

Université ABBES LAGHROUR Khenchela



جامعة عباس لغرور خنشلة
Faculté de Sciences et Technologie
كلية العلوم و التكنولوجيا
Département de Génie Mécanique
قسم الهندسة الميكانيكية



Mémoire

de fin d'études Pour l'obtention du diplôme
MASTER (LMD)

Filière : Génie Mécanique
Spécialité : Génie des Matériaux

Thème

**Synthèse et caractérisation structurale et tribologique
d'un composé nanostructuré à base de titane (Ti-Nb-X)
pour applications biomédicales**

Réalisés par :

- TAHRI Ranya
- MEDERGNAROU Noura

Encadrant : Pr. FELLAH Mamoun

Membres de jury

- | | |
|------------------------|-------------|
| - Dr. CHERMIME Ibrahim | PRESIDENT |
| - Dr. BERKIA Abdelhak | EXAMINATEUR |

Année universitaire : 2021-2022

DÉDICACE

Je vous dédie Mon Mémoire

A ma chère mère, que Dieu la protège

A mon père, que Dieu prolonge sa vie

*A mes frères et surtout Mon petit
frère Nounou*

*Pour les professeurs de génie
mécanique*

*Et à toute ma famille, mes proches et mes amis, chacun en son nom, sa
dignité, sans exception, et à tous ceux qui ont été la raison de mon succès
et de ma progression*

TAHRI RANYA

DÉDICACE

Je dédie ce modeste travail

A Ma mère

A mon père

A mes frères et

Mes sœurs

A tous les enseignements de département du génie mécanique

A tous mes amis sans exception

MEDERGNAROU NOURA

REMERCIEMENTS

*Je remercie tout d'abord **PR. FELLAH MAMOUN** pour m'avoir proposée ce thème, pour m'avoir orientée dans mes recherches scientifiques appliquées, pour ses critiques, ses conseils très précis sur mes travaux et pour avoir relu, corrigé et commenté ce manuscrit.*

Mes remerciements à toute les Enseignants du département de génie mécanique à l'université d'ABBASLAGHROUR KHENCHLA, qui de près ou de loin ont contribué à ma formation.

Que mes amis et mes camarades de promotion trouvent ici, l'expression de mes remerciements pour leur soutien moral.

J'exprime mes plus sincères remerciements aux autres membres du jury qui ont accepté de juger ce travail :

J'exprime mes plus profonds remerciements à mes parents, à mes frères, mes sœurs et ma famille respectives et à tous mes collègues sans exception, pour leurs soutiens et leurs encouragements.

RANYA -NOURA

RESUME

Ce travail porte sur l'étude du comportement structural, et tribologiques d'un composé nano-structuré à base de Ti-25Nb-25Zr dans un milieu physiologique pour les applications biomédicales (un produit prothétique : PTH, élément dentaire, etc...). Les échantillons a utilise ont été préparés par broyage mécanique à haute énergie.

Le broyage haut énergie a permis d'élaborer, à partir de poudre de Ti-Nb-Zr purs et L'analyse microstructurale qui a été réalisée en utilisant le microscope électronique à balayage (MEB) et le DRX montre l'influence du temps de broyage sur l'état structural du Ti-25Nb-25Zr. Les propriétés mécaniques ont été réalisées en utilisant la dureté Vickers, Le comportement tribologique a été étudié à l'aide d'un tribomètre à bille sur plan. Les essais d'usure ont été effectués sous une charge normale de 6 N, avec une bille en Al₂O₃ a été choisie comme antagoniste afin d'éviter des réactions chimiques supplémentaires. Sous différentes charges appliquées et conditions humides à l'aide de la solution de Ringer.

On a également suivi l'évolution structurale et morphologique de poudres broyées selon différents temps de broyage (2, 6, 12 et 18 h). La caractérisation morphologique montre que la taille des particules et des cristallites diminue avec l'augmentation du temps de broyage. Les particules ont eu la plus faible pour une durée de 18 heures de broyage. Pour une durée de broyage de 18 heures, les résultats tribologiques montrent que le coefficient de frottement et le taux d'usure étaient la valeur la plus faible pour les échantillons broyés à 18 h pour Ti -25Nb-25Zr, et Ti-25Nb-25Mo, respectivement. Cette amélioration de la résistance au frottement et à l'usure est attribuée au raffinement des grains à 18 heures de broyage.

Mots-clés : *Nano biomatériaux, Comportement tribologique, Solution de Ringer, Applications biomédicales.; Nanotribologie ; Temps de broyage ; Ti-25Nb-25Zr ; Ti-25Nb-25Mo.*

ABSTRACT

This work focuses on the study of the structural, electrochemical and tribological behavior of a nano-structured compound based on Ti-25Nb-25Zr in a physiological medium for biomedical applications (a prosthetic product: PTH, dental element, etc...). The samples used were prepared by high energy mechanical grinding.

The high-energy grinding made it possible to elaborate, from pure Ti-Nb-Zr powder and The micro structural analysis which was carried out using the scanning electron microscope (SEM) and the XRD shows the influence of the time of grinding on the structural state of Ti-25Nb-25Zr. Mechanical properties were performed using Vickers hardness. The tribological behavior was studied using a ball tribometer on plane. The wear tests were carried out under a normal load of 6 N, with an Al₂O₃ ball was chosen as the antagonist in order to avoid additional chemical reactions. Under different applied loads and conditions using Ringer's solution

We also followed the structural and morphological evolution of ground powders according to different grinding times (2, 6, 12 and 18 h). Morphological characterization shows that the size of particles and crystallites decreases with increasing grinding time. The particles had the weakest for duration of 18 hours of milling. For a grinding time of 18 hours, the tribological results show that the friction coefficient and the wear rate were the lowest value for the samples ground at 6 N. for Ti -25Nb-25Zr, and Ti-25Nb-25Mo , respectively. This improvement in resistance to friction and wear is attributed to the refining of the grains at 18 hours of grinding.

Keywords: *Nano biomaterials, Tribological behavior, Corrosion, Ringer's solution, Biomedical applications; Nanotribology; Grinding time; Ti-25Nb-25Nb; Ti-25Nb-25Mo.*

TABLE DES MATIERES

TABLE DES MATIÈRES

RESUME	
ABSTRACT	
TABLE DES MATIÈRES	
LISTE DES TABLEAUX	
LISTE DES FIGURES	
LISTE DES ABRÉVIATIONS ET SIGLES	

INTRODUCTION GENERALE.....	1
-----------------------------------	----------

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	3
--	----------

CHAPTRE I PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE

I. Introduction	4
I.1. Généralités sur les biomatériaux.....	5
I.1.1. Science de biomatériaux.....	5
I.1.2. Définition de biomatériaux	5
I.1.3. Historique	6
I.1.4. Champs d'application	7
I.1.5. Élaboration des biomatériaux	8
I.1.6. Catégories des biomatériaux	9
I.1.6.1. Métaux et leurs alliages	9
a) Métaux pures	10
b) Métaux nobles	10
I.1.6.1.2. Alliages métalliques	11
a) Alliage mémoire de forme (AFM)	11
b) Alliage Cobalt- Chrome.....	12
c) Alliage à base de Nickel	13
d) Acier inoxydable	13
e) Alliage a base de titane ...	13
I.1.6.2. Biocéramiques	15
a) Zircône (ZrO ₂)	15
b) Alumine (Al ₂ O ₃)	16
I.1.6.3. Polymères	16
a) Polymères fonctionnels	17
b) Polymères absorbables	17
I.1.6.4. Les matériaux d'origine naturels	17

I.1.7. Propriétés générales.....	18
I.1.8. Biodégradabilité	19
I.1.8.1. Définition.....	19
I.1.8.2. Catégories de test	19
I.1.8.3. Types de biodégradabilité.....	20
I.1.8.4. Modes de résorption	20
I.2. Notion biocompatibilité	20
I.2.1. Définition.....	20
I.2.1.1. Biocompatibilité des surfaces	21
I.2.1.1.2. Composition de surface du biomatériau	21
I.2.1.1.3. Résistance à l'usure	21
I.2.1.1.4. Topographie du biomatériau.....	22
I.2.1.2. Biocompatibilité structurale.....	22
I.2.1.2.1. Raideur	23
I. 3. Nanomatériaux.....	24
I.3.1. Définition	24
I.3.2. Types de nanomatériaux	25
a) Nanoparticules (0 D).....	25
b) Nano fils (1 D) et nano dépôts (2 D).....	26
c) Nanocristallins (3D).....	26
I.3.3. Propriétés des nanomatériaux	27
a) Propriétés mécaniques.....	27
b) Propriétés Optiques	27
c) Propriétés physiques.....	28
d) Propriétés chimiques	28
I.3.4. Procédés de fabrication des nanomatériaux.....	28
I.3.4.1. Procédés physiques	29
I.3.4.2. Procédés chimiques	29
I.3.4.3. Procédés Mécaniques	30
I.3.4.3.1. Broyage mécanique à haute énergie	30
I.3.4.3.1.1. Principe	31
I.3.4.3.2. Les différents broyeurs mécaniques.....	31
a) Broyeur attriteur	32
b) Broyeur vibratoire	33
c) Broyeur planétaire	33
I.3.4.3.3. Conditions expérimentales de broyage	33
I.3.4.3.4. Nature des poudres	34

I.3.4.3.5. Intensité de broyage	34
I.3.4.3.6. Temps de broyage	34
I.3.4.3.7. Rapport massique billes/poudre RBP	34
I.3.4.3.8. Température de broyage	35
I.3.5. Applications et utilisations des nanomatériaux	35
I.4. Généralités sur les matériaux étudiées.....	36
I.4.1 Titane et leurs alliages.....	36
I.4.1.1. Titane pur.....	36
I.4.1.1.1. Structure et composition	37
a) Structure	37
b) Composition	37
I.4.1.2. Alliages du titane.....	38
a) Alliages alpha	38
b) Alliages Béta	38
c) Alliages biphasés alpha- bêta	39
I.4.2. Propriétés du titane et de ses alliages.....	39
a) Propriétés physiques.....	39
b) Propriétés mécaniques.....	40
c) Propriétés biochimiques	40
I.4.3. Alliages base de Ti-Nb.....	41
I.5. Conclusion.....	42
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	43
 CHAPITRE II MATÉRIAUX ET TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES	
II. Introduction.....	47
II.1. Matériau étudié et synthèse.....	47
II.1.1. Matériau étudié	47
II.1.2. Synthèse.....	48
II.1.2.1. Broyage mécanique à haute énergie.....	48
a) Principe	48
b) Appareillage	49
II.1.2.2. Compactage.....	50
a) Principe	50
b) Appareillage.....	50
II.1.2.3. Frittage.....	51
a) La température de frittage.....	52
b) L'atmosphère de frittage	52

c) La vitesse de chauffage.....	52
d) La taille des grains.....	52
II.2. Technique de Caractérisation	53
II.2.1. Caractérisation structurale	53
II.2.1.1. Microscope électronique à balayage	53
a) Principe	53
b) Appareillage	53
II.2.1.2. Diffraction des rayons X	54
a) Principe	54
II.2.2. Caractérisation mécanique.....	55
II.2.2.1. Dureté	55
a) Principe	55
b) Conditions de travail	55
II.2.2.2. Rugosité.....	56
II.2.3. Caractérisation tribologique	58
a) Considération générales.....	58
b) Mécanisme d'usure.....	58
c) Evolution de l'usure	58
II.2.3.1. Evaluation de coefficient de frottement	59
II.2.3.1.1. Contact tribologique ponctuel alternatif	59
II.2.3.2. Evolution de l'usure	61
II.2.3.2.1. Volume de métal perdu	61
a) Modèle d'usure	61
b) Quantification de la dégradation	61
c) Calcul du taux d'usure	63
II.3. Conclusion	65
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	66
 CHAPITRE III CARACTERISATION STRUCTURALE, MÉCANIQUE ET DISCUSSION	
III. Introduction	68
III.1. Caractérisation structurale et mécanique	68
III.1.1. Caractérisation structurale	68
III.1.1.1. Evolution morphologique	68
III.1.1.2. Taille et la distribution des grains	69
III.1.1.3. Diagramme ternaire d'alliage Ti-25Nb-25Zr	70
III.1.1.4. Analyse par DRX.....	71
III.1.1.4.1. Paramètres cristallines	72
a) La taille de cristallite	73

b) Les paramètres de maille.....	74
III.1.1.5. Analyse métallographique	75
III.1.2. Caractérisation Mécanique	75
III.1.2.1. Densité.....	75
III.1.2.2. Porosité.....	76
III.1.2.3 Module de Young.....	78
III.1.2.4. Microdureté.....	79
III.1.2.5. Etat de surface.....	80
III.2. Conclusion	81
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	82
CHAPITRE IV CARACTERISATION TRIBOLOGIQUE ET DISCUSSION	
IV. Introduction	83
IV.1. Evolution du frottement.....	83
IV.1.1. Evolution du coefficient de frottement	85
IV.1.2. Coefficient de frottement moyen.....	87
IV.2. Evolution de l'usure	88
IV.2.1. Morphologie de l'usure.....	90
IV.3. Conclusion	92
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	93
CONCLUSION GÉNÉRALE	95

LISTE DES FIGURES

LISTE DES FIGURES

CHAPITRE I

Figure I-1 : Quelques applications orthopédiques ; a) prothèse de hanche, b) prothèse de genou, c) prothèse d'épaule.....	08
Figure I-2 : Exemples sur l'utilisation des biomatériaux	08
Figure I-3 : Les matériaux nobles.	10
Figure I-4 : Alliage à mémoire de forme-écouteurs médicaux.	12
Figure I-5 : Prothèse de hanche (alliage chrome-cobalt, polyéthylène).	12
Figure I-6 : Élément des implants rachidiens en titane.	14
Figure I-7 : Prothèse dentaire de zircone.	15
Figure I-8 : Utilisation d'alumine en chirurgie médicale (prothèse de hanche).	16
Figure I-9 : Cupule de prothèse en polymères pour chirurgie.	17
Figure I-10 : Exemples pour les matériaux d'origine naturels; a)- corail rouge, b)- cellulose naturels.	18
Figure I-11 : Les différentes valeurs du module d'élasticité en fonction de porosité pour exemple des biomatériaux.....	24
Figure I-12 : illustration de la taille extrêmement petite d'un nanomatériau.	24
Figure I-13 : Types de nanomatériaux répertoriés en fonction de la dimension de la phase ou des phases nanométriques.	25
Figure I-14 : Représentation schématique des grains et joints de grains d'un nanomatériau.	26
Figure I-15 : Schéma de principe du broyage à haute énergie : alternance de déformations plastiques, fractures, collages.....	31
Figure I-16 : Broyeur attriteur ; a)- principe de fonctionnement, b)- modèle 1-S.	32
Figure I-17 : Broyeur vibratoire.	32
Figure I-18 : Schématisation d'un broyeur à mouvement planétaire et de l'action des billes le processus.	33
Figure I-19 : Oxyde de titane.	37

CHAPITRE II

Figure II-1 : Image de MEB (100um) des poudres pures a)- Ti, b)- Nb, c)- Zr.....	48
Figure II-2 : Schéma expliquant le fonctionnement du broyeur planétaire.	49
Figure II-3 : Broyeur à bille planétaires. (<i>PULVERISETTE 7 Premium line</i>).	49
Figure II-4 : Presse manuelle de type (<i>Specac</i>).	51
Figure II-5 : Four de frittage de type (<i>Nabertherm</i>).....	51
Figure II-6 : Microscope électronique à balayage de type (FEG sigma HDVP).	53
Figure II-7 : Diffraction de rayons X de type (RIGAKU).	54
Figure II-8 : microduromètre de type Zwick ZHV 2.5.	56
Figure II-9 : Rugosimètre de type (<i>SJ-410 Mitutoyo</i>).	57
Figure II-10 : Réalisation et condition du test d'usure.	58
Figure II-11 : Tribomètre (bille sur plant) de type (TRIBOtechnic).....	60
Figure II-12 : Système de tribotester.....	60
Figure II-13 : a)- Présentation des paramètres d'usure, b)- Profil géométrique d'une trace d'usure.	62

Figure II-14 : Enfoncement d'une bille dure dans une plaque molle.	63
Figure II-15 : Schéma illustratif d'une bille avec un bout de trace usé.....	63

CHAPITRE III

Figure III -1 : Image par MEB des poudres broyées (Ti-25Nb-25Zr) a)- état initiale b)- 18 h de broyage.....	69
Figure III -2 : Distribution des tailles des particules de matériau étudié (Ti-25Nb-25Zr) En fonction de temps de broyage (2, 6,12 et 18 h)	70
Figure III-3 : Diagramme ternaire d'alliage (Ti-25Nb-25Zr)	71
Figure III-4 : Les diagrammes de diffraction des rayons X des matériaux étudiés Ti-25Nb-25Zr et Ti-25Nb-25Mo,	72
Figure III-5 : Taille moyenne des cristallites $\langle D \rangle$ (nm) de la poudre broyée en fonction Du temps de broyage.....	73
Figure III-6 : Paramètre $\langle B \rangle$ (Å) de la maille des alliages de titane Ti-6 (cc) en fonction Du temps de broyage.....	74
Figure III-7 : Micrographie des alliages de titane: a)- conventionnelle)-Ti-25Nb-25Zr (Attaque par le réactif, 3 ml dHF, 6ml de HNO et 100 ml HO pendant 10s).....	75
Figure III-8 : Variation de la densité des matériaux étudiés en fonction du temps de broyage.....	76
Figure III-9 : Variation de la porosité des matériaux étudiés en fonction de broyage.....	77
Figure III-10 : Evolution du Module de Young des matériaux étudiés en fonction du temps De broyage.....	78
Figure III-11 : Valeurs de dureté Vickers des matériaux étudiés par rapport au temps de Broyage	79
Figure III-12 : variation de I 'état de surface (Ra), nm des alliages de titane (Ti-25ND-25Zr Et Ti-25Nb-25Mo) en fonction du temps de broyage.....	80

CHAPITRE IV

Figure IV-1 : un bain d'acétone à ultrasons.....	84
Figure IV-2 : Schéma de principe des analyses tribologiques (contact ponctuel en Mouvement alternatif).....	84
Figure IV-3 : Evolution du coefficient de frottement de Ti-25Nb-25Zr sous une charge de 6 N à une vitesse de 25 mm.s ⁻¹	85
Figure IV-4 : Schéma illustratif de l'évolution du coefficient de frottement en fonction De nombre de cycle	87
Figure IV-5 : Coefficient de frottement moyen des alliages de titane sous différents temps de broyage.....	88
Figure IV-6 : Évolution de Volume d'usure ($\times 10^6 \mu\text{m}^3$) des matériaux étudiés en fonction Du temps de broyage.....	89
Figure IV-7 : Évolution de Taux d'usure ($\times 10^{-2} \mu\text{m}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \mu\text{m}^{-1}$) des matériaux étudiés En fonction du temps de broyage.....	90
Figure IV-8 : Micrographies MEB correspondant aux surfaces usées des alliages de Titane broyés à 18 heures et broyés Ti-25Nb-25Zr et Ti-25Nb-25Mo.....	91

LISTE DES TABLEAUX

LISTE DES TABLEAUX

CHAPITRE I

Tableau I-1 : La composition chimique de l'acier inoxydable 316L	13
Tableau I-2 : Les propriétés générales de zircone.....	15
Tableau I-3 : Le taux de fracture des couples céramique-céramique et céramique- polyéthylène	16
Tableau I-4 : Le potentiel normal E° à 25°C (en V/ECS)	23
Tableau I-5 : La caractéristique mécanique de différents biomatériaux.....	23
Tableau I-6 : La composition des quatre types de titane "commerciallement pur".....	38
Tableau I-7 : Les propriétés mécaniques du titane	40

CHAPITRE II

Tableau II-1 : Les caractéristiques de poudres de départ	47
Tableau II-2 : Conditions de travail des tests d'usure en contact alternatif	61

CHAPITRE III

Tableau III-1 : Variation de la densité des matériaux étudiés en fonction du temps de broyage.....	76
Tableau III-2 : Variation du Module de Young des matériaux étudiés en fonction du temps de broyage.....	78
Tableau III-3 : Paramètres de l'état de surface R_a des alliages de titane (Ti-25Nb-25Zr et Ti-25Nb-25Mo) en fonction du temps de broyage.....	80

CHAPITRE IV

Tableau IV-1 : Coefficient de frottement moyen des matériaux étudiés en fonction du temps de broyage	88
Tableau IV-2 : Le Taux d'usure ($\times 10^{-2} \mu\text{m}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \mu\text{m}^{-1}$) des matériaux étudiés en fonction du temps de broyage.....	89
Tableau IV-3 : Le Taux d'usure ($\times 10^{-2} \mu\text{m}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \mu\text{m}^{-1}$) des matériaux étudiés en fonction du temps de broyage.....	90

LISTE DES ABREVIATIONS ET SINGLES

LISTE DES ABRÉVIATIONS ET SIGLES

<i>PTH</i> :	Prothèse total de la hanche
<i>HV</i> :	Dureté Vickers
β :	Moitié de la largeur maximale du pic
<i>k</i> :	Facteur ($\approx 1,0$)
λ :	Longueur d'onde du rayon X
<i>D</i> :	Taille de la cristallite
θ :	L'angle de Bragg
<i>N</i> :	Charge appliquée pour mesurer la microdureté (<i>N</i>)
<i>d</i> :	Diagonale de l'empreinte (μm)
<i>Ra</i> :	Moyenne arithmétique de rugosité. (μm)
<i>Ry</i> :	La somme de la hauteur
<i>Rz</i> :	Hauteur des irrégularités
<i>Yi</i> :	La valeur absolue des écarts
<i>X</i> :	Distance totale parcourue (<i>m</i>)
<i>F_T</i> :	Force tangentielle (<i>N</i>)
<i>K</i> :	Facteur adimensionnel qui caractérise les modes d'usure
<i>a</i> :	Angle entre l'axe de la bille et le bord de la trace (<i>radian</i>)
<i>H</i> :	Dureté du matériau le plus mou
<i>l</i> :	Largeur de la trace d'usure (μm)
<i>A</i> :	Amplitude du mouvement (μm)
<i>h</i> :	Profondeur de la trace (μm)
<i>R</i> :	Rayon de la bille (μm)
<i>V_{Bille}</i> :	Volume d'usure de la bille
<i>W</i> :	Taux d'usure ($\mu m^3 N. \mu m^{-1}$)
<i>V</i> :	Volume d'usure (μm^3)
<i>V_G</i> :	Vitesse de glissement ($mm.s^{-1}$)
<i>F_n</i> :	Force normale du contact (<i>N</i>)
<i>P₀</i> :	Pression maximale de Hertz (<i>MPa</i>)
<i>CF_{moy}</i> :	Coefficient de frottement moyen
<i>H_{Plan}</i> :	Dureté du Plan « échantillon »
<i>H_{bille}</i> :	Dureté de la bille
<i>ASTM</i> :	American Society for Testing Materials
<i>DRX</i> :	Diffraction des rayons X
<i>MEB</i> :	Microscope électronique à balayage

CIC : compression isostatique à chaud

PTFE: Polytetrafluoroéthylène.

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

Le développement et l'étude 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. Ils peuvent être implantés dans le cadre de la chirurgie orthopédique (prothèses de hanche, de genou), de la chirurgie vasculaire (remplacement de segments artériels) ou encore en dermatologie (greffe de peau) comme il a été présenté par *FELLAH. Mamoun*. [01] La chirurgie orthopédique et notamment celle de la prothèse de hanche sont en perpétuel développement. 800000 prothèses totales de hanche sont implantées chaque année dans le monde dont 600 en Algérie. [02]

L'arthrose et les maladies dégénératives, l'ostéoporose et les traumatismes entraînent une dégradation des propriétés mécaniques des os en raison de l'absence de processus biologiques normaux d'auto-guérison ou d'une charge excessive. Ces problèmes sont résolus par des biomatériaux artificiels, car l'implantation chirurgicale de formes appropriées aide à restaurer la fonction des structures autrement compromises sur le plan fonctionnel. La biocompatibilité est considérée comme optimale une fois que la néoformation tissulaire et la fonction ultérieure se produisent autour des dispositifs implantables. [02] L'efficacité des implants biomatériaux est principalement déterminée par leurs caractéristiques de surface telles que la microstructure, la morphologie de surface, la composition et les propriétés biologiques. [03]

Les matériaux vitaux pour les applications biomédicales doivent avoir une résistance élevée à la corrosion, être biocompatibles et présenter des propriétés mécaniques appropriées. [04, 05] Depuis quelques décennies, un grand nombre d'alliages de biomatériaux avec une amélioration significative des propriétés ont été développés. Cependant, la majorité des implants osseux métalliques sont denses et souffrent souvent de problèmes de non-concordance biomécanique, de réactions indésirables et de nombreux autres problèmes. [06]

Par conséquent, l'arthrose et les dégradations de l'articulation coxo-fémorale qui touchent majoritairement les personnes âgées sont devenues un problème de santé publique majeur. L'usure du cartilage, ce précieux revêtement qui permet le glissement harmonieux de la tête du fémur à l'intérieur de la cavité cotyloïdienne entraîne un dysfonctionnement de l'articulation. De plus, ce symptôme est souvent combiné avec d'autres complications comme des douleurs intenses. Pour le traiter, les médicaments ne sont pas toujours usants et le recours à une arthroplastie de la hanche est régulièrement nécessaire. [02]

La présente étude vise à déterminer l'effet le comportement structural et tribologique des

matériaux nanostructuré à base de titane (Ti-25Zr), obtenue par broyage mécanique. Dans ce mémoire, on présente également l'influence de la durée de broyage sur le comportement structurale électrochimique et tribologique. Pour cela, quatre chapitres ont été développés comme expliqué ci-après.

Le premier chapitre consiste 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.

Aussi les matériaux nanostructurés, leur classification et leurs principales propriétés ont été décrites. Ensuite les procédés de fabrication par différentes voies seront répertoriés notamment la voie mécanique (la mécanosynthèse). Enfin une description détaillée des phénomènes induits lors du broyage haute énergie de poudres est également illustrée.

Le deuxième chapitre décrit les méthodes expérimentales utilisées pour la caractérisation des matériaux étudiés, plusieurs techniques ont été mises en œuvre pour la caractérisation structurale, mécanique, tribologique telles que : Microscope électronique à balayage, Diffraction des rayons X, Microduromètre (de type Zwick ZHV 2.5.), Rugosimètre de type (SJ-410 Mitutoyo).; et enfin le tribomètre pour l'étude de l'usure en mode billes sur plan en mouvement alternatif avec lubrification.

Dans le troisième chapitre est consacré pour le dépouillement des résultats obtenus des différentes caractérisations structurales et mécaniques. Plusieurs techniques de caractérisations ont été exploitées afin d'analyser l'intégrité de surfaces des poudres obtenues. Parmi ces techniques, on cite : Analyse structurale, Analyse par DRX, Profil de microdureté, et état de surface.

