font leur apparition. Le taux de descellement varie avec le type de prothèse. [11]



Figure I.5 : Radiographie de descellement de la prothèse totale de hanche

I.4. 3. Luxation de la prothèse

La luxation, c'est à dire le déboîtement de la tête de la prothèse hors du cotyle prothétique, survient essentiellement dans les trois mois suivant l'opération du fait d'un faux mouvement ou d'une faiblesse musculaire. Sa fréquence varie autour de 2% en moyenne. Elle nécessite une nouvelle anesthésie pour remettre en place la prothèse et parfois une nouvelle opération pour changer la prothèse en cas de récurrence. [12]



Figure I .6 : hanche Radiographie d'une luxation de la prothèse totale de Hanche

I.5. Durée de vie de la prothèse

Théoriquement, la prothèse de hanche peut donner satisfaction plusieurs années. C'est le cas chez les personnes âgées, sollicitant peu leur prothèse. Toutefois chez les sujets plus jeunes, très actifs, et dont l'espérance de vie est longue, il y a un risque sérieux de descellement de la prothèse à long terme. Ainsi après 15 ans, parfois moins, la réapparition de douleur de hanche doit faire craindre le descellement. Si celui-ci est symptomatique ou radiologiquement important, un changement de prothèse peut être nécessaire. Le résultat des "reprises" de prothèse de hanche est globalement bon mais souvent inférieur à celui des prothèses de première intention [3].

I.6. Conclusion

Rappelons qu'une prothèse est constituée de quatre pièces : tige, tête (ou rotule), noyau et cupule. Nous supposons que c'est principalement à ce niveau que l'on peut agir pour améliorer la conception d'une prothèse avec un autre matériau polymère viscoélastique.

Nous avons reporté dans ce chapitre, quelque'un des aspects généraux ayant trait aux prothèses totales de hanches et leurs problèmes ; les différents biomatériaux ont été brièvement recensés. Afin de choisir les paramètres opératoires et les conditions de travail, une brève synthèse bibliographique a été effectuée sur les nanobiomatériaux et les procédés de fabrication

I.7 Bibliographie

- [1] V. Chatal, Les biomatériaux, Fondation pour la recherche médicale, <http://www.frm.org/dossiers-193.htm>
- [2] Kerboull M. Traitement des descellements fémoraux aseptiques des prothèses totales de hanche. Cahiers d'enseignement de la SOFCOT, Conférences d'enseignement 1996 : 1-17.
- [3] Jones J.R, Hench L.L, Biomédical Materials for new millenm : perspective on the future, Materials Science and Technologie Vol.17, p 891-900.20
- [4] Prothèses totales de la hanche : évaluation du choix de la prothèse et des techniques opératoires, ANAES, octobre 200
- [5] T. Ilchmann, L. Markovic, A. Joshi, K. Hardinge, J. Murphy, H. Wingstrand, Migration and wear of long-term successful Charnley total hip replacements, The journal of bone and joint surgery 80B N°3, May 1998
- [6] Dr K. De Smet, La prothèse totale de hanche chez le sujet jeune, Orthopédie forum, le 23 juin 2000.
- [7] Christian Delaunay, Prothèse totale de Charnley, où en est aujourd'hui le « Gold-Standard » de l'arthroplastie primaire de la hanche ? Maîtrise Orthopédique n°83 - avril 1999. [9] V. Chatal, Les biomatériaux, Fondation pour la recherche médicale,
- [8] Green TR, Fisher J, Matthews JB, Stone MH, Ingham E. **Effect of size and dose on bone resorption activity of macrophages by in vitro clinically relevant ultra high molecular weight polyethylene particles.** J Biomed Mater Res. 2000 Sep;53(5) ;490-7
- [9] Streicher RM, Semlitsch M, Schön R, Weber H, Rieker C. **Metal-on-metal articulation for artificial hip joints ; laboratory study and clinical results.** Proc InstMech Eng. H. 1996;210(3) ;223-32
- [10] Langton DJ, Jameson SS, Joyce TJ, Gandhi JN, Sidaginamale R, Mereddy P, Lord J, Nargol AV. **Accelerating failure rate of the ASR total hip replacement.** J Bone Joint Surg Br. 2011 Aug;93(8) ;1011-6
- [11] Prothèse totale de hanche : coxarthrose et complication. INESSCOM & C. MAJOU. 2008 : 9-11.
- [12] Dr Alain CAZENAVE, prothèse de hanche disponible sur : www.orthopal.com, consulté le : 1

II.1 Généralités sur les biomatériaux

Il ne peut sans doute pas exister une définition totalement satisfaisante des biomatériaux. La Conférence de Chester de la Société Européenne des Biomateriaux, dite conférence du consensus a, en 1986 retenu la définition suivante : "matériaux non vivants utilisés dans un dispositif médical destiné à interagir avec les systèmes biologiques".

Au-delà de toute définition formelle, la notion de biomatériaux est entièrement contenue dans la nécessaire prise en compte **du contact** de ces matériaux avec des tissus ou fluides vivants. Cet aspect de contact, qui est évident dans le cas d'**implants**, doit être étendu aux contacts qui se réalisent à la surface ou à l'extérieur du corps comme, par exemple, ceux qui se produisent avec le sang dans l'hémodialyse, ou avec la cornée dans les lentilles de contact. A la limite, elle devrait même être étendue aux produits de diagnostic (microplaques, support de culture, ...) et aux matériaux pour biotechnologies, qui sont en contact avec des cellules vivantes. En relation directe avec l'aspect contact, la notion de **biocompatibilité** est essentielle dans le domaine des biomatériaux. Soit, classiquement, **biocompatibilité** "négative", définie par les propriétés que le matériau **ne doit pas avoir** (pas de réaction inflammatoire, pas de toxicité, ...), soit, à la suite d'une évolution plus récente, biocompatibilité élargie (et si possible mesurable), définie comme "la capacité d'un matériau à être utilisé avec une réponse de l'hôte appropriée dans une application spécifique". Cette biocompatibilité "élargie" débouche sur la notion très actuelle de "**bioactivité**", par laquelle l'on souhaite que le matériau ne soit pas nécessairement le plus inerte possible, mais au contraire fasse réagir le tissu vivant. C'est par exemple le cas pour les sutures résorbables, dans lesquelles la réaction inflammatoire participe justement à la résorption ou encore les matériaux ostéoconducteurs qui facilitent la croissance osseuse.

Il faut également prendre en compte la **durée du contact** avec les tissus vivants, même si cette durée peut varier beaucoup suivant les cas. Pour que l'on puisse parler de biomatériaux, on admet généralement que le contact avec le vivant doit dépasser quelques heures. Ce paramètre de durée permet d'exclure les produits pharmaceutiques du champ des biomatériaux mais laisse encore la place à certaines interprétations multiformes. Ainsi, dans le cas des systèmes de libération contrôlée de médicaments, on pourrait aussi bien parler de biomatériaux que de formes galéniques particulières de médicaments.

Par essence pluridisciplinaire, le domaine des biomatériaux recouvre le champ du handicap sous toutes ses formes. Dans une première vision, "verticale", définie par les pathologies concernées, le domaine inclut les systèmes artificiels, implantables ou au moins au contact d'une muqueuse, visant à suppléer une fonction défaillante.

Mais on peut également concevoir le domaine selon une approche "trans-versale" : il recouvre en effet l'ensemble de la recherche et du développement concernant, d'une part, les matériaux et biomatériaux qui sont mis en jeu dans ces systèmes, d'autre part, la fonction de ces systèmes artificiels, envisagée sur le plan biologique (biofonctionnalité). C'est l'approche transversale, complexe et pluridisciplinaire, qui semble le mieux à même de conduire à la description d'un programme de recherche sur les matériaux susceptibles d'être biocompatibles. Dans la définition d'un tel programme, il convient de sélectionner, d'une part, les catégories de matériaux concernés, et d'autre part, les grandes fonctions et propriétés pouvant intervenir.

II.2 Les champs d'application des biomatériaux

Ce paragraphe rassemble un échantillonnage significatif des domaines médicaux où l'usage des biomatériaux s'est révélé pertinent. Pour chaque domaine, les types de produits nécessaires sont désignés.

➤ OPHTALMOLOGIE

- lentilles (souvent exclues du domaine pour cause de brièveté du contact)
- implants
- coussinets de récupération
- produits visqueux de chambre postérieure

➤ ODONTOLOGIE - STOMATOLOGIE

- matériaux de restauration et comblement dentaire et osseux
- traitements prophylactiques
- orthodontie
- traitement du parodonte et de la pulpe
- implants
- reconstruction maxillo-faciale

➤ CHIRURGIE ORTHOPÉDIQUE

- prothèses articulaires (hanche, coude, genou, poignet, ...)
- orthèses

- ligaments et tendons artificiels
- cartilage
- remplacement osseux pour tumeur ou traumatisme
- chirurgie du rachis
- réparation de fractures (vis, plaques, clous, broches)
- matériaux de comblement osseux injectable

➤ **CARDIOVASCULAIRE**

- valves cardiaques
- matériel pour circulation extra-corporelle (oxygénateurs, tubulures, pompes, ...)
- coeur artificiel
- assistance ventriculaire
- stimulateurs cardiaques
- prothèses vasculaires
- matériels pour angioplastie luminale coronarienne et stents
- cathéters endoveineux

➤ **UROLOGIE/ NEPHROLOGIE**

- dialyseurs
- poches, cathéters et tubulures pour dialyse péritonéale
- rein artificiel portable
- prothèses de pénis
- matériaux pour traitement de l'incontinence

➤ **ENDOCRINOLOGIE-CHRONOTHERAPIE**

- pancréas artificiel
- pompes portables et implantables
- systèmes de libération contrôlée de médicaments
- biocapteurs

➤ **CHIRURGIE ESTHETIQUE**

- matériaux et implants pour chirurgie esthétique

➤ **CHIRURGIE GENERALE ET DIVERS**

- drains de chirurgie
- colles tissulaires
- peau artificielle
- produits de contraste
- produits pour embolisation

· produits pour radiologie interventionnelle

II.3. Propriétés des biomatériaux

La principale propriété requise d'un biomatériau est qu'il n'entraîne pas une réaction tissulaire indésirable pouvant entraîner une défaillance de l'implant lorsqu'il est placé en service, cela signifie qu'un biomatériau doit satisfaire aux différents critères, à savoir . [1 ,7]

- Une biocompatibilité qui est associée aux propriétés chimiques et à la tenue à la corrosion dans le fluide corporel du matériau dans l'organisme.
- Une biointégration qui dépend principalement de l'état de surface du biomatériau, notamment la rugosité, pour une meilleure ostéointégration. Elle caractérise l'aptitude du matériau à être colonisé par des cellules vivantes.
- Une biofonctionnalité qui dépend beaucoup des propriétés mécaniques du biomatériau utilisé (faibles modules proches de celui de l'os remplacé, pour minimiser la résorption osseuse), et une excellente résistance à l'usure pour limiter la génération de débris d'usure. C'est la capacité du matériau à remplir la fonction pour laquelle il a été implanté.

Toutes ces propriétés sont requises pour une application réussite et durable dans le service.

II.4 Biocompatibilité

Lorsque les implants sont exposés aux tissus et aux fluides corporels, plusieurs réactions se produisent entre l'hôte et l'implant et ces réactions prescrivent l'acceptabilité de ces matériaux par notre système vivant. Les deux principaux facteurs qui influencent la biocompatibilité d'un matériau sont la réponse de l'hôte induite par la dégradation du matériau et la réponse des matériaux dans l'environnement du corps. Les matériaux utilisés comme implants devraient être non toxiques et ne devraient pas provoquer de réactions inflammatoires ou allergiques dans le corps humain. Le matériel développé doit être compatible avec les systèmes vivants et ne causer aucun dommage corporel, qui inclut tous les effets négatifs qu'un matériau peut avoir sur les composants d'un système biologique (os, tissus extra- et intracellulaires et composition ionique de plasma) [8]. La Figure 1.1 présente schématiquement l'ensemble des facteurs qui influencent la biocompatibilité.

➤ La notion de biocompatibilité

Inhérente à l'aspect de contact, la notion de biocompatibilité est essentielle dans le domaine des biomatériaux. De manière simple, la biocompatibilité peut être définie comme la compatibilité entre un système technique et un système biologique. Aussi, il peut être intéressant de distinguer la biocompatibilité structurale et celle des surfaces bien que ces deux notions soient souvent intimement liées. La caractérisation de la biocompatibilité d'un matériau métallique consiste principalement à évaluer la quantité et la toxicité des produits de corrosion (oxydes, ions) qui sont formés durant sa période d'utilisation [20].

II.5 Les différentes classes de biomatériaux

En fonction des applications visées, les matériaux utilisés pour construire des dispositifs biomédicaux (orthopédiques, dentaires, etc.) peuvent être classés en quatre différentes classes, tenant compte de leur origine chimique : les biomatériaux métalliques, polymères, céramiques et composites. Malgré les développements récents et rapides des biomatériaux céramiques et polymères, on ne peut pas dire que les biomatériaux métalliques vont disparaître. Les céramiques et les polymères présentent des caractéristiques intéressantes mais ils présentent aussi de lacunes, spécialement dans leurs propriétés mécaniques. C'est pourquoi, les matériaux métalliques, malgré certaines lacunes, telles que la libération d'ions métalliques et de débris d'usure, demeurent largement utilisés en raison de leur haute résistance, ténacité, et une bonne biocompatibilité.

II.5.1 Les biomatériaux métalliques

La grande fiabilité des biomatériaux métalliques, en termes de performance mécanique (leur dureté et leur ténacité élevée), a conduit à leur utilisation «principalement pour la fabrication de dispositifs médicaux pour le remplacement des tissus durs tels que les articulations artificielle de la hanche, les plaques osseuses et les implants dentaires» [21]. Plusieurs types de matériaux et d'alliages ont été étudiés dans le domaine médical pour leurs différentes propriétés et caractéristiques [22]. Les premiers biomatériaux à avoir été utilisés sont les aciers inoxydables, les alliages cobalt-chrome puis les alliages nickel-chrome. Tous ces matériaux ont en commun une excellente résistance à la corrosion par formation d'une couche de passivation qui les rend inertes vis-à-vis du milieu physiologique. Cependant, le

relargage d'ions métalliques est inévitable et est à l'origine de nombreux effets secondaires néfastes pour l'organisme [23].

➤ **Aciers inoxydables**

Les aciers de type austénitique sont surtout utilisés pour des articulations artificielles (tige ou tête d'articulation). Le plus utilisé est l'acier inoxydable 316L. Par ailleurs, pour les instruments chirurgicaux comme les scalpels, les ciseaux ou les aiguilles, on a souvent recours à des aciers chromés qui supportent des contraintes plus élevées. Les propriétés fortes de ces alliages sont leur dureté et leur ténacité élevée [24]. Les recherches sont encore focalisées sur l'amélioration de la résistance à la corrosion et la prévention contre la libération d'ions Ni²⁺+toxiques. Par conséquent, la nouvelle tendance de recherche est de développer des aciers inoxydables sans nickel. Aujourd'hui, certaines nuances d'aciers sans chrome ni nickel sont développées en les remplaçant par du manganèse [25].