Dans le quatrième chapitre on se propose d'étudier le comportement à l'usure et au frottement du matériau étudié (Ti-25Nb-25Zr) et de corréler les propriétés mécaniques à leur résistance vis-à-vis d'une sollicitation en usure et frottement en mouvement alternatif en usure et frottement en mouvement alternatif sous différents temps de broyage (2, 6, 12, 18 h). Et en fin on achève ce travail par une conclusion générale et les perspectives.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [01] M. Fellah, "*Comportement électrochimique et tribologique des deux prothèses totale de hanche en acier AISI 316l et en alliage à base de Ti*". Thèse Annaba, juin. (2014)
- [02] N. Passuti, M. Baquey, M. Guillot, M. Reach, "*Les biomatériaux*", Fondation pour la recherche médicale. (2000), 2. www.frm.org.
- [03] M. Fellah, "*Comportement métallurgie et tribologique d'une prothèse totale de hanche en acier AISI 316l*", mémoire de magister Annaba janvier. (2010)
- [04] B-D. Ratner, A-S. Hoffman, "*An Introduction to Materials in Medicine*". Biomaterials Science. (Epub ahead of print). (2013)
- [05] H. Abd Rabbou, M. Abdul Samad, N. Al-Aqeeli, "*Wear characteristics of metallic biomaterials: A review*". *Materials*, 8, 2749–2768. (2015)
- [06] M. Abdul Samad H. Abd Rabbou, M. Kumar, R. Drew et N. Al-Aqeeli, "*Electrochemical Corrosion and In Vitro Bioactivity of Nano-Grained Biomedical Ti-20Nb-13Zr Alloy in Simulated Body Fluid*". *Materials*, 11, 26; (1-15) doi:10.3390/ma11010026. (2018)

CHAPITRE 1

PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE

I. Introduction

Dans ce chapitre nous présenterons une étude bibliographique dans laquelle nous donnerons un aperçu du domaine des biomatériaux

Le premier sous-chapitre, nous essaierons de clarifier les définitions de base des matériaux vivants, l'histoire, les catégories, leurs propriétés et quelques applications de ces matériaux.

Comme pour le deuxième sous-chapitre, nous étudions les notions de biocompatibilité et ses types ; la biocompatibilité structurelle et la biocompatibilité surfacique.

Nous passons au troisième sous-chapitre nous présentons un résumé complet des matériaux nanostructures, dans lequel nous mentionnons la définition, les méthodes d'obtention et leurs propriétés.

I.1. Généralités sur les biomatériaux

I.1.1. Science des biomatériaux

La science des biomatériaux c'est l'étude de l'application des matériaux dans les problèmes biologiques et médicaux. C'est un champ caractérisé par les besoins médicaux, des recherches de base et des développements technologiques avancés.

Elle examine les propriétés mécaniques, physiques et chimiques des matériaux aussi bien que la réponse de l'hôte. Elle est définie par "WILLIAMS" (1992) comme étant «*l'étude et la compréhension des interactions entre le vivant et des matériaux inertes*». La préservation de l'intégrité corporelle, la réparation des lésions tissulaires et la mise au point de systèmes visant à pallier les déficiences fonctionnelles ont conduit à l'utilisation de matériaux non-vivants au contact de l'organisme. Ces procédures déjà utilisées dans l'antiquité ont amené à définir beaucoup plus récemment le concept de biomatériau. [01]

I.1.2. Définition de biomatériaux

Les biomatériaux sont des matériaux qui remplacent une fonction ou un organe. La Société Européenne des Biomatériaux a défini lors de la conférence de Chester en 1991 un biomatériau comme «*un matériau conçu pour interagir avec les systèmes biologiques, en participant à la constitution d'un dispositif à visée diagnostique ou à celle d'un substitut de tissu ou d'organe ou encore à celle d'un dispositif de suppléance (ou d'assistance) fonctionnelle*». En d'autres termes, ce sont des matériaux compatibles avec l'organisme utilisés pour :

- Pallier la déficience d'un organe (les implants);
- Être employés en chirurgie réparatrice (les prothèses);
- Être utilisés dans la fabrication des outils d'investigation du corps humain (appareils et articles médico- chirurgicaux).

Ils ne se définissent donc pas par une nature particulière mais par l'usage auquel on les destine. Les biomatériaux peuvent être soit inertes c'est-à-dire qu'aucune réaction n'a lieu entre le matériau et les tissus vivants, soit actifs, c'est-à-dire qu'il y a création d'une liaison entre le matériau et les tissus vivants soit résorbables c'est-à-dire que le matériau réagit avec le milieu et disparaît complètement à plus ou moins long terme. Cependant, ces matériaux doivent répondre à un cahier des charges précis afin de permettre une réponse biologique optimale. [02]

I.1.3. Historique

L'utilisation de matériaux exogènes, autrement dit de biomatériaux pour la réparation de l'os remonte à la préhistoire et à l'antiquité. Les matériaux alors utilisés étaient d'origine naturelle, comme le bois ou des métaux comme l'or. Des crânes datant de l'époque précolombienne prouvent l'existence de pratiques telles que la chirurgie crânienne et de cranioplasties avec implantation de matériaux exogènes tels que des plaques d'or. Sur certains crânes, une cicatrisation osseuse autour du matériau implanté prouve la survie du patient et le succès de l'intervention. Au XVII^e siècle, au Mexique, l'utilisation de racines insérées dans la moelle osseuse pour le traitement de fractures avec complications a été décrite par « *Bernardino* » de « *Sahagùn* » dans l'histoire générale des choses de la Nouvelle Espagne sur la base de renseignements récoltés auprès de médecins autochtones. La première documentation d'une greffe osseuse est attribuée au médecin néerlandais « *Job van Meekeren* ». Il a greffé un soldat russe avec un greffon d'origine canine en 1668, le patient ayant été excommunié suite à cette opération. L'étude de la greffe osseuse a ensuite réellement débuté à la fin du XVIII^e siècle faisant suite à une meilleure compréhension de la biologie de l'os. [03-07]

Les Egyptiens essayaient déjà de remplacer tout ou partie d'organes défaillants par des substituts : fer, cuivre, plomb, bois, plâtre, amalgames,... Jusqu'au milieu du XX^e siècle les biomatériaux étaient plutôt constitués d'or, d'argent et de cuivre. Ils servaient en chirurgie dentaire et orthopédique. [02]

Le développement des biomatériaux en médecine doit beaucoup à la recherche dans les industries chimiques, métallurgiques, nucléaires, aéronautiques qui ont été des viviers féconds et le sont toujours. Leurs connaissances ont été sources de progrès considérables pour la santé. Les progrès de la chirurgie reconstructive, orthopédique et vasculaire sont traduits par une demande de plus en plus pressante de matériaux pour implantation. Ainsi l'acier inoxydable, premier matériau utilisé avec succès dans la conception de prothèses de hanche dans les années 50, résulte de décennies d'industrie chimique.

Les polyesters ont été utilisés après les années 50, comme prothèses vasculaires. Puis vinrent les plastiques, mais ils soulevèrent un sérieux problème : leur contact avec les fluides du corps favorisait la libération de substances qui pouvaient se révéler toxiques pour l'organisme. Le titane découvert en médecine à la fin des années 60 par "*BRANEMARK*" (1969) était déjà utilisé dans l'aéronautique. Le polyméthylméthacrylate (PMMA), pour les lentilles intraoculaires, a suivi un cheminement analogue trouvant son origine dans les cockpits d'avions anglais pendant

la guerre. Il en est de même pour de nombreux matériaux utilisés depuis longtemps. Dans les années 70, les chercheurs sélectionnèrent donc plastiques et métaux en fonction de leur toxicité. Les alliages à base de titane sortirent parmi les grands gagnants. Mais, malgré tous leurs avantages, ces biomatériaux ne s'intégraient toujours pas parfaitement au corps humain.[07]

Les matériaux des premiers implants ne devaient pas cependant résister à l'usage et il fallut bien vite essayer de trouver des matériaux adaptés. La science des biomatériaux était née et enrichissait le vocabulaire biomédical d'une série de nouveaux mots destinés à définir les interactions entre un organisme vivant et un matériau. L'allongement de la durée de vie et l'exigence de plus en plus grande d'une bonne qualité de vie, ont conduit à une augmentation rapide du nombre de systèmes implantés, tendance qui ne peut que s'affirmer dans l'avenir. De plus, les progrès réalisés dans le domaine permettent des interventions chirurgicales autrefois. [07]

I.1.4. Champs d'application

Ce paragraphe rassemble un échantillonnage significatif des domaines médicaux où l'usage des biomatériaux s'est révélé pertinent. Pour chaque domaine. La chirurgie réparatrice et celle de la suppléance fonctionnelle constituent le domaine d'application le plus important des biomatériaux. D'autres spécialités médicales recourent également à des outils d'investigation ou d'intervention endoscopique impliquant l'emploi de matériaux appelés aussi à être confrontés au milieu biologique.

- **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 prophylactique, orthodontie, traitement du parodonte de la pulpe, Implants, reconstruction maxillo-faciale ;
- **Chirurgie orthopédique** : Prothèses articulaires (hanche, coude, genou, poignet, cheville, épaules,), orthèses et cartilage, ligaments et tendons artificiels, remplacement osseux pour tumeur ou traumatisme, chirurgie du rachis, réparation de fracture;
- **Cardiovasculaire** : Valves cardiaques, cœur artificiel, assistance ventriculaire, matériaux pour circulation extracorporelle, stimulateurs cardiaques, prothèses vasculaires;
- **Urologie – néphrologie**: Dialyseurs, poches, cathéters et tube pulpaire pour dialyse péritonéale, rein artificiel portable, prothèses de pénis ... ;

- **Endocrinologie– chronothérapie** : Pancréas artificiel, pompes portables et implantables, système de libération contrôlée de médicaments, Biocapteurs ;
- **Chirurgie esthétique** : Produit d'agrandissement réduit d'agrandissement de sein, matériaux et implants pour chirurgie esthétique ;
- **Chirurgie générale et divers** : Drains de chirurgie, collés tissulaire, peau artificielle, produits de contraste, produits pour emboissations et radiologie interventionnelle. [08]

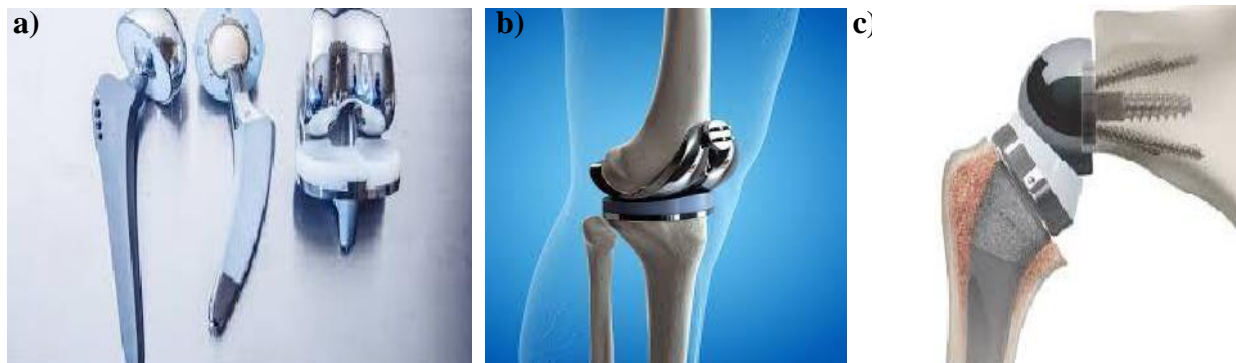


Figure I-1: Quelques applications orthopédiques ; a)- prothèse de hanche, b)- prothèse de genou, c)- prothèse d'épaule. [09-11]

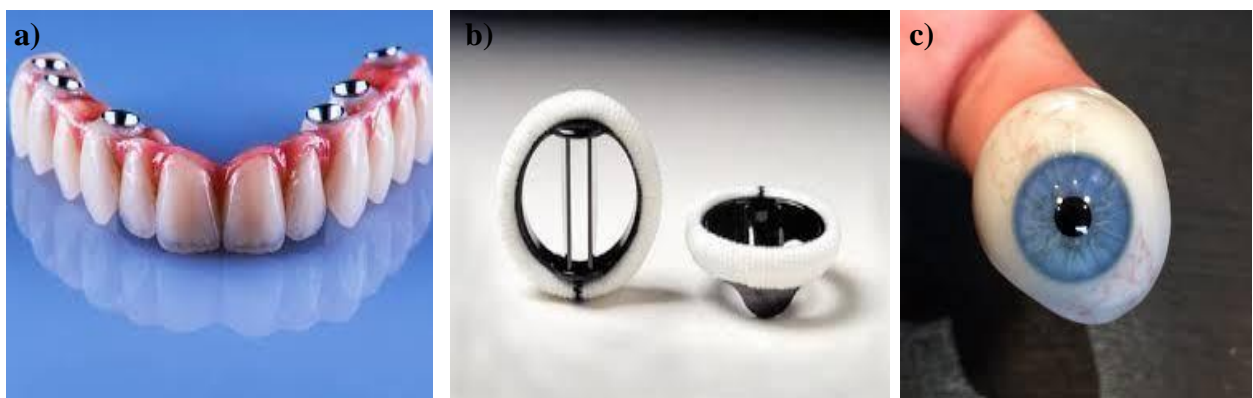


Figure I-2 : Exemples sur l'utilisation des biomatériaux ; a)-prothèse dentaire, b)-valve artificielle, c)- prothèse oculaire. [12-14]

I.1.5. Élaboration des biomatériaux

Les procédés d'élaboration et de mise en forme des matériaux biologiques sont très divers en raison de la multitude des produits proposés. Une attention particulière est portée à la présence d'impuretés ou à toutes formes de contamination ou de pollution qui peuvent avoir, même à de faibles concentrations, une grande influence sur le comportement biologique. La stérilisation, étape obligatoire, est généralement effectuée par rayons gamma sur le matériau préemballé. [02]

Toutefois, les matériaux bruts sont de plus en plus rarement utilisés et de nombreuses utilisations nécessitent un traitement complémentaire notamment lorsqu'on associe des molécules biologiques actives au matériau. Divers procédés ont par ailleurs été développés spécifiquement pour l'élaboration de matériaux à applications biologiques. Ces procédés se déroulent en général à basse température et nécessitent parfois un environnement stérile. Un exemple de tels procédés est le recouvrement de prothèses métalliques par des revêtements bioactifs de phosphates de calcium par électrolyse de solutions sursaturées. De nouveaux procédés d'élaboration ont été recherchés afin de maîtriser la structure poreuse des biomatériaux et ainsi d'optimiser l'efficacité biologique de ces produits. [02]

I.1.6. Catégories des biomatériaux

On peut dire que quatre grandes catégories de biomatériaux peuvent être envisagées :

- les métaux et alliages métalliques ;
- les céramiques au sens large ;
- les polymères et la matière "molle" ;
- les matériaux d'origine naturelle. [15]

I.1.6.1. Métaux et leurs alliages

Ce sont en quelque sorte les "*ancêtres*" des biomatériaux puisque ce sont les premiers à avoir été utilisés pour faire des implants. Le plus important par les volumes est sans doute l'acier inoxydable, encore largement utilisé en chirurgie orthopédique. L'intérêt de l'acier inoxydable dans ce domaine réside dans ses propriétés mécaniques. Il faut également mentionner particulièrement le titane, qui est utilisé principalement en chirurgie orthopédique et pour réaliser des implants dentaires. On utilise également des alliages cobalt, chrome, molybdène, du tantale, etc. Les principaux problèmes mal résolus avec les métaux et leurs alliages sont les suivants :

- Corrosion électrochimique et durabilité ;
- Mécanismes de dégradation non électrochimiques incluant les interactions protéine ou métal;
- Réactions immunitaires et d'hypersensibilité ;
- Adaptation des propriétés mécaniques ;
- Propriétés de frottements et problèmes de débris. [15]

a) Métaux purs

Les métaux purs sont des corps simples, conducteurs d'électricité et de la chaleur, en général malléables, ductiles et réfléchissant la lumière. À l'exception du mercure, ces métaux sont des solides propres et cristallins dans les conditions normales de température et de pression. On distingue les métaux alcalins et alcalino-terreux, les métaux de transition, les métaux pauvres, les lanthanides ou terres rares, les actinides. Les métaux purs sont utilisés dans l'industrie, l'artisanat, la médecine, la nouvelle technologie...

- **Le cobalt** : L'absorption du cobalt se fait par voie digestive, cutanée et pulmonaire. Le cobalt est a priori un élément essentiel. Le cobalt absorbé est surtout stocké au niveau des reins, du foie et du pancréas. Sa fixation dans l'organisme se fait par complexation avec des protéines.
- **Le chrome** : Le chrome peut être considéré comme un élément essentiel. Sa toxicité varie selon la forme sous laquelle il se présente. La forme hexavalente est plus toxique que la forme trivalente ;
- **Le titane** : Le titane son oxyde de TiO_2 ainsi que les différents titanés ont pratiquement toujours été considérés comme des substances inertes et donc peu toxique ;

b) Métaux nobles

A cette catégorie, on rattache le tantale, le palladium, le platine, l'or, l'argent, l'iridium et le niobium. Le plus connu est l'or, utilisé en dentisterie. L'utilisation de ces matériaux tend à disparaître et deviennent de plus en plus rare, car leurs propriétés ne parviennent pas à masquer leurs coût élevé. [16]

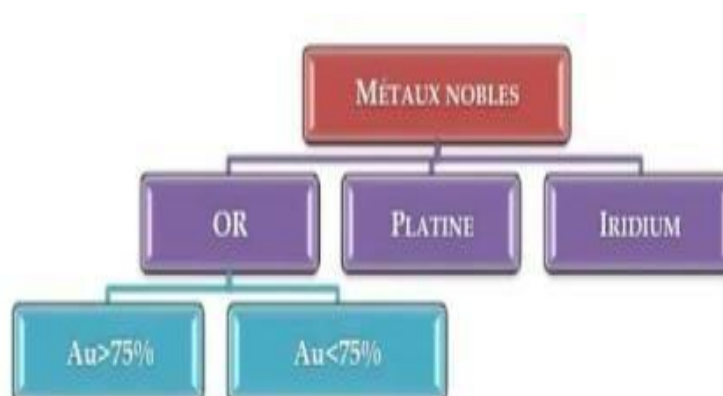


Figure I-3: Les métaux nobles [08]

I.1.6.1.2. Alliages métalliques

Pour répondre aux exigences de la médecine en ce qui concerne les propriétés chimiques plus précisément les réactions inflammatoires. Il est inimaginable d'utiliser autre que les aciers inoxydables. En effet certains biomatériaux contiennent des éléments qui ils étaient libérés en grande quantité dans l'organisme, pourraient provoquer des réactions inflammatoires immunologiques non désirables.

a) Alliages à Mémoire de Forme (AMF)

Les alliages à mémoire de forme présentent une combinaison unique de propriétés rassemblant la biocompatibilité, la bio fonctionnalité et la super-élasticité. L'introduction de ces nouveaux biomatériaux dits "intelligents" dans le domaine de l'orthopédie en particulier, a apporté des nouvelles solutions pour le traitement des ostéosynthèses. Le principe de ces alliages est basé sur leur transformation de phase à basse température (39 °C).

A la température ambiante, les agrafes en Ti employées en ostéosynthèse, sont en phase martensitique, lors de la pose et la fixation, ces éléments subissent par échauffement in-vivo (température du corps), une transformation austénitique génératrice d'une déformation. Selon la forme et la taille de l'implant Ti choisies, une activation de forces de compression ou de tension prend forme pour assurer la consolidation d'un os fracturé ou corriger des cas de mal formation congénitale ignorée pour longtemps par manque de moyens. Les alliages à mémoire de forme regroupent un ensemble d'alliages métalliques possédant diverses propriétés :

- **La superplasticité** : L'alliage est capable de se déformer énormément (jusqu'à 10 %) de manière réversible sous l'effet d'une contrainte;
- **L'effet mémoire simple sens** : L'alliage est capable de retrouver par chauffage sa forme initiale après une déformation mécanique;
- **L'effet mémoire double sens** : L'alliage est capable après "éducation" d'avoir deux positions stables, l'une au dessus d'une température dite critique et l'autre en dessous ;
- **L'effet caoutchouteuse** : L'alliage (sous forme martensitique auto-accommodé) subissant une déformation conserve au relâchement une déformation résiduelle si le matériau est à nouveau contraint puis déchargé, cette déformation résiduelle augmente;
- **L'effet amortissant** : L'alliage est capable d'amortir des chocs ou d'atténuer des vibrations mécaniques. En effet la super-élasticité ou même simplement l'élasticité de la

phase martensitique présentent un phénomène d'hystérésis qui entraîne une dissipation de l'énergie. [17]



Figure I-4 : Alliage à mémoire de forme-écouteurs médicaux. [17]

b) Alliages cobalt-chrome

Leur utilisation fait suite aux résultats obtenus par les odontologistes dans la fabrication de prothèses dentaires. Ils sont bien tolérés, très durs et peu déformables. Ils peuvent être moulés selon le principe de la cire perdue (vit allium, vinerait, zimalloy, stellite HS 21) ou forgés (vit allium forgé, Protasul 2 (Cr, Co, Mo), Protasul 10 (Cr, Ni, Co, Mo). Les alliages moulés, composés de 63 à 65 % de cobalt, 26 à 30 % de chrome, 4 à 7 % de molybdène et de moins de 2,5 % de nickel, sont difficiles à usiner mais, du fait de leur dureté, sont bien adaptés pour constituer des surfaces de frottement. La composition et les propriétés mécaniques des alliages forgés varient d'un alliage à l'autre. Citons pour mémoire.



Figure I-5 : Prothèse de hanche (alliage chrome-cobalt, polyéthylène). [18]

c) Alliages à base nickel

Le nickel est un métal facile à travailler, donc les alliages à base de nickel ont servi pour la fabrication de prothèses dentaires et de prothèses de la hanche. Comme les alliages déjà présentés, ces matériaux sont aussi susceptibles d'être fissurés par corrosion, raison pour laquelle ils sont peu employés. [19, 20]

d) Aciers inoxydables

Seuls sont utilisés les aciers austénitiques (Glossaire) qui sont amagnétiques et résistants à la corrosion. L'alliage 316L contenant 0,03% de carbone constitue le meilleur acier orthopédique. Il est particulièrement destiné à la fabrication d'implants permanents comme les prothèses. Sa teneur en carbone améliore sa résistance à la corrosion en milieu biologique. Sa teneur en chrome, égale à 12% au minimum, assure une passivation par une couche d'oxyde de chrome. Ses propriétés mécaniques sont les suivantes :

- Le module de Young $E = 200 \text{ GPa}$;
- La limite élastique $e = 280 \text{ MPa}$;
- La contrainte à la rupture en traction $r = 520 \text{ MPa}$;
- La résistance à la fatigue $f = 250 \text{ MPa}$.

L'acier inoxydable reste cependant sensible à la corrosion *in vivo* avec relargage d'ions (Ni^{2+} , Cr^{3+} , Cr^{6+}) et ce d'autant plus qu'il existera des micromouvements de l'implant. Il est également très rigide. Échantillon est l'implant classique (l'acier inoxydable 316 L) élaboré par fusion dont la composition chimique est présentée sur le (Tableau I-1). [21]

Tableau I-1 : Composition chimique de l'acier inoxydable 316L. [21]

% (C)	% (Mo)	% (Ni)	% (Cr)	% (Fe)
0.02	2	12	17	Complément

e) Alliages à base de titane

On les rencontre sous deux formes : le Protasul 64 WF (Ti-6Al-4V) et le protasul 100 (Ti-6Al-7Nb) qui ne contient pas de Vanadium. Le Vanadium serait responsable de réactions d'intolérance. Ils sont caractérisés par une bonne résistance à la fatigue et par un module d'élasticité deux fois moins élevé que celui des aciers inoxydables et des alliages de cobalt chrome: $E = 110 \text{ GPa}$, $e = 1050 \text{ MPa}$, $r = 1\ 185 \text{ MPa}$, $f = 650 \text{ MPa}$. Leur dureté médiocre les

rend inadaptés pour constituer des surfaces de frottement. Il existe un risque d'abrasion de l'accouche de dioxyde de titane et de corrosion en présence de ciment. [18]

Sa rigidité est près de deux fois moindre que celle des alliages classiques, et notamment des stellites : ceci améliorerait la transmission des contraintes à l'os, encore que le rapport des élasticités de ces deux matériaux soit de l'ordre de 1 à 10. Sa compatibilité varie selon l'état du matériau. Par contre, sous forme de débris d'usure, la tolérance est moins bonne que celle des autres alliages, une quantité équivalente de débris entraînant une réaction macrophagique plus intense, et une élévation plus élevée de la concentration des médiateurs de l'inflammation. [21]

Mais c'est sa dureté qui est vraisemblablement le facteur prédominant dans les intolérances rapportées ; en effet cette dureté est près de deux fois inférieure à celle de matériaux tels que les stellites. Cette faible dureté entraîne une grande importance de débris à l'occasion de la friction : L'usure induite par les petits déplacements de l'alliage de titane est particulièrement importante. Or, les prothèses de hanche de conception moderne comportent plusieurs assemblages soumis à ces petits déplacements. Nous pouvons résumer les principaux problèmes avec les métaux et alliages métalliques en ces quelques points:

- Corrosion électrochimique et durabilité ;
- Mécanismes de dégradation non électrochimiques incluant les interactions protéine ou métal ;
- Réactions immunitaires et d'hypersensibilité ;
- Adaptation des propriétés mécaniques ;
- Propriétés de frottements et problèmes de débris. [17]



Figure I-6 :Elément des implants rachidiens en titane. [17]

I.1.6.2. Biocéramiques

Les céramiques se caractérisent par une température de fusion élevée et un comportement fragile, qui déterminent leurs domaines d'application. Elles incluent des oxydes, des sulfures, des borures, des nitrures, des carbures, des composés intermétalliques, etc. Dans le domaine des biomatériaux, on rencontre principalement l'alumine et la zircone utilisées dans les têtes de prothèses de hanche, ainsi qu'en odontologie pour les implants dentaires.[08]

a) Zircone (ZrO_2)

Le dioxyde de zirconium communément appelé zircone est principalement issu du zircon $ZrSiO_4$. Il est plus fréquemment préparé à partir de silicate de zirconium par traitements thermiques à haute température, accompagnés de traitements chimiques pour éliminer la fraction siliceuse du zircon. Les zircons sont particulièrement utilisées pour leurs propriétés thermiques :

- grande résistance aux chocs thermiques et aux températures extrêmes ;
- faible conductivité thermique mais également pour leur coefficient de dilatation proche de celui des métaux. [22]



Figure I-7 : Prothèse dentaire de zircone. [24]

Tableau I-2: les propriétés générales de zircon. [23]

Dureté	R ou flexion	Ténacité	Dilatation thermiques	Isolation thermique	Densité	Résistance de compression
11 à 19 GPa	550 à 1250 Mpa	6 à 13 K	10	2 à 2.5 w/k m^{-18}	5.5 à 6	

b) Alumine (Al_2O_3)

L'alumine, ou oxyde d'aluminium, est une poudre blanche de masse moléculaire 102 très stable. C'est un oxyde réfractaire, car sa température de fusion est très élevée (2054 °C). L'alumine se forme naturellement à l'air à la surface de l'aluminium, mais contrairement à la rouille pour les alliages ferreux, l'alumine forme une couche étanche qui protège l'aluminium de l'oxydation et lui garde son aspect métallique brillant. [25]