II.5.2 Les matériaux polymères

Les polymères utilisés comme biomatériaux sont principalement des substances organiques synthétiques. Leurs propriétés macromoléculaires sont comparables à celles des composants fonctionnelles de l'environnement biologique : lipides, protéines, polysaccharides. Leurs avantages sont une mise en forme facile et une très grande diversité d'applications dans l'organisme humain, depuis la chirurgie plastique jusqu'aux artères artificielles et aux fils de suture dégradables, grâce à une gamme large de matériaux polymères disponible. Toutefois, quel que soit le polymère, les exigences de biofonctionnalité sont identiques. À savoir : absence de monomères libres toxiques, absence d'impuretés et d'additifs solubles, stabilité mécanique et thermique, possibilité de stérilisation et absence de variabilité entre les «lots».

A cause de leur module d'Young très faible, les polymères ne sont pas très utilisés comme matériaux soumis à des charges mécaniques. Un des plus connus des biomatériaux polymères est le polyéthylène (PE) dans ses trois variantes : basse densité (LDPE), haute densité (HDPE), masse moléculaire ultra forte (UHMWPE), des nouveaux polymères développés afin de stocker puis diffuser des substances thérapeutiques [34].

II.5.3 Les biomatériaux céramiques

➤ Les céramiques bioinertes

Les céramiques bioinertes, représentées par l'alumine Al_2O_3 et la zircone ZrO_2 , présentent des propriétés mécaniques intéressantes, principalement en compression, couplées à une inertie biologique. La plus connue, le TZP (tetragonalzirconiapolycrystal – $ZrO_2 + 3\%at. Y_2O_3$) est employée au sein de prothèses de hanche totale [35] [36]. Par ailleurs, des céramiques présentant un gradient de porosité ont été développés afin d'adapter le module d'élasticité de l'implant à celui de l'os.

➤ Les céramiques bioactives

La caractéristique de ces céramiques est une composition chimique qui se rapproche le plus possible de celle de l'os naturel, les céramiques [37] et les verres à base de phosphore et de calcium ont démontré leur bioactivité. Dans l'élaboration de ces céramiques, la valeur de rapport Ca/P est essentielle et doit être voisin de celle de la matière osseuse (1,67). L'hydroxyapatite (HAP) et le phosphate tricalcique (TCP), de formule respective $Ca_5(PO_4)_3(OH)$ et $Ca_3(PO_4)_2$, sont principalement utilisés comme des revêtements (épaisseur voisine de 200 μm) qui favorisent l'incorporation des prothèses dans les tissus sans adjonction de ciment. Les verres bioactifs élaborés à partir des oxydes SiO_2 , Na_2O , CaO et P_2O_5 induisent un accrochage fort entre l'os et l'implant [38]. La tendance est de combiner les bonnes propriétés mécaniques des biomatériaux inertes avec la propriété de rapide intégration des céramiques bioactives [39].

II.5.4 Les biomatériaux composites

D'autres matériaux comme les composites et les matériaux d'origine naturelle sont actuellement sources de nombreuses recherches. Un biomatériau composite combine au moins deux matériaux différents, par exemple une matrice polymère et une charge en céramique [40]. Le résultat est un matériau aux propriétés supérieures à celles des composantes individuelles. Les composites présentent l'intérêt d'avoir la même structure que l'os qui est lui-même un matériau composite. Enfin, les matériaux d'origine naturelle (cellulose, corail, nacre) présentent l'avantage d'être totalement biocompatibles.

II.6 Les nanomatériaux**II.6.1 Définition des nanomatériaux**

On retient la définition suivante: un nano-matériau est composé ou constitué de nano-objets(dont la taille est comprise entre 1 et 100 nm) qui présentent des propriétés spécifiques del'échelle nanométrique.

Les nano-objets peuvent se présenter sous la forme de particules, fibres ou tubes (on parle decharges ou renforts), de couches minces ou de constituants structurels. Les nano-tubes decarbone, de par leurs propriétés mécanique, électronique, piézoélectrique, etc exceptionnellesfont partie d'une catégorie d'objets à part tant leur potentiel d'applications est très vaste.

Les nano-objets sont utilisés soit en tant que tels (comme catalyseur, pour transporter desmédicaments, pour le polissage de wafers et disques durs en microélectronique...), soit en vued'élaborer des matériaux. Ces matériaux peuvent être regroupés selon 3 familles de produits :

- les matériaux nano-chargés ou nano-renforcés,
- les matériaux nano-structurés en surface,
- les matériaux nano-structurés en volume.

II.6.2 Définitions des types de nanomatériaux

Type de nanomatériaux	Définition
Les nanomatériaux	-Un nano-matériau est composé ou constitué de nano-objets (dont la taille est comprise entre 1 et 100 nm) qui présentent des propriétés spécifiques de l'échelle nanométrique.
Les nano-objets	-Les nano-objets peuvent se présenter sous la forme de particules, fibres ou tubes (on parle de charges ou renforts), de couches minces ou de constituants structurels. -Ils sont utilisés soit en tant que tels soit en vue d'élaborer des matériaux. Ces matériaux peuvent être regroupés selon 3 familles de produits : <ul style="list-style-type: none"> ❖ les matériaux nano-chargés ou nano-renforcés, ❖ les matériaux nano-structurés en surface, ❖ les matériaux nano-structurés en volume.
Les matériaux nano-Renforcés	-Les nano-objets sont incorporés ou produits dans une matrice pour apporter une nouvelle fonctionnalité, ou modifier des propriétés physiques. Les nano-composites en sont un bon exemple.
Les matériaux nano-structurés en surface	-Les nano-objets constituent les éléments de revêtements de surface. Les procédés de fabrication de ces revêtements de surface s'appuient sur des principes de dépôt physique (PVD, faisceau d'électrons, ablation laser...) ou chimique (CVD, épitaxie, sol-gel).
Les matériaux nano-structurés en volume	-Les nano-objets peuvent également être les éléments de matériaux massifs qui, par leur structure intrinsèque nanométrique (porosité, microstructure, réseau nanocristallin) bénéficient de propriétés physiques particulières.

II.6.3 Les principaux procédés d'élaboration des nanomatériaux

Type de procédés	Définitions
La voie physique	<p>L'élaboration de nano-particules peut être réalisée par l'action de micro-ondes ou à partir d'une phase vapeur extraite d'un matériau source par chauffage (fusion en creuset ou sans creuset, pyrolyse laser) ou par bombardement.</p> <p>L'ablation laser, la décharge plasma ou la décomposition catalytique sont des techniques plus spécifiquement utilisées dans la fabrication de nanotubes de carbone.</p> <p>Enfin, des couches minces d'épaisseur nanométrique peuvent être réalisées par PVD (Physical Vapor, Deposition).</p>
La voie chimique	<p>Les techniques de fabrication par voie chimique les plus couramment utilisées sont :</p> <ul style="list-style-type: none"> ❖ les réactions en phase vapeur : Réaction dans un réacteur CVD (Chemical Vapor Deposition), ❖ les réactions en milieu liquide, ❖ les techniques sol-gel.
Les méthodes mécaniques	<p>Les techniques mécaniques d'élaboration des nanomatériaux sont :</p> <ul style="list-style-type: none"> ❖ <u>la mécano-synthèse</u>, technique de broyage qui permet en particulier l'obtention de nano-précipités ou nano-dispersés de façon homogène au sein de la matrice, ❖ <u>les opérations de compactage et de frittage</u>, ❖ <u>les techniques de forte déformation</u> (torsion, extrusion...) développées pour l'obtention de nano-cristaux et nano-structures.

II.6.3.1 Broyage mécanique à haute énergie (Mécano synthèse)

Pour la réalisation de certaines nanostructures, le broyage mécanique à haute énergie s'avère plus adéquat et moins onéreux que les techniques physico-chimiques faisant appel à des vides poussés. Depuis quelques années déjà, le broyage mécanique à haute énergie est en voie d'expansion pour la réalisation des poudres de taille nanométrique.

Ainsi, pour réaliser nos poudres nanométriques, nous avons retenu cette voie qui présente en effet plusieurs avantages conséquents vis à vis d'autres techniques d'élaboration. Dans notre cas *un broyeur planétaire, Pulverisette 7* a été mis en œuvre.

1. Dispositifs expérimentaux

Le broyage agit par chocs et/ou par frottement des billes sur la poudre, suivant le type de broyeur utilisé. Lors du contact des billes avec la poudre, la majeure partie de l'énergie cinétique des billes transférée à la poudre se transforme aussitôt en chaleur. On assiste donc à une élévation locale de température à l'endroit des cisaillements : ils sont entretenus lorsque le broyage agit par frottement, ponctuels lorsque le broyage agit par chocs.

Les interactions billes/creuset sont également à l'origine d'une élévation de température de ces derniers. Elles dépendent du mode d'action du broyeur, du nombre de billes présentes dans le creuset, ainsi que de "l'intensité de broyage". Lors d'un broyage par frottements, l'énergie mise en jeu lors du broyage étant plus élevée, la température moyenne du creuset est plus élevée que lors d'un broyage par chocs.

Les billes et les creusets utilisés sont le plus souvent en acier, plus rarement en carbure de tungstène. Pendant le broyage, il est inévitable que des petits morceaux de bille se détachent, provoquant une contamination, qui est plus ou moins importante selon le type de broyeur utilisé [41,42].

L'enceinte des broyeurs est généralement sous argon ou sous vide secondaire, entre autres pour empêcher des réactions, telles que l'oxydation, de se produire. De cette façon, le taux d'oxygène après broyage est très faible. Toutefois, certains broyages sont réalisés sous atmosphère gazeuse non neutre (O_2 , N_2 , H_2 , etc...), Le broyeur utilisé dans notre cas c'est un broyeur planétaire à haute énergie.

Dans le cas d'un 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 les billes de broyage, tournent autour de leur propre axe, sur un disque porteur rotatif dans le sens opposé (**fig. II-1**).



Figure II-1 : Broyeur planétaire - Pulverisette 7- de Fritsch.

2. 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 [43,44].

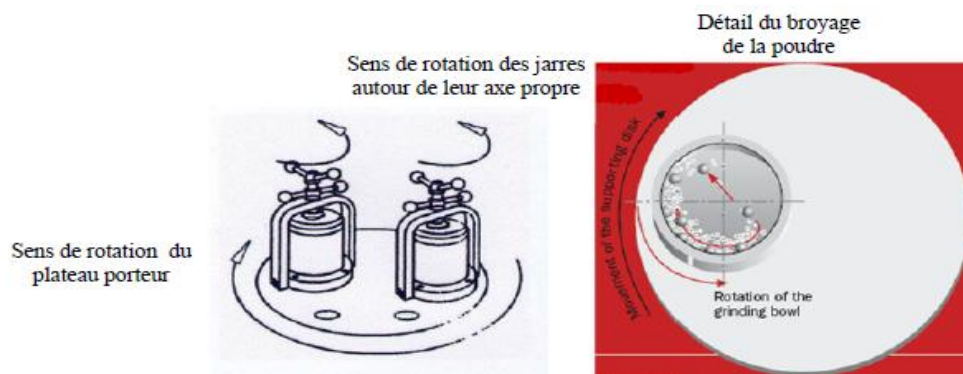


Figure II-2 : Schémas expliquant le fonctionnement du broyeur planétaire.

II.6.3.2 Etapes d'élaboration par métallurgie des poudres

1. Frittage

Le frittage est un procédé de fabrication des pièces consistant à chauffer une poudre sans la mener jusqu'à la fusion. Sous l'effet de la chaleur, les grains se soudent entre eux, ce qui forme la cohésion de la pièce. Le frittage est un phénomène très complexe car les facteurs qui interviennent sont nombreux

- Facteurs dépendant des conditions de l'opération : température, durée, compression ;
- Facteurs dépendant de la nature de l'atmosphère dans laquelle est effectué le frittage : vide, atmosphère réductrice, oxydante ;
- Facteurs dépendant du matériau : morphologie, granulométrie, pureté

2. 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 courtes (de 15 min à 2 h) 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 [45]
- b. Durée de frittage :** Les durées peuvent être plus courtes que la température de frittage s'approche de la température de fusion du matériau utilisé de l'opération de frittage comprend la montée et le maintien en température ainsi que le refroidissement [45].

- 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 [46].
- 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 [45].
- e. **Grosseurs des grains** : La nature et la grosseur des grains influent sur les propriétés mécaniques des pièces obtenues par frittage, telles que la déformation, la dureté Brinell et les propriétés physiques telles que la densité, la porosité, ...etc. [46].

3. Compactage

A l'opération du mélange des poudres succède le compactage. Il assure la mise en forme en fonction de la pièce désirée (ici l'exemple est une roue dentée). Elle est réalisée à partir d'un moule et de poinçon ayant le profil général de la pièce et réalisée avec des métaux très dur et résistant.

Par une trémie on verse le mélange de poudre dans le moule, le tout est compacté par le poinçon sous une forte pression (entre 60 et 800 MPa). A chaque action du poinçon on obtient une pièce. Le volume des poudres est réduit en moyenne d'au moins la moitié et les grains alors sont liés mécaniquement. La pièce est très friable mais peut être manipulée [47].

Les échantillons pressés, compactés et frittés ont été découpés et usinés en petits échantillons, pour la :

- ✓ Caractérisation structurale et métallurgique ;
- ✓ Caractérisation tribologique.

La taille et la forme des échantillons :

- ✓ Échantillons de tribologie de forme rectangulaire de 25 mm de longueur, 15 mm de largeur et 12 mm de hauteur.

II.7 Conclusion

Ce chapitre nous a donné un aperçu sur les différentes classes de biomatériaux existants, en particulier les biomatériaux métalliques à base Ti.. Nous avons ensuite évoqué une brève synthèse bibliographique. La plupart d'entre eux portent sur la caractérisation électrochimique des alliages à base de titane Ti et l'acier inoxydable AISI 304L, dans différentes conditions de charge appliquée, du milieu agressif ou bien sous l'action conjuguée de ces deux facteurs à la fois corrosion L'utilisation de ces derniers dans le corps humain, nécessite un contrôle rigoureux de leur fabrication et de leurs propriétés, afin d'augmenter la durée de vie de l'implant.

Compte tenu de cette synthèse bibliographique, notre étude est basée sur l'étude électrochimique de l'alliage TiAlNb en comparaison avec l'acier. Le comportement électrochimique a été évalué on utilisant trois milieux physiologiques (Hank , NaCl et PBS) ont été choisis pour étudier le comportement de corrosion.