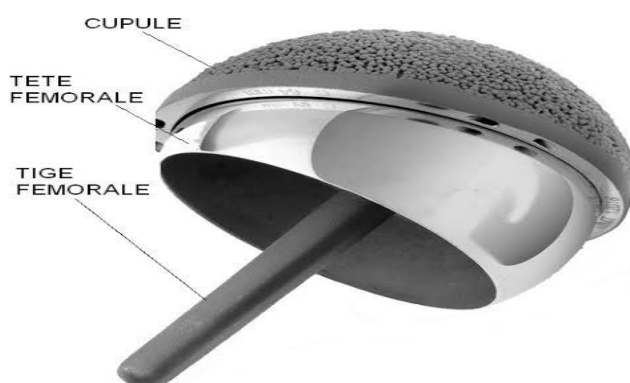


Figure I-8 : Utilisation d'alumine en chirurgie médicale (prothèse de hanche). [25]

Tableau I-3: Taux de fracture des couples céramique-céramique et céramique-polyéthylène. [26]

	Période d'implantation	Nombre d'implants	Nombre de fractures	Taux de fracture	Etendue
céramique	1974-1994	5530	40	0,7 %	0-13 %
CéramiqueUH MWPE	1974-1994	5170	12	0,2 %	0-1.6 %

Ces données montrent clairement que pour les séries considérées, le taux de fracture est nettement supérieur pour les couples céramique-céramique à celui des couples céramique polyéthylène. L'une des raisons de cette différence pourrait être la forte réduction de la surface de contact tête cupule dans le cas d'une cupule en céramique, entraînant des contraintes de traction plus importantes dans la tête céramique. [26]

I.1.6.3. Polymères

Les polymères, par la nature de leur construction moléculaire à base d'éléments de répétition, sont des candidats du futur pour l'élaboration de prothèses permanentes ou temporaires sophistiquées, ou encore pour remplacer des matériaux actuellement d'origine naturelle.

a) Polymères fonctionnels

C'est-à-dire susceptibles d'avoir une fonction chimique particulière à l'interface matériau-tissu vivant, à savoir par exemple la capacité d'interaction avec les ostéoblastes (les fibroblastes) qui favorise la repousse osseuse ou ligamentaire. Ceci est envisagé par la fixation sur le polymère de groupements ionisés tels qu'ortho phosphate, carbonate, carboxylate, etc. La "fonctionnalité" peut notamment être obtenue par la modification de l'état de surface du polymère par implantation ionique ou par greffage de substances fonctionnelles.

b) Polymères résorbables

Tels que les copolymères d'acide lactique et d'acide glycolique qui sont utilisables en chirurgie orthopédique traumatologique, ou les poly anhydrides ou poly aminoacides qui sont utilisés dans les formes retard de médicaments. [08]



Figure I-9 : Cupule de prothèse en polymères pour chirurgie. [27]

I.1.6.4. Les matériaux d'origine naturels

Le souci de biocompatibilité des implants a orienté les chercheurs vers des matériaux logiquement biocompatibles puisque d'origine naturelle. Outre les tissus biologiques retraités (valves porcines, carotide de bœuf, veine ombilicale, ...), le sulfate de chondroïtine et l'acide hyaluronique, on trouve parmi ceux-ci :

- **Les greffes** en général (autogreffes, allogreffes, hétérogreffes) ;

- **La chitine**, polysaccharide extrait des coquilles de crabe, qui est susceptible d'application pour les fils de suture, la chirurgie reconstructive et la peau artificielle ;
- **Les fucanes**, polysaccharides extraits des algues marines (anticoagulants - anti complémentaires, etc.) ;
- **Les dextrines** et autres polysaccharides fonctionnalisés (le dextrine est préparé par transformation de saccharose par des bactéries) ;
- **La cellulose**, traditionnellement utilisée pour les membranes de dialyse, mais dont d'autres applications sont à l'étude, notamment comme ciment de prothèse de hanche ;
- **Le corail**, qui pourrait être utilisé en chirurgie orthopédique et/ou maxillo-faciale, grâce à la possibilité de recolonisation de ce matériau par les cellules osseuses ;
- **Le collagène**, d'origine animale (extrait de la peau) ou humaine (extrait du placenta humain) et dont les applications existantes. [08]

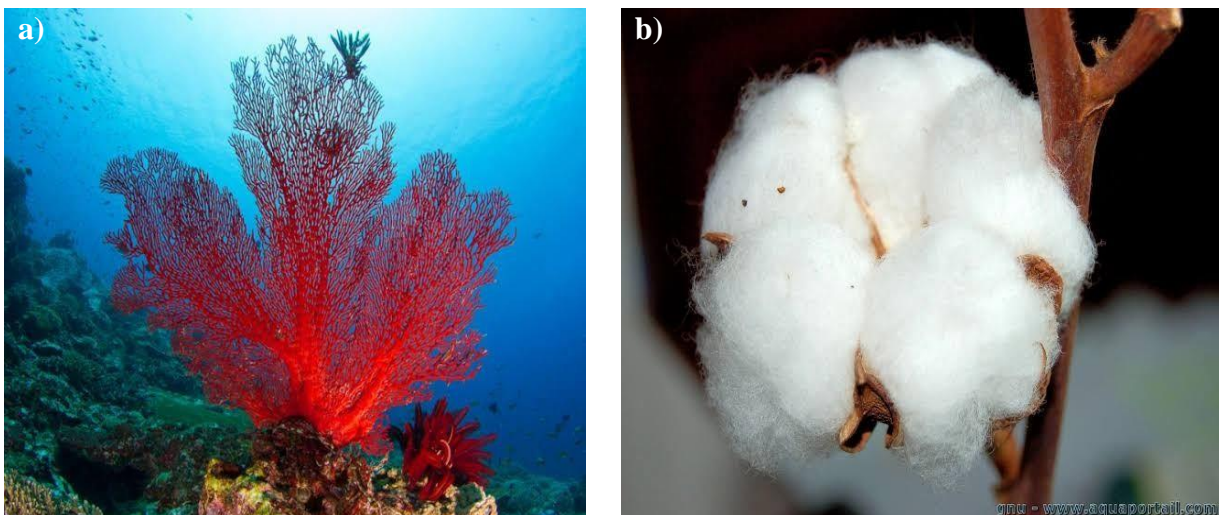


Figure I-10: Exemples pour les matériaux d'origine naturels; a)- corail rouge, b)- cellulose naturels. [28, 29]

I.1.7. Propriétés générales

Les caractéristiques des biomatériaux, relevant de la science des matériaux, sont qu'ils doivent avoir des propriétés mécaniques et physico-chimiques aussi proches que possibles des propriétés de l'organe ou de la partie de l'organe. Ces caractéristiques peuvent être regroupées selon trois grands thèmes :

- **Propriétés mécaniques** : Les propriétés mécaniques doivent être aussi proches que possible des propriétés de l'organe remplacé. Elles doivent être garanties après implantation ;

- **Propriétés physico-chimiques:** Les propriétés physico-chimiques ont également une importance au niveau de la stérilisation. La stérilité des matériaux implantables doit pouvoir être garantie et implique que ces matériaux puissent être stérilisés de façon à ne pas être vecteurs de germes. Le choix du procédé de stérilisation est alors fait en fonction des propriétés physico- chimique des matériaux considérés. Le matériau ne doit pas introduire de toxicité, ni par lui-même ni par ses produits de dégradation ou de relargage ou provoquer de réaction néfaste de la part de l'organisme hôte ;
- **Propriétés biologiques :** Les caractéristiques biologiques se définissent par la réaction du vivant au contact des matériaux. Les matériaux implantables ne doivent pas favoriser le développement in vivo d'une flore microbienne endogène. Certains matériaux sont propices à l'expression des propriétés adhésives des bactéries, ce qui peut favoriser leur prolifération et leur dissémination. [02]

I.1.8. Biodégradabilité

I.1.8.1. Définition

C'est la capacité d'un matériau à être décomposé par des micro-organismes vivants. La mesure de la biodégradabilité d'un matériau permet d'évaluer son impact sur l'environnement. Elle dépend des caractéristiques du matériau, de son procédé de fabrication, et des paramètres physico-chimique et microbiologiques du milieu de dégradation (sol, eau). La biodégradation correspond à la perte des propriétés physiques. [02]

I.1.8.2. Catégories de test

La détermination du taux de biodégradabilité nécessite des mesures en laboratoire ou en milieu naturel selon trois catégories de test :

- Test de Sturm : test de laboratoire en milieu liquide. Conditions bien maîtrisées ;
- Test de simulation en laboratoire, en milieu liquide ou solide. ;
- Test in situ sur sol et compost. Conditions non maîtrisées. [02]

I.1.8.3. Types de biodégradabilité

Pour les biomatériaux résorbables, on distingue deux types de dégradation :

- Une dégradation purement chimique déterminée par le milieu uniquement, réaction d'hydrolyse ; les acides poly lactiques, par exemple, se dégradent naturellement en milieu aqueux et ne nécessitent aucune activité proprement biologique ;
- Une dégradation déterminé par les cellules, parfois des cellules spécifiques ; c'est le cas, par exemple, du phosphate tricalcique, un substitut osseux biodégradable qui est dissous par des cellules analogues aux ostéoclastes (les cellules qui dissolvent l'os ancien).[02]

I.1.8.4. Modes de résorption

Quel que soit le mode de résorption, les métabolites doivent pouvoir être facilement gérés par l'organisme. C'est souvent le cas si les produits de dégradation sont déjà des composés générés par l'organisme. Ainsi la dégradation de l'acide poly lactique libère de l'acide lactique produit par diverses cellules, la dégradation des phosphates de calcium produit, elle, des ions phosphate et calcium parfaitement contrôlés par les mécanismes de régulation en place chez les sujets sains. Parfois des enzymes polyvalentes peuvent résorber des matériaux étrangers au corps humain et les éliminer sans danger, c'est le cas pour le chitosane, un biomatériau extrait de la carapace des crustacés qui favorise la cicatrisation des tissus.

Dès son insertion dans son environnement biologique, le biomatériau offre une surface prête pour la colonisation. Les couches atomiques superficielles interagissent instantanément avec l'environnement biologique. Macromolécules bactéries et cellules tissulaires se disputent des domaines de surface à l'interface réactive. Les dégradations de surface par usure, corrosion, trauma ou mécanismes bactériens libèrent des métabolites ou des ions, qui sont alors disponibles pour les bactéries (B) dans un microenvironnement de bio film. [02]

I.2. Notion biocompatibilité

I.2.1. Définition

La biocompatibilité est la capacité d'un biomatériau à remplir une fonction spécifique avec une réponse appropriée de l'hôte. La biocompatibilité a longtemps été synonyme d'inertie du matériau. L'or, par exemple, peut être défini comme un matériau biocompatible ou pas en fonction du but dans lequel il est employé : il est considéré comme biocompatible s'il est utilisé

pour une restauration coronaire mais ne l'est pas s'il est employé comme implant orthopédique car il n'induit pas, comme le titane, d'ostéo intégration. [30]

I.2.1.1. Biocompatibilité des surfaces

Biocompatibilité des surfaces est la compatibilité du point de vue topographique et biochimique entre le biomatériau et les cellules environnantes. Elle définit l'aptitude de la surface de l'implant à favoriser ou défavoriser d'adhésion et le développement cellulaire ; cette adhésion est une condition sine qua non d'ostéo intégration, recouvre différents phénomènes qui font l'objet de plusieurs recherches: pour résumer il se forme une phase rapide de liaisons non spécifiques entre les matériaux vivants et les matériaux synthétiques de type ioniques ou de «*Van der Waals* » ; celle-ci précède une phase d'adhésion plus lente impliquant différentes protéines qui en réagissant entraînent de nouvelles protéines stimulant l'enracinement définitif des cellules. Une étude a montré que le développement cellulaire dépend non seulement des caractéristiques biomécaniques mais également des paramètres physicochimiques tels que la résistance à la corrosion, la composition, la topographie et la résistance à l'usure. [30]

I.2.1.1.1. Composition de la surface du biomatériau

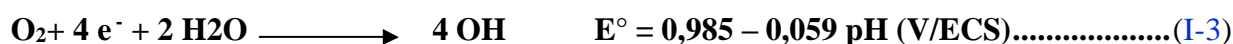
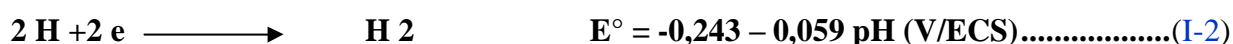
Elle ne doit pas comporter d'ions susceptibles de conduire à une réaction immunitaire. En effet, les phénomènes de frottement ou de corrosion ou de dégradation au cours d'opération chirurgicale peuvent conduire à la formation d'ions qui peuvent être relégués dans l'organisme et inter-réagissent avec des molécules organiques, (cas des ions métalliques V^{4+} ou Ni^{2+}). Au contraire, la présence d'ions Ca^{2+} ou P^{5+} par l'intermédiaire de revêtement céramique (HA ou TCP) s'est révélée très efficace quant à la reconstitution des tissus osseux. [30, 31]-

I.2.1.1.2. Résistance à l'usure

La résistance à l'usure doit être optimale pour résister à toute formation de débris lors de la friction des deux matériaux (implant et os) de résistances mécaniques différentes. Dans le cas d'une prothèse totale de hanche métal-polymère, pour des raisons d'usure le support en polytétrafluoroéthylène a été remplacé par un matériau polymère plus résistant le polyéthylène UHMWPE. Les biomatériaux métalliques sont durcis superficiellement par la technique du remaillage ou encore par le revêtement d'un composé à base de titane plus dur. [30]

I.2.1.1.3. Topographie du biomatériau

La topographie du biomatériau doit être adaptée au développement des cellules environnantes. Elle est généralement évaluée à l'aide de mesures de rugosité qui mettent en évidence les déviations plus ou moins régulières de la forme des surfaces par rapport à une surface idéalement lisse. D'un point de vue chimique, l'interaction d'un corps étranger avec les tissus peut se manifester par différents phénomènes. Chimiquement, ces échanges, qui n'ont lieu qu'à la surface du matériau, se traduisent par les équations d'oxydoréduction suivantes, la réaction de réduction impliquée dépendant des conditions de PH, de pression partielle d'oxygène et de potentiel électrique : [30-33]



Les potentiels normaux E° , permettent de distinguer deux types de métaux (Tableau I-4) :

- les métaux de transition susceptibles de s'oxyder spontanément car leurs potentiels E° sont négatifs et inférieurs à ceux des couples H_2 / H^+ ou O_2 / OH^- ;
- les métaux "nobles" qui ne s'oxydent pas en présence des couples précités ($E^\circ \gg 0$).

Tableau I-4: Potentiel normal E° à 25 °C (en V/ ECS). [30, 34]

Couple	Potentiel normal E° (V/ECS)
Ti/Ti ⁺⁺	-1.75
Cr/Cr ³⁺	-0.74
Co/Co ²⁺	-0.277
Ni/Ni ²⁺	-0.250
Ag/Ag ⁺	0.7991
Pt/Pt ⁺	1.2
Au/Au ⁺	1.7

I.2.1.2. Biocompatibilité structurale

La biocompatibilité structurale résulte d'une adéquation entre toutes les propriétés de la structure du matériau et les systèmes biologiques. Si la forme de l'implant apparaît comme un critère évident, son obtention peut nécessiter un processus particulier susceptible d'influencer les caractéristiques mécaniques du matériau (raideur, résistance mécanique). [30]

Tableau I-5 : Caractéristiques mécaniques de différents biomatériaux. [30]

Biomatériaux	R_f(MPa) flexion	E *10³ (MPa)	(R_f/E) * 10³
Substanciocorticalis (os)	-	20	-
Fe-Cr-Ni-Mo (316L)	250	210	1,2
Co-29Cr-5Mo, coulée	300	200	1,5
Co-Ni-Cr, forgé	500	220	2,3
Alliages de Ti (α+β)	550	105	5,2
Ti commercialement pur	200	100	1,8
Al ₂ O ₃	0/400 compression	380	0/1,05
ZrO ₂	0/450 compression	170	0/2,6
HAP	30-170 compressions	-	-
PMMA	30	25	1,2
UHMWPE	16	1,2	13,3

I.2.1.2.1. Raideur

La raideur est une propriété déterminante lors du choix d'un biomatériau. Elle est définie comme le produit du moment d'inertie «I» et du module de Young. En effet, à l'interface implant-os, le transfert de charge conduit à leur modification locale quantitative et qualitative. Il a été montré que les ostéoblastes sollicités en tension favorisent la formation du calcium et par conséquent l'ostéointégration, alors qu'au contraire, celles se trouvant en compression meurent et par conséquent ramollissent la structure osseuse. Ce comportement dû essentiellement à l'écart entre les modules de Young des deux matériaux en présence. Peut conduire au déchaussement de l'implant. [30]

Ce problème ne peut être évité que par une réduction du module de Young de l'implant ou par un développement de continuité d'élasticité de l'implant vers l'os m. .A l'heure actuelle une des techniques les plus employées se limite au développement de surfaces poreuses à l'interface implant massif-os. Le module de Young des céramiques et des métaux est étroitement lié à la porosité par la relation suivante:

$$E = E_0 (1 - 1.21p^{2/3}) \dots\dots\dots(I-4)$$

Pour satisfaire cette exigence, il est donc nécessaire de développer des matériaux présentant un faible module de Young et une résistance mécanique élevée :

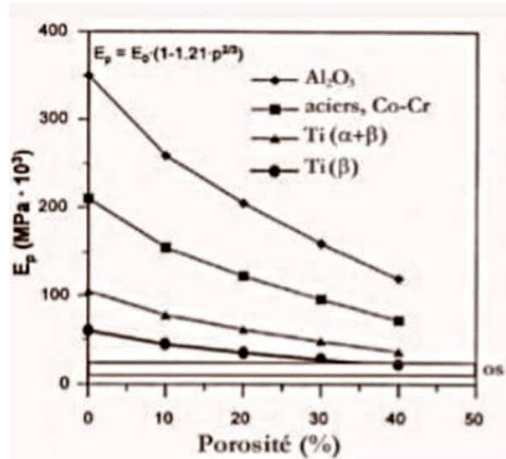


Figure I-11 : Les différentes valeurs du module d'élasticité en fonction de porosité pour exemple des biomatériaux. [30]

I. 3. Nanomatériaux

I.3.1. Définition

On retient la définition suivante : un nanomatériau est composé ou constitué de nano-objets qui présentent des propriétés spécifiques de l'échelle nanométrique. Les nano-objets peuvent se présenter sous la forme de particules, fibres ou tubes, de couches minces ou de constituants structurels. Les nanotubes de carbone, de par leurs propriétés mécanique, électronique, piézoélectrique, etc. Exceptionnelles font 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, soit en vue d'élaborer des matériaux. [36]

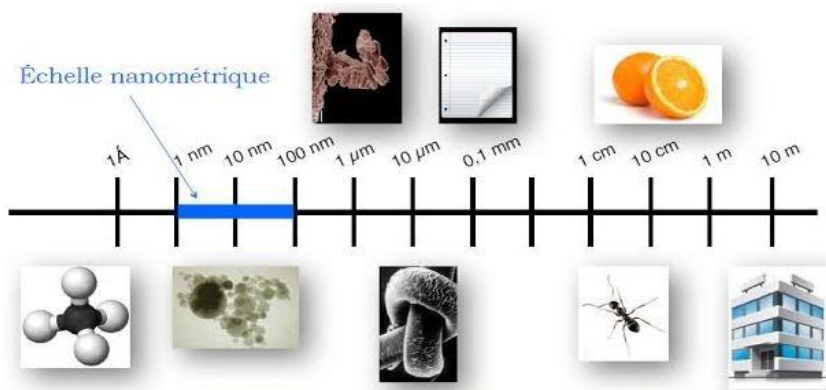


Figure I-12 : Illustration de la taille extrêmement petite d'un nanomatériau. [37]

I.3.2. Types de nanomatériaux

On distingue dans la littérature plusieurs classifications des nanomatériaux. Elles sont fondées sur la dimension de la phase ou des phases nanométriques (0, 1, 2 ou 3) selon qu'il s'agit respectivement de particules dispersées, de baguettes, de couches planes ou de nanograins assemblés en volumes; ou selon qu'il s'agit de systèmes monophasés ou multi phases composites.

- **Nanoparticules (0 D) :** Matériaux sous forme dispersée, aléatoire ou organisée, comme dans les cristaux colloïdaux pour l'optique ou les fluides magnétiques ;
- **Nanofils (1 D) :** Matériaux sous forme de nanofils ou de nanotubes ;
- **Nanodépôts (2 D) :** Matériaux sous forme de couche mince, comme dans les dépôts d'agrégats ou de revêtements épais obtenus par projection plasma ou voie électrochimique ;
- **Nanocristallins (3 D) :** Matériaux sous forme compacte comme dans les céramiques et les métaux nanostructures. [37]

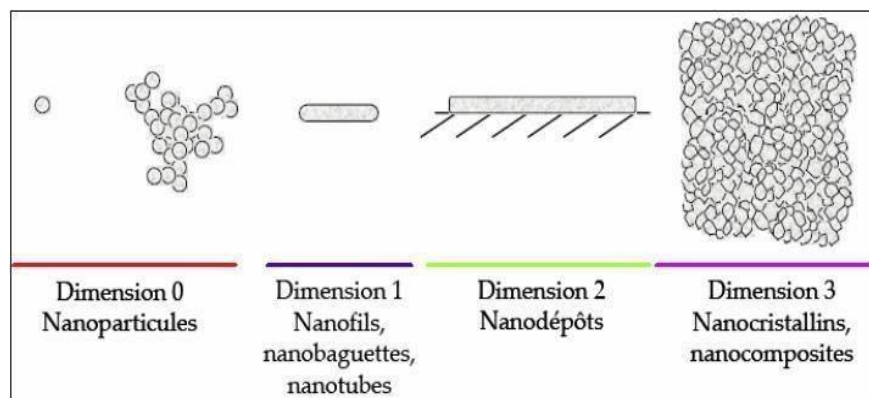


Figure I-13 : Types de nanomatériaux répertoriés en fonction de la dimension de la phase ou des phases nanométriques. [37]

a) Nanoparticules (0 D)

Le terme cluster est réservé aux particules les plus petites contenant moins de 10^4 atomes ou molécules dont la taille de ces particules est de l'ordre de 100 nm, ce dernier et généralement obtenus à partir d'une phase vapeur sursaturée. L'étude des propriétés chimiques et physiques des clusters revêt un très grand intérêt scientifique dans le sens où elle permet d'explorer la transition progressive des systèmes atomiques ou moléculaires vers la matière condensée. Les clusters fournissent en effet un système unique pour la compréhension de mécanismes tels que la nucléation, l'adsorption ou les transitions de phases. [37]

b) Nano fils (1 D) et nano dépôts (2 D)

Dans cette catégorie sont regroupés les matériaux à nanocouches, dans lesquels la dimension nanométrique caractérise l'épaisseur du revêtement formé d'un composé monocristallin (1D), ou poly cristallin (2 D). Si on fait croître plusieurs films minces monocristallins d'épaisseurs nanométriques, on parle alors de matériaux multicouches. Ils sont produits par les méthodes classiques d'élaboration de films minces modifiées pour permettre la déposition alternée de matériaux différents. Leur caractéristique principale est la haute densité d'interfaces.

Les multicouches composées de couches monocristallines possédant la même structure cristalline présentent alors aux interfaces un arrangement atomique parfait et sont appelées super réseaux. Les structures multicouches revêtent un intérêt théorique, notamment sur les mécanismes quantiques élémentaires, ainsi qu'un fort intérêt technologique, du fait de leurs propriétés particulières, telle que la magnéto-résistance géante.

c) Nanocristallins (3D)

Les matériaux nano phases sont composés de grains mono ou polyphasés dont la taille caractéristique de l'ordre de 1 à 100 nm et dans deux types d'atomes existants à savoir les atomes appartenant aux grains cristallisés et les atomes appartenant aux interfaces. Ces matériaux à nano grains peuvent tout d'abord être élaborés par consolidation de nanoparticules mono ou poly cristallines. Ces nanoparticules sont obtenues soit par évaporation et condensation dans un gaz inerte, soit par chimie douce. Leur consolidation donne ainsi naissance à un très grand volume de joints de grains (Figure I-14). Selon le matériau et la technique d'élaboration, les joints de grains présentent des épaisseurs variables pouvant aller d'une à plusieurs couches atomiques. Le rapport surface/volume apparaît ainsi d'autant plus important que la taille des grains est petite. Pour des tailles de grains de 100, 10 et 5 nm, la fraction d'atomes localisés aux interfaces est typiquement de 1-2 %, 10-15 % et 20-30 % respectivement. [37]

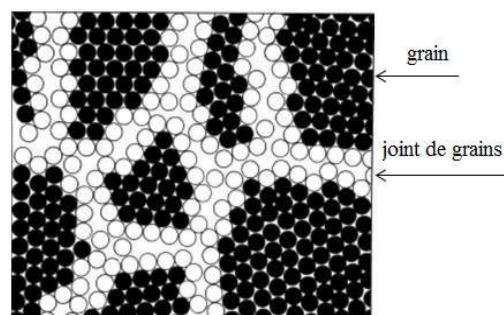


Figure I-14 : Représentation schématique des grains et joints de grains d'un nanomatériau. [37]

I.3.3. Propriétés des nanomatériaux

Avec la mise au point de techniques permettant d'élaborer des matériaux dont les dimensions sont nanométriques, un champ considérable s'est ouvert pour des matériaux nouveaux et des propriétés ont été découvertes qui relèvent de la physique, avec déjà un ensemble très important d'applications industrielles, de la catalyse ou de la mécanique, avec toutefois, pour les matériaux structuraux, une limitation liée à la difficulté à accéder à des quantités de matière ou à des coûts pertinents. Parallèlement se sont développées des technologies permettant de façonner, par modulation de la composition ou par usinage à l'échelle nanométrique, des systèmes de matériaux et, de là, d'inventer des dispositifs qui sont la clef du futur en microélectronique et en informatique mais qu'il n'est pas possible d'évoquer pleinement ici en raison même de leur étendue. [37]

a) Propriétés mécaniques

Les propriétés mécaniques de ces matériaux sont les suivantes :

- **Les défauts** : Les propriétés des matériaux sont influencées par les défauts tels que les interstitiels, impuretés, précipités, inclusions, dislocations, ...etc. Le type et l'importance relative des défauts changent par rapport à ceux des matériaux massifs quand la taille des grains devient nanométrique.
- **Limite élastique** : La limite élastique R_e des matériaux cristallins dépend fortement de la taille de graine, la loi de « *Hall-Petch* » : $R_e = R_{e0} + kd^{-1/2}$ Avec R_{e0} limite élastique du monocristal, k coefficient, d diamètre du graine.
- **Dureté** : Des écarts à partir du comportement « *Hall-Petch* » ont été observés pour des matériaux synthétisés avec des grains de tailles inférieures à 20 nm. Chokshi et al ont réalisé des essais de dureté Vickers sur le cuivre et le palladium nanocristallins. Ils ont obtenus des réponses montrant une pente de « *Hall Petch* » négative.
- **Ductilité** : La ductilité des matériaux est aussi influencée par la diminution de la taille de grain. [37]

b) Propriétés Optiques

Dans le domaine optique, la taille réduite des défauts modifie profondément les propriétés optiques, vers plus de transparence. Dans le cas des matériaux ferroélectriques comme le titanate de baryum, la combinaison d'effets dimensionnels et d'effets surfaciques permet de définir une

taille de grains optimale pour la permittivité diélectrique. De même, plusieurs auteurs ont recherché, avec succès, des effets quantiques dans des systèmes constitués de particules métalliques ultrafines et dispersées dans des matrices métalliques.