II.8 Bibliographies

- [1] V. S. de Viteri and E. Fuentes, "Titanium and titanium alloys as biomaterials," *In Tribology- Fundamentals and advancements. InTech*, 2013.
- [2] S. A. Jacota Popescu, " Films minces de dioxyde de titane déposés sur titane par mocvd: microstructure et biocomptabilité," Doctoral dissertation, Université de Toulouse, 2008.
- [3] F. Guillemot, " Etude métallurgique d'alliages de titane pour applications biomédicales," Doctoral dissertation, Rennes, INSA, 2000.
- [4] E. Delvat, "Contribution au développement de nouveaux alliages biocompatibles de base de titane," Doctoral dissertation, Rennes, INSA, 2006.
- [5] D. L. S. D. L. H. Z. Sarandha, Textbook of complete denture prosthodontics. JAYPEE BROTHERS PUBLISHERS, 2008.
- [6] M. Niinomi, D. Kuroda, K. Fukunaga, F. H., Y. Kato and Yashiro., "In: Gorynin IV, Ushkov SS, editors," *Science and technology, proceedings of the IX world conference on titanium, St. Petersburg Russia, CRISM, Promety*, vol. I–III, p. 223, 1999.
- [7] I. H. Oh, N. Nomura, N. Masahashi and S. Hanada, "Mechanical properties of porous titanium compacts prepared by powder sintering," *ScriptaMaterialia*, vol. 49, no. 12, pp. 1197-1202, 2003.
- [8] J. L. Katz, " Anisotropy of Young's modulus of bone," *Nature*, vol. 283, no. 5742, p. 106, 1980.
- [9] J. Black and G. Hastings, Handbook of Biomaterials Properties, London, UK: Chapman and Hall, 1998.
- [10] P. Branemark, "Osseointegration and its experimental background," *J. Pros. Dent.*, vol. 50, p. 399–410, 1983.
- [11] M. Geetha, A. Singh, R. Asokamani and A. Gogia, "Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopaedic implants—A review," *Progr. Mater. Sci.*, vol. 54, p. 397–425, 2009.
- [12] M. Viceconti, R. Muccini, M. Bernakiewicz, M. Baleani and L. Cristofolini, "Large-sliding contact elements accurately predict levels of bone–implant micromotion relevant to osseointegration," *J. Biomech*, vol. 33, p. 1611–1618, 2000
- [13] A. Wenner berg, T. Albrektsson and R. Jimbo, Implant Surfaces and Their Biological and Clinical Impact, Berlin/Heidelberg, Germany: 1st ed; Springer-Verlag, 2015, p. 168.
- [14] A. Barfeie, J. Wilson and J. Rees, "Implant surface characteristics and their effect on osseointegration," *Br. Dental J*, vol. 218, pp. 1-9, 2015.

- [15] B. J. Othopaedic Biomaterials in Research and Practice, New York: Churchill Livingstone, 1988.
- [16] J. Jacobs, J. L. Gilbert and R. M. Urban, "Corrosion of metal orthopaedic implants," *Jbjs*, vol. 80, no. 2, pp. 268-282, 1998.
- [17] M. Hussein, A. Mohammed and N. Al-Aqeeli, "Wear characteristics of metallic biomaterials: a review," *Materials*, vol. 8, no. 5, pp. 2749-2768, 2015.
- [18] J. Alvarado, R. Maldonado, J. Marxuach and R. Otero, "Biomechanics of hip and knee prostheses. Applications of Engineering Mechanics in Medicine," *GED–University of Puerto Rico Mayaguez*, pp. 1-20, 2003.
- [19] J. J. Ramsden, D. Allen, D. J. Stephenson, J. R. Alcock, G. N. Peggs, G. Fuller and G. Goch, "The design and manufacture of biomedical surfaces," *CIRP annals*, vol. 56, no. 2, pp. 687-711, 2007.
- [20] G. Texier, "Elaborations et caractérisations micro et nanostructurales d'alliages a base de titane à destination biomédicale," Doctoral dissertation, Rennes, INSA, 2005.
- [21] M. Niinomi, "Metallic biomaterials," *Journal of Artificial Organs*, vol. 11, no. 3, p. 105, 2008.
- [22] J. Park and R. Lakes, *Biomaterials an Introduction*, Berlin/Heidelberg, Germany: 3rd ed; Springer, 2007.
- [23] E. Bertrand, "Elaboration et caractérisation d'alliages biocompatibles Ti-Ta-Nb présentant des propriétés superélastiques et à mémoire de forme," Doctoral dissertation, INSA de Rennes, 2011.
- [24] H. J. Breme, *Metals and implants. Metals as biomaterials.*, 1998.
- [25] J. R. Davis, *Handbook of materials for medical devices*, 2003.
- [26] R. Schmidt, "Comportement des matériaux dans les milieux biologiques : applications en médecine et biotechnologie," *PPUR presses polytechniques*, vol. 7, 1999.
- [27] E. Chabault, "Nanofriction of UHMWPE on Gold and Cobalt-Chromium Alloys," Rapport de PFE INSA Clemson University, 2000.
- [28] H. F. Hildebrand and J. C. Hornez, "Biological response and biocompatibility," *Metals as biomaterials*, pp. 265-290, 1998.
- [29] J. Lohyer, "Les alliages Nickel - Chrome en prothèse conjointe," Doctoral dissertation, Université de Nantes, 1981.
- [30] A. Michiardi, C. Aparicio, J. A. Planell and F. J. Gil, "Electrochemical behaviour of oxidized NiTi shape memory alloys for biomedical applications," *Surface and Coatings Technology*, vol. 201, no. 14, pp. 6484-6488, 2007.

- [31] C. Kuphasuk, Y. Oshida, C. J. Andres, S. T. Hovijitra, M. T. Barco and D. T. Brown, "Electrochemical corrosion of titanium and titanium-based alloys," *The Journal of prosthetic dentistry*, vol. 85, no. 2, pp. 195-202, 2001.
- [32] G. Nicolas, D. Geiger, C. Oddou and C. Hamonet, "Des fils d'alliages à mémoire de formes utilisés comme actionneurs d'orthèses dynamiques programmables," *Matériaux et Structures des Sciences de l'Ingénieur et du vivant*, 2000.
- [33] M. O. Alam and A. S. M. A. Haseeb, "Response of Ti-6Al-4V and Ti-24Al-11Nb alloys to dry sliding wear against hardened steel," *Tribology International*, vol. 35, no. 6, pp. 357-362, 2002.
- [34] L. G. Griffith, "Polymeric biomaterials," *Acta materialia*, vol. 48, no. 1, pp. 263-277, 2000.
- [35] C. Piconi and G. Maccauro, "Zirconia as a ceramic biomaterial," *Biomaterials*, vol. 20, no. 1, pp. 1-25, 1999.
- [36] D. Rokusek, C. Davitt, A. Bandyopadhyay, S. Bose and H. L. Hosick, "Interaction of human osteoblasts with bioinert and bioactive ceramic substrates," *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, vol. 75, no. 3, pp. 588-594, 2005.
- [37] P. Ducheyne and Q. Qiu, "Bioactive ceramics: the effect of surface reactivity on bone formation and bone cell function," *Biomaterials*, vol. 20, no. 23-24, pp. 2287-2303, 1999.
- [38] S. Levy, M. Van Dalen, S. Agonafer and W. O. Soboyejo, "Cell/surface interactions and adhesion on bioactive glass 45S5," *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, vol. 18, no. 1, pp. 89-102, 2007.
- [39] C. Y. Ning, Y. J. Wang, X. F. Chen, N. R. Zhao, J. D. Ye and G. Wu, "Mechanical performances and microstructural characteristics of plasma-sprayed bio-functionally gradient HA-ZrO₂-Ti coatings," *Surface and coatings technology*, vol. 200, no. 7, pp. 2403-2, 2005.
- [40] W. C. Callister, *Fundamentals of Mater. Sci and Eng.* 2nd edition, New York: Wiley Sons, 2005.
- [41] Y. Chen, "Contribution à la physique du procédé demécano synthèse". Thèse de l'Université d'Orsay : rapport CEA R-5620 (1992).
- [42] A.Y. Yermakov, M.A. Uimin, A.V. Shangurov, A.V. Zarubin, Y.V. Chechetkin, A.K. Shtolz, V.V. et al, "Magnetoresistance and structural state of Cu-Co, Cu-Fe compounds obtained by mechanical alloying". *Mat. Sci. For.* 225-227, (1996) 147-156.

- [43] C. Suryanarayana, "Mechanical alloying and milling". Progress Mater. Sci. 46 1-184 (2001).
- [44] N. Boudinar, "Élaboration et études structurales et microstructurales des poudres nanostructurées à base de fer". Thèse, université d'Annaba, (2011).
- [45] M. Eudier, "Métallurgie des poudres, fabrication des produits frittés". Technique de l'Ingénieur, M864, M866.
- [46] A. Redjehta, "Etude microstructurale et mécanique des alliages Cu-Zn frittés sous pression et par électrodéposition", Thèse, université Ferhat Abbas –setif-1, p. 19-20, (30 Mai 2015).
- [47] H. Belbarika, " mécano synthèse à sec de phosphates de calcium et de calcium- strontium d'intérêt thérapeutique : optimisation des conditions et aptitude à préparer des biocéramiques ". Thèse, université de formation et de recherche scientifique, (2 septembre 2004). <http://elbriak.free.fr/index.these.php>

III.1 Introduction

Les propriétés mécaniques et chimiques du titane, font de lui un des métaux les plus performants pour des applications biomédicales. Les alliages de titane pour applications biomédicales doivent donc être constitués uniquement d'éléments parfaitement biocompatibles ; les propriétés mécaniques recherchées doivent être adaptées à l'application visée ce qui implique en premier la diminution du module d'élasticité. Le titane est bien toléré et presque inerte dans l'environnement du corps humain. Dans une situation optimale, le titane est capable d'ostéointégration avec l'os [1]. En outre, le titane offre une biocompatibilité supérieure, en formant une couche passive très stable de TiO_2 sur sa surface. Même si la couche passive est endommagée, la couche est immédiatement reconstruite. En effet, le domaine des biomatériaux demeure plus un champ d'applications important pour le titane (cpTi) et ses alliages, notamment en chirurgies dentaire et orthopédique. Le développement de nouveaux biomatériaux requiert en amont un apprentissage des exigences de chaque discipline, et il convient d'améliorer les propriétés de l'alliage qui demeure la référence dans ce domaine : Ti-4Al-6V (TA6V). Ce dernier, développé au départ pour l'aéronautique, représente l'essentiel du marché du titane dans le domaine biomédical.

Ce chapitre a pour but de présenter un état de l'art concernant les biomatériaux et les alliages de titane pour le domaine biomédical. Quelques notions sur le titane et ses alliages, leurs structures sont ensuite développées. Les effets superélastiques et mémoire de forme sont ensuite décrits à travers une étude de la transformation martensitique. Enfin, une synthèse bibliographique sur la performance électrochimique, tribologique et l'action conjuguée de ces derniers (tribocorrosion) de ces alliages est évoqué.

III.2 Les caractéristiques du titane

Le titane grâce à ses propriétés mécaniques et de surface qu'il doit ses bonnes performances d'un biomatériau implantable. Il possède une biocompatibilité excellente, manifestée dans des applications diverses : dispositifs orthopédiques, implants dentaires et chirurgie maxillo-faciale. Le titane présente un module d'élasticité qui le rend compatible avec les structures osseuses, une haute résistance mécanique et une bonne résistance de corrosion. Cette dernière est acquise suite à la formation spontanée à la surface d'une couche d'oxyde TiO_2 stable et passive de 4 à 6 nm d'épaisse [2], qui le protège contre la corrosion et ralentit la libération des ions titane [3] [4]. Le dioxyde de titane TiO_2 se présente sous deux

formes allotropiques les plus fréquentes : anatase et rutile, avec une structure cubique compact pour l'anatase, hexagonal compact pour le rutile. Le rutile est la forme thermodynamiquement stable. Il a été montré que le film d'oxyde qui se forme naturellement à l'air ou en solution aqueuse sur le titane métallique est amorphe dans un premier temps. Le processus de cristallisation apparaît avec l'épaississement [2].

III.3. Le rôle de la couche TiO₂

Le dioxyde de titane joue le rôle d'une interface active entre le matériau inerte (le titane) et le matériau biologique (les biomolécules, le tissu). Le titane interagit avec les fluides physiologiques à travers la couche TiO₂ présente sur sa surface, qui joue le rôle de protection du métal contre la corrosion et responsable de la biocompatibilité. La composition chimique de l'oxyde de titane varie en fonction de l'environnement. Les propriétés chimiques et structurales de cette couche jouent un rôle important dans l'absorption des protéines présentes dans des fluides biologiques, processus suivi par l'attachement des cellules sur la surface du biomatériau. Des expériences in vitro ont indiqué l'incorporation d'ions calcium et phosphate dans l'oxyde, provoquant la formation naturelle d'une couche de phosphate de calcium semblable à l'apatite [4]. L'analyse in vivo d'implants de titane a montré une vitesse de libération non négligeable des ions titane [5].

III.4. Biocompatibilité des alliages de titane

Par comparaison avec autres matériaux, métalliques ou non-métalliques, et au regard des différents critères de biofonctionnalité, le titane et ses alliages représentent des biomatériaux de choix. En effet, leurs caractéristiques, aussi bien mécaniques que biologiques, justifient l'intérêt du monde chirurgical, de développer de nouveaux matériaux.

III.4.1. Biocompatibilité des surfaces (résistance à la corrosion)

Le titane révèle sa supériorité vis-à-vis des autres métaux, en raison de sa résistance à la corrosion extraordinaire qui résulte de leurs inerties biologiques idéales. Le titane tend à s'oxyder spontanément à l'air et en milieu aqueux du fait de la présence de protons issus de la dissociation de l'eau ou/et de l'oxygène dissous dans le liquide. La résistance à la corrosion du titane et de ses alliages, est associée à la couche passive TiO₂, chimiquement stable [6], observée à la surface de l'alliage, de quelques nanomètres, qui provoque l'arrêt du processus

de corrosion en réduisant à l'extrême les échanges électroniques. De plus, la reconstruction de la couche est immédiate (temps de repassivation voisin de 40 ms), après dégradation par usure (par frottement mécanique) ou au contact du liquide physiologique.

III.4.2. Biocompatibilité structurale (caractéristiques mécaniques)

Les alliages de titane présentent des caractéristiques mécaniques meilleures (module d'élasticité, résistance mécanique, faible densité.) que celles de leurs concurrents polymères, céramiques. Toutefois, dans le but de disposer les alliages de titane présentant un module d'élasticité comparable à celui de la substance osseuse, de nombreuses équipes recherchent des alliages présentant le couple de propriétés « faible module d'élasticité - haute résistance mécanique » [7]. La réduction du module d'élasticité des implants à base de titane est généralement basée sur le développement d'une couche poreuse en surface d'une part (de composition homogène, i.e. par dépôt d'une éponge de l'alliage, ou hétérogène, i.e. à base d'hydroxyapatite ou de céramique d'oxydes), ou sur l'utilisation d'alliages (β métastables d'autre part, ces derniers, à l'image de l'alliage Ti-6Al-7Nb, permettant d'atteindre une valeur E égale à quarte fois celle de l'os (~ 20 GPa).

III.5. Les propriétés métallurgiques du titane et de ses alliages

Le titane est un des éléments les plus abondants dans l'écorce terrestre (le neuvième dans l'ordre d'abondance). Longtemps retardée par des difficultés d'extraction, l'utilisation du titane et de ses alliages est aujourd'hui présente dans des domaines aussi variés et riches que l'aéronautique [8], l'automobile [9], la chimie ou encore la médecine. Les recherches entreprises sur ces matériaux ont mis en avant leurs qualités et ont constamment permis de les adapter aux exigences spécifiques à chacun de ces domaines. Cette adaptation fonctionnelle est généralement obtenue en faisant varier la composition chimique initiale des alliages et en modifiant les paramètres du procédé d'élaboration. Il est ainsi possible de contrôler la proportion et la morphologie des phases en présence et d'obtenir des états métallurgiques répondant à des besoins spécifiques [10]. Cette partie recense les différentes microstructures accessibles dans les systèmes base titane, depuis les plus connues jusqu'aux nouveaux états plus "exotiques"(amorphes et quasi cristallins).

III.5.1. Les alliages de titane

Les éléments d'alliages d'une part, et les traitements thermomécaniques d'autre part, confèrent aux alliages de titane des propriétés extrêmement modulables liées à la quantité ainsi qu'à la morphologie respective des phases α et β . Le titane étant un métal de transition, il peut former des solutions solides avec un grand nombre d'éléments d'addition (en substitution ou en insertion dans le réseau selon la nature de ceux-ci). Les éléments de rayon atomique faible (H, B, C, N, O) entrent en insertion dans le réseau du titane alors que les autres tendent à former des solutions solides de substitution (dans les limites de la règle des 15%). Le Tableau 1.1 présente une classification schématique des principaux éléments d'alliage rencontrés. Ces éléments agissent sur la transformation de phase (la tendance à augmenter la stabilité de l'une des phases α ou β), ainsi que les cinétiques de germination et de croissance (favoriser un certain type de microstructure) de l'une ou l'autre des phases β ou α [11] [12]. Ainsi, selon leur propension à stabiliser l'une ou l'autre des deux phases, les éléments d'addition sont classés [13] en 3 catégories : alpha gènes, bêta gènes et neutres.

Tableau III.1 : Classification des éléments d'alliages selon leur influence sur les phases α et β [53]

Caractère	Éléments	
	Insertion	Substitution
Alphagène (n<4)	O, N, B, C	Al
Neutre (n=4)		Zr, Sn
Bétagène (n>4)	Isomorphe	Mo, V, Nb, Ta
	Eutectoïde	H Mn, Fe, Cr, Ni, Cu, W, Co, Ag, Au, Si

- **Les éléments alpha gènes** qui tendent à augmenter le domaine de stabilité de la phase α et par conséquent à augmenter la température transisi $T\beta$.
- **Les éléments bêta gènes** qui stabilisent la phase β et tendent donc à faire baisser la température de transformation $\beta \rightarrow \alpha$. On distingue de plus, les éléments bêta gènes isomorphes, conduisant à une solution solide continue, et des éléments bêta gènes eutectoïdes qui favorisent la précipitation de composés intermétalliques.
- **Les éléments neutres** ayant peu d'effet sur la valeur des températures de transformation $T\beta$. L'addition de ces éléments permet de faire varier les caractéristiques des alliages (augmentation de la résistance au fluage par addition de Zr,).

Par ailleurs, la propension à stabiliser l'une des phases α ou β (Figure 1.4), peut être évaluée en

Considérant le nombre n d'électrons de valence par atome de l'élément considéré [14]. L'action des éléments d'addition sur la stabilité peut être traduite en termes d'équivalent Molybdène % Mo_{éq} [14]. Ainsi, afin d'évaluer l'influence respective de tous les éléments d'addition, le molybdène est considéré comme référence. %Mo_{éq} = 1. Mo + 0.67 V + 0.44 W + 0.28 Nb + 0.22 Ta + 2.9 Fe + 1.6 Cr... - 1. Al La constante placée devant le pourcentage massique de chaque élément correspond au rapport entre le caractère bêta gène de la référence, (c'est à dire le molybdène), et le caractère bêta gène de l'élément considéré. 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.

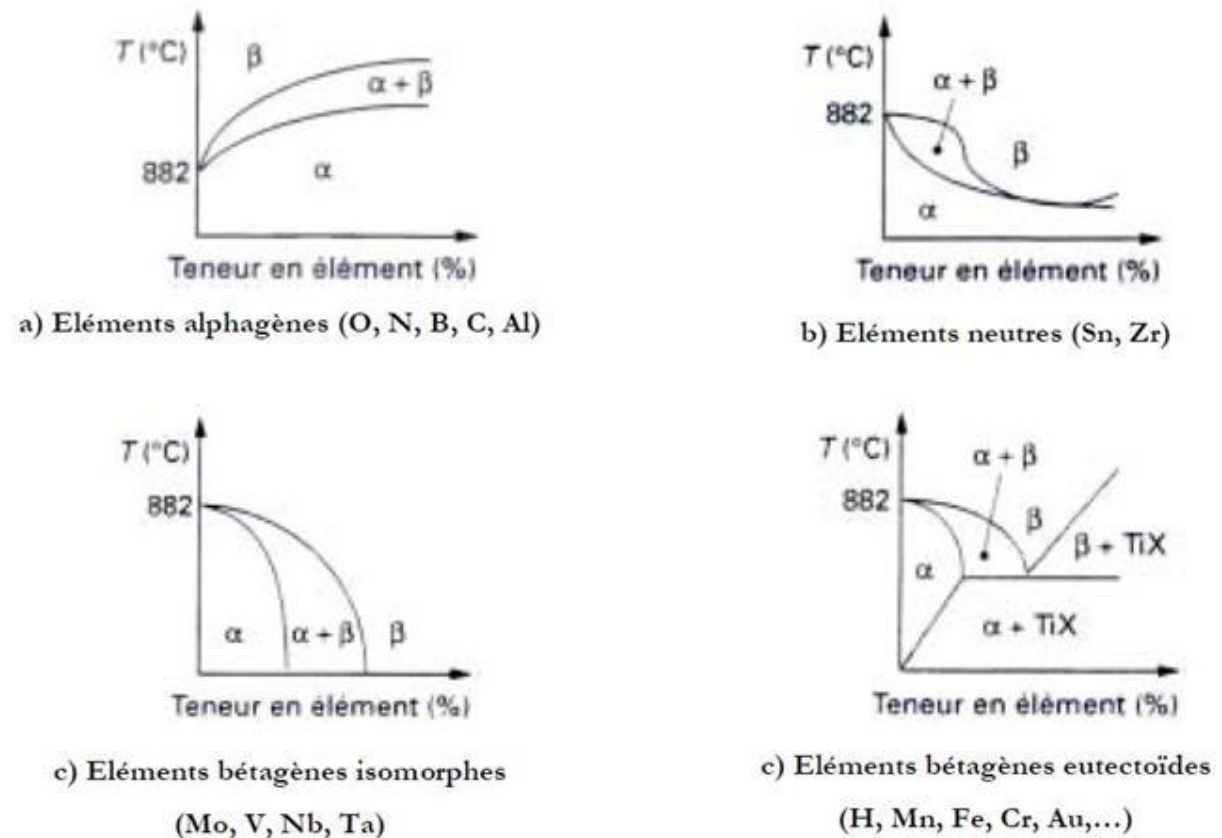


Figure III.1 : Classification des éléments d'addition des alliages de titane [55]

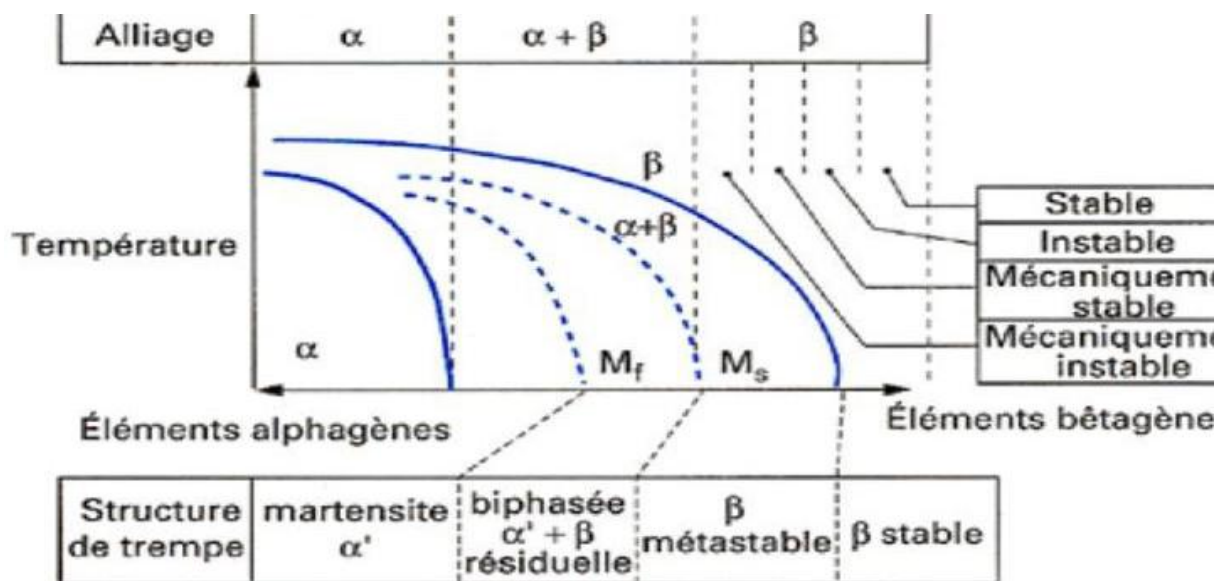
Ainsi, les éléments de valence supérieure au titane (Mo, V, Fe, ...) stabilisent la Configuration cubique centrée β et abaissent la température de transformation (Tableau 1.2).

Tableau III.2 : Capacité de différents éléments à stabiliser β [3]

Eléments X	V	Ta	Mo	Cr	Mn	Fe	Co	Ni
$\beta 1$ (%/pd)	14.9	45	10	6.3	6.4	3.5	7	9
Abaissment de T_{β} (°C/%pd)	12	02	09	15	22	18	21	22

III.5. 2 Les catégories d'alliages

Il est possible de classer les alliages de titane dans différentes classes selon la nature de leur composition chimique, la microstructure obtenue par trempe à partir du domaine β et leurs proportions de phases α et β retenues à la température ambiante. Trois grandes catégories peuvent ainsi être distinguées sur un diagramme pseudo-binaire (Figure III.2), les alliages « alpha », soit « alpha/bêta » si les deux phases coexistent, soit enfin β -stable si la phase β est retenue après un refroidissement lent, β -métastable si une trempe est nécessaire pour empêcher un début de transformation.

**Figure III.2** : Classification des alliages de titane en fonction de leur composition chimique [4]

Avec : M_s : température du début de la transformation martensitique.

M_f : température de transformation martensitique complète.

$\beta 1$: teneur minimale nécessaire pour abaisser la température M_s en dessous de la température

Finale de refroidissement (en général, la température ambiante).

β_2 : teneur minimale nécessaire pour retenir 100% de phase β quel que soit le type de

Refroidissement (trempe à l'eau, refroidissement à l'air.).

1. Les alliages « alpha »

Ce sont des alliages contenant essentiellement des éléments d'addition de type alpha gènes, par conséquent, leurs structure est constitués exclusivement de phase α . L'ajout de faible quantité d'éléments béta gènes aux éléments alpha gènes, influence la structure des alliages α , qui deviennent des alliages « pseudo-alpha ». Dans ce cas, leur composition permet donc une faible proportion de phase β qui peut être retenue à la température ambiante sous forme métastable. Si la trempe est suffisamment rapide une structure de type martensitique peut être obtenue. Après un traitement de recuit, deux types de microstructures peuvent être obtenues :

- Lorsque l'alliage est fortement alpha gènes, des grains α équiaxe peuvent être obtenus suite à un traitement dans le domaine α .
- Si l'alliage contient moins d'éléments alpha gènes, une structure dite « β -transformée » constituée de plaquettes α est obtenue.

Les alliages traités au-dessus du transi présentent toujours une structure « β -transformée » constitué d'une faible quantité de phase β entre les plaquettes α . Par traitement thermique dans le domaine $\alpha+\beta$, on peut obtenir à côté de la structure « β -transformée », une faible fraction volumique de grains α primaires.

Les alliages α ne permettant pas le durcissement structural, ils disposent de caractéristiques mécaniques moyennes (dues uniquement au durcissement en solution solide). Afin d'améliorer leur tenue au fluage [3], les alliages α sont généralement trempés depuis le domaine β ou le haut du domaine $\alpha+\beta$, puis revenus vers 550°C dans le but de créer un état métallurgique stable dans les conditions d'utilisation (les teneurs généralement élevées en aluminium améliorant en outre la résistance à l'oxydation à haute température).

2. Les alliages « alpha/beta »

Cette catégorie d'alliages représente la grande majorité des alliages de titane développés sur le marché. Les éléments alpha gènes et bêta gènes sont présents en quantité suffisante pour obtenir un large domaine ($\alpha+\beta$) et de fait, une plus grande diversité de microstructures est possible à température ambiante. La microstructure des alliages $\alpha+\beta$ [3] dépend fortement de la composition, de la température de mise en solution (en dessous de M_s , au-dessus de T_β ou entre M_s et T_β) ainsi que de la vitesse de refroidissement. La phase martensitique α' , possède la structure hexagonale de la phase α du titane, mais conserve la composition chimique de la phase β dont elle est issue. Les relations d'orientations entre les aiguilles de phase martensitique α et la phase mère β sont identiques aux relations de Burgers relatives à la transformation $\alpha \rightarrow \beta$ du titane :

$$\langle 111 \rangle \beta // \langle 11 \ 2 \ 0 \rangle \alpha'. \{110\} \beta // \{0001\} \alpha'.$$

Formée sans diffusion et hors d'équilibre, la phase α' est par conséquent apte au durcissement structural lors du retour à l'équilibre ($\alpha_{\text{éq}} + \beta_{\text{éq}}$) par un recuit à température moyennement élevée [15]. Ainsi, la phase $\alpha_{\text{éq}}$ finement dispersée est obtenue par l'application de traitements trempe - revenu alors que les phases résiduelles $\beta_{\text{rés}}$ et $\alpha_{\text{rés}}$ sont conservées lorsque la ligne de refroidissement ne coupe pas la courbe de transformation martensitique complète MF :

En conclusion, les alliages $\alpha+\beta$, répondant aux traitements thermiques, peuvent être recuits, trempés ou revenus, ce qui leur confère une grande variété de propriétés mécaniques pouvant être adaptées à leur emploi ou à leur fabrication. Toutefois, les structures orientées ou aciculaires à gros grains obtenues par refroidissement lent à partir du domaine β ou par un cycle trempe-revenu présentent de mauvaises caractéristiques en traction généralement attribuées au grossissement très rapide du grain au-delà du transus β d'une part ou à la présence de grandes interfaces $\alpha-\beta$ ayant de faibles résistances au cisaillement d'autre part.