Chatterjee et Chakravorty ont montré que le coefficient d'absorption optique de composites $M\text{-SiO}_2$ ($M = \text{Mn, Fe, Co, Ni}$) dépendait de la nature du métal. Dans le domaine optique, la taille réduite des défauts modifie profondément les propriétés optiques, vers plus de transparence. Dans le cas des matériaux ferroélectriques comme le titanate de baryum, la combinaison d'effets dimensionnels et d'effets surfaciques permet de définir une taille de grains optimale pour la permittivité diélectrique. [38]

c) Propriétés physiques

Les propriétés physiques de ces matériaux sont les suivantes :

- **Propriétés électriques** : La résistivité des nanomatériaux peut être modulée par le contrôle de la taille des particules métalliques et la distance entre elles. Un des problèmes fondamentaux le plus étudié est la transition métal-isolant, Fecht considère que la transition est assurée à diamètre critique des particules inférieur à 2 nm ;
- **Comportements magnétiques** : Lorsqu'on place une substance quelle que soit sa nature et sa structure dans un champ magnétique, ces matériaux peuvent être classés en différentes catégories : diamagnétique, paramagnétique, ferromagnétique. [38]

d) Propriétés chimiques

Les nanomatériaux ont des propriétés chimiques qui diffèrent de celles des matériaux massifs: potentiel chimique et solubilité différente, réactivité accrue, modification en particulier de l'électroaffinité et du potentiel d'ionisation, induisant ainsi une modification du potentiel d'oxydoréduction. [38]

I.3.4. Procédés de fabrication des nanomatériaux

Ces dernières décennies, plusieurs techniques de synthèse ont permis l'obtention de matériaux nanocristallins reproductibles avec contrôle des paramètres nano-structuraux. On peut classer les techniques en trois grandes catégories: voie physique, voie chimique et procédés mécaniques. [38]

I.3.4.1. Procédés physiques

Par voie physique, l'élaboration des nanoparticules peut être réalisée à partir d'une phase vapeur extraite d'un matériau source par chauffage ou par bombardement. Dans la plupart des cas, la vapeur du solide que l'on souhaite former est refroidie par collisions avec un gaz neutre et le matériau est collecté sur une paroi froide. Une autre voie d'obtention de nano poudres consiste à utiliser l'action de microondes sur des poudres de taille millimétrique. Des couches minces d'épaisseur nanométrique peuvent également être réalisées par la voie PVD ou par croissance épitaxiale. Les nanotubes de carbone, enfin, peuvent être obtenus par ablation laser, décharge plasma ou décomposition catalytique. [38]

- **Pulvérisation cathodique** : Cette méthode consiste à accélérer des ions tels que des ions d'argon ou de krypton, jusqu'à ce qu'ils acquièrent des énergies élevées, de les diriger vers la surface d'une cible. Des atomes et des agrégats, neutres ou chargés, sont éjectés sous l'impact. Le rapport atomes sur agrégats dépend de la masse et de l'énergie des particules servant de projectiles et d'un grand nombre d'autres paramètres expérimentaux ;
- **Technique d'évaporation condensation PVD** : Cette technique consiste à produire une vapeur sursaturée en particules dans un volume relativement confiné et en présence d'un gaz inerte. La vapeur sursaturée est refroidie grâce à un agrégat individuel d'une part et par la coalescence d'agrégats qui entrent en collision d'autre part. Dans la plupart des cas, la population monomère est aux collisions avec les atomes du gaz inerte. [38]

I.3.4.2. Procédés chimiques

Par voie chimique, plusieurs techniques de fabrication sont couramment utilisées dans l'industrie. Dans les réactions en solution dans lesquelles les molécules de précurseurs sont adsorbées à la surface d'un substrat maintenu à une température adaptée. Les réactions en milieu liquide donnent lieu à des synthèses et sont le plus souvent effectuées à partir d'une solution aqueuse ou organique contenant les réactants. La précipitation des nanoparticules est obtenue par une modification des conditions de l'équilibre physico-chimique, soit par co-précipitation chimique, soit par hydrolyse. Enfin, les techniques sol-gel permettent de produire des nanomatériaux par le biais de réactions de polymérisation inorganiques. [38]

- **Synthèse en phase solide** : Les caractéristiques essentielles des phases solides : concentration de matière importante en tant que phase condensée et faible diffusion des

espèces chimiques sont antagonistes du point de vue de la synthèse de nano-poudres par voie solide ;

- **Synthèse en phase liquide** : La synthèse de grains nanométriques peut se réaliser par des méthodes dites de passage en solution. Différents réactifs sont d'abord dissous dans un solvant aqueux ou organique ;
- **Atomisation- Pyrolyse** : Après atomisation d'une solution sous forme d'aérosols très fins, les gouttelettes sont rapidement séchées ou calcinées dans un four ou par un flux de gaz chaud ;
- **Atomisation – Lyophilisation** : Les solutions atomisées sous formes d'aérosols très fins sont cette fois projetées dans un milieu très froid : Les gouttelettes gèlent rapidement sous forme de glace et de sel nanométriques. La glace est ensuite sublimée pour permettre une élimination complète du solvant et l'obtention de nano-poudres faiblement agglomérées. [38]

I.3.4.3. Procédés Mécaniques

Parmi les techniques d'élaboration par méthode mécanique, la technique dite de mécano synthèse consiste généralement à broyer des poudres micrométriques (1 à 30 μm) de plusieurs alliages. Elle permet l'obtention de nano précipités ou nano-objets dispersés de façon homogène au sein de la matrice. Les techniques de densification consistent à convertir un matériau pulvérulent en une pièce massive et comporte deux étapes : une opération de compactage mécanique et une opération de frittage. La compression isostatique à chaud permet de réaliser ainsi ces deux opérations en une seule étape. Des techniques de forte déformation sont également développées pour l'obtention de nano cristaux et de nanostructures. Un des avantages des méthodes mécaniques est de pouvoir s'appliquer aux poudres d'alliages métalliques contenant deux ou plusieurs constituants. [38]

I.3.4.3.1. Broyage mécanique à haute énergie

Deux termes sont couramment utilisés dans la littérature anglo-saxonne pour désigner le processus de broyage réactif haute énergie. La mécano-synthèse proprement dite est un puissant outil permettant la production de poudres nanostructures métastables à partir d'un mélange de poudres élémentaires. Parallèlement à la mécano-synthèse «directe», le broyage mécanique consiste à confiner des poudres de composition stœchiométrique pour obtenir un matériau nanostructure qui n'est pas nécessairement homogène. [38]

I.3.4.3.1.1. Principe

Dans les méthodes de l'approche descendante, on considère principalement les techniques de broyage. Le broyage pour l'obtention des nanoparticules est généralement réalisé dans des broyeurs à billes. Le broyage à haute énergie consiste à agiter plus ou moins violemment, une poudre et des billes contenues dans une jarre. Sous l'effet des collisions, les grains de poudre sont alternativement déformés plastiquement, fracturés et recollés les uns aux autres, conduisant à un mélange des différents constituants. [38]

Ces billes rentrent en collision entre elles, en piégeant des particules comme conséquence de cet impact, les particules emmagasinent de l'énergie élastique. En effet, le broyage transmet par chocs de l'énergie au "*système poudres*", c'est l'énergie d'origine mécanique qui est soit commuée en énergie de réaction au sens chimique et permet aux particules de réagir chimiquement entre elle, soit génératrice de défauts qui permettent des transformations de phase via un changement structural. Lorsqu'une fissure apparaît au sein d'une particule, cette fissure se propage dans la mesure où l'énergie cumulée excède l'énergie nécessaire pour créer la nouvelle surface. Pour cette raison, les billes utilisées sont en général en acier ou en carbure de tungstène, et l'énergie cinétique qu'elles peuvent transférer aux particules lors des collisions est grande. [38]



Figure I-15 : Schéma de principe du broyage à haute énergie : alternance de déformations plastiques, fractures, collages. [39]

I.3.4.3.2. Les différents broyeurs mécaniques

Différents équipements peuvent être utilisés pour la production de poudres par mécanosynthèse. Les principaux broyeurs utilisés sont de trois types :

a) Broyeur attriteur

Il est constitué d'un caisson vertical, d'un axe agitateur sur lequel sont fixés des barres perpendiculairement (Figure I-16). Le broyage agit uniquement par frottements des billes sur la poudre. Les broyeurs attriteurs sont utilisés pour la synthèse d'une grande quantité de poudre de 0.5 à 40 kg. Ce type de broyeur est utilisé pour le broyage à basse énergie, commercialisé par union processus. [39]

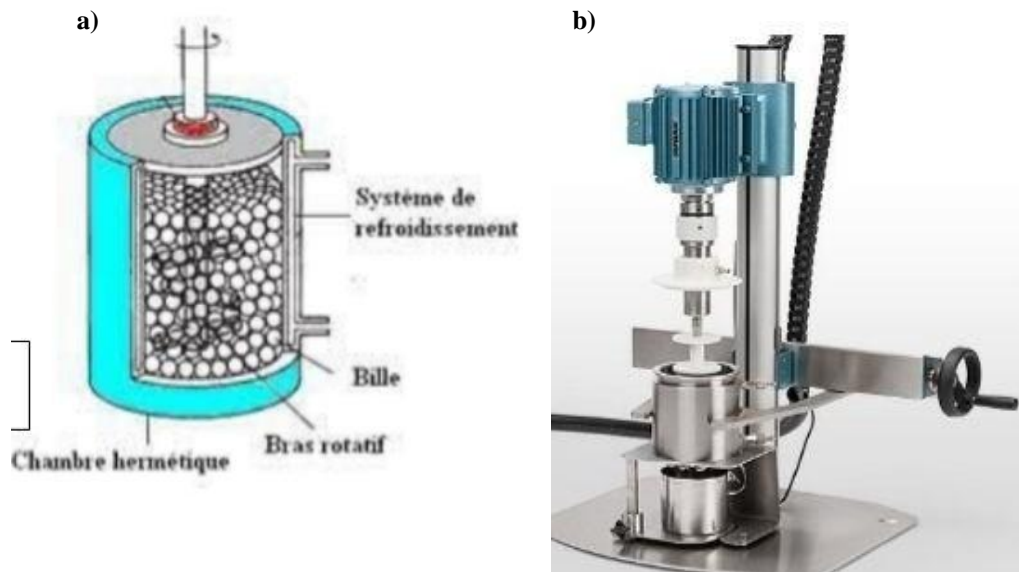


Figure I-16 : Broyeur attriteur ; a)- principe de fonctionnement, b)- modèle 1-S. [39]

b) Broyeur vibratoire

Le principe du broyeur vibrant est basé sur un mouvement de vibration à haute fréquence (20 Hz) d'un cylindre contenant la poudre à broyer et des billes. Le broyeur vibrant le plus couramment utilisé est le SPEX 8000, pouvant contenir de 2 à 40 billes et traiter une quantité de poudre de l'ordre de 10 g (Figure I-17). Le broyage se fait uniquement par chocs. [39]



Figure I-17 : Broyeur vibratoire. [39]

c) Broyeur planétaire

Dans ces types de broyeurs connus comme broyeurs centrifuges, les jarres dans lesquelles on place des billes de 1 ou 2 cm de diamètre avec la poudre, sont fixées sur des satellites tournants, lesquels sont montés sur un plateau tournant. Les jarres de rayon r tournent avec une vitesse angulaire ω , le plateau de rayon R tourne avec une vitesse Ω (Figure I-18).

Le broyage agit soit par chocs, soit par frottements. Hors chauffage extérieur, la température moyenne du des jarres est comprise entre 50 et 120 °C, suivant la vitesse des billes; l'élévation locale de température est comprise entre 60 et 300 °C. Pour éviter que l'échauffement soit trop important, le broyage est en général réalisé en plusieurs cycles interrompus par des périodes de repos. Généralement, l'état stationnaire est stabilisé après 24 h à 100 h de broyage, suivant les matériaux broyés. Les broyeurs planétaires les plus utilisés dans les laboratoires sont de type Fritsch pulvérisette (c'est-à-dire, capable de pulvériser et de réduire un solide en poudre ou en fines parcelles) P7, P6, P5 et P4. [40]

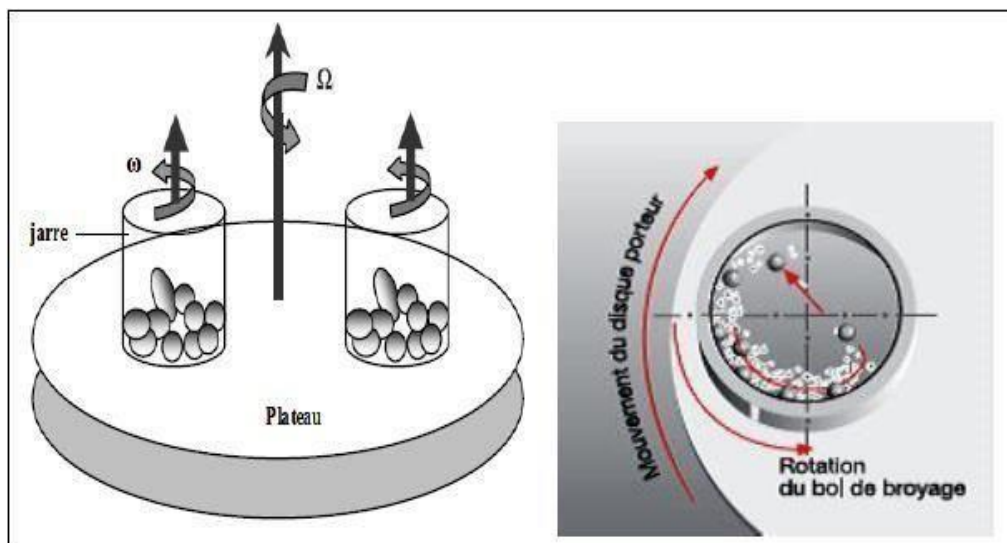


Figure I-18 : Schématisation d'un broyeur à mouvement planétaire et de l'action des billes pendant le processus.

[40]

I.3.4.3.3. Conditions expérimentales de broyage

La difficulté de la technique de mécanosynthèse est de prévoir quel sera le produit final pour des conditions de broyage données. Dans la plupart des cas, c'est une approche empirique qui permet de dégager l'influence des paramètres de broyage. Ce paragraphe introduit tout d'abord les paramètres importants du broyage : la nature des poudres de départ, le broyeur (type du

broyeur, taille et nombre des billes, intensité et durée du broyage, etc...), puis l'atmosphère et la température de broyage. [40]

I.3.4.3.4. Nature des poudres

La structure, la taille et la forme des particules de poudre du produit final sont fortement liées aux caractéristiques du mélange de poudres initiales, telles que la nature chimique, la miscibilité des éléments, la granulométrie ou la dureté dont va dépendre la déformation subie (élastique, plastique) et la composition du mélange initial. Ainsi, il est plus facile d'élaborer des alliages à partir des éléments de propriétés voisins plutôt qu'à partir des éléments de propriétés complètement différentes. [41, 42]

I.3.4.3.5. Intensité de broyage

L'intensité de broyage a été définie grâce à des études paramétriques réalisées sur deux types de broyeurs "*instrumentés*", dans le cas où le broyage n'agit que par chocs. Il s'agit, d'une part, de deux broyeurs planétaires, les "*Pulverisette 5*" et "*Pulverisette 7*", qui ont été rebaptisées G₅ et G₇ après avoir été instrumentées, d'autre part, d'un broyeur à vibrations verticales, la "*Pulverisette 0*" que l'on nommera par la suite P₀, et qui fut également instrumentée. Ces trois broyeurs ont donc été légèrement modifiés, entre autres en étant reliés à des boîtiers électroniques, afin de pouvoir maîtriser tous les paramètres nécessaires au calcul de l'intensité de broyage. [41, 42]

I.3.4.3.6. Temps de broyage

Le temps de broyage est un paramètre très important. Il est choisi de façon qu'un état stationnaire entre les phénomènes de fracture et de soudage des particules de poudre soit atteint à la fin du processus. L'état stationnaire signifie que la composition de chaque particule est proche de celle du mélange des poudres de départ. [41, 42]

I.3.4.3.7. Rapport massique billes/poudre RBP

Ce rapport doit être choisi de façon judicieuse car il est intimement lié au nombre de collisions par unité de temps qui augmente avec l'augmentation du nombre de billes. De plus, l'augmentation de la fréquence de collisions entraîne une élévation de la température locale qui favorise le processus de diffusion. Généralement, le rapport RBP est compris entre 10:1 et 20:1. Dans le cas du broyeur planétaire, la valeur 20:1 est la plus utilisée. Alors ce rapport présente un

effet significatif sur le temps nécessaire pour atteindre une phase particulière dans la poudre broyée. Ce temps est d'autant plus court que le rapport RBP est grand. [41, 42]

Atmosphère de broyage L'une des limitations du broyage mécanique réside dans les risques de contamination associés à l'atmosphère de broyage et/ou aux particules de matière qui peuvent être arrachées aux outils de broyage (jarres et billes) au cours des chocs. Pour empêcher des réactions, telles que l'oxydation, de se produire, on utilise des outils de nature comparable à celle des mélanges à broyer. Les jarres doivent être scellées dans une boîte à gants sous atmosphère non réactive (Ar, He) ou sous vide secondaire. Toutefois, certains broyages sont réalisés sous atmosphère gazeuse non neutre (O₂, N₂, H₂, etc.) afin de faire réagir le matériau avec celle-ci ; on parle alors de "*broyage réactif*". [43-45]

I.3.4.3.8. Température de broyage

Lors du broyage, la poudre est soumise à d'importantes contraintes de cisaillement, il en résulte un pic de température au niveau de l'impact. Cette élévation de température peut être significative, et favoriser certaines transformations thermiquement activées. Toutefois la température locale reste inférieure à la température de fusion. A ce pic local de température vient s'ajouter une augmentation de la température moyenne des outils de broyage qui dépend essentiellement du broyeur utilisé et des paramètres de broyage. Il est très difficile de mesurer la température locale pendant le broyage, cependant on peut l'estimer en utilisant des modèles appropriés. La température mesurée la plus élevée (180 °C) a été atteinte lors du broyage d'un alliage Ni-Zr. Cependant, dans certains cas, la température atteinte pourrait être supérieure à 1000 °C, comme cela a été estimé dans le cas du broyage de l'hydroxyde d'aluminium Al(OH)₃. [45-49]

I.3.5. Applications et utilisations des nanomatériaux

Aucun secteur industriel ne restera à l'écart de la révolution 'Nano' dans le domaine de l'environnement, le rapport surface/volume favorable des particules permet de piéger des polluants en quantité importante, de manière sélective intéressante. Il s'agit de réduire les émissions de polluants, traiter les effluents et purifier les gaz. Des applications se dégagent dans le secteur médical : les prothèses à base de bio nanomatériaux et les supports de médicaments pour cibler et traiter les maladies. [45-49]

- Les nanomatériaux à surface spécifique élevée, apportent des solutions pour améliorer le rendement des systèmes énergétiques et développer les énergies propres ;
- On peut citer les nano-poudres de carbone pour les piles à combustible, les nanotubes pour le stockage de l'hydrogène ;
- La miniaturisation et l'intégration dans le domaine des technologies de l'information sont des enjeux importants où interviennent les nanomatériaux ;
- Les applications et les potentiels de ces nanomatériaux sont extrêmement variés et sont considérées dans tous les domaines, allant du magnétisme à l'optique en passant par la catalyse, les batteries, l'environnement, la mécanique ;
- Les nano-objets sont incorporés ou produits dans une matrice pour apporter une nouvelle ou modifier des propriétés mécaniques, optiques, magnétiques ou thermiques, dans les produits cosmétiques, dans les vernis, peintures, béton, encre d'imprimante. Les composites chargés en nanotubes de carbone en sont un bon exemple. Ces nano-poudres sont déjà utilisés dans de nombreuses applications industrielles. Par exemple :
- Les fumées de silice dans le béton pour améliorer sa fluidité et ses propriétés mécaniques ;
- L'alumine ultrafine destinée au polissage des disques durs en microélectronique ;
- Le noir de carbone utilisé dans les encres d'imprimante et les pneumatiques ;
- Les pigments colorés organiques et minéraux pour peintures et vernis ;
- Les nanoparticules de dioxyde de titane comme protection au rayonnement ultraviolet dans les crèmes solaires. [45-49]

I.4. Généralités sur les matériaux étudiés

I.4.1. Titane et leurs alliages

I.4.1.1. Titane pur

Le titane est un élément chimique, de symbole Ti et de numéro atomique 22 et de masse atomique de 47.9 g. L'élément Titane est le 10ème élément le plus abondant de la croûte terrestre. Il provient de deux principaux minerais :

- Le rutile: Forme naturelle du bioxyde de titane TiO_2 ;
- L'ilménite: c'est un titanate de fer impur: TiO_3Fe .

C'est un métal de transition léger, résistant, d'un aspect blanc métallique et qui résiste à la corrosion. Il est principalement utilisé dans les alliages légers et résistants. Il possède à la fois les qualités d'élasticité et de ductilité d'un métal à cœur et en surface l'inertie chimique d'un oxyde passivant. En d'autres termes. C'est le TiO_2 : blanc du titane qui constitue l'essentiel du marché aujourd'hui: excellent pigment d'un blanc pur (oxyde de titane). [45-49]



Figure I-19 : Oxyde de titane. [49]

I.4.1.1.1. Structure et composition

a) Structure

Le titane peut exister sous 2 formes cristallines qui se différencient par la nature du réseau cristallin avec transformation réversible à 882°C . Le titane peut cristalliser dans le système Hexagonal Compact (HC); c'est le titane alpha ($\text{Ti-}\alpha$) qui constitue la forme la plus stable à température ordinaire. Il peut également cristalliser dans le système cubique centré (CC); c'est le titane bêta ($\text{Ti-}\beta$) qui existe aux températures élevées jusqu'au point de fusion. Les formes α et β constituent deux variétés allotropiques. β étant plus léger que α . [45-49]

b) Composition

Le Titane "*commerciallement pur*" est en fait un alliage de Ti avec l'oxygène dans déconcentrations définissant quatre degrés de pureté (Tableau I-6) :

Tableau I-6 : Composition des quatre types de titane "*commerciallement pur*". [45-49]

	Composition chimique (en % en poids)				
	O max.	O min.	C max.	H max.	Ti
grade 1	0,12	0,05	0,06	0,013	Reste
grade 2	0,18	0,05	0,06	0,013	Reste
grade 3	0,25	0,05	0,06	0,013	Reste
grade 3	0,35	0,05	0,06	0,013	Reste

Le Titane peut contenir aussi d'autres impuretés en insertion tels que l'H, L'N et le C. Les propriétés mécaniques du titane varient en fonction de la teneur en impuretés. L'augmentation du pourcentage en O_2 entraîne une diminution de l'allongement à la rupture, une augmentation de la résistance à la traction et de la limite élastique à 0,2 %. L'H est un élément fragilisant entraînant une diminution importante de la résistance au choc. [45-49]

I.4.1.2. Alliages du titane

Selon La chénit, il existe 3 catégories d'alliages de Ti selon la nature d'éléments d'addition :

a) Alliages alpha

Dans ces alliages, les éléments d'addition du Ti sont des stabilisants alphas (éléments alpha gènes). Ces éléments élèvent la température de transition α - β et sont solubles dans la phase α . Ils peuvent être des métaux (Al, Sn) ou d'autres éléments (O_2 , N et C). Ces atomes donnent une solution d'insertion car leurs diamètres atomiques sont inférieure de 0,59 fois par rapport à celui du métal de base Le plus important de ces alliages est (5 % Al et 2 % Sn). Le principal reproche fait aux alliages α est leur faible résistance à la corrosion sous tension. [45-49]

b) Alliages Béta

Dans ce cas, les éléments d'addition du Ti sont des stabilisants β qui abaissent la température de transition permettant l'existence de la structure β à température ambiante. Il peut s'agir d'éléments qui cristallisent dans le système cubique centrée et qui possèdent un rayon atomique proche de celui du Ti. Dans ce cas, leur miscibilité est complète à température élevée.