3. Les alliages β

Pour une teneur suffisante en élément bêta gènes supérieure à la concentration β_1 , 100% de phase β peuvent être retenus par un refroidissement énergétique après trempe : on parle alors

d'alliages β stables ou β métastables. D'après le Tableau 1.2 [3], on peut remarquer que les éléments d'addition les plus béta gènes sont de type eutectoïdes (Fe, Cr, Mn).

Les limites de stabilité, ou plutôt d'instabilité des alliages β métastables sont les concentrations β_1 et β_2 (Figure 1.5). Ainsi, la concentration en éléments béta gènes est suffisante, pour faire déplacer les points Ms/MF de transformation martensitique en dessous de la température ambiante. Dans le cas des alliages métastables, il est possible d'observer la formation de phase oméga ω métastable. Elle peut se présenter sous deux formes distinctes :

- la phase ω athermique (ω_{ath}) formée de façon athermique par trempe depuis le domaine β . Un mécanisme de type displacif, sans diffusion conduit à une structure hexagonale, de même composition que la phase β .

- la phase ω isotherme (ω_{iso}) formée au cours d'un maintien isotherme (traitement de recuit dans un domaine de température s'étalant généralement de 200°C à 500°C), a la même structure hexagonale que ω_{ath} . Le mécanisme de croissance de cette phase inclut une diffusion à courte distance des éléments de l'alliage [16].

Une phase de structure orthorhombique α'' peut aussi être obtenue par transformation martensitique pour les alliages β les moins stables [16]. Cette dernière apparaît également par transformation sous contrainte lors de la déformation à froid de la phase β [15]. Cette classe d'alliages offre donc l'avantage de pouvoir générer un nombre important de microstructures au chauffage à condition de maîtriser les mécanismes fondamentaux liés à la décomposition de la phase β métastable.

III.6 Essais de corrosion

Différentes techniques électrochimiques sont couramment utilisées pour étudier les réactions qui se passent à l'interface métal/électrolyte. Ces techniques sont dites stationnaires et non-stationnaires. Elles mettent en jeu toutes les deux les mesures de potentiel et/ou de courant. Le premier groupe permet de recueillir des informations liées à la cinétique de corrosion, il englobe les courbes potentiel-temps, potentiodynamiques, polarisation cyclique, etc. le deuxième groupe est basées sur l'utilisation des fonctions de transfert et dont la spectroscopie d'impédance électrochimique (S.I.E.) fait partie. On fait appel à ces techniques

non-stationnaires dans le cas de systèmes très résistants ou pour l'étude des mécanismes réactionnels.

Cette transition est de premier ordre et son apparition nécessite une auto-accommodation. Elle a toutes les caractéristiques d'une transformation martensitique thermo élastique[18]. La phase R et la phase martensitique sont deux transformations compétitives.

III.6.1 Description de la cellule électrochimique et choix des paramètres expérimentaux

La résistance à la corrosion des alliages Ti-Al-Nb et l'acier inoxydable, dans trois milieux physiologique (Tableau 2.2) ; la solution de Hank, PBS et NaCl [21] , ont été évaluée par un Potentiostat/GalvanostatBiologic SP300 contrôlé par un analyseur EC-Lab V10.40 utilisé pour ajuster les résultats expérimentaux. Une cellule électrochimique à trois électrodes (Figure 2.1) a été utilisée pour la mesure électrochimique : une électrode en calomel saturée (SCE) comme électrode de référence, un fil en platine (Pt) comme électrode auxiliaire et une électrode de travail (WE) qui est les alliages testés. Pour l'étude électrochimique, les mesures du potentiel d'équilibre à circuit ouvert (OCP), les courbes de polarisation potentiodynamiques linéaire et cyclique, outre la technique de spectroscopie d'impédance (EIS) pour les deux alliages sont réalisées dans les trois solutions physiologiques. La technique du potentiel à circuit ouvert (OCP.) a permis d'évaluer l'évolution du potentiel pendant deux heures (7200s) d'immersion. La technique de polarisation potentiodynamiques a été mise à profit pour déterminer le comportement général à la corrosion des alliages. Les courbes potentiodynamiques sont tracées dans la plage de surtension entre (-0,8 et 1 V/SCE), avec une vitesse de balayage de 1mV/s. Le potentiel de corrosion (E_{corr}), la densité de courant de corrosion (i_{corr}), et la vitesse de corrosion ont été obtenus par l'extrapolation des droites de Tafel. Afin de mieux comprendre les phénomènes qui se déroulent à l'interface métal-solution et voir la stabilité et la reproductibilité de formation du film passif à la surface des échantillons, la spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) a été utilisée dans la gamme de fréquence 100kHz à 10mHz avec une amplitude de 10mV à l'OCP, identique à celle utilisée par Wang et al [24]. Afin d'assurer une reproductibilité acceptable des résultats, les essais sont répétés au moins trois fois pour chaque expérience et effectués à 298k.

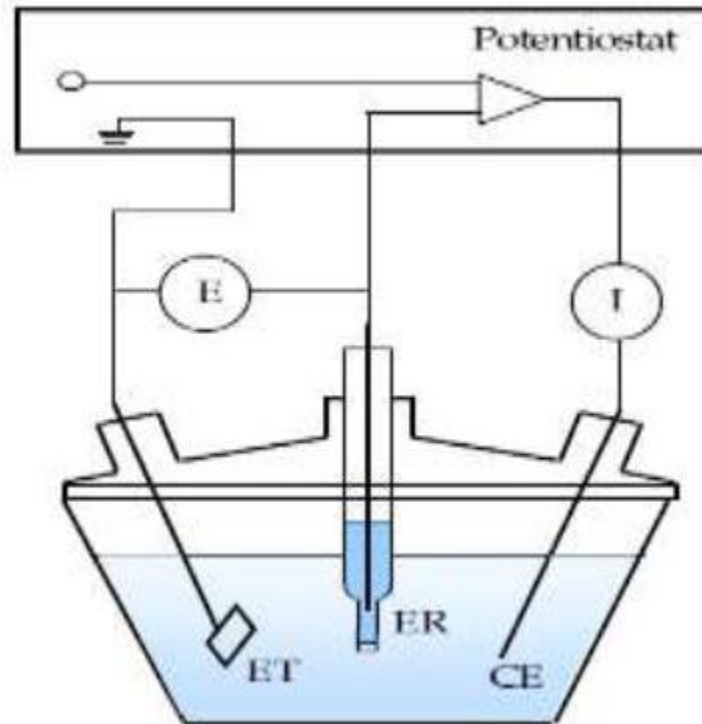


Figure III.3 : Schéma d'une cellule électrochimique à trois électrodes

III. 7 Conclusion

Ce chapitre nous a donné un aperçu sur les différentes classes de biomatériaux existants, en particulier les biomatériaux métalliques à base de Ti et l'acier inoxydable. Une vue générale sur leurs structures cristalline, les différentes phases du diagramme d'équilibre, ainsi leur transformation martensitique a été discuté. Nous avons ensuite évoqué une brève synthèse bibliographique. La plupart d'entre eux portent sur la caractérisation tribologique et électrochimique des alliages à base de titane TiNi et Ti-6Al-4V, dans différentes conditions de charge appliquée, du milieu agressif ou bien sous l'action conjuguée de ces deux facteurs à la fois corrosion et l'usure (tribocorrosion). L'utilisation de ces derniers dans le corps humain, nécessite un contrôle rigoureux de leur fabrication et de leurs propriétés, afin d'augmenter la durée de vie de l'implant.

Compte tenu de cette synthèse bibliographique, notre étude est basée sur l'étude structurale, la caractérisation mécanique, tribologique, électrochimique et de tribocorrosion de l'alliage TiNi avec différentes teneurs en Ni (40, 50 et 60%) en comparaison avec l'alliage Ti-6Al-4V. La morphologie et la nature des phases formées ont été suivies par microscope électronique à balayage, et diffraction des rayons X. Les propriétés mécaniques ont été estimées par la réalisation des tests de dureté instrumentée (macro et nano-indentation). Le comportement tribologique a été évalué par glissement à sec, on utilisant deux charges (2 et 4N) sous une vitesse de 1 cm/s. Deux milieux physiologiques (Hank et la Salive artificielle), ont été choisis pour étudier le comportement de corrosion. Cependant, le comportement de tribocorrosion a été évalué dans la salive artificielle.

III.8 Bibliographies

- [1] M. Niinomi, D. Kuroda, K. Fukunaga, F. H., Y. Kato and Yashiro., "In: Gorynin IV, Ushkov SS, editors," *Science and technology, proceedings of the IX world conference on titanium, St. Petersburg Russia, CRISM, Promety*, vol. I-III, p. 223, 1999.
- [2] M. Textor, C. Sittig, V. Frauchiger, S. Tosatti and D. M. Brunette, "Properties and biological significance of natural oxide films on titanium and its alloys," *In Titanium in medicine Springer*, pp. 171-230, 2001.
- [3] T. Eliades, "Passive film growth on titanium alloys, physicochemical and biologic considerations," *International Journal of Oral & Maxillofacial Implants*, vol. 12, no. 5, 1997.
- [4] J. Keller, C. Stanford, J. P. Wightman, R. A. Draughn and R. Zaharias, "Characterizations of titanium implant surfaces," *Journal of biomedical materials research*, vol. 28, no. 8, pp. 939-946, 1994.
- [5] T. Hanawa and M. Ota, "Characterization of surface film formed on titanium in electrolyte using XPS," *Applied Surface Science*, vol. 55, no. 4, pp. 269-276, 1992.
- [6] D. C. Smith, S. Lugowski, A. McHugh, D. Deporter, P. A. Watson and M. Chipman, "Systemic metal ion levels in dental implant patients," *International Journal of Oral & Maxillofacial Implants*, vol. 12, no. 6, 1997.
- [7] L. G. e. J. D. K. Wang, "Low modulus, high strength, biocompatible alloy for medical implants," *Titanium Science and Technology*, vol. 92, pp. 2697-2704, 1993.
- [8] R. R. Boyer, "An overview on the use of titanium in the aerospace industry," *Materials Science and Engineering: A*, vol. 213, no. 1-2, pp. 103-114, 1996.
- [9] S. Ankem and C. A. Greene, "Recent developments in microstructure/property relationships of beta titanium alloys," *Materials Science and Engineering: A*, vol. 263, no. 2, pp. 127-131, 1999.
- [10] L. Seraphin, "Réponse des alliages de titane aux traitements thermiques," *Mémoires Scientifiques de la revue de métallurgie*, vol. 62, no. 4, p. 291, 1965.
- [11] J. C. Williams, B. S. Hickman and D. H. Leslie, "The effect of ternary additions on the decomposition of metastable beta-phase titanium alloys," *Metallurgical Transactions*, vol. 2, no. 2, pp. 477-484, 1971.
- [12] B. Champin, "Interaction transformation-structure-propriétés dans les alliages de titane," *Traitement thermique*, vol. 163, pp. 19-32, 1982.

- [13] Y. COMBRES, Métallurgie et recyclage du titane et de ses alliages, Techniques de l'ingénieur. Matériauxmétalliques, 3(M2355), M2355-1, 1997.
- [14] I. J. Polmear, Light alloys- Metallurgy of the light metals//Book, London and New York: Edward Arnold, 1989.
- [15] Y. Murakami, "Phase transformation and heat treatment," *Titanium '80 Science and Technology*, pp. 153-167, 1981.
- [16] M. Tabesh, "Finite element analysis of shape memory alloy biomedical devices," Université de Tolède, 2010.
- [17] F. Khelfaoui, "Effet des traitements thermomécaniques sur les transformations displacives de l'alliage Ti-Ni:Effect of thermomechanical treatments on the displacive transformations of Ti-Ni alloy," Doctoral dissertation, université de l'INSA, Lyon, 2000.
- [18] R. Neupane, "Indentation and Wear Behavior of SuperelasticTiNi Shape Memory Alloy (Doctoral dissertation)," Doctoral dissertation, Université Dalhousie, 2014.
- [19] K. Otsuka and X. Ren, "Physical metallurgy of Ti–Ni-based shape memory alloys," *Progress in materials science*, vol. 50, no. 5, pp. 511-678, 2005.
- [20] H. Reza and A. Bidhendi, "Corrosion study of metallic biomaterials in simulated body fluid," *Metalurgija-MJoM*, vol. 17, no. 1, pp. 13-22, 20011.
- [21] R. W. W. Hsu, C. C. Yang, C. A. Huang and Y. S. Chen, "Electrochemical corrosion properties of Ti–6Al–4V implant alloy in the biological environment," *Materials Science and Engineering: A*, vol. 380, no. 1-2, pp. 100-109, 2004.
- [22] G. Rondelli and B. Vicentini, "Localized corrosion behaviour in simulated human body fluids of commercial Ni–Ti orthodontic wires," *Biomaterials*, vol. 20, no. 8, pp. 785-792, 1999.
- [23] Z. B. Wang, H. X. Hu, Y. G. Zheng, W. Ke and Y. X. Qiao, "Comparison of the corrosion behavior of pure titanium and its alloys in fluoride-containing sulfuric acid," *Corrosion Science*, vol. 103, pp. 50-65, 2016.

IV.1 INTRODUCTION

Les applications des aciers AISI 316L et des alliages de titane dans le domaine médical comme implants ou prothèses entre autres utilisations, ont conduit à définir pour les besoins de la recherche, des milieux biologiques simulés au corps humain avec des concentrations égales à celles des ions, à l'instar du plasma sanguin. La température est maintenue à 37°C et le pH avoisinant 7,4.

Ces milieux sont caractérisés par deux aspects :

- La salinité qui influe sur les mécanismes électrochimiques de la corrosion et d'hydrolyse.
- L'existence de nombreuses molécules et espèces cellulaires dans les tissus qui ont la capacité de catalyser certaines réactions chimiques ou détruire rapidement certains composants identifiés comme étrangers.

Vu la grande complexité et l'impossibilité de présenter toute la composition chimique du plasma sanguin ou de l'os, plusieurs milieux physiologiques sont proposés et qui en contiennent les principaux éléments. Les milieux proposés dans notre étude sont 9 g.l⁻¹ NaCl, PBS et Hank, leur composition est présentée dans le tableau(IV.4)

Toutes les manipulations dans cette étude ont été répétées 4 fois, exactement dans les mêmes conditions.