Ces éléments sont le vanadium (V), le niobium (Nb), le tantale (Ta) et le molybdène (Mo). Le chef de file des alliages β est le $Ti_{13}C_{11}A_3$ (13 % Vanadium, 11 % Chrome et 3 % d'Aluminium).

c) Alliages biphasés alpha-béta

Dans ce cas, les éléments d'addition appartiennent aux deux familles de stabilisants. Ces alliages représentent un compromis entre les propriétés des deux structures. Ils se caractérisent par une structure d'équilibre à 2 phases où la phase β ne représentant au plus que 20 % entraînant donc une plus grande malléabilité. L'un des alliages α - β les plus importants et le plus couramment utilisé en dentisterie (implantologie) est le $TiAl_6V_4$ (6 % Al comme stabilisant α et 4 % V comme stabilisant β). [45-49]

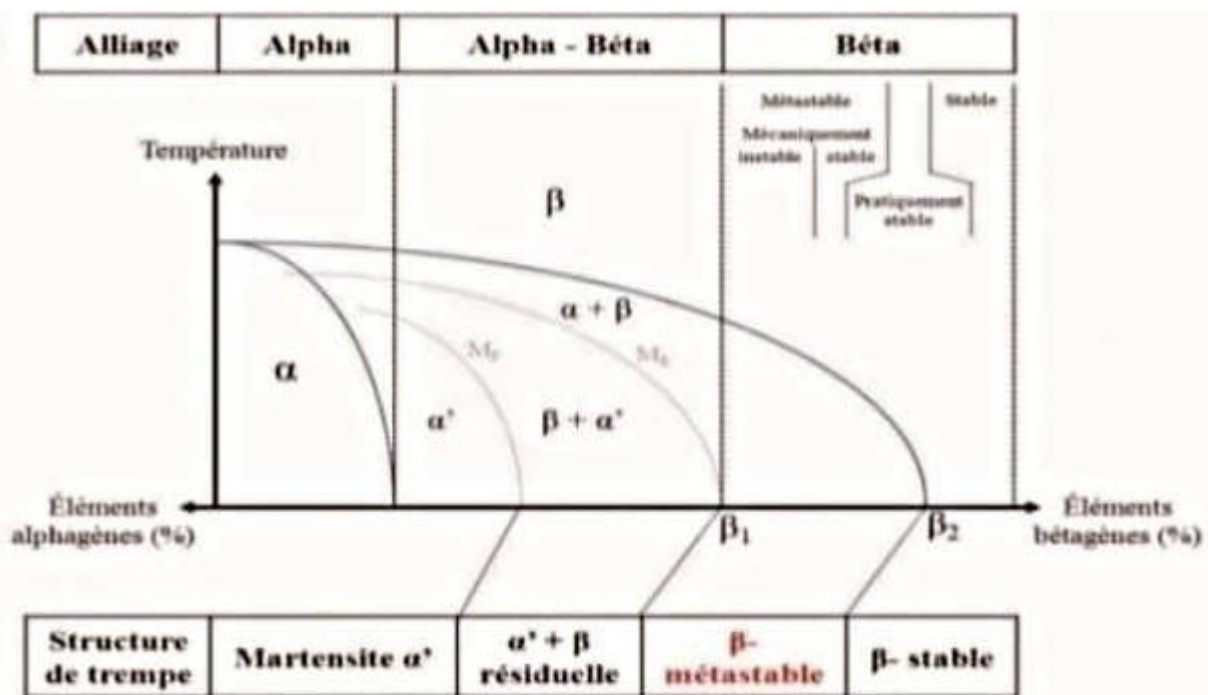


Figure I-20 : Classification des alliages de titane en fonction de leur composition chimique. [42]

I.4.2. Propriétés du titane et de ses alliages

a) Propriétés physiques

- La densité du titane : Est la plus faible des métaux utilisés en odontologie. Ceci permet de réaliser des prothèses confortables pour le patient par leur faible poids ;
- La conductivité thermique : Valeur intermédiaire entre les alliages précieux et non précieux. Elle représente un avantage pour les couronnes sur dents vivantes en évitant des sensations désagréables de froid ou de chaud ;

- Le Coefficient de Dilatation Thermique(CDT) ($8,5 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}$): Voisin de celui de la dentine mais plus bas que celui de la céramique feldspathique conventionnelle, il impose, pour la réalisation de couronne céramo-métallique sur une chape en titane une céramique adaptée ;
- La température de fusion élevée = $1670 \text{ }^\circ\text{C}$ pose un problème lors de la mise en forme par coulée et nécessite des systèmes de pression-aspiration ;
- La transformation allotropique à $882 \text{ }^\circ\text{C}$ nécessite le recours à des céramiques basses fusions en cas de TCM. [50, 51]

b) Propriétés mécaniques

En effet, les propriétés mécaniques varient en fonction de la teneur en impuretés. Exemple: la teneur croissante en Fe ou en O_2 améliore la résistance à la rupture et élève la limite élastique du titane. Pour les applications dentaires, la coulabilité est déterminante. Quelques alliages sont proposés tels que le Ti_{30}Pd et le Ti_{50}Pd . [50, 51]

Tableau I-7: Propriétés mécaniques du titane. [50]

Propriétés mécaniques	Titane Tcp	TA6V
La rigidité en GPa	80 à 100	107
Limite élastique en MPa	750	960
Ténacité en MPa	800	980
La ductilité (L'allongement à la rupture en %)	10	14
La résistance à la traction en MPa.	290 à 410	-
La dureté (VHN)	190 à 200	300

c) Propriétés biochimiques

Le titane est un matériau très électronégatif et donc très réactif au contact de l'air, de l'eau ou de tout autre électrolyte. Il s'oxyde et forme une fine couche oxydée en surface de 10 à 20 nm: c'est le phénomène de passivation. Cette couche d'oxyde de titane est très résistante et protège des attaques chimiques, en particulier des fluides biologiques. Elle est insoluble et empêche la libération d'ions au contact des fluides biologiques. Toutefois, la présence d'ions

fluor, libérés par exemple par les gels fluorés, est susceptible de perméabiliser cette couche de TiO₂. De même, l'agression mécanique peut détruire cette couche. [50, 51]

I.4.3. Alliages base de Ti-Nb

Les AMF à base Ti-Nb sont un type de matériau développé récemment pour des applications biomédicales. L'intérêt suscité pour ces biomatériaux provient principalement du fait que ceux-ci sont constitués exclusivement d'éléments jugés biocompatibles et présentent un module de rigidité relativement faible par rapport aux autres biomatériaux. Ceci les différencie donc des AMF à base Ti-Ni qui contient environ 50 % de Nickel, un métal allergène. L'usage de la nation (Ti-Ni) comme biomatériau n'est toutefois pas banni, seulement restreint à des applications précises où ses propriétés de mémoire de forme sont très avantageuses. [52]

La composition chimique des AMF à base Ti-Nb est choisie de façon à permettre une transformation martensitique aux environs de la température corporelle. Ces alliages contiennent donc un minimum de 22at.% de niobium. De plus, un troisième et quelques fois un quatrième élément d'alliage principal sont ajoutés. [52]

Ces éléments d'alliages sont : Zr, Ta, Mo, Au, Pd, Pt, Al, Ga, Ge et O. Actuellement, les alliages les plus prometteurs pour les applications biomédicales sont les alliages ternaires et quaternaires Ti-Nb-Zr, Ti-Nb-Ta et Ti-Nb-Zr-Ta. [52]

Pour ce qui est de l'effet de la concentration en Nb dans les AMF à base Ti-Nb, celle-ci a pour effet de diminuer l'allongement maximum de transformation martensitique et la température de transformation martensitique lorsqu'elle augmente de 15 à 35 %.

I.5. Conclusion

Dans ce chapitre, nous essayerons de faire le tour des définitions et l'élaboration des biomatériaux plus l'ensemble des champs d'application chirurgicale où l'utilisation des biomatériaux est importante. Ainsi que les différentes classes de biomatériaux. Et nous pouvons résumer l'utilisation et les principaux problèmes avec chaque catégorie. Pour conclure, les biomatériaux sont au centre d'innovations importantes dans le traitement des traumatismes, de certaines affections (en particulier cardio-vasculaires) ou du vieillissement.

Des progrès se poursuivent actuellement dans le cadre du génie tissulaire en s'intégrant dans une approche plus large qui fait appel aux avancées techniques de la chimie des polymères, des biotechnologies, et de la thérapie cellulaire et génique. Cette approche pluridisciplinaire vise à associer dans une même unité fonctionnelle un matériau (synthétique ou naturel) si possible dégradable, et une composante cellulaire, dans une architecture tridimensionnelle. Il s'agit de favoriser avec ces nouveaux biomatériaux hybrides, l'aptitude de l'organisme à se réparer. De ce champ d'investigations, des innovations importantes sont attendues, en particulier dans le domaine du remplacement des vaisseaux. Du génie biologique et médical au génie tissulaire, les biomatériaux occupent toujours une place centrale.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

REFERANCES BIBLIOGRAPHIQUE

- [1] M. EricWers, "Elaboration d'un biomatériau poreux à base d'une matrice vitreuse induisant le phénomène d'ostéoconduction". Thèse / université de rennes /Chap.1, p(11- 16). (2014)
- [2] M. Mansouri Naima, "*cour en généralités sur les biomatériaux* ", université Batna 2. (2017)
- [3] A. Magnaudeix, J. Usseglio-Grosso, "*Élaboration de biomatériaux céramiques optimisés pour l'ingénierie tissulaire osseuse*", Le journal français Open Edition. (2021)
- [4] R. Caroline, "*Corrosion et anticorrosion dans le domaine biomédical – Cas des prothèses articulaires et dentaires*". Professeur des universités, Rabelais de Tours, France,chap. 29, p (721-741). (2004)
- [5] N. Vandecandelaere, "*Élaboration et caractérisation de biomatériaux osseux innovants à base d'apatites phospho-calciques dopées*". Thèse Doctorat de l'université de Toulouse. (2012)
- [6] C. Richard, "*Corrosion et traitements de surface des biomatériaux*". Article de référence. Professeur Université de Tours François Rabelais. (2010)
- [7] R. Caroline, "*Élaboration et caractérisation de biomatériaux*". <https://www.inserm.fr>.2009
- [8] S. Hamza, "*Cours en biomatériaux avancés*". Mastère Biotechnologie Industrielle. Laboratoire de Recherché en Biomécanique et Biomatériaux Orthopédiques de l'Institut National Tunisie. (2009)
- [9] M. Naima, "*Elaboration d'un biomatériau poreux*". <https://www.passeportsante.net>. (2003)
- [10] F. HOUSSAINI, "*biocompatibilité des métaux, alliages et céramiques*". <https://www.orthopedie-du-parc.fr>. (2010)
- [11] J. Adrien.-P. Schwitzguébel, C. Haas, A. Lädermann, "*La prothèse totale d'épaule inversée* ". Article, revue médicale suisse, Fig.1. (2016)
- [12] J. Cheylan, C. Archien, "*Biocompatibilité des métaux, alliages et céramiques dentaires*". volume 16. p (174-175). Université Henri Poincaré Nancy, paris. (2005)
- [13] J. Haas, "*Traitements de surface des biomatériaux*". <https://www.chirurgien-cardiaque.com>. (2012)
- [14] M. Naili, "*Modalisation géométrique d'une prothèse total de hanche* ".Mémoire de magister, université de Batna, (2008).
- [15] M. El hassouni, "*Biomatériaux pour la reconstruction osseuse*". Licence chimie analytique, Université Sidi Mohamed Ben Abdellah de Fès. (2012).
- [16] G. Gregoire, B. Grosogeat, P. Millet, PH. Rocher, "*Alliages dentaires*". Support de Cours, Société Francophone des Biomatériaux Dentaires (SFBD). (2010)

- [17] V. Legrand, *"Etude de la fatigue d'instruments endodontiques en alliage à mémoire de forme du type NiTi"*. Thèse / Université De Bretagne Occidentale. (2015).
- [18] A.Mestar, *"Elaboration et validation d'un modèle numérique pour le comportement mécanique d'une prothèse du genou"*. Mémoire magister en physique université d'Oran, 2014.
- [19] D. foucat, *"Effets de la présence d'un grillage métallique au sein du ciment scellement des cupules des prothèses totales de hanche"*. Thèse de Doctorat de l'Université Louis Pasteur – Strasbourg. (2003)
- [20] M. El hassouni, *"Biomatériaux pour la reconstruction osseuse"*. Licence chimie analytique et industrielle, Université Sidi Mohamed Ben Abdallah de Fès. (2012).
- [21] M. Naili, *"Modalisation géométrique d'une prothèse total de hanch"*. Mémoire de magister, université de Batna. (2008)
- [22] D. Geiger, *"Modélisation géométrique d'une prothèse total de hanche"*. Osto articulaires. Université Paris 7, C.N.R.S. France. (2015)
- [23] D. Geiger, <https://www.lenntech.fr>. (2008)
- [24] K. Mostefa, *"la différence entre la couronne en zircone et la couronne céramo-métallique"*, Article, chirurgien Dental Center, Blida. (2020)
- [25] M. Repars, M. Lambotte J.C, Musset T. Chaixo, *"Prothèse totale de hanche avec cupule à double mobilité scellée"*. Langlais f, llsarrague. (2012)
- [26] A. Kanjer , *"Efficacy of SMAT and Laser shock peening surface mechanical treatments on the high temperature oxidation resistance of titanium alloys"*. University of Burgundy.June (2018)
- [27] A. Kanjer, <https://www.afmps.be>. (2018)
- [28] H. Kermouuche, *"Electrodéposition du zinc et ses alliages : Zn-Co et Zn-ni sous champ magnétique"*, Thèse, université badjimokhtarannaba .(2018).
- [29]H. Kader, <https://www.aquaportail.com>. (2017)
- [30]J. Camps, *"Notions de biocompatibilité"*, Support de Cours, Université Médicale Virtuelle Francophone, 2009.
- [31] M. BELGHERRAS, *"Comportement mécanique du ciment orthopédique sous chargement dynamique "*. Thèse doctorat année universitaire. (2017/2018)
- [32] A. Thorel, *"Nanomaterials-towards engineering applications"*, Rapport sur l'atelier, Montréal. (2000).
- [33] P. Costa, *"Nanomatériaux - Propriétés et applications"*. Article, Ingénieur général de l'Armement, techniques ingénieur. (2001)

- [34] D. Belfennache, "*Élaboration et étude de nanoparticules au/TiO₂ et Ag/TiO₂*". Mémoire Magister en Physique. Université Constantine. (2010)
- [35] N. Boukherroub, "*Effet des conditions de broyage sur les propriétés structurales et magnétiques des nanomatériaux FeAl élaborés par mécano synthèse*". Thèse de Doctorat. Université Boumerdes. 2014-2015.
- [36] O. Bouchenafa, "*Mécanosynthèse et matériaux de construction : optimisation et application pour la clinkérisation et la géopolymérisation*". Université Paris Est. (2019)
- [37] M. Jean-Louis Lorrain, D. Raoul, "*Nanosciences et progrès médical*". *RAPPORT*, Colloque Nanosciences et Médecine du XXIème siècle. (2004)
- [38] S. Galdeano, "*Influence des conditions de broyage sur la distribution de nanoparticules magnétiques (Fe, Co) dans une matrice de cuivre*", Thèse de Doctorat, Université de Paris 2001.
- [39] O. Bouchenafa, "*Mécano synthèse et matériaux de construction : optimisation et application pour la clinkérisation et la géopolymérisation*". Article. Université De Paris-Est. (2019)
- [40] K. TAYEB, F. GASMI, "*Etude morphologique, microstructurale et magnétique d'un alliage nanostructuré Ni₈₀Co₁₇Mo₃*". Mémoire de Master. Université Ahmad Draia-Adrar ,p (49-55). (2020)
- [41] J. Eckert, L. Schultz, E. Hellstern, K. Urban, "*Glass- forming range in mechanically alloyed Ni- Zr and the influence of the milling intensity*". Journal of applied physics p (3224-3228). (1988)
- [42] Y. S. Kwon, K. B. Gerasimov, S. K. Yoon. "*Ball temperatures during mechanical alloying in planetary mills*". Journal of alloys and compounds, p (276-281). (2002)
- [43] Z. Sparchez, I. Chicinas, O. Isnard, V. Pop, F. Popa. "*Mechanical alloying of Ni₃Fe in the presence of Ni₃Fe nanocrystalline germs*". Journal of alloys and compounds, p (485-488). (2007)
- [44] M. GHERIB, "*Elaboration et caractérisation des matériaux nanostructurées et leurs propriétés (physiques et mécaniques)*". THÈSE De Doctorat, Université Badji Mokhtar Annaba. (2013)
- [45] Niihara K., "*The certenial memorial issue*". Article, techniques de l'ingénieur, vol 99, p (971-974). (1991).
- [46] M. Grafoute, "*Étude des propriétés structurales et modélisation de poudres nanostructurées de fer obtenues par broyage mécanique*". Thèse de Doctorat, Université de Maine. Octobre (2004)
- [47] H. Gleiter. "*Nanostructure materials: basic concepts and microstructure*". Article, Jurnal Acta Materialia, volume 48, p (1-29). (2000)
- [48] C. Roco, "*International Strategy for Nanotechnology Research*". Journal of nanoparticles, volume 5-6, p (353-360). (2001)

- [49] J. M. Meyer, "*Le titane en dentisterie: quels développements jusqu'à ce jour?*". Journal de biomatériaux dentaires, p (5-29). (1993)
- [50] R. Martene, <https://www.titane-services.eu>. (2014)
- [51] R .Badi, "*Comportement tribologique et faisabilité d'une architecture de prothèse de hanche*". Magistère en mécanique Année Universitaire Batna. (2009).
- [52] S. khoualdi, "*Conception géométrie d'une prothèse totale, en matériau*". Mémoire viscoélastique, Alger. (2013)

CHAPITRE 2
MATERIAUX ET TECHNIQUES
EXPERIMENTALES

II. Introduction

Dans ce deuxième chapitre on présente une partie expérimentale pour la caractérisation des matériaux étudiés (Ti-25Nb-25Zr). Plusieurs techniques ont été mises en œuvre pour la caractérisation structural, mécanique, et tribologique telles que; Microscope électronique à balayage, Diffraction des rayons X, Microduromètre, Rugosité en deux et trois dimensions, et enfin usure en contact.

II.1. Matériau étudié et synthèse

II.1.1. Matériau étudié

Les alliages de titane, constitués uniquement d'éléments non toxiques, représentent une excellente alternative à divers matériaux. Plus précisément, les alliages de titane de type stabilisable suscitent un grand intérêt dans les applications biomédicales. [01]

Les échantillons étudiés dans ce travail sont des poudre élémentaires de Ti, Nb et Zr (Ti 25 %, Nb25 %, Zr 25 %) d'un pureté supérieure (Ti 99,98 %, Nb 99,97 %, Zr 99,98 %) et d'une taille de particule inférieure (Ti < 50, Nb < 55, Zr < 55) le Zr est ajouté comme éléments tertiaire en raison de biocompatibilité supérieure ainsi que de sa capacité de réduction d'autres formations de phase indésirable telles que la phase oméga (Ω).

Les échantillons étudiés pour fabriquer de nouveaux nano-biomatériaux à base de titane de type (béta), Ti-25Nb-25Zr au laboratoire, université, Larbi Ben M'hidi Oum el bouaghi.

Tableau II-1: Les caractéristiques de poudres de départ.

Caractéristiques	Titane	Niobium	Zirconium
Pureté	> 99,99 %	> 99,97 %	> 99,98 %
Taille de particule	< 50	< 55	< 55
O (at, %)	0,156	0,312	0,212
Fe (at, %)	0,0053	0,0004	0,0002
N (at, %)	0,0013	0,0014	0,0031
H (at, %)	0,008	0,0021	0,0009
C (at, %)	0,018	0,009	0,001
Point de fusion	1672	2469	1851
Morphologie des particules	Angulaire	Angulaire	Angulaire
Densité	4,5	8,59	6,41
Propriétés de production	Hydruration	Hydruration	Hydruration

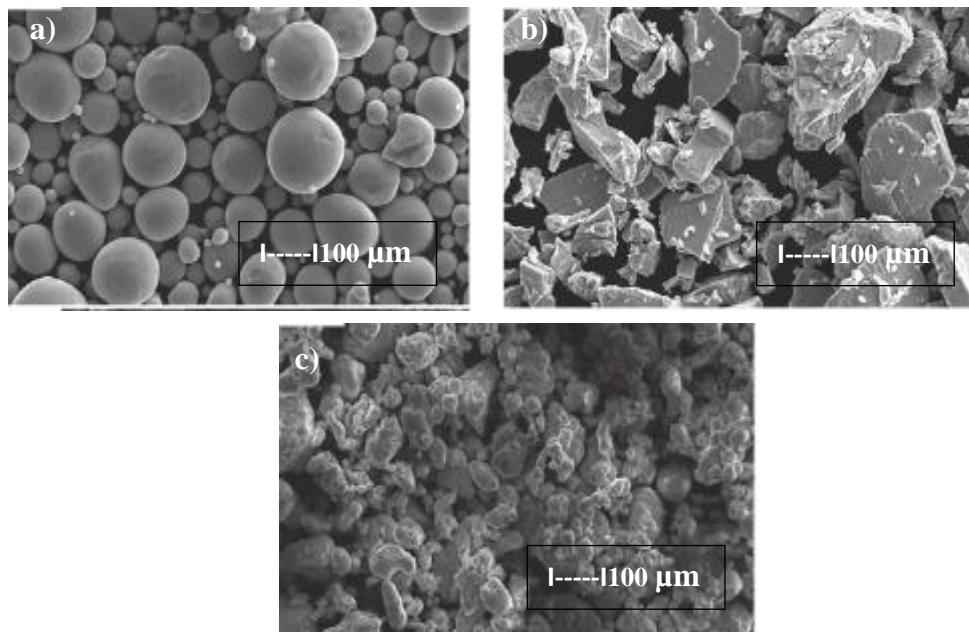


Figure II-1 : Image par MEB (100µm) de poudre élémentaire ; a)-Ti, b)- Nb et c)- Zr. [01]

II.1.2. Synthèse

II.1.2.1. Broyage mécanique à haute énergie

Pour obtenir un mélange homogène de poudre synthétique avec une nanostructure, la poudre initiale de chaque formulation a été mise en forme mécaniquement en sphère pendant différents temps à (2 h, 6 h, 12 h, 18 h) sous atmosphère d'argon à température ambiante, via un broyeur planétaire à billes (*Fritsch Pulverisette 7*), flacons (80 ml) et billes (diamètre 10 mm) le rapport pondéral billes ou poudre était de 20 La fabrication a été réalisée par des cycles de broyage de 30 minutes à 400 tr/min, suivis d'une période de repos égale (30 minutes)

a) Principe

L'échantillon est fragmenté surtout par l'impact puissant des billes de broyage et en partie par l'effet de friction généré entre les billes et la paroi du bol de broyage. Pour cela, les bols de broyage sont entraînés par un plateau principal en rotation autour de leur axe et dans le sens inverse. À partir d'une certaine vitesse, la force centrifuge décroche l'échantillon et les billes de la paroi intérieure du bol de broyage. Les billes de broyage traversent le bol en diagonale, à une vitesse extrêmement élevée, et fragmentent l'échantillon sur la paroi opposée. Grâce à ses bols de broyage encastrés, le micro-broyeur planétaire hautes performances (*PULVERISETTE 7*) premium line atteint pour la première fois une vitesse de rotation de bol pouvant atteindre 2 200 tr/min et 95 fois l'accélération de la pesanteur. L'apport d'énergie obtenu est de 150 %

supérieur à celui des broyeurs planétaires classiques. Il donne des résultats de broyage ultrafins de l'ordre nanométrique en un temps record. L'avantage pour vous : un énorme gain de temps pour obtenir la granulométrie souhaitée dans le domaine nanométrique. [02]

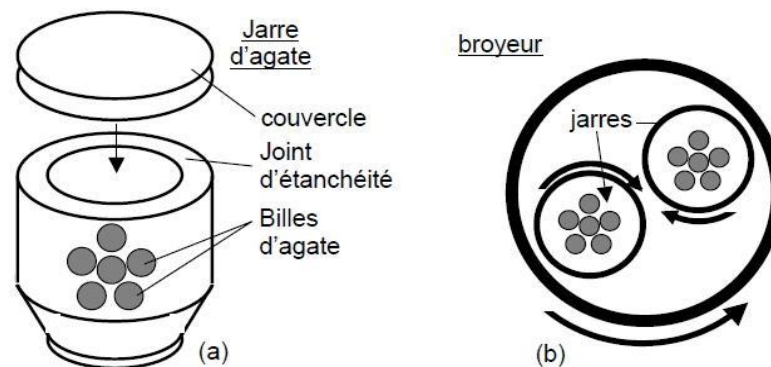


Figure II-2 : Schéma expliquant le fonctionnement du broyeur planétaire. [02]

b) Appareillage

Le micro-broyeur planétaire (*PULVERISETTE 7 premium line*) fonctionne avec 2 bols de broyage de taille 20 ml, 45 ml ou 80 ml, qui sont en rotation avec un rapport de 1 : -2 par rapport au plateau principal. Nous proposons tous les bols de broyage en différentes tailles et en 6 matériaux différents afin d'obtenir toujours le meilleur résultat de broyage. Nous évitons ainsi toute contamination des échantillons résultant d'une abrasion indésirable, de manière ciblée. Nous recommandons d'utiliser des couvercles à injection de gaz premium line pour effectuer un broyage sous gaz inerte, un mécano synthèse et une activation, au fonctionnement rapide et sûr. En cas de broyage en suspension, nous proposons un dispositif de vidange qui assure une séparation simple et rapide de la suspension et des billes de broyage. [02, 03]



Figure II-3 : Broyeur à bille planétaires. (*PULVERISETTE 7 Premium line*). [03]

II.1.2.2. Compactage

a) Principe

La compression isostatique à chaud (CIC) est l'action simultanée de hautes pressions et de températures élevées (inférieures à la température de fusion de l'échantillon). Cette méthode permet l'élimination qu'aussi totale des porosités internes. Les pièces obtenues possèdent des propriétés mécaniques relativement élevées, tout en maintenant les caractéristiques dimensionnelles des pièces traitées. [04]

Les poudres broyées ont été pressées isostatiquement a chaud (*Hiped*) sous une pression de 300MPa, dans des compacts cylindriques ($\varnothing = 13$ mm).Les échantillons compacts ont été découpées et usinées en petits échantillon pour la :

- Caractérisation structurale ;
- Caractérisation mécanique ;
- Caractérisation tribologique.

b) Appareillage

Le pressage isostatique à chaud est une méthode de traitement des matériaux qui comprime les matériaux en appliquant simultanément des températures élevées de centaines à 2000 °C et un pressage isostatique de dizaines à 200 MPa. L'argon est le fluide sous pression le plus couramment utilisé.

La presse à chaud est très similaire à la hanche. Le fraisage, le forgeage et l'extrusion isostatique chaude

- Force maximale de 15 ou 25T selon le modèle ;
- Application de la charge par action d'un levier ;
- Lecture par manomètre indicateur de force ;
- Précision de la charge à la 1/2 T (demi-graduation) ;
- Vitres de sécurité en PTEG ;
- Vis de tare pour calibrer la force maximale de travail. [04, 05]

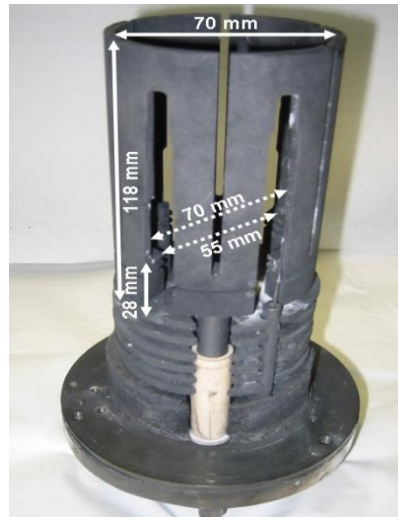


Figure II-4 : Presse isostatique à chaud (*Hiped*). [04]

II.1.2.3. Frittage

Le frittage est un traitement thermique au cours duquel la pièce acquiert la résistance et les dimensions voulues, ce traitement thermique s'effectue à une température inférieure au point de fusion du composant principal du matériau. Parallèlement, cette évolution entraîne une diminution importante (sinon complète) de la porosité initiale. Le frittage comporte 3 stades:

- Chauffage jusqu'à la température de frittage ;
- Maintient à cette température (isotherme) ;
- Refroidissement jusqu'à la température ambiante. La vitesse de chauffage et refroidissement doivent être contrôlées pour éviter une fissuration de la pièce. [03]

La poudre a été frittée à l'aide d'un four à vide élevé (10° bar) à 1100 °C pendant 4 h à un taux de chauffage ou refroidissement de 12 °C min ".