IV.2 La problématique des matériaux métalliques implantés dans le corps humain

A côté de l'exigence fondamentale de biocompatibilité dans le choix d'un biomatériau métallique, une autre exigence, tout aussi importante, est la résistance à la corrosion, spécialement quand il s'agit d'un implant de longue durée. La corrosion peut en effet conduire au rejet de l'implant.

Les matériaux métalliques sont utilisés comme dispositifs biomédicaux dans différentes parties du corps humain, considéré comme un environnement physiquement et chimiquement peu hospitalier : 37°C, milieu salin, hautement oxygéné, pH ~ 7,4. Il est bien connu que les solutions contenant des ions chlorures agressent et corrodent les métaux. La surface des métaux exposés peut subir une dissolution électrochimique du fait du contact avec des fluides biologiques (plasma, lymphe, sang, salive). Ces fluides contiennent des ions minéraux (Na⁺,

Cl^- , Ca^{2+} , $\text{H}_n\text{PO}_4^{3-n}$, HCO_3^-), et des composés organiques acides ou basiques (aminoacides, protéines, acides organiques). Le pH de ce fluide est légèrement basique, variant de 7,15 à 7,4, mais peut s'abaisser jusqu'à 5,2 pendant un processus d'inflammation. La teneur en oxygène ; qui joue un rôle capital dans les processus de corrosion métallique dépend, de la partie du corps concernée : par rapport à la composition normale de l'air, la teneur en oxygène dans le fluide intercellulaire est de 1,25 à 25 % tandis que dans les artères sanguines, elle atteint 67%.

A cause des conditions physico-chimiques et du fait que les implants restent en contact prolongé avec le tissu, la réponse du tissu à l'implant n'est pas toujours favorable. A côté des processus inflammatoires qui peuvent toujours intervenir, un autre problème est celui des conséquences d'une éventuelle corrosion de l'implant. Comme tout solide métallique, un implant de titane ou bien de l'acier AISI 316L peut libérer des ions métalliques nocifs dans le corps. La tenue à la corrosion est donc un aspect incontournable de la biocompatibilité d'un métal. Elle doit toujours être prise en considération dans l'évaluation du comportement d'un biomatériau, en tenant bien compte des conditions dans lesquelles il doit remplir sa fonction.

IV.3 Technique non-stationnaire (ou transitoire) : impédances électrochimiques

Le comportement électrochimique interracial des matériaux est évalué par spectroscopie d'impédance électrochimique, pour l'ensemble des solutions étudiées. Les résultats obtenus sont présentés d'abord séparément pour chaque matériau dans les milieux d'étude. Le grand avantage de cette technique est de pouvoir séparer les contributions du processus électrochimique global en raison de leurs propriétés diélectriques différentes, sous forme de plusieurs relaxations plus ou moins distinctes, lesquelles sont indiscernables en courant continu.

Les diagrammes d'impédance de l'interface de l'acier AISI 316L et de Ti-6Al-7Nb immergés dans différentes solutions, sont présentés sur les figures(IV.2a IV.7). Les spectres d'impédance ont été réalisés à un potentiel imposé (potentiel d'équilibre), dans différents milieux pour nous permettre d'attribuer et de discriminer les processus associés aux différentes constantes de temps.

Ces diagrammes montrent la présence d'une seule constante de temps. Celle-ci est le reflet de la combinaison de deux processus : le transfert de charges et l'effet de film associé à la couche d'oxyde (TiO_2 , F_2O_3 ,) La prépondérance du comportement du CPE, traduit par

l'exposant n , peut être facilement déterminée en traçant la partie imaginaire en fonction de la fréquence en coordonnées logarithmiques $\log |Z| = f(\log(f))$.

De façon à pouvoir conclure sur le comportement électrochimique des matériaux, il est possible de calculer les valeurs du circuit électrique équivalent et de les comparer, la figure(IV.1)représente le circuit type Ranales utilisé pour simuler les courbes d'impédance.

Les valeurs des paramètres R_s , CPE, n et R_p extraites de la procédure d'ajustement sont rassemblées dans le tableau (IV.1)

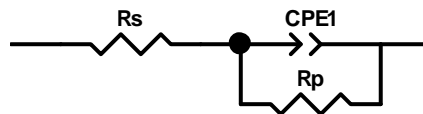


Figure IV.1 : Modèle de circuit type Ranales utilisé pour simuler les courbes d'impédance.

Les diagrammes d'impédance, représentés dans le plan de Nyquist(Fig. IV.2 et IV.3), caractéristiques du comportement de l'acier AISI 316L et de Ti-6Al-7Nb, révèlent la présence d'une seule constante de temps. Rappelons que la différence entre ces six boucles est liée uniquement au milieu. La valeur réelle de l'impédance en HF correspond à la résistance de l'électrolyte. Pratiquement, cette valeur varie en fonction du milieu, elle est de l'ordre de 22,59 à 28,14 Ω pour l'acier AISI 316L et de 16,69 à 18,64 Ω pour le Ti-6Al-7Nb.

Tableau IV.1 : Résultats électrochimiques obtenus dans les différents milieux choisis.

Matériaux	Milieu	R_s (Ω)	CPE ($\mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$)	N	R_p ($\times 10^5 \Omega$)	X^2 (10^{-3})
AISI 316L	Nacl	28,14	23,72	0,81	1,28	3,24
	PBS	22,59	42,05	0,86	1,46	2,68
	Hank	25,98	33,31	0,82	1,42	7,07
Ti-6Al-7Nb	NaCl	18,13	35,12	0,85	1,60	1,36
	PBS	16,69	54,17	0,9	1,93	1,34
	Hank	18,64	42,16	0,87	1,54	1,89

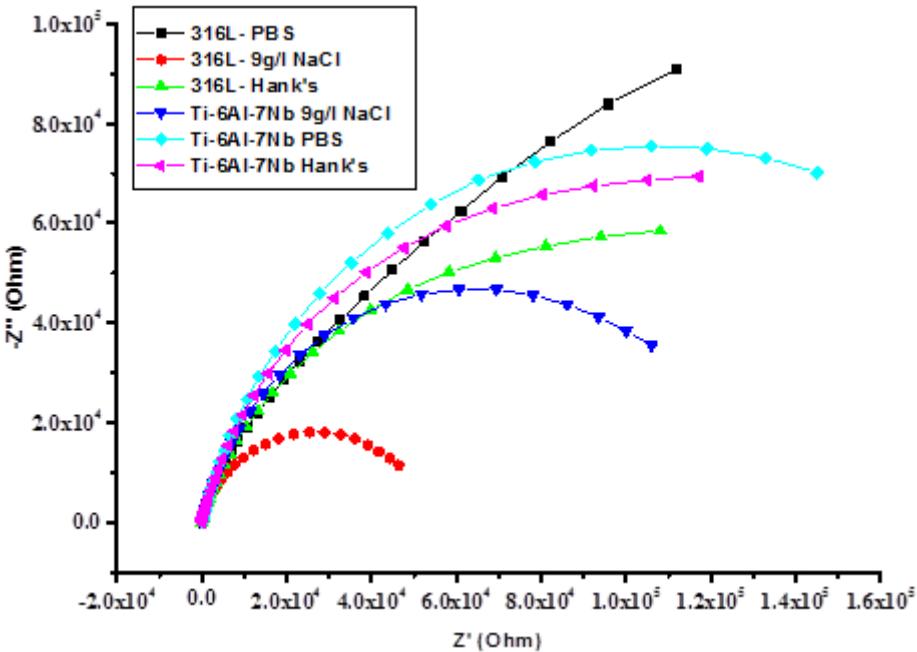


Figure IV.2 : Diagrammes de Nyquist de l'acier AISI 316L et de Ti-6Al-7Nb dans différents milieux. $-Z''/Z'$

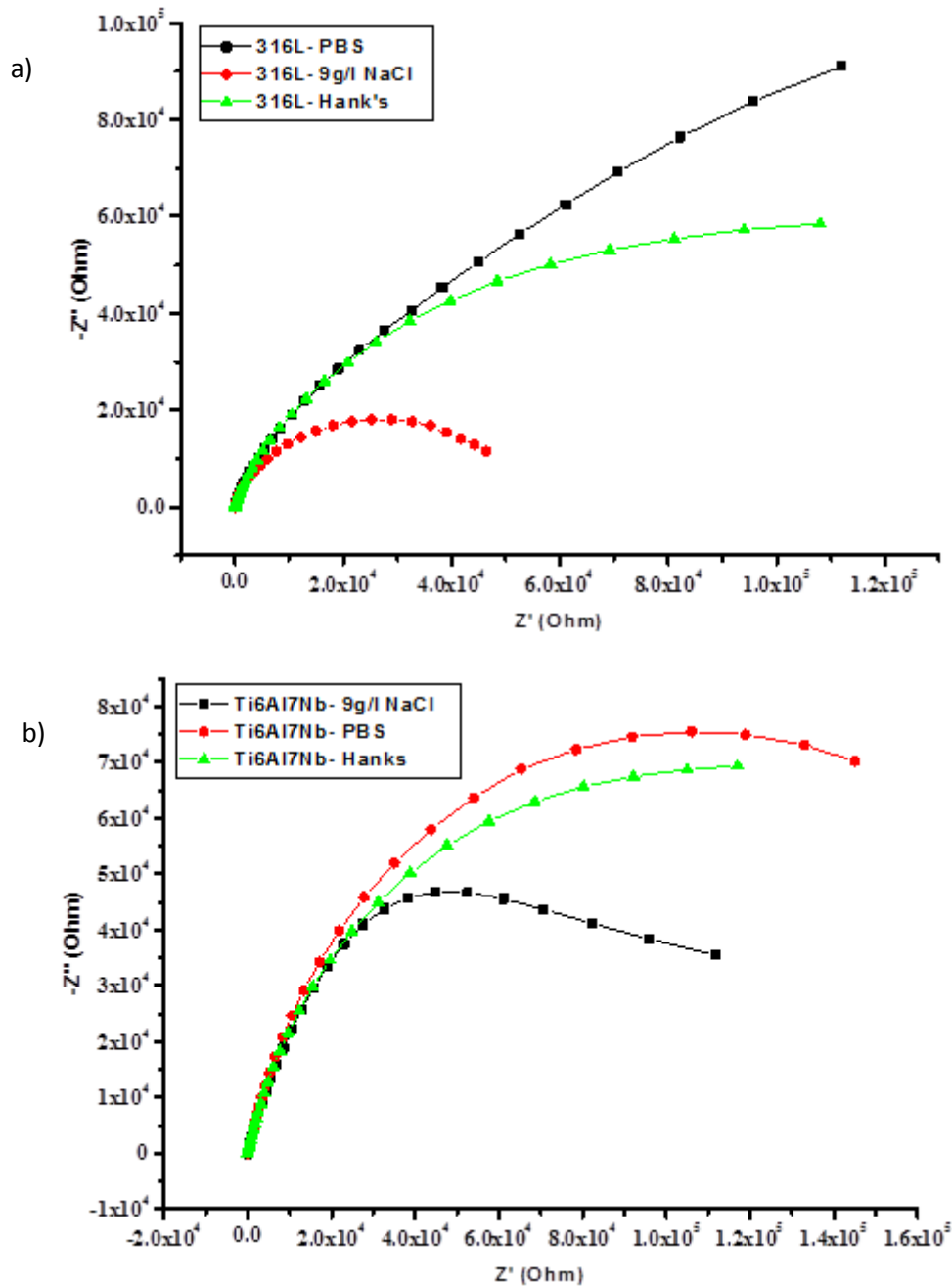


Figure IV.3 : Diagrammes de Nyquist, a- l'acier AISI 316L et, b- Ti-6Al-7Nb dans différents milieux.

Le diagramme de Nyquist (**Fig. IV.4 et IV.5**), présente un arc de cercle, dont le diamètre est proportionnel à la résistance de transfert de l'échantillon en milieu correspondant, ce comportement est presque capacitif avec une résistance de transfert de charges, cette dernière dans NaCl 9 g.l⁻¹ est de l'ordre de $1,28 \times 10^5 \Omega$ et une capacité égale à $23,72 \mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$, pour l'acier AISI 316L et de l'ordre de $1,6 \times 10^5 \Omega$, et une capacité de $35,12 \mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$ pour le Ti-6Al-7Nb (**Tab. IV.1**).

La taille de la boucle, augmente dans le PBS en présence du phosphate, la résistance de transfert devient égale à $1,93 \times 10^5 \Omega$ avec une capacité de $54,17 \mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$ pour le titane, et de $1,46 \times 10^5 \Omega$ avec une capacité de $42,05 \mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$ pour l'acier AISI 316L. L'accroissement de la boucle capacitive est un signe de la croissance de film passif. Les impédances mesurées sont très élevées, et la protection reste très efficace surtout dans le cas de titane quelle que soit la polarisation.

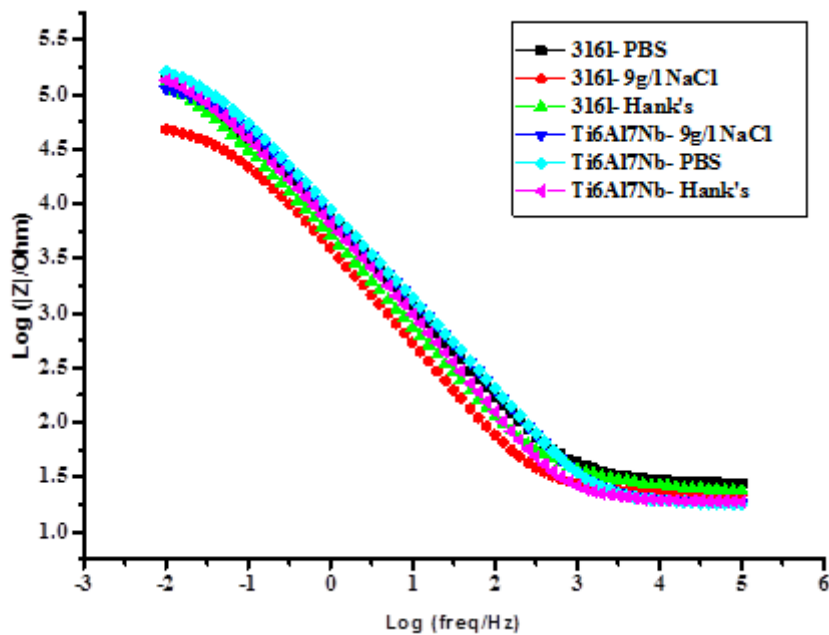


Figure IV.4: Diagrammes de Bode représentant le module de l'impédance en fonction de la fréquence de l'acier AISI 316L et de Ti-6Al-7Nb dans différents milieux.

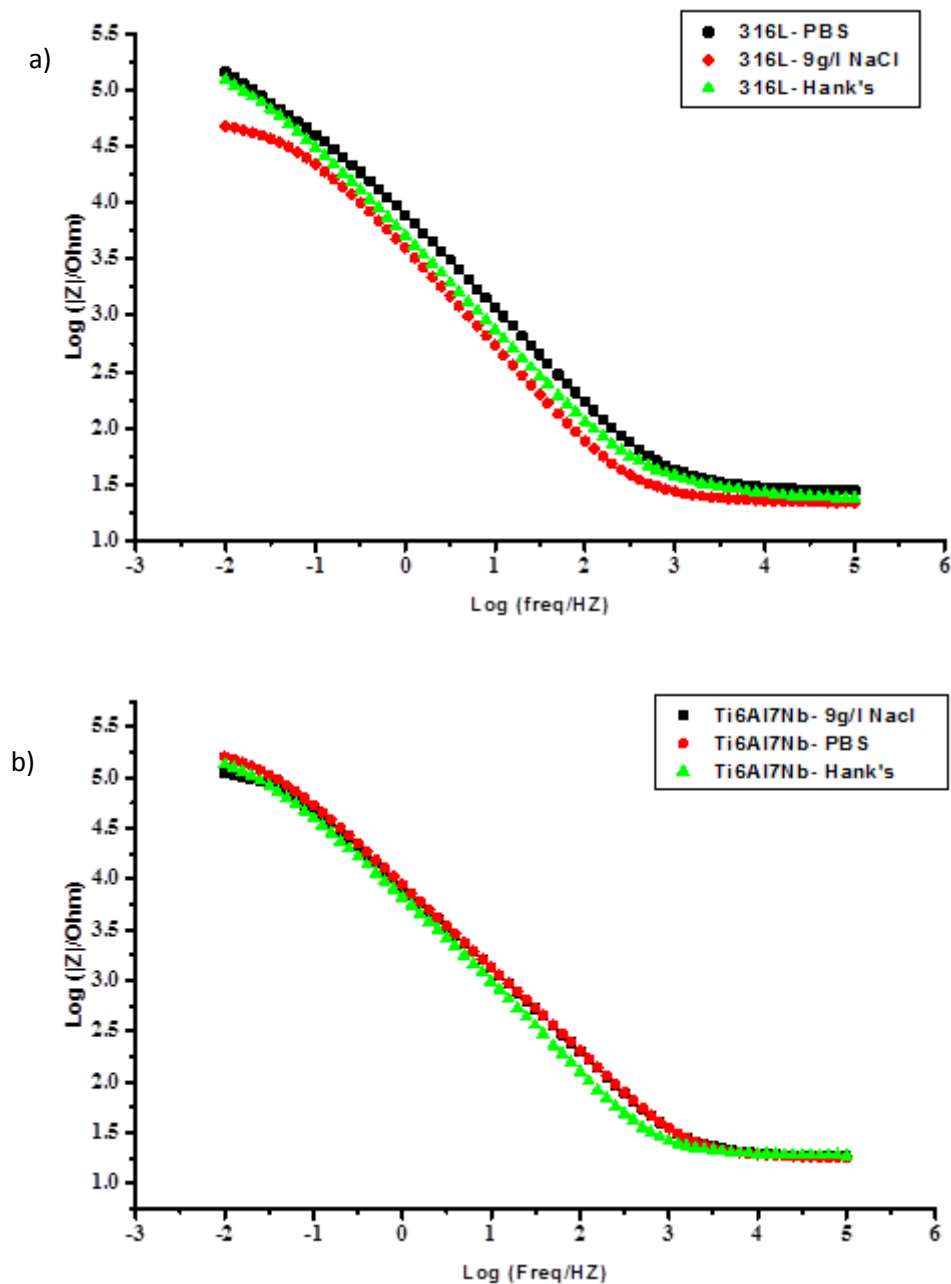


Figure IV.5 : Diagrammes de Bode représentant le module de l'impédance en fonction de la fréquence de ; a- l'acier AISI 316L et de b- Ti-6Al-7Nb dans différents milieux.

Les diagrammes de Nyquist montrent, sur un large domaine de fréquences, la présence d'un seul arc, tandis que le diagramme de Bode (**Fig. IV.6a IV.7**) indique, en moyenne fréquences, un angle de déphasage voisin de 75° pour le Ti-6Al-7Nb et 80° pour l'acier AISI 316L. Il est résistif en hautes fréquences (déphasage voisin de 0°), ce qui est la réponse de l'électrolyte en termes de résistance (région résistive).

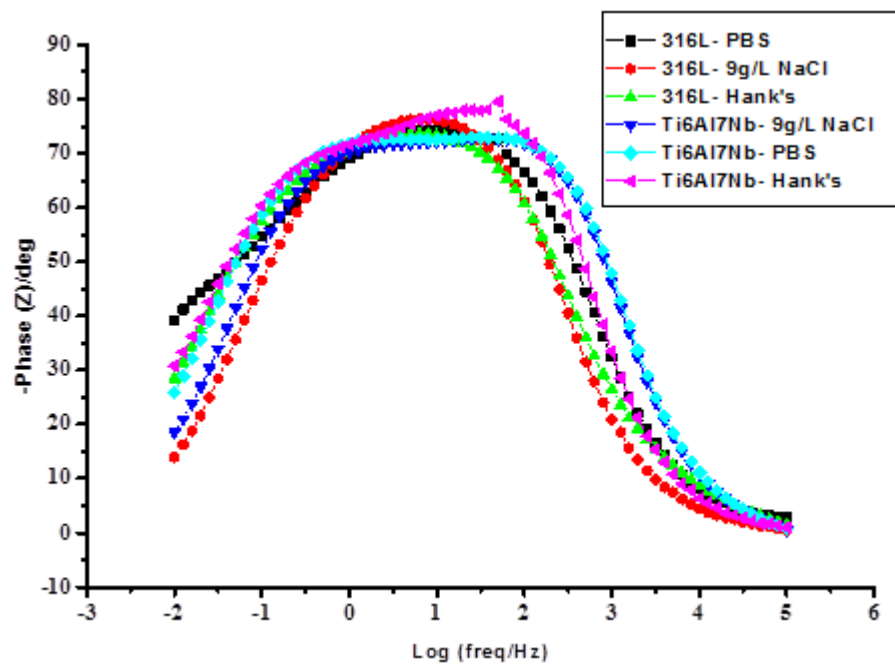


Figure IV.6 : Diagrammes de Bode représentant le déphasage en fonction de la fréquence de l'acier AISI 316L et de Ti-6Al-7Nb dans différents milieux.

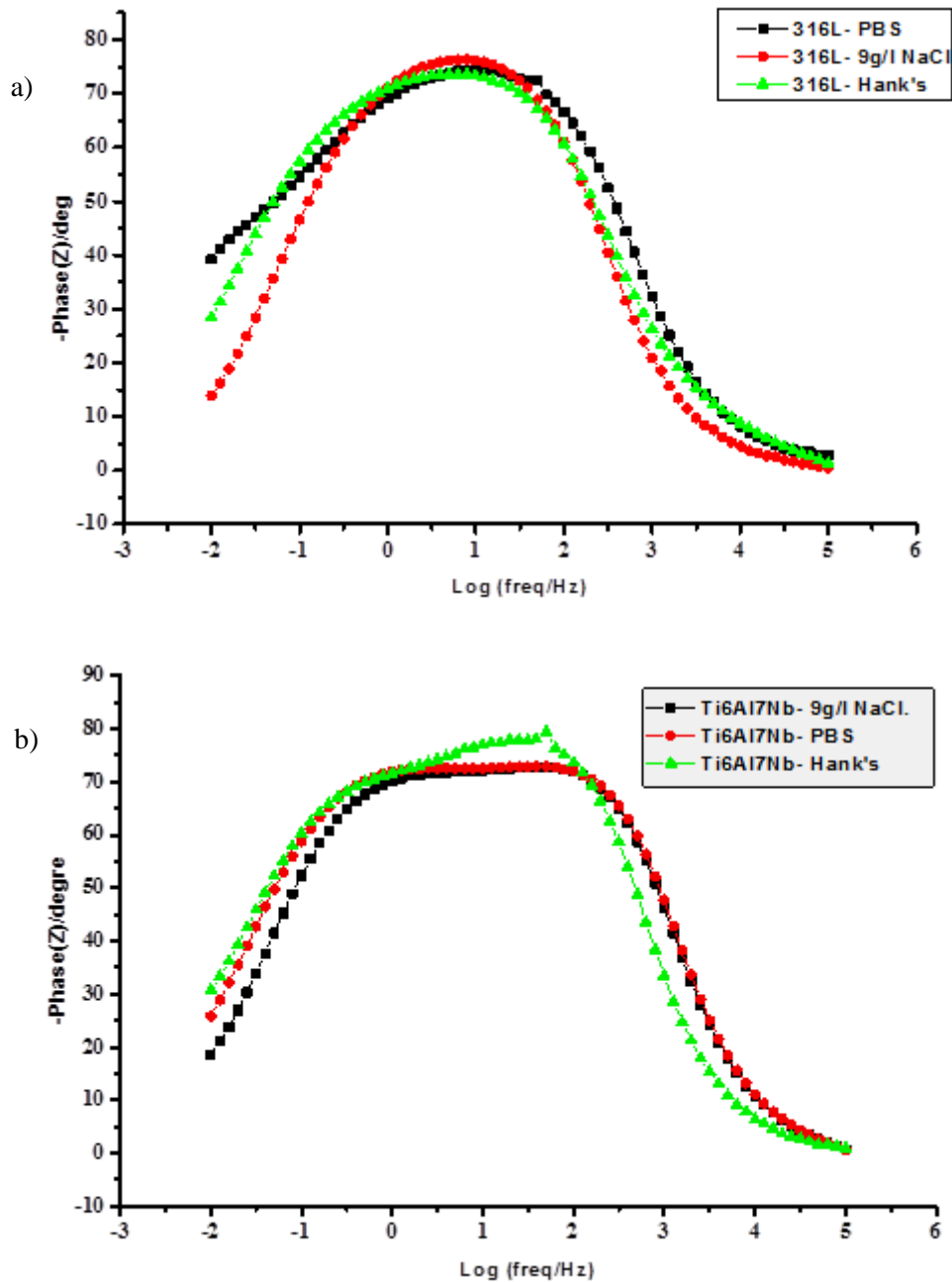


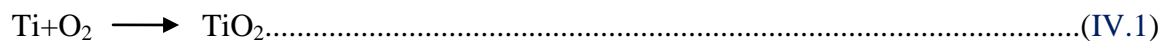
Figure IV.7 : Diagrammes de Bode représentant le déphasage en fonction de la fréquence de ; a- l'acier AISI 316L et de b- Ti-6Al-7Nb dans différents milieux.

Nous devons considérer en fait l'élément de constante de phase $Z(\text{CPE})$, défini par la relation $1/C(j\omega)^n$. La pente en moyennes fréquences, déterminée par l'exposant n de la relation précédente, est varié entre 0,8 et 0,9 (**Tab. IV.I**), correspondant à un film d'oxyde passif et compact. Ce comportement capacitif pur est associé à une résistance élevée vis-à-vis de la corrosion pour les deux matériaux surtout en milieu (PBS), avec toutefois une prépondérance pour le Ti-6Al-7Nb.

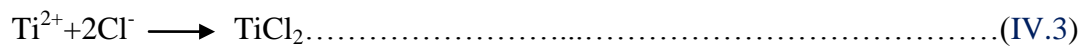
IV.4. DISCUSSION

L'excellente tenue à la corrosion du titane et ses alliages est due à la formation d'une couche naturelle autopassivante d'oxyde de titane de quelques dizaines d'angströms d'épaisseur comme il a été montré par plusieurs auteurs [1-8]. Ce film passif se régénère sans cesse, la vitesse de dissolution du film étant égale à la vitesse de corrosion du métal. En fait, cette capacité d'auto régénération est peut-être la propriété la plus importante des films passifs. Malgré les nombreuses études réalisées dans ce domaine, on ne connaît pas parfaitement la structure et la composition chimique des films passifs discuté par *D. Landolt*[9].

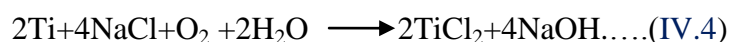
Le mécanisme de formation de l'oxyde de titane est le suivant :



On notera aussi l'effet négatif du chlorure qui se traduit par :



Ou la réaction globale :



Dans le cas des aciers, le chrome joue le rôle le plus important : lorsqu'il est présent à partir d'un taux de 15 à 23 % dans l'alliage, il permet la formation spontanée d'une couche d'oxyde de chrome en surface (c'est la passivation) et sa reformation (c'est la repassivations), qui protège contre la corrosion. La formation de la couche d'oxyde nécessite pour se former et se maintenir la présence d'oxygène, au contraire une acidité ou une concentration importante en ions chlorure détériorent cette couche [10]. Cette couche est principalement composée de Cr_2O_3 dans sa partie interne et dans sa partie externe. Alors en milieu aqueux du fait de la présence de protons issus de la dissociation de l'eau ou/et de l'oxygène dissous dans le liquide, une couche passivant (Fe_2O_3), épaisse de quelques

nanomètres, observée à la surface de l'alliage, provoque l'arrêt brutal du processus de corrosion en réduisant à l'extrême les échanges électroniques.

IV.4.1 Effet du milieu

Parmi les nombreux ions rencontrés dans le corps humains, les ions fluorures et chlorures sont les principaux incriminés dans les phénomènes de corrosion, tandis que certains autres éléments tels que les protéines, le calcium et le phosphate, jouent un rôle protecteur.

Le potassium et le sodium interviennent également dans la formation de sels capables de protéger l'alliage lors de leur précipitation.

➤ Ions chlorures

Le corps humain présent dans des conditions normales une teneur importante en ions chlorure, or ceux-ci ont souvent été décrits comme des acteurs importants dans les phénomènes de corrosion par piqures. L'attaque par les ions chlorures est probablement le mode dominant de corrosion des dispositifs orthodontiques. Ces ions seraient capables d'attaquer la couche d'oxyde protectrice des alliages [11].