Figure II-5 : Four de frittage de type (Nabertherm). [05]

a) La température de frittage

La température idéale de frittage est de l'ordre de 2/3 ou 3/4 de la température de fusion du matériau à fritté et une élévation de la température peut favoriser le mouillage; Augmenter la solubilité ;Diminuer la viscosité.

b) L'atmosphère de frittage

Pendant le frittage, l'atmosphère protectrice du four de frittage doit protéger les produits à fritter de l'oxydation et réduire le plus possible la présence d'oxydes résiduels. Dans la métallurgie des poudres, les atmosphères sont de trois types durant le frittage, on peut se protéger de la corrosion à haute température sous atmosphère neutre (azote, argon) ; sous vide de 0) a 1 mm de mesure nous permet élimination des gaz contenue dans la poudre; atmosphère réductrice : (hydrogène, monoxyde de carbone) permet l'élimination des oxydes et empêche l'oxydation.

c) La vitesse de chauffe

La structure finale de notre fritté dépend de la vitesse de chauffe lors du processus de frittage (une vitesse de chauffe très faible, peut favoriser un grossissement de grains) Impureté selon les propriétés mécaniques d'un matériau sont souvent influencées par certaines impuretés. Comme on vient de décrire précédemment, la présence d'oxygène ou de vapeur d'eau dans l'atmosphère de frittage forme des oxydes aux joints de grains, créant ainsi une barrière de diffusion qui fragilise le matériau fritté.

d) La taille des grains

C'est un paramètre qui influe sur la densification et la diffusion. Plus la taille des grains est petite, plus le retrait est rapide. [06]

II.2. Technique de caractérisation

II.2.1. Caractérisation structurale

II.2.1.1. Microscope électronique à balayage

a) Principe

Microscopie électronique à Balayage est une technique de microscopie électronique qui par balayage de l'échantillon par un faisceau d'électrons est capable de produire des images de la surface d'un échantillon. Dans un microscope électronique à Balayage, un faisceau électronique balaye la surface d'un échantillon. L'interaction électron-matière génère alors plusieurs types d'émissions, comme le montre le schéma simplifié ci-contre. Les électrons secondaires permettent d'imager la surface de l'échantillon, avec un contraste topographique. Les électrons rétrodiffusés donnent une image avec un contraste chimique sur une surface plane. Les photons X rendent possible l'analyse chimique en spectroscopie à dispersion d'énergie (EDS). [07]

b) Appareillage

Un microscope électronique à balayage est essentiellement composé d'un canon à électrons et d'une colonne électronique, dont la fonction est de produire une sonde électronique fine sur l'échantillon, d'une platine porte-objet permettant de déplacer l'échantillon dans les trois directions et de détecteurs permettant de capter et d'analyser les rayonnements émis par l'échantillon.. [07]



Figure II-6 : Microscope électronique à balayage de type (FEG sigma HDVP). [07]

II.2.1.2. Diffraction des rayons X

a) Principe

La diffraction des rayons X (DRX) est une technique d'analyse qui permet d'étudier les différentes phases de matières et matériaux cristallins.

Si l'analyse élémentaire permet d'identifier et de quantifier les éléments chimiques constitutifs d'un matériau, la diffraction des rayons X (DRX) permet d'accéder à de nombreuses informations contenues dans l'arrangement même des éléments au sein d'un matériau. L'analyse qualitative par diffraction aux rayons X (DRX) permet ainsi d'identifier le ou les composés cristallisés présents dans un matériau ainsi que leurs formes cristallographiques. [08]

L'analyse quantitative par affinement selon la méthode de Rietveld ou par étalonnage spécifique permet quant à elle de déterminer les teneurs de ces composés à l'état de traces comme à l'état de composés majeurs. Les applications de cette technique sont multiples notamment dans les domaines de la métallurgie, de la géochimie, des céramiques, de la pharmaceutique, du médical.



Figure II-7 : Diffraction de rayons X de type (RIGAKU). [08]

II.2. Caractérisation mécanique

II.2.1. Dureté

L'essai de dureté est un essai qui caractérise la surface du matériau. C'est un essai simple et rapide à mettre en œuvre, y compris dans des conditions de production. Il ne permet pas de déterminer des caractéristiques fondamentales du matériau, mais il permet de comparer plusieurs matériaux entre eux, et de suivre l'évolution d'un matériau en cours de traitement. L'essai consiste à créer une empreinte avec un objet sous une certaine charge. Le degré de dureté obtenu est corrélé avec la limite élastique R_e et la limite à la rupture R_m :

- Il existe plusieurs essais normalisés. Dans tous les cas ;
- Il objet doit être stable, la direction de pénétration doit être perpendiculaire à la surface ;
- La surface doit être plane sur la partie mesurée, et débarrassée de matériaux étrangers, comme par exemple une couche d'oxyde.

a) Principe

Il consiste à enfoncer un pénétrateur dans le métal à essayer. La charge est constante et on mesure la dimension de l'empreinte. Elle est d'autant plus grande que le métal est plus dur. La dureté H s'exprime par le rapport de la force sur la surface de l'empreinte : [09, 10]

$$H = F/s \dots\dots\dots (II-1)$$

Cette grandeur s'exprime en MPa mais, par convention ce chiffre sera sans dimension.

a) Conditions de travail

Dans notre cas et afin d'effectuer le profil de dureté, nous avons utilisé un microduremètre de type (Zwick ZHV 2.5) avec un pénétrateur sous forme de pyramide en diamant, la microdureté est caractérisée par l'empreinte faite par un indenter sous une charge donnée durant dix seconde. Les mesures de dureté ont été réalisées sous une charge de 20 N, l'échantillon destiné pour les mesures de la dureté a été préalablement enrobé à la résine puis poli. La mesure de la diagonale de l'empreinte permet d'exprimer la dureté sous la forme suivante:

$$HV = 18544P / d^2 \dots\dots\dots (II-2)$$

P (N) : est la charge exercée sur la pointe de l'indenter pendant l'essai, d (mm): diagonale de l'empreinte.



Figure II-8 : Microduromètre de type Zwick ZHV 2.5. [11]

II.2.2. Rugosité

La rugosité de surface est une caractéristique importante à étudier. En plus de son influence sur l'aspect visuel et brillant et sur la sensation au toucher de la surface, il existe une relation directe entre la rugosité. Les propriétés mécaniques et le comportement tribologique du matériau. En général, un profil d'état de surface peut être décomposé en écarts géométriques de 3 ordres écart de forme, d'ondulation et de rugosité. L'état de surface est décrit suivant des paramètres attribués à chaque écart géométrique. Les paramètres P sont calculés sur le profil primaire, les paramètres R sont calculés sur le profil de rugosité et les paramètres W sont calculés sur le profil d'ondulation. Pour exprimer la rugosité, il est important d'étudier un profil (ISO 3274) prélevé au niveau de la surface à caractériser. Il existe une cinquantaine de paramètres de rugosité différents permettant de caractériser les états de surface, tous ne sont pas normalisés, d'autres comme R_z , R_y ou R_m ont disparu et d'autres sont normalisés (ISO 4287, 12085, 13565). Les paramètres d'état de surface des pièces étudiées avant et après usure sont obtenus au moyen.

D'un profilomètre optique qui est un appareil permettant généralement de déterminer les paramètres de rugosité d'une surface donnée et d'établir sa cartographie en 2 D et 3 D. Il utilise l'interférométrie en lumière blanche comme principe de base pour réaliser des mesures à haute résolution de surfaces étudiées en 3 D. [12]

L'objectif est composé d'un interféromètre de «*Michelson*» dont l'un des miroirs est la surface de l'échantillon. Le miroir représente le voisinage d'un point à la surface de l'échantillon réfléchissant la lumière. L'interféromètre est utilisé en coin d'air, c'est-à-dire que les miroirs ne sont pas parfaitement orthogonaux. Le caractère ondulatoire de la lumière est à l'origine

d'interférences lumineuses, là où les ondes se superposent mais uniquement pour une distance très précise entre les deux miroirs. Les franges d'interférence sont observées sur la surface à analyser et correspondent alors à des points de même altitude. Lors de l'acquisition, l'objectif muni de l'interféromètre balaye une hauteur correspondant au relief de l'échantillon; le système muni d'un détecteur de franges identifie les points situés à la même altitude. Le profilomètre fournit alors une carte de profilométrie de la surface analysée où chaque point (x, y) est associé à une hauteur (z). L'analyse de rugosité, allant du nanomètre jusqu'au millimètre, se fait en utilisant deux modes de fonctionnement disponibles: le mode VSI (Vertical Shift Interférences) et le mode PSI (Interférences Phase Shif).

Le mode VSI, basé sur l'interférométrie à balayage de la lumière blanche en incidence verticale, est dédié à la mesure des topographies qui n'excèdent pas une hauteur d'1 mm. Le mode PSI, basé sur le déphasage optique, est dédié à des mesures de rugosité qui ne dépassent pas 150 nm de hauteur. L'option «*Stitching*» permet, grâce à une platine motorisée et des logiciels de numérisation, de balayer rapidement de grandes surfaces.

D'un appareil dont le plus utilisé est le rugosimètre à palpeur (deux dimensions) de type surfiest SJ-410 assisté avec une imprimante type «*Mitutoyo*», ou profilomètre, qui délivre à partir de l'exploitation suivante une ligne de contacta. un enregistrement de profil ; b. une évolution des écarts géométriques correspond Ra et Rz, Ry et Ra: représente la moyenne arithmétique des valeurs absolues des écarts (Y_i) par rapport à la ligne moyenne. [13]



Figure II-9 : Rugosimètre de type (SJ-410 Mitutoyo). [14]

II.2.3. Caractérisation tribologique

a) Considération générales

Dans de nombreux cas, une réduction de l'usure est recherchée, ainsi qu'une minimisation du frottement, cause de dissipation de l'énergie mécanique. Mais dans certains cas, beaucoup de frottement avec peu d'usure est souhaité ou bien l'inverse, dans les procédés d'enlèvement de matière. Il existe différentes méthodes menant à l'acquisition de résultats relatifs à la qualification et à la quantification de la résistance à l'usure. Parmi elles, la mesure des coefficients spécifiques d'usure et de frottement ou la détermination du mécanisme dominant de la dégradation en usure. Une autre méthode a connu un développement intéressant. Il s'agit de l'établissement de cartes d'usure pour un état de surface donné et une configuration de contact fixée. Ces cartes peuvent être à deux ou trois dimensions et renseignent en général sur les mécanismes de dégradation pour de larges valeurs des paramètres.

b) Mécanisme d'usure

L'usure est le processus d'endommagement des surfaces en contact, sous l'effet du frottement. Les principaux mécanismes d'usure connus sont la suivante usure par adhésion, usure par abrasion, usure par érosion, usure par fatigue et usure par corrosion. Précisons par ailleurs qu'un tribosystème est susceptible d'évoluer dans le temps et d'être le siège de plusieurs mécanismes d'usure successifs ou simultanés qui agissent alors de manière conjuguée, en synergie. Dans notre cas trois tests sur bandes ont été réalisés et ont permis d'évaluer le comportement tribologique de ces matériaux, dans différentes conditions (Figure II-10). [15]

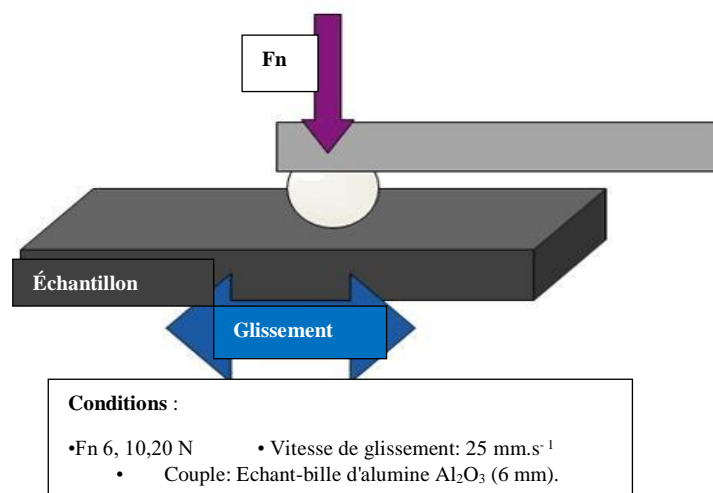


Figure II-10 : Réalisation et condition du test d'usure. [15]

II.2.3.1. Evaluation de coefficient de frottement

II.2.3.1.1. Contact tribologique ponctuel alternatif

Dans le cas d'un tribomètre bille sur plan, le contact est qualifié d'hertzien. Il permet d'accéder au coefficient de frottement et aux paramètres tribométriques d'un système tribologique en fonction des conditions opérationnelles. Ces analyses sont destructives et permettent de tester des échantillons circulaires et rectangulaires. La vitesse de frottement peut être modifiée ainsi que la charge appliquée. Ce tribomètre fonctionne avec une bille de diamètre 10 mm. La nature de la bille peut quant à elle être modifiée mais la plupart des essais menés au laboratoire utilisent une bille en Al_2O_3 .

Le coefficient de frottement est défini comme le rapport de la force tangentielle et la force normale. La force tangentielle est mesurée par des jauges de contraintes et le logiciel associé au tribomètre trace l'évolution de ce rapport en fonction de la distance de frottement. Les résultats des mesures dépendent énormément des conditions d'essais: vitesse de glissement du disque, charge appliquée, état de surface des échantillons, distance de glissement, couple de frottement en contact, humidité ambiante et température. La charge appliquée va impliquer des déformations du matériau qui peuvent être plastiques ou élastiques et régissent donc l'ensemble du réseau de contraintes superficielles. [16]

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

Les propriétés tribologiques d'usure par glissement (mouvement alternatif) pour les différents échantillons ont été évaluées à l'air sur un tribomètre muni d'un logiciel tribotester software suivant les normes ISO 7148, ASTM G99-95a, ASTM G 133-95, avec une humidité relative de 32 à 35 %, à une température de 20 à 25°C et un état lubrifié utilisant solution de Ringer. La bille en Al_2O_3 de 6 mm de diamètre, de dureté 835 HV et de module d'Young 310 GPa a été choisie comme antagoniste afin d'éviter des réactions chimiques supplémentaires. Pour nos essais, les paramètres expérimentaux sont représentés (Tableau II-2). Une photographie de l'appareillage utilisé est présentée dans (Figures II-11 et II-12).

Les principaux composants du système tribotester sont les suivants :

- Table porte-échantillons en mouvement alternatif;
- Capteur de température et d'humidité;
- Bille en Al_2O_3 ;
- Masses correspondantes à la charge appliquée.



Figure II-11 : Tribomètre (bille sur plant) de type (TRIBOtechnic). [17]

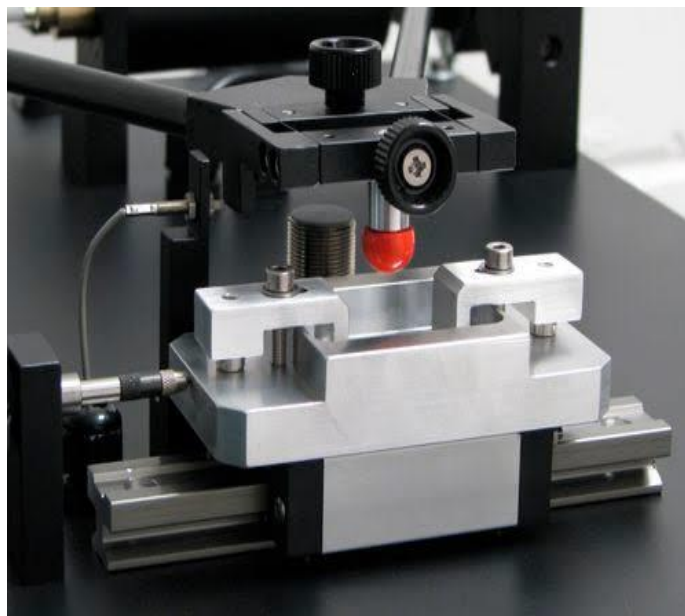


Figure II-12 : Système de tribotester. [17]

Tableau II-2 : Conditions de travail pour test d'usure en contact alternatif. [17]

Couple de frottement	Ti-25Nb-25Zr
Vitesse de glissement	25 mm.s ⁻¹
Charge appliquée	6N ,10,20N
Diamètre de la Bille	6 mm
Amplitude du glissement	5 mm
Température	20 à 25°C
Humidité	32 à 35%

II.2.3.2. Evolution de l'usure

II.2.3.2.1. Volume de métal perdu

a) Modèle d'usure

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

$$V (K.P.L/H.) \dots\dots\dots (II-3)$$

Avec les paramètres suivants:

V : le volume d'usure du matériau mou, K : constante ou coefficient d'usure, P : la charge, L : la distance parcourue, H : la dureté du matériau le plus mou. [18]

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

b) Quantification de la dégradation

La résistance à l'usure de la surface du matériau peut être évaluée selon différentes méthodes. Selon la configuration du contact, le volume d'usure du tribosystème en glissement est communément évalué en considérant que la trace d'usure laissée sur la plaque est une calotte

sphérique étendue dans le sens du mouvement et qu'elle est produite plutôt par usure que par déformation plastique.

La méthode de calcul que nous avons adoptée est basée sur la mesure de la largeur de la trace d'usure sur les échantillons. Cette largeur a été mesurée à l'aide d'un profilomètre mécanique SurfTest SJ-301, muni d'un logiciel d'acquisition d'image, permettant d'acquérir la grandeur des dimensions avec une précision de 1/10 de micromètres. Le profil et les données géométriques d'une race d'usure laissée par le contact d'une bille sur un plan (Figure II-13)

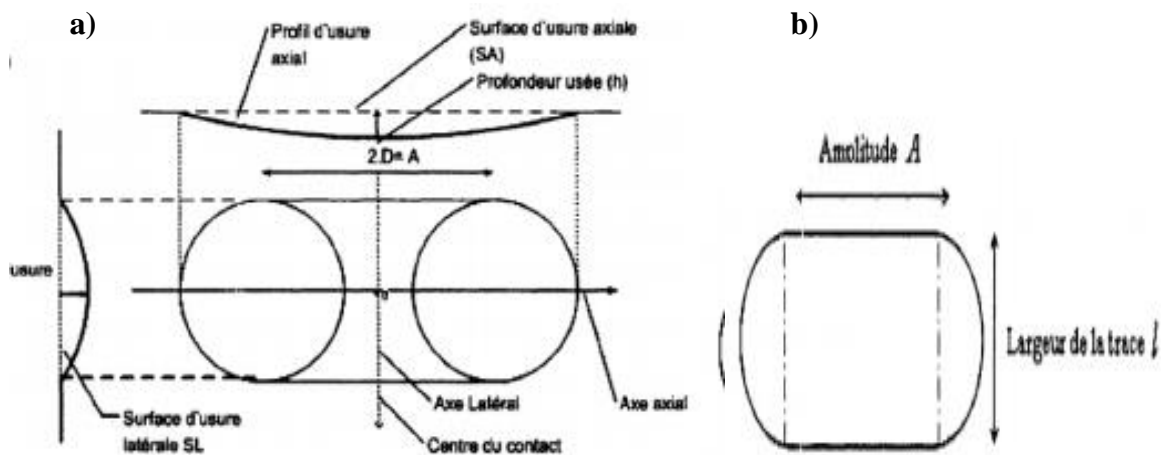


Figure II-13: a)- Présentation des paramètres d'usure, b)- Profil géométrique d'une trace d'usure. [19]

La section d'usure de la plaque est présentée comme une forme de calotte sphérique étendue dans le sens du mouvement dans le contact tel que schématisé ci-après (Figure II-15). Le volume de cette section usée est calculé analytiquement par la formule suivante :

$$V = \pi h^2 \left(R - \frac{h}{3} \right) + \left(R^2 \alpha - \frac{R}{2} \cos \alpha \right) \dots \dots \dots (II-4)$$

V: est le volume d'usure (µm), h : profondeur de la trace (µm), R : rayon de la bille (µm), α: angle entre l'axe de la bille et le bord de la trace (radian), I : largeur de la trace (µm). Les paramètres sont établis graphiquement à partir du rayon R et la largeur de la trace comme le montre le schéma suivant (Figure II-14).

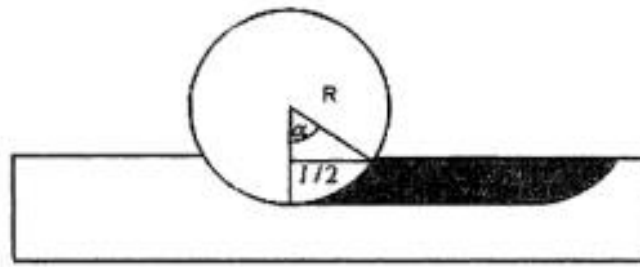


Figure II-14 : Enfoncement d'une bille dure dans une plaque molle.

Où $h = R (1-\cos\alpha)$ (II-5)

Et $\alpha = \arcsin (l/2R)$ (II-6)

Evaluation d'usure de la bille. Le frottement d'une bille sur un plan peut engendrer la formation d'un méplat sur la bille, permettant de déduire le volume de matière perdu par celle-ci. Ce volume est équivalent à celui de la calotte sphérique délimitée par le méplat dont il suffit de mesurer le diamètre (Figure II-13).

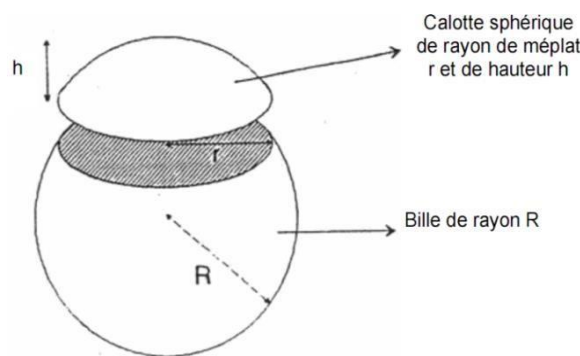


Figure II-15: Schéma illustratif d'une bille avec un bout de trace usé.

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

$V_{Bille} = \pi \times h^2 \cdot (R - h/3)$ (II-7)

$h = R - \sqrt{R^2 + r^2}$(II-8)

$V_{Bille} = \pi \times (R - \sqrt{R^2 + r^2})^2 \times (R - \frac{R - \sqrt{R^2 + r^2}}{3})$(II-9)

c) Calcul du taux d'usure

Le taux d'usure dans les systèmes de contact étudiés (Ti-25Nb-25Zr), se rapporte à l'usure combinée des deux corps antagonistes. Il est établi à partir de la mesure de la trace d'usure produite

sur la plaque. Cette grandeur est exprimée par le volume de la matière usée rapporté à la distance de glissement totale parcourue et à la charge appliquée au contact :

$$W = \frac{V}{f_n \cdot x} \dots\dots\dots (II-10)$$

Où W représente le taux d'usure ($\mu\text{m}^3/\text{N}\cdot\text{m}$). V: Volume d'usure (μm^3), F_n : la force normale du contact (N) et X : la distance totale parcourue (μm). [19]

II.3. Conclusion

Dans ce chapitre, nous présentons en détail les conditions opératoires spécifiques pour l'étude du comportement structurale, et terminologique des nanomatériaux Ti-25Nb-25Zr et, c'est-à-dire :

- la synthèse mécanique avec un broyeur planétaire à haute énergie ;
- caractérisations tribologique au point de contact sous mouvement alternatif, sous différentes conditions de chargement, plusieurs systèmes triadiques (contact, alterné) sont utilisées.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Y. Yang, "*Investigation of the martensitic transformation and the deformation mechanisms occurring in the super elastic Ti-24Nb-4Zr-8Sn alloy. Matériel chemistry*". Thèse INSA de Rennes. (2015)
- [2] A. Boucheham, "*Etude des alliages à base Co-Cr*". Mémoire de magister, Université de Constantine. (2010)
- [3] C. Suryanarayana, "*Mechanical alloying and milling*". Progress Mater. Sci. 46 1-184 (2001).
- [4] M. Harona Diarra, "*Procède de compactage a rouleaux : étude expérimentale et modélisation tridimensionnelle par éléments finis*", doctorat de l'université de Toulouse. (2008)
- [5] M. Eudier, "*Métallurgie des poudres, fabrication des produits frittés*". Technique de l'Ingénieur, M864, M866.
- [6] H. Kermouuche, "*Électrodéposition du zinc et ses alliages : Zn-Co et Zn-ni sous champ magnétique*", Thèse, université badji mokhtar annaba. (2018)
- [7] H. Belbarika, "*Mécanosynthèse a 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)
- [8] Y. Combres Y, B. Hampin, "*Traitements thermiques des alliages de titane*". Technique de l'ingénieur. M1335, 1-24. (1995)
- [9] D. L. Zhang, "*Processing of advanced material using high-energy mechanical milling*". Progress in Materials Science 49, 537-560. (2004)
- [10] J. B. Park, Y. Kon Kim, "*The biomedical engineering handbook*". Second Edition, CRC press, . (1999)
- [11] A. Loir, "*Elaboration de couches minces de carbone par ablation laser femtoseconde pour application aux biomatériaux implantables*". thèse, Saint-Etienne. (2004)
- [12] W.C. Oliver, and G.M. Pharr, "*An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments*". Materials Research.7, 1564-1583. (1992)
- [13] Y. Chen, "*Contribution à la physique du procédé de mécanosynthèse*". Thèse de l'Université d'Orsay : rapport CEA R-5620. (1992)
- [14] L. Avril, "*Elaboration de revêtements sur un acier inoxydable, simulation de la fusion par irradiation laser, caractérisation structurale, mécanique et tribologique*". Thèse, ENSAM Paris.(N° d'ordre. (2003-16)
- [15] O. Vingsbo, J. Schön, "*Gross Slip Criteria in Fretting*". Wear. 162-164. 347-356. (1993)

-
- [16] 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, 147-156. (1996)
- [17] Wang, J. G. Facile Design and Fabrication of Two-Way Shape Memory TiNi Springs with Narrow Hysteresis. J. Mater. Eng. Performa. 21, 1214–1219. (2011)
- [18] E. Filder, P. montmiton "*Théorie de l'usure -Mesure, caractérisation des contacts et vitesse d'usure*" article. www.technique-ingenieur.fr. (2015)
- [19] S. Zinelis, M. Darabara, T. Takase, K. Ogane, G-D. Papadimitriou, "*The effect of thermal treatment on the resistance of nickel-titanium rotary files in cyclic fatigue*". Oral Surgery, Oral Med. Oral Pathol. Oral Radiol. Endodontology 103, 843–847. (2007)

CHAPITRE 3
CARACTERISATIONS STRUCTURALES,
MÉCANIQUES ET DISCUSSION

III. Introduction

Dans le chapitre passé, plusieurs techniques de caractérisation ont été utilisées, à savoir ; Analyse structurale, analyse métallurgique, analyse DRX, dureté fine et état de surface (rugosité), pour obtenir les résultats que nous allons présenter dans ce troisième chapitre pour les différentes propriétés structurales et métallurgiques utilisées.

III.1. Caractérisation structurale et mécanique

III.1.1. Caractérisation structurale

Pour la production des alliages de titane les plus courants utilisés en médecine, des poudres Ti-25Nb-25Zr d'une pureté de Ti, Nb et Zr respectivement de 99,99 %, 99,97 % et 99,98 % et de granulométrie moyenne de 20 à 100 μm sont utilisées. Les poudres ont d'excellentes propriétés mécaniques, une ténacité et une résistance élevées haute spécificité, poids relativement faible, haute résistance à l'usure et haute biocompatibilité sous atmosphère d'argon, le milieu de broyage est constitué de billes d'alumine de 10 mm de diamètre confinées dans un bécher de 80 ml. Le rapport massique billes à la poudre était environ 30 minutes de pause entre les cycles Les flacons ont été ouverts après une période Le refroidissement a duré 30 minutes, après chaque opération de broyage les poudres broyées de Ti-25Nb-25Zr (25 % poids Nb, 25 % poids Zr et le reste pour Ti) ont été pressées uni axialement à 300 MPa pour obtenir des disques circulaires de 13 mm de diamètre et 3 mm d'épaisseur puis frittés.

Dans un four sous vide (10^{-5} bar) le dégagement d'hydrogène en fonction du temps et de la température a été enregistré à l'aide d'un contrôleur de vide en temps réel à des températures de 1100 °C pendant 1 heure à une vitesse de chauffe de 20 K" pour obtenir une porosité fermée.

Afin de produire un matériau nanocristallin de haute densité (densité 99 % mesurée selon le principe d'Archimède) l'aggloméré a ensuite été chauffé par pression hydrostatique à 1000 °C à l'aide d'un piston de type ASEA-HIP à une vitesse de chauffe de 20 K» et d'une pompe équilibrée. Pression de 300 MPa pendant une durée de 30 minutes [01-03]

III.1.1.1. Evolution morphologique

A l'aide d'un microscope électronique à balayage nous présentons la micrographie des particules de Ti pure, Nb pure et Zr pure. Nous avons trouvé que les particules de poudre constitués des formes irrégulières avec une distribution uniforme de taille 10 à 100 μm sont

également relativement faibles sont illustrés dans (Figure III-1). Les particules étaient fines et formaient quelques agglomérats avec 80 % en volume de granulométrie inférieure 100 μm et 20 % en volume avec une taille inférieure à 20 μm . De, avec l'augmentation du temps de broyage, la morphologie de la poudre change en morphologie équiaxe [04, 05]. Par rapport aux étapes de broyage précédentes (2 heures), la taille des particules était encore plus uniforme après les temps de broyage.

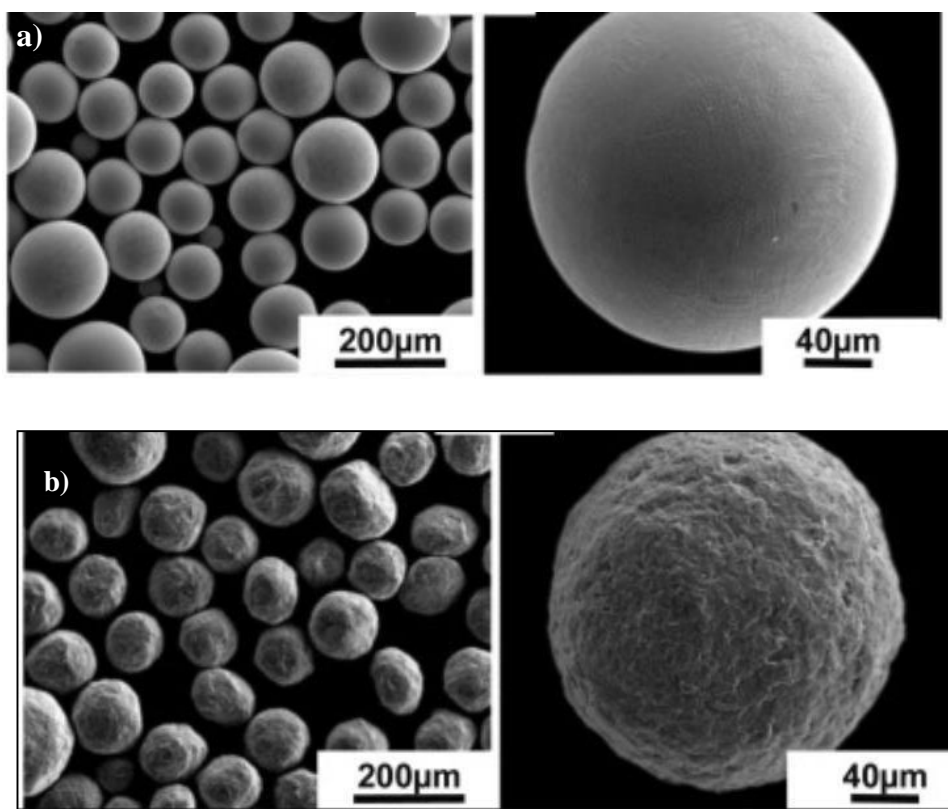


Figure III-1 : Image par MEB des poudres broyées (Ti-25Nb-25Zr) ;a)-état initiale, b)-après le broyage [04]

III.1.1.2. Taille et la distribution des particules

Le fait de pouvoir mesurer les grains telles existant dans un procédé a permis de comprendre, d'optimiser et de contrôler avec plus d'efficacité les système de gouttelettes et de particule. La distribution de taille des grains est déterminée par technique de la diffraction laser pour le contrôle qualités des produits, donnée des résultats exacts des diamètres des particules, il souvent représenté par un histogramme de fréquence (pourcentage en volume) avec l'aide d'OriginPro pour l'analyser et en discuter.

La figure (III-2) montre la distribution de la taille des grains d'un matériau étudié (Ti- 25Nb-25Zr) à différents temps de broyage 2, 6, 12 et 18 heures, on trouve que les particules de poudre constitués une distribution uniforme de taille 10 à 100 nm, une augmentation des

particules fins avec l'augmentation de temps de broyage, pour l'échantillon broyé à 2 h, les particules sont constitués 60 % en volume avec une taille ≤ 100 nm et 40 % en volume avec une taille ≤ 10 nm.

On observe qu'à 18 heures de broyage, les particules broyées sont constituées de 60 % en volume avec une taille < 10 nm et 40 % en volume avec une taille < 100 nm. Donc On observe qu'avec une augmentation du temps de broyage, la taille des particules diminue en raison de la fracturation excessive des particules par rapport à celle du procédé de soudage à froid. Ainsi temps de broyage à la capacité d'influencer la distribution de la taille des particules.

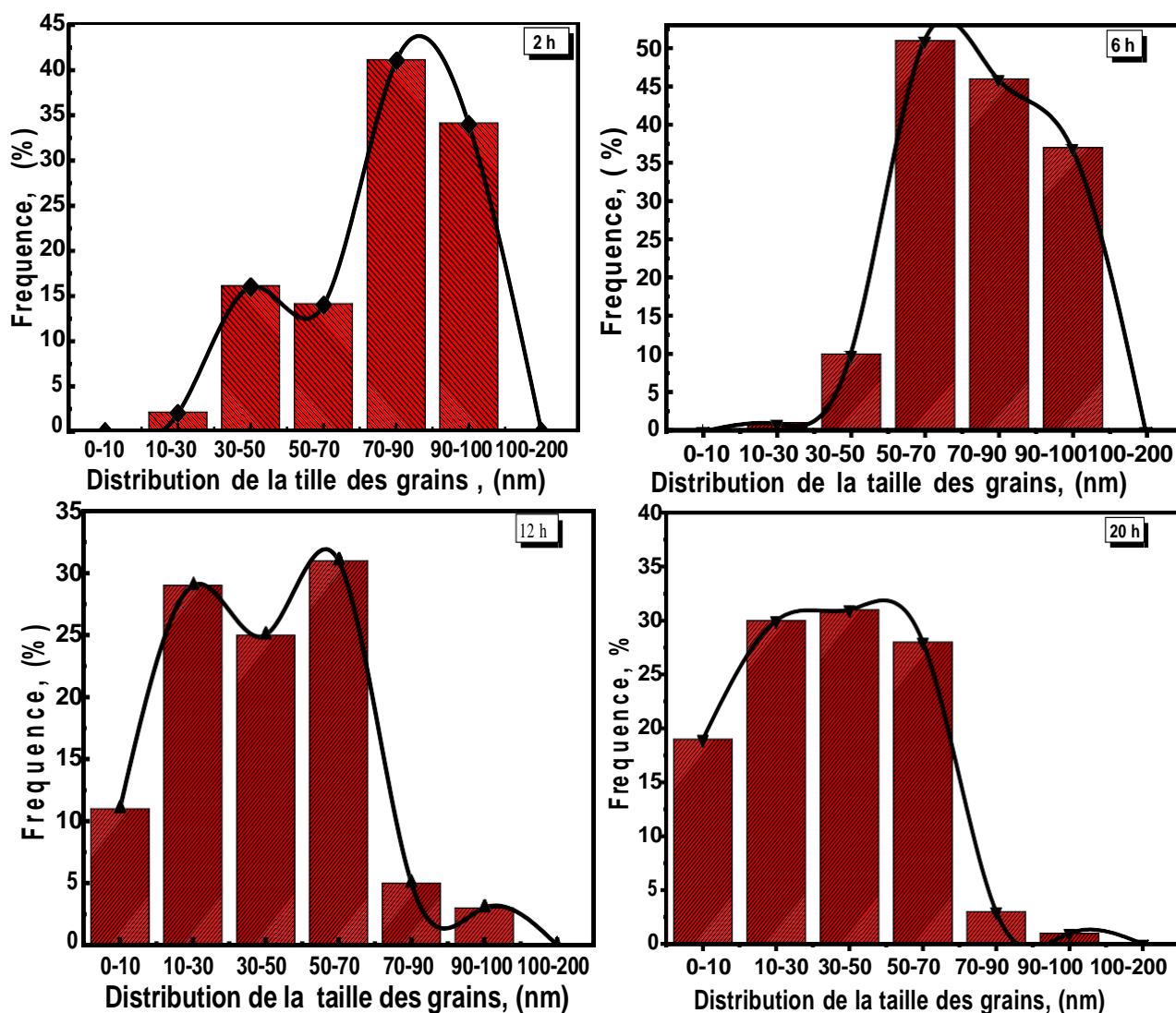


Figure III-2 : La distribution de la taille des grains de l'alliage Ti-25Nb-25Zr en fonction de temps de broyage.

III.1.1.3. Diagramme ternaire d'alliage Ti-25Nb-25Zr

Le diagramme ternaire est utilisé notamment pour représenter la composition chimique de système formé entièrement ou principalement d'7e trois constituants. Le diagramme ternaire

d'alliage Ti-25Nb-25Zr est représenté par la figure ci-dessous, on observe que la poudre broyée (Ti-25Nb-25Zr) contient une seule phase β .

Le système ternaire T-Nb-Zr est composé de 4 phases de solution uniquement : liquide, β (cc A2) et La modélisation thermodynamique du système Ti-Nb-Zr a été faite par extrapolation directe à partir de ses systèmes binaires constitutifs. Cette description est adoptée dans ce travail sauf que le paramètre d'interaction entre Ti et Nb in α -phase est légèrement modifié comme introduit par Yang. Il ne provoque que des modifications mineures des résultats car la solubilité de Nb dans α -(Ti Zr) est limitée Il existe quelques rapports disponibles.

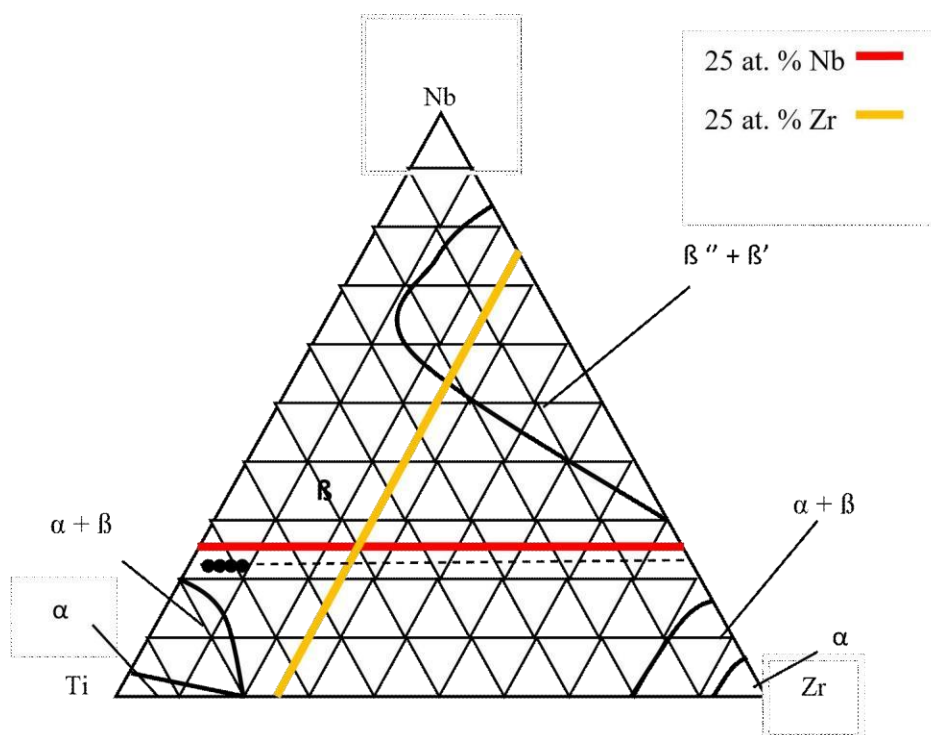


Figure III-3: Diagramme ternaire d'alliage Ti-25Nb-25Zr.

III.1.1.4. Analyse par DRX

Dans l'état des temps de broyage différents le diagramme DRX de Ti-25Nb-25Zr et Ti-25Nb25Mo comprenait des pics de diffraction d'une seule phase β qui a également confirmé l'absence de toute impureté externe d'oxydation. En revanche, aucun changement dans la position du pic correspondant à la phase β -cc, les diffractogrammes correspondent aux plans réticulaires pour β -cc (110), (110), (200) et (020), (201) et (211) a été observée (Figure III-4). Les pics maximum de toutes les poudres d'alliage de titane en fonction du temps de broyage sont similaires mais leur largeur augmente progressivement avec l'augmentation du temps de broyage et leur intensité diminue cause du raffinement de la taille des cristallites.

Les modèles DRX d'un mélange de poudres telles que reçues indiquent clairement que les pics de diffraction sont élargis et se chevauchent dans Ti-25Nb-25Zr et Ti-25Nb-25Mo, ce qui rend l'interprétation du modèle légèrement Cependant, une analyse des schémas associée à une analyse chimique, par EDS, confirme que l'élargissement et la réduction d'intensité significatifs des pics XRD correspondant aux éléments.

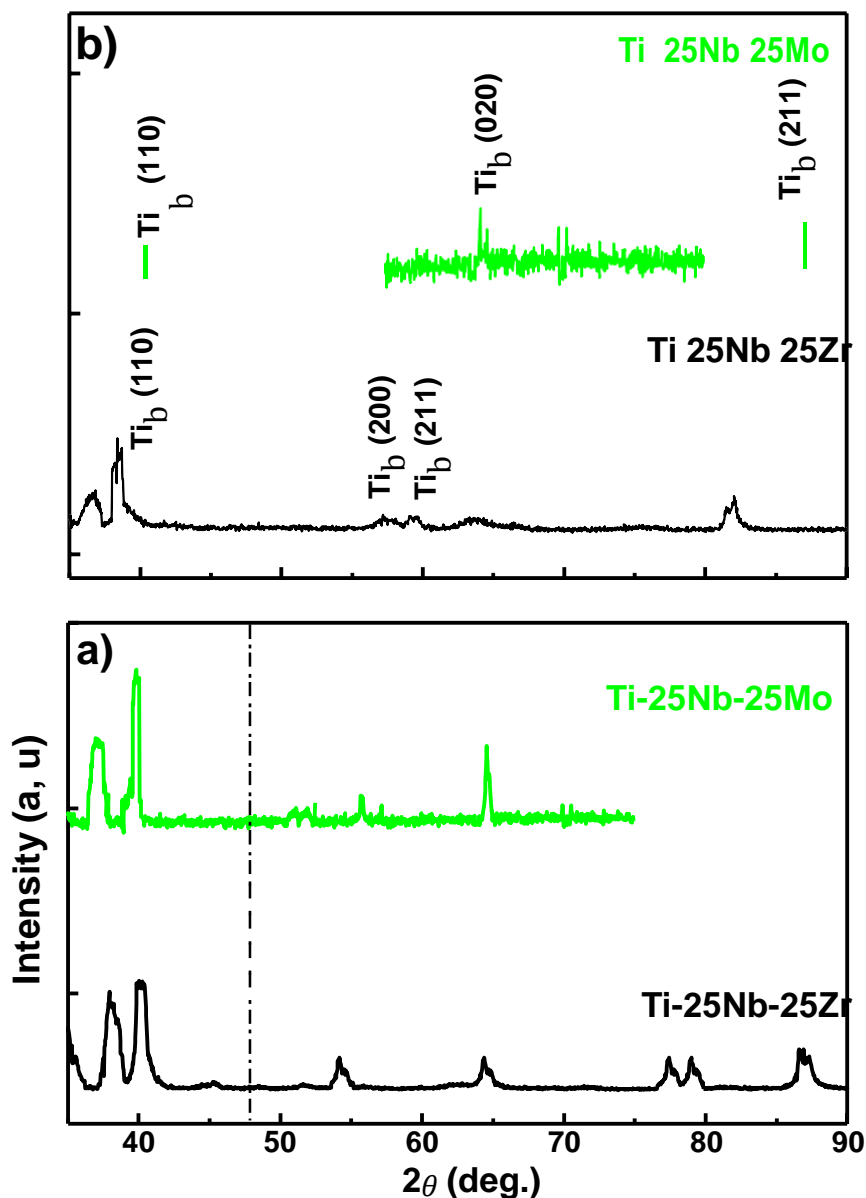


Figure I-4 : Les diagrammes de diffraction des rayons X des matériaux étudiés Ti-25Nb-25Zr et Ti-25Nb-25Mo, a) état initiale, b) 18h de broyage.

III.1.1.4.1. Paramètres cristallines

A partir de diagrammes de DRX avec l'aide de logiciel « OriginPro » nous avons obtenu les résultats sous le nom de les paramètres cristallins des matériaux étudiés Ti-25 Nb-25Zr et Ti-25 Nb-25Mo représente par des points suivantes ;

- La largeur mi-hauteur ou β ;
- La taille de cristallite D_{moy}
- La distance inter-réticulaire d_{hkl} ;
- Les paramètres des mailles (a).

a) La taille de cristallite

La taille des cristallites $\{D\}$ des systèmes d'alliages de titane broyés (β) est évaluée, par rapport au temps de broyage, est illustrée à (Figure III-5). On s'attend à ce que, avec augmentation du temps de broyage, la taille des grains diminue pour atteindre la valeur la plus basse, car le broyage mécanique résulte de l'action conjuguée de la procédure de fragmentation et de la fusion à froid qui provoquent l'activation et la finesse des particules. Au point fixe, la vitesse de fragmentation et de fusion sera équilibrée. Comme montre (Figure III-5), la taille des cristallites diminue lentement en fonction du temps de broyage. La même dépendance au temps de broyage, des paramètres de maille et à la taille des cristallites a été observé par de nombreux auteurs. Les tailles des cristallites de poudre broyées à 2 heures sont 53, 02 et 57, 20 nm, puis diminuent à 28, 12 et 36, 03 nm après 12 h pour atteindre une valeur de 26, 21 et 33, 11 nm après 18 h pour Ti-25Nb25Mo et Ti-25Nb-25Zr respectivement.

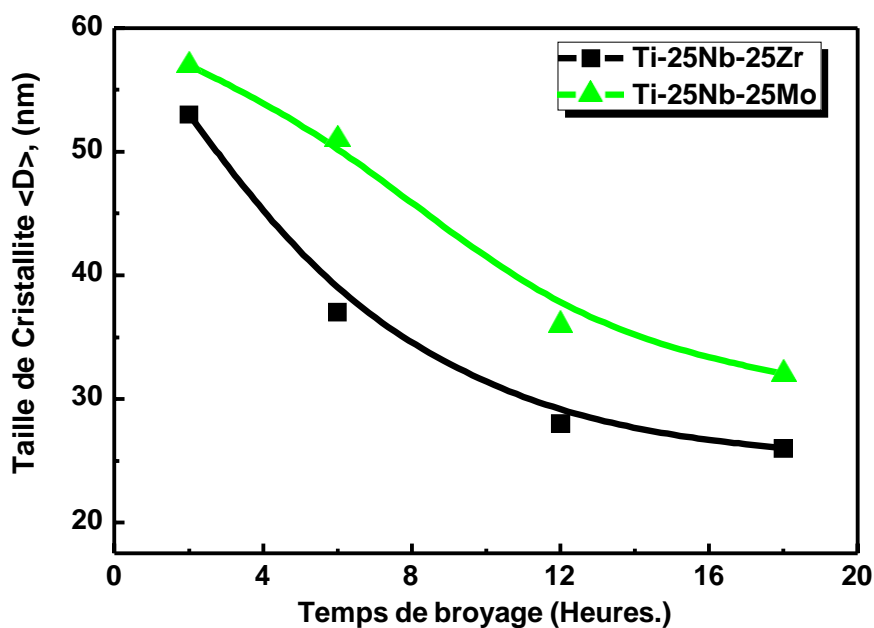


Figure III-5: Taille moyenne des cristallites $\langle D \rangle$ (nm) de la poudre broyée en fonction du temps de broyage.

b) Paramètre de maille

Les résultats ci-dessus sont confirmés par le raffinement de la taille des grains,. Les paramètres de réseau cristallin de phases β ont été déterminés à partir des positions 2θ de leurs pics de diffraction particuliers en utilisant l'équation de Braggs avec $\lambda = 0.15406$ nm. Le paramètre de réseau, à pour la phase (β) a été déterminée à partir des pics de réseau cubique centré, β -cc (110). Ce pic représente le pic de diffraction le plus dense pour la phase β , et ont fourni de bonnes mesures tout au long du temps de broyage entier du paramètre de maille pour chaque poudre. Une augmentation significative du paramètre de maille est clairement observée sur (Figure III-6), après 2 heures de broyage.

Néanmoins, à 18 heures, la phase (β) existe. On observe évidemment sur (Figure III-6), le passage de 2 à 18 heures de broyage, le paramètre du réseau (a_β) s'élève d'une manière remarquable. Le paramètre du réseau a_β augmente avec l'augmentation du temps de broyage de (3, 15 à 3, 212 Å) qui représente 1,18 % de l'expansion volumique du Ti-25Nb-25Zr. De plus, le paramètre de réseau a_β augmente avec l'augmentation du temps de broyage ce qui est interprété par un changement de pics à des angles plus petits 2θ . Habituellement, les paramètres de la maille augmentent avec le temps de broyage en grande partie dû à : la formation de micro particules par broyage mécanique et l'introduction de contraintes du premier ordre.

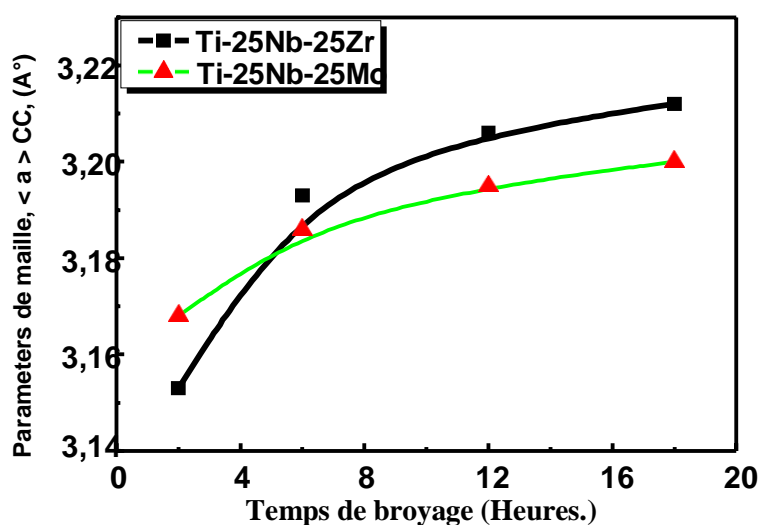


Figure III-6: Paramètre $\langle \beta \rangle$ (Å) de la maille des alliages de titane Ti- β (cc) en fonction du temps de broyage.

III.1.1.5. Analyse métallographique

La figure ci-dessous montre la microscopie de l'alliage de titane Ti-25Nb-25Zr. On trouve d'après l'observation que cet alliage est mono-phasique, à gros grains homogènes, de type β . La phase β , qui possède une microstructure lamellaire, est de couleur sombre et la phase α qui possède une microstructure nodulaire claire. D'après la classification des éléments d'alliages du titane, la phase β est une solution solide d'insertion, de structure hexagonale.

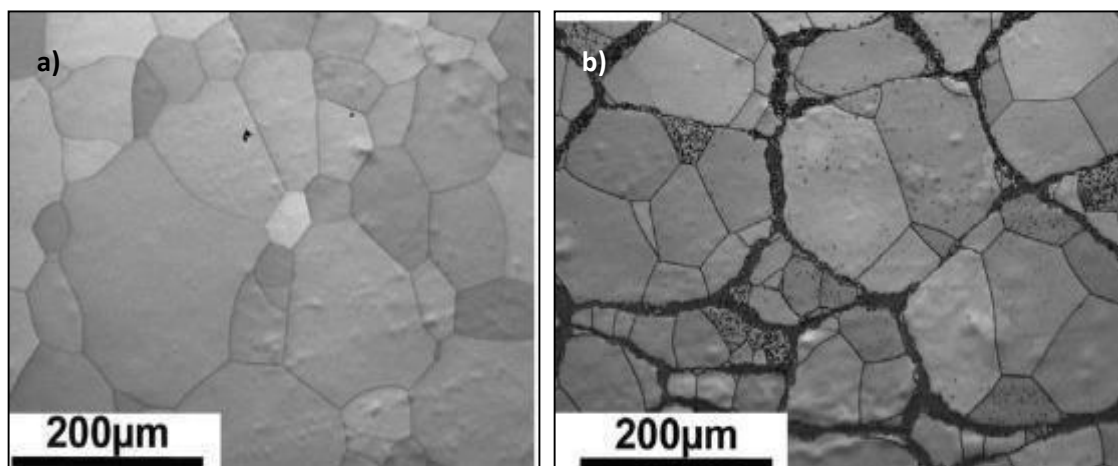


Figure I11-7: Micrographie des alliages de titane :a)-conventionnelle, b)-Ti-25Nb- 25Zr (attaque par le réactif; 3 ml d'HF, 6 ml de HNO et 100 ml H₂O pendant 10s). [04]

III.1.2. Caractérisation Mécanique

III.1.2.1 Densité

La figure (III-7) présente des graphes de densité des matériaux étudiés Ti-25Nb-25Zr et Ti25Nb-25Mo qui montre sa variation en fonction du temps de broyage, on remarque dans la figure ci-dessous, quand le temps de broyage augmente, la densité des matériaux Ti-25Nb-25Zr et Ti25Nb-25Mo augmente également. A 2 h de broyage la densité est (64 et 68 %) il augmente relativement avec le temps de broyage à (77 et 75 %) à 18 h pour Ti-25Nb-25Zr et Ti-25Nb25Mo, respectivement. Ainsi nous vérifions que Ti-25Nb-25Zr est plus dense que Ti-25Nb-25Mo en raison de la présence de condition de laboratoire.