De plus, quand un biomatériau est mis en contact avec le milieu biologique, le système immunitaire s'active à sa surface et donne lieu à un ensemble de réactions en chaîne, qui produit des composés O_2^- et H_2O_2 , nuisibles à la couche passive. Finalement le dernier facteur important, responsable de la corrosion des biomatériaux et spécialement de l'acier, est la forte teneur en ions chlorure dans le sang ($[Cl^-] \sim 0.4 \text{ g.dL}^{-1}$) [12, 13,14]. Les ions Cl^- sont adsorbés sur la surface puis pénètrent au sein de la couche passive. Ils affaiblissent alors les liaisons métal-oxygène et forment des chlorures métalliques, détériorant ainsi la structure même du film comme a été expliqué par *V.S. Muralidharan*[15]. D'autre part *P. Lacombe*[16] *H.-H. Strehblow* [17] ont expliqué que cette destruction de la couche se situe préférentiellement sur des défauts de structure (fissures ou dislocations),

Afin de comparer le comportement à la corrosion des matériaux étudiés, en présence des ions de Cl^- les résultats obtenus montrent une différence entre les caractéristiques électrochimiques, le Ti-6Al-7Nb a présenté une bonne résistance à la corrosion par rapport à l'acier AISI 316L, ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par *Seah et Chen*[18] lors d'une étude comparative de l'acier AISI 316L. Le Ti-6Al-7Nb et du titane poreux dans un milieu physiologique ($9 \text{ g.l}^{-1} \text{ NaCl}$ à 37°C). Les mêmes résultats ont été obtenus par

Gurappa et al [19] dans une solution désaérée de Hank lors d'une étude comparative entre l'alliage de titane et d'un acier AISI 316L, Gurappa a montré que l'alliage de titane présente un faible taux de corrosion avec une bonne stabilité du film passif.

D'autre part, l'augmentation de la concentration des ions Cl^- diminue le potentiel de repassivations de l'acier AISI 316L, ces résultats sont confirmés par *A.I. Almarshad et D. Jamal*, [20] dans leur étude sur l'influence des solutions de chlorures et de thiosulfates sur le comportement électrochimique d'un biomatériau acier AISI 316L.

Dans les milieux choisis, et en présence des ions Cl^- , le titane présent un large domaine de passivation dû à la formation d'une couche compacte d'oxyde de TiO_2 pour une gamme de potentiel étudié 2 V, ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par *Pela'Ez-Abella'N et al* [21], dans une solution de Hank. Le même auteur à montrer que pour un potentiel appliqué supérieur à 3 V, il y a formation de peroxyde instable TiO_3 et la couche a perdu de sa compacité.

➤ Ions calcium et phosphates

Lors des phénomènes de corrosion galvanique, l'augmentation de pH qui survient à la région cathodique est suffisante pour donner lieu, en présence de calcium, à la précipitation de sels de phosphates insolubles. *Gal et al* [22] ont montré que cette précipitation inhibe la corrosion dans la région concernée.

Des changements de composition dans le film passif accompagnent les phénomènes de corrosion. De faibles quantités de calcium et de phosphore, provenant des ions du plasma sanguin, s'incorporent dans l'oxyde de surface comme il a été confirmé par plusieurs auteurs [23, 24, 25]. *T. Hanawa et al* [23] ont noté que des tests *in vitro* de cultures cellulaires sur l'acier inoxydable montrent aussi la présence en surface d'une couche organique adsorbée riche en azote et en nickel.

Les mesures d'impédances électrochimiques et potentiodynamiques obtenus montrent que les ions de phosphates et de calcium jouent un rôle très important sur la formation du film passif pendant l'immersion. Ces derniers agissent l'un sur l'autre sélectivement avec le film passif de dioxyde de titane et de fer sur l'acier AISI 316L et du Ti-6Al-7Nb en augmentant leur résistance à la corrosion dans des milieux biologiques. Cette observation a été confirmée par le comportement résistif et capacitif du film d'oxyde, ces résultats sont en accord avec

ceux obtenus par *Hodgson et al* [26]. D'autre part, Les résultats obtenus montrent bien que les ions phosphates agissent comme un inhibiteur anodique, et que la résistance à la corrosion augmente avec l'augmentation de la concentration de ces derniers, surtout dans le cas de l'acier AISI 316L. Les mêmes conclusions ont été conclues par *Valero*[27] lors d'une étude comparative entre l'acier inoxydable 316L et le Co-Cr-Mo.

IV.5 CONCLUSION

Les alliages de titane et de l'acier AISI 316L, grâce à leurs remarquables propriétés physico-chimiques et mécaniques, ont depuis longtemps démontré leurs intérêts dans de multiples domaines médicaux et de nombreuses applications odontologiques. Leurs aptitudes à se passiver par la formation d'un film protecteur d'oxyde, confère au titane et à l'acier AISI 316L une très bonne résistance à la corrosion, ainsi qu'une excellente biocompatibilité. Les nombreuses études recensées dans ce travail sont unanimes sur ce point. Cependant il existe des conditions spécifiques, propres au milieu physiologique et à l'exercice de l'art orthopédique, dans lesquelles ces qualités peuvent être altérées.

La spectroscopie d'impédance électrochimique, circuit ouvert (OCP), et les techniques de polarisation potentiodynamique proposées en découlant, permettent d'obtenir des informations sur le comportement en corrosion de ces deux matériaux passifs lorsqu'ils sont en contact avec différents milieux simulant le liquide physiologique. Nous avons constaté que

- Le domaine Trans passif est atteint à environ 1000 mV dans le cas de l'acier AISI 316L, alors qu'à 2000 mV, dans le cas du titane, il n'est toujours pas atteint, preuve de l'exceptionnelle propriété de passivation de l'alliage Ti-6Al-7Nb, et de sa grande résistance particulièrement dans les milieux chlorurés, comparativement à l'acier 316L ;
- Les courbes de polarisation dynamique montrent clairement que le film passif n'est pas stable dans le cas de l'acier inoxydable AISI 316L, par contre, dans le cas de Ti-6Al-7Nb, l'anoblissement du potentiel d'équilibre et des faibles courants de corrosion montre que le film passif est stable.

D'autre part, l'étude par le biais des impédances électrochimiques a montré qu'au point de fonctionnement, à l'équilibre, les deux systèmes ont un comportement presque capacitif, associé à une résistance élevée vis-à-vis de la corrosion pour les deux matériaux, dûe à un film d'oxyde passif et compact, avec toutefois une prépondérance pour le Ti-6Al-7Nb.

Les composés devant contribuer majoritairement à la composition des films passifs seront les plus stables thermodynamiquement et les moins solubles dans les conditions de pH, de potentiel et de température utilisées. D'après ces considérations, les composés qui seront censés participer à la composition de film passif formés à la surface de l'acier AISI 316L lors de son contact avec la solution aqueuse en présence des ions Cl^- vont être Cr_2O_3 , Fe_3O_4 . Par contre, dans l'alliage Ti-6Al-7Nb, le film formé est TiO_2 .

Finalement, il ressort de cette étude que le comportement électrochimique de l'alliage à base de titane Ti-6Al-7Nb est meilleur que celui de l'acier inoxydable AISI 316L dans les conditions considérées.

IV.6 BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] E.B. Marino, H. Mascaró, "E.I.S. characterization of a Ti-dental implant in artificial saliva media- Dissolution process of the oxide barrier", *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 568 (2004), 115-120.
- [2] B.S. Ng, I. Annergren, A.M. Soutar, K.A. Khor, "Characterisation of a duplex TiO₂/CaP coating on Ti6Al4V for hard tissue replacement", *biomaterials*. 26 (2005), 1087-1095
- [3] C. Jaeggi, P. Kern, J. Michler, T. Zehnder, H. Siegenthaler, "Anodic thin films on titanium used as masks for surface micropatterning of biomedical devices", *Surface & Coatings Technology*. 200 (2005) 1913-1919.
- [4] J.P. Gueneau de Mussy, J- V. Macpherson, J.L. Delplancke, "Characterisation and behaviour of Ti/TiO₂/noble metal anodes", *Electrochimica Acta*. 48 (2003), 1131-1141.
- [5] W. Zhang, C. Wang, W. Liu, "Characterization and tribological investigation of sol-gel ceramic films on Ti-6Al-4V", *Wear*. 260 (2006) 379-386.
- [6] N.T. Oliveira, E.A. Ferreira, L.T. Duarte, S.R. Biaggio, et al., "Corrosion resistance of anodic oxides on the Ti-50Zr and Ti-13Nb-13Zr alloys", *Electrochimica Acta*. 51 (2006), 2068-2075.
- [7] C.M. Lin, S.K. Yen, "Biomimetic growth of apatite on electrolytic TiO₂ coatings in simulated body fluid", *Materials Science and Engineering C*. 26 (2006), 54-64.
- [8] A.K. Shukla, R. Balasubramanian, S. Bhargava, "Properties of passive film formed on CP titanium, Ti-6Al-4V and Ti-13.4Al-29Nb alloy in simulated human body conditions", *Intermetallics*. 13 (2005), 631-637.
- [9] D. Landolt, "Traité des matériaux", Corrosion et chimie de surface. (1997).
- [10] T. Eliade's, A.E. Athanasios "In vivo aging of orthodontic alloys: Implications for corrosion potential, nickel release, and biocompatibility", *Angle Orthodontics*. 72 (3) (2002), 222-237.

- [11] N. Schiff, B. Grosgeat, M. Lissac, F. Dalard, *"Influence of fluoridated mouthwashes on corrosion resistance of orthodontics wires"*, *Biomaterials*. 25 (19) (2004), 4535-4542.
- [12] K.J. Bundy, *"Corrosion and other electrochemical aspects of biomaterials"*, *Critical Reviews in Biomedical Engineering Fields*. 22 (1994), 139-251.
- [13] R. Schmidt, *"Comportement des matériaux dans les milieux biologiques"*, Eds P.P.e.u. romandes, Springer-Verlag, Berlin. (1999), 21-58.
- [14] D. Jenkinson, *"Stainless steel: The importance of being smooth and passive"*, *Corrosion Materials*. 27 (2002), 10-13.
- [15] V.S. Muralidharan, *"Role of anions in the dissolution, passivation and pitting of metals, a review"*, *Corrosion review*. 21 (2003), 327-347.
- [16] P. Lacombe, B. Baroux, G. Béranger, *"Les aciers inoxydables"*, Editions de physique, France. (1990).
- [17] H.H. Strehblow, *"Breakdown of passivity and localized corrosion: Theoretical concepts and fundamental experimental results"*, *Werkst. Korr.* 35 (1984), 437-448.-118-
- [18] K. Seah et X. Chen, *"A comparison between the corrosion characteristics of 316 stainless steel, solid titanium and porous titanium"*, *Corrosion Science*. 34 (11) (1993), 1841-1851.
- [19] I. Gurappa, *"Characterization of different materials for corrosion resistance under simulated body fluid conditions"*, *Materials characterization*. 49 (2002), 73-79.
- [20] A.I. Almarshad, D. Jamal, *"Electrochemical investigations of pitting corrosion behavior of type UNS S31603 stainless steel in thiosulfate-chloride environment"*, *Journal of Applied Electrochemistry*. 34 (2004), 67-70.
- [21] E. Pelaez-Abellan, L. Rocha-Sousa, W.D. Muller, A.C. Guastaldi, *"Electrochemical stability of anodic titanium oxide films grown at potentials higher than 3V in a simulated physiological solution"*, *Corrosion Science*. 49 (2007), 1645-1655.
- [22] J.Y. Gal, Y. Fovet, M. AdibYadzi *"About a synthetic saliva for in vitro studies"*, *Talanta*. 53 (6) (2001), 1103-1115.
- [23] T. Hanawa, S. Hiromoto, A. Yamamoto, D. Kuroda, et al., *"XPS characterization of the surface oxide film of 316L stainless steel samples that were located in quasi-biological environments"*, *Material Transaction*. 43 (2002), 3088-3092.
- [24] M. Vinnichenko, T. Chevolleau, M.T. Pham, L. Poperenko, et al., *"Spectroellipsometry, AFM and XPS probing of stainless steel surfaces subjected to biological influences"*, *Applied Surface Science*. 201 (2002), 41-50.
- [25] J.E. Sundgren, P. Bodo, I. Lundstrom, A. Berggren, et al., *"Auger electron spectroscopic*

studies of stainless-steel implants", Journal of biomedical and Materials Research. 19 (1985), 663-671

[26] A.W.E. Hodgson, Y. Mueller, D. Forster, S. Virtanen, "*Electrochemical characterisation of passive films on Ti alloys under simulated biological conditions*", *Electrochimica Acta. 47(2002), 1913-1923.*

[27] C. Valero, A.I. Munoz, "*Electrochemical characterization of biomedical alloys for surgical implants in simulated body fluids*", *Corrosion Science. 50 (7) (2008), 1954-1961.*

CONCLUSION GENERALE

Notre travail a été réalisé sur deux prothèses totales de hanche en acier inoxydable AISI 316L et en alliage à base de titane Ti-6Al-7Nb. En premier lieu nous avons présenté une synthèse bibliographique dans laquelle est d'abord décrits la structure d'une prothèse de hanche ainsi que les biomatériaux. Nous avons aussi exposé les différents problèmes engendrés par l'usure mécanique des surfaces articulaires. Ces problèmes mènent inévitablement, à long terme, à l'échec de l'implantation de la prothèse.

D'autre part, nous avons étudié le comportement à la corrosion des alliages étudiés dans trois milieux physiologiques simulés à ceux du corps humain. La caractérisation électrochimique des alliages étudiés a été effectuée dans le but de déterminer la capacité de passivation de ces alliages ainsi que la cinétique de formation d'une couche passive protectrice et les différents paramètres de corrosion. A cet effet, nous avons déterminé les potentiels à l'abandon et tracé les courbes dynamiques et d'impédance, les résultats obtenus montrent que

- Le domaine transpassif est atteint à environ 1000 mV dans le cas de l'acier AISI 316L, alors qu'à 2000 mV, dans le cas du titane, il n'est toujours pas atteint, preuve de l'exceptionnelle propriété de passivation de l'alliage Ti-6Al-7Nb, et de sa grande résistance particulièrement dans les milieux chlorurés, comparativement à l'acier AISI 316L ;
- Les courbes de polarisation dynamique montrent clairement que le film passif n'est pas stable dans le cas de l'acier inoxydable 316L, par contre, dans le cas de Ti-6Al-7Nb, l'anoblissement du potentiel d'équilibre et des faibles courants de corrosion montrent que le film passif est stable
- D'autre part, l'étude par le biais des impédances électrochimiques a montré qu'au point de fonctionnement, à l'équilibre, les deux systèmes ont un comportement presque capacitif, associé à une résistance élevée vis-à-vis de la corrosion pour les deux matériaux, dûe à un film d'oxyde passif et compact, avec toutefois une prépondérance pour le Ti-6Al-7Nb.

Les composés devant contribuer majoritairement à la composition des films passifs seront les plus stables thermodynamiquement et les moins solubles dans les conditions de pH, de potentiel et de température utilisées. D'après ces considérations, les composés qui seront censés participer à la composition de film passif formés à la surface de l'acier AISI 316L lors

Conclusion générale

de son contact avec la solution aqueuse en présence des ions Cl^- vont être Cr_2O_3 et Fe_3O_4 . Par contre, dans l'alliage Ti-6Al-7Nb le film formé est du TiO_2 . Globalement une résistance à la corrosion très importante (de 2,7 à $7,7 \times 10^5 \Omega$) et des vitesses de corrosion très lentes sont marqués ($0,72$ à $3,3 \times 10^{-4}$ mm/an) ce qui nous incite à classer ces matériaux comme des matériaux de choix pour l'utilisation biologique.