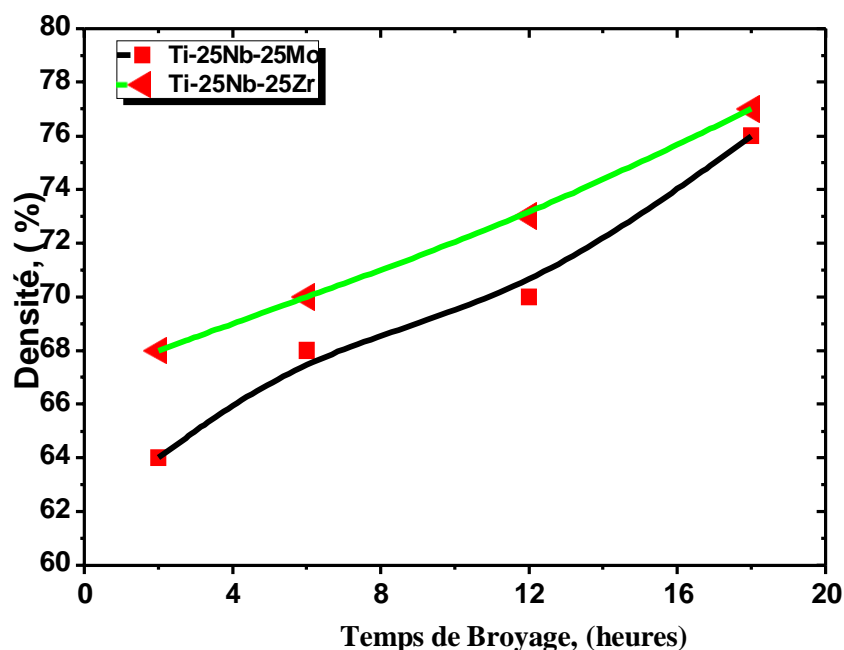


Figure III-8 : Variation de la densité des matériaux étudiés en fonction du temps de broyage.

Tableau III-1: Variation de la densité des matériaux étudiés en fonction du temps de broyage.

Temps de broyage (heures)	Ti-25Nb25Zr %	Ti-25Nb-25Mo %
2	68	64
6	70	68
12	73	70
18	77	76

III.1.2.2. Porosité

L'évolution de la porosité des poudres broyées en fonction du temps de broyage (2, 6, 8, 12 et 18 h) est clairement présentée sur (Figure III-8). Comme présenté, la porosité diminue avec l'augmentation du temps de broyage. La valeur la plus élevée de 65 a été obtenue après 2h et la valeur la plus basse de 42.5 a été obtenue après 20 h de temps de broyage, pour Ti-25Nb-25Zr.

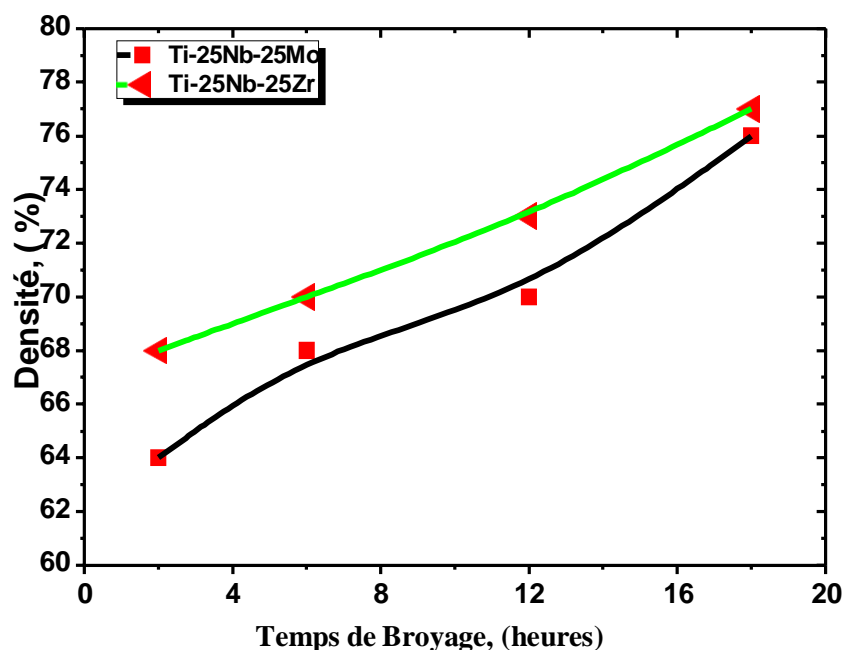


Figure III-9 : Variation de la porosité des matériaux étudiés en fonction de broyage.

III.1.2.3. Module de Young

L'évolution du module de Young est présentée par résultats sous forme de graphes, pour bien montrer en fonction du temps de broyage. Le module de Young des poudres broyées après (2, 6, 8, 12 et 18 h) est présenté sur (Figure III-9). Comme présenté, le module de Young augmente avec l'augmentation du temps de broyage. La valeur la plus élevée de (107,5 à 95 GPa) a été obtenue après 18 h et la valeur la plus basse de (92,5 à 87,5 GPa) a été obtenue après 2 h de broyage, pour Ti-25Nb-25Zr et Ti-25Nb-25Mo. Dans tous les cas étudiés le Ti-25Nb-25Zr représente un meilleur comportement tribologique.

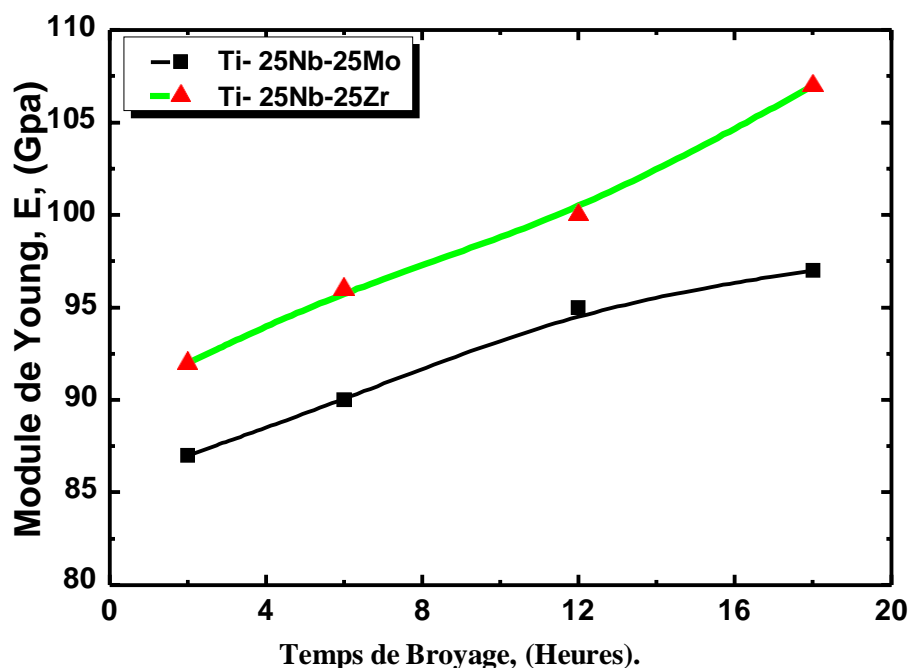


Figure III-10 : Evolution du Module de Young des matériaux étudiés en fonction du temps de broyage.

Tableau III-2: Variation du Module de Young des matériaux étudiés en fonction du temps de broyage.

Temps de broyage (heures)	Ti-25Nb-25Zr (Gpa)	Ti-25Nb-25Mo (Gpa)
2	92	87
6	96	90
12	100	95
18	107	97

III.1.2.4. Microdureté

Le test de micro dureté Vickers HV 0,05 des matériaux étudiés après (2, 6, 12 et 18 h) de broyage est présenté sur (Figure III-10). Comme présenté, la dureté augmente avec l'augmentation du temps de broyage. La valeur la plus élevée de (350 à 325 HV 0,05) à été broyage, pour Ti25Nb-25Zr et Ti-25Nb-25Mo et la valeur la plus basse de (200 HV 0,05) à été obtenue après 2 h de temps de broyage, pour Ti-25Nb-25Zr et Ti-25Nb-25Mo. I est important de souligner que la réduction de la taille des cristallites peut contribuer à l'augmentation de la dureté des alliages de titane, en raison du mécanisme de renforcement (consolidation) par raffinement du grain.

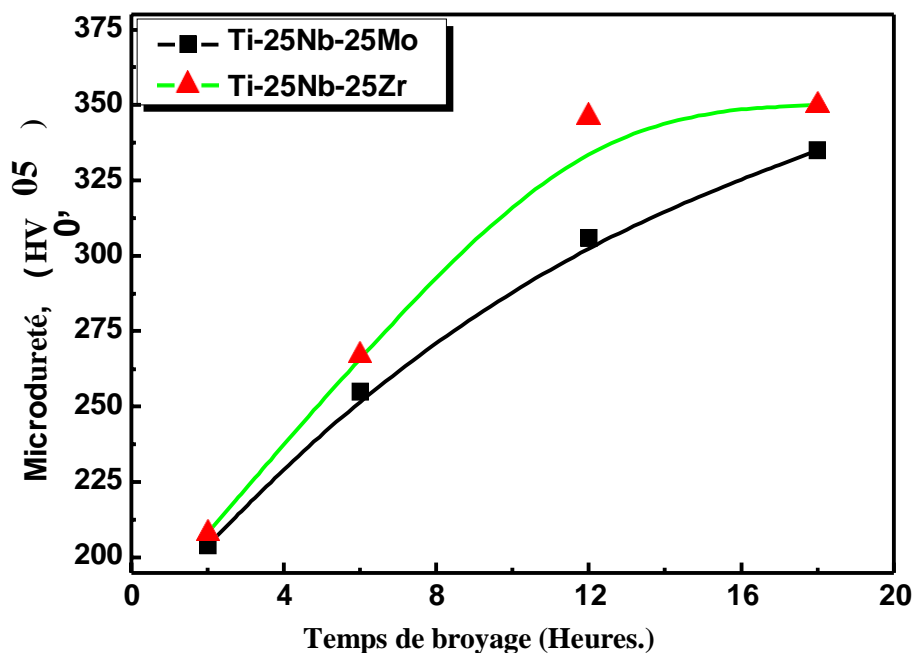


Figure III-11: Valeurs de dureté Vickers des matériaux étudiés par rapport au temps de broyage.

III.1.2.5. Etat de surface

L'état de surface est une des caractéristiques importantes pour les biomatériaux. En effet, pour l'application biomédicale visée, l'état de surface que doit présenter les parties constituant la prothèse de hanche (tige fémorale, tête sphérique et cupule) doit satisfaire à une norme internationale. [06, 07]

La topographie des surfaces étudiés à l'état de réception et après le polissage, a été observée par microscopie optique et la rugosité par un profilomètre de surface surfest SI-301 (deux dimensions), et un profilomètre optique en trois dimensions type VEECO-Wyko q300. L'état de surface des matériaux étudiés avant et après la préparation est illustré par les micrographies et les profils de rugosité, correspondants reportés sur (Figure III-11). Pour chaque matériau, les paramètres de surface ont été déterminés à partir de l'analyse des profils de rugosité. Comme stipulé dans la norme ISO 7206-2: 1996 [04]. Concernant les éléments fémoraux des prothèses totales de hanche, les matériaux métalliques bio implantables sphériques doivent présenter une rugosité de surface inférieure ou égale à $0.06 \mu\text{m}$. En effet Les matériaux utilisés dans cette étude sont polis miroir c'est-à-dire que leur état de surface Ra est de l'ordre de $0.02\mu\text{m}$. Les valeurs sont représentées dans (Figure III-11).

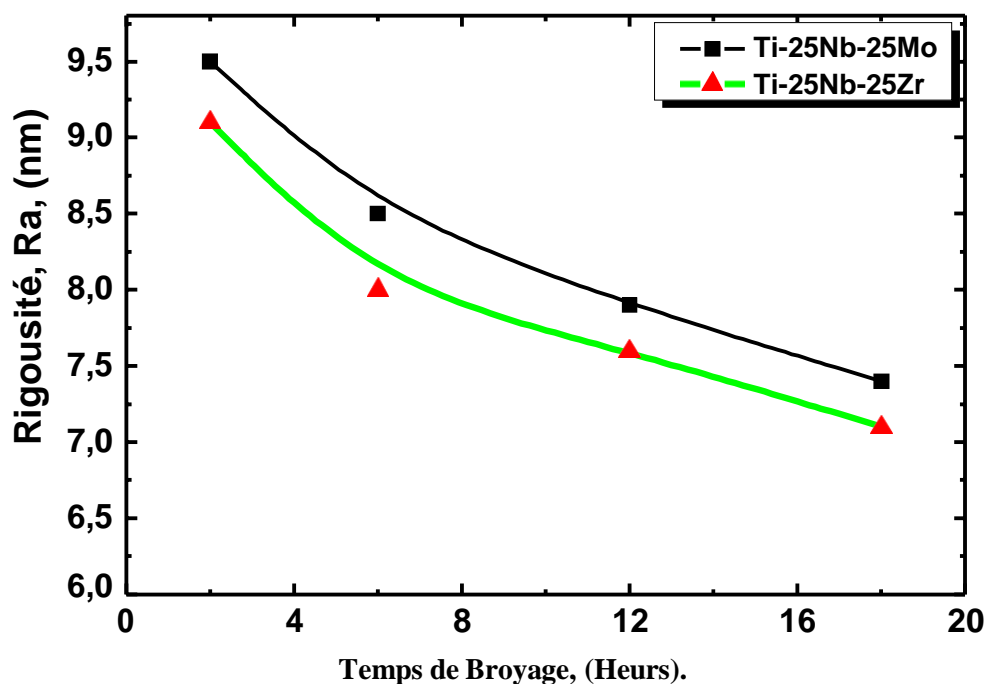


Figure III-11: variation de l'état de surface (Ra), nm des alliages de titane (Ti-25Nb-25Zr et Ti-25Nb-25Mo) en fonction du temps de broyage.

Tableau III-3 : Paramètres de l'état de surface Ra des alliages de titane (Ti-25Nb-25Zr) en fonction du temps de broyage.

Temps de broyage (h)	Ti-25Nb-25Zr (nm)	Ti-25Nb-25Mo (nm)
2	9,1	9,5
6	8	8,5
12	7,6	7,9
18	7,1	7,4

III.1.3. Discussion

Les substrats en Ti-25Nb-25 Zr et Ti-25Nb-25Mo sont des substrats d'intérêt biomédical. Les doivent donc respecter des normes imposées par le domaine du biomédical, notamment au niveau de l'état de surface du matériau déposé sur les surfaces articulaires des prothèses de hanche. La rugosité obtenue de Ti-25Nb-25 Zr et Ti-25Nb-25Mo, après polissage, respecte les normes du biomédical à savoir une rugosité pour les parties métalliques comme stipulé dans la norme Iso 7206-2 :1996. Les résultats de rugosité avant l'usure montrent une diminution des paramètres des états de surfaces des matériaux étudiés, ils varient de 9,5. 8,5. 7,9et 7,4 et de 9,1. 8. 7,6 et 7,1 nm pour le Ti-25Nb-25 Zr et Ti-25Nb-25Mo broyés à 2, 6, 12 et 18 heures, respectivement.

III.2. Conclusion

Ce chapitre décrit l'ensemble des caractérisations structurales et métallurgiques préliminaires principales réalisées sur le matériau étudié, (Ti-25Nb-25Zr). L'étude structurale combinée aux RX, montre que l'alliage de titane est bi-phasique, à gros grains homogènes, de type β La phase β qui possède une microstructure lamellaire, est de couleur sombre et la phase α qui possède une microstructure nodulaire claire.

- La densité augmente avec l'augmentation du temps de broyage. La valeur la plus élevée de 77 a été obtenue après 18 h et la valeur la plus basse de 68 a été obtenue après 2h de temps de broyage, pour Ti-25Nb-25Zr.
- Une augmentation du module de Young en fonction de temps du broyage a été observée, la valeur la plus élevée d'environ (107 a 18 h de broyage) a été obtenue pour le Ti-25Nb25Zr et la faible valeur de (92 à 2h de broyage) pour Ti-25Nb-25Zr. Dans tous les cas étudiés le Ti-25Nb-25Zr représente un meilleur comportement tribologique.
- Le profil de microdureté, montre que la dureté varie de 220 HV en surface jusqu'à 350HV au cœur pour l'alliage Ti-25Nb-25Zr, il se peut que les échantillons aient subi un traitement de surface.
- Les résultats de rugosité en trois dimensions obtenus après une préparation de surface, respectent les normes du biomédical à savoir une rugosité pour les parties métalliques inférieure à 0,06 μm comme stipulé dans la norme ISO 7206-2 : 1996.

L'ensemble des résultats obtenus respecte les normes imposées par le domaine du biomédical notamment au niveau de l'état de surface (dureté, rugosité,...) des prothèses totales de hanche.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [01] A. Attanasio, M. Gelfi, A. Pola, E. Ceretti, C. Giardini, "*Influence of Material Microstructures in Micromilling of Ti-6Al-4V Alloy, Materials*", 6. 4268-4283. (2013)
- [02] Guo, RP, Xu, L, Zong, B.YP. et al. "*Characterization of Prealloyed Ti-6AL-4V Powder: from ELGA and PREP Process and Mechanical Properties of HIPed Powder Compacts*" Acta Metall. Sin. (Engl. Lett.). 30: 735. doi:10.1007/s40195-017-0540-4. (2017)
- [03] J. Wu, PR. Guo, L.Xu, ZG. Lu, YY. Cui, R. Yang, "*Effect of Hot Isostatic Pressing Loading Route on Microstructure and Mechanical Properties of Powder Metallurgy Ti2AlNb Alloys*". Journal of Materials Science & Technology, 33 (2) 172-178. DOI: 10.1016/j.jmst.10.004. (2016-2017)
- [04] D. Ueda, G. Dirras, A. Hocini, "*Data on processing of Ti-25Nb-25Zr β -titanium alloys via powder métallurgie route: Methodology, microstructure and mechanical properties*" Instituté de métaux et matériaux .japan. (2018)
- [05] R. Amini, H. Shokrollahi, M-J. Hadianfard, M. Marasi, T. Sritharan, "*Microstructural, themal and magnetic properties of amorphous/nanocrystalline Fe'CrMnN alloys prepared by mechanical alloying and subsequent heat treatment*", Journal of Alloys and Compounds, 480. 617-624. (2009)
- [06] F. Luká, M. Vilémová, B. Nevrlá, J. Kle cka, T. Chráska, "*Properties of mechanically alloyed W Ti materials with dual phase particle dispersion*", Metals, 7 (3).1-10. (2017)
- [07] M. Razavi, M-R. Rahimpour, A-H. Rajabi, "*Synthesis of nano crystalline TiC powder from impure Ti chips via mechanical alloying*", Journal of Alloys and Compounds, 436, 142-145. (2000)
- [08] Norme internationale, "*Implants chirurgicaux-Protheses partielles et totales de l'articulation de la hanche Partie 2 Surfaces arti culaires constifuees de materaux metalliques, céramiques et plastiques*". ISO 7206-2: (1996)
- [09] Norme française AFNOR NF S 94-072, "*Détermination de l'adhérence en traction des revêtements phosphocalciques pour applications biomédicales*". Matériaux pour implants chirurgicaux. ISSN 0335-3931. (1998)

CHAPITRE 4

CARACTERESATIONS TRIBOLOGIQUES ET DESCUSSION

IV. INTRODUCTION

La tribologie est la branche de la mécanique qui étudie le frottement, l'usure et lubrification des surfaces de contact entre deux solides. La tribologie s'intéresse principalement aux corps solides ou l'interaction entre un solide et un lubrifiant liquide, onctueux ou granulaire, frottement et usure se produisent à la surface entre deux solides en contact.

Dans le présent chapitre on propose :

- D'étudier le comportement à l'usure et au frottement des matériaux étudiés et de corrélérer les propriétés mécaniques à leur résistance vis-à-vis d'une sollicitation en usure et frottement en mouvement alternatif ;
- d'analyser et discuter les résultats obtenus.

IV.1. Evolution du frottement

Un tribomètre est un appareil utilisé pour mesurer en particulier le coefficient de frottement entre deux surfaces en contact, et la durée de vie des lubrifiants, en simulant différentes conditions tribologiques. L'usure par glissement dépend de plusieurs paramètres tribologiques [01] qui sont interdépendants les uns des autres comme l'effort normal, la vitesse de glissement, la dureté du matériau, etc. Ceci rend l'étude du frottement et de l'usure au niveau du laboratoire assez spécifique, puisqu'il est difficile de reproduire, du point de vue expérimental, les mêmes conditions que celles dans lesquelles évolue un équipement médical dans un milieu biologique. [01]

Pour ce travail, on a opté pour l'essai contact ponctuel à mouvement alternatif .avec un tribomètre de type «bille sur plan» a été utilisé. Le pion était une bille en Al_2O_3 , pour laquelle ($E = 310 \text{ GPa}$, $HV_{0.05} = 840$ et densité de $7,85 \text{ g / cm}^3$) en tant que contre face, qui frotte sur des échantillons en alliage de titane Ti-25Nb-25Zr. Les essais sont réalisés à l'air, avec une humidité relative de 32 à 35 %, à une température de 20 à 25 °C utilisant une solution physiologique (solution de Ringer), conformément aux normes ASTM G 99, ISO 7148-1: 2012 et ASTM G 133-95. [03-06] La sollicitation entre les deux corps est un mouvement alternatif. La vitesse de glissement est de 25 mm.s^{-1} . Des alliages à base de titane, broyés et compactés sous pression hydrostatique à chaud à 1050 °C [05], ont été découpés en disques de 13 mm de diamètre et de 5 mm d'épaisseur.

Les échantillons ont été polis par la suite pour atteindre un état de surface respectant la norme (ISO 4287, 12085, 13565). Les valeurs de rugosité sont comme suit : ($\approx 9,1$, $\approx 8,0 \approx 7,6$ et $\approx 7,1$ nm), pour les échantillons broyés à 2, 6,12 et 18 h, respectivement.

Afin de préparer l'essai, les billes et les échantillons ont été nettoyés dans un bain d'acétone à ultrasons. Comme le montre la figure IV-1, après essai on obtient une trace d'usure avec une largeur l ; une longueur L et une profondeur h .



Figure IV-1 : Un bain d'acétone à ultrasons. [04]

Les traces d'usure ont été examinées au MEB pour déterminer leurs morphologies de surface. Aussi, on a comparé les états de surface et les morphologies des billes et des échantillons après usure à chaque temps de broyage.

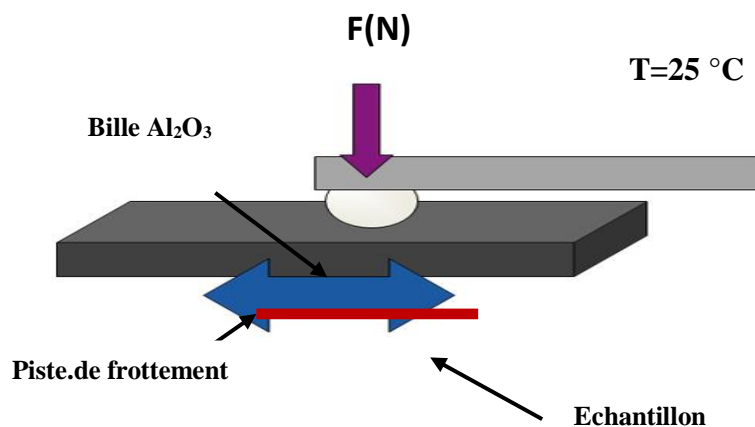


Figure IV-2 : Schéma de principe des analyses tribologiques (contact ponctuel en mouvement alternatif). [07]

Le coefficient de frottement est donné par le rapport de la force tangentielle (F_t) sur la force normale (F_n) de façon à obtenir la relation

$$\mu = F_t/F_n \dots \dots \dots (IV-1) [03]$$

Durant les essais de frottement, la force normale F_N est maintenue constante 6 N et la force tangentielle F_T est mesurée au cours de chaque cycle. Le rapport (F_T / F_N) permet de calculer le coefficient de frottement COF instantané.

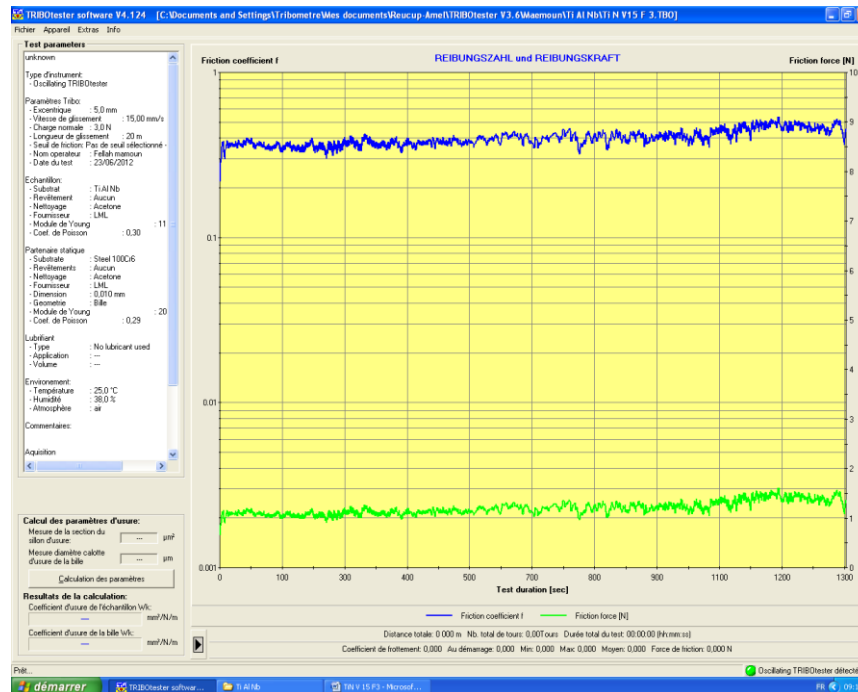


Figure IV-3 : Exemple De Evolution du coefficient de frottement de Ti-Al-Nb sous une charge de 6 N à une vitesse de 25 mm.s^{-1} .

À la différence de la variation du coefficient de frottement en fonction du temps, on peut représenter l'évolution en fonction du nombre de cycles de ce paramètre. Les figures IV-3 et IV-4 illustrent le cas des couples étudiés.

Nous pouvons remarquer que l'évolution de μ présente deux phases distinctes

- la première, concerne la phase transitoire (de rodage) qui correspond à une distance de glissement et au cours de laquelle, μ évolue entre les deux coefficients de frottement statique et dynamique ;
- la deuxième, caractérise un régime stationnaire, dans lequel μ fluctue autour de sa valeur moyenne.

IV.1.1. Evolution du coefficient de frottement

Le coefficient de frottement est une valeur constante qui ont été établie expérimentalement et ne dépendent que des surfaces en contact, est un rapport entre la force de frottement statique d'un objet et la force normale.

Cette étude présente l'évolution du COF en fonction du nombre de cycle ainsi que les conditions d'essais à savoir la charge normale. Le mouvement de la bille est rectiligne alternatif avec une amplitude de 6 mm et à une fréquence 835 Hz. Une charge normale de 6 N est appliquée pendant 2000 cycles), ce qui correspond à une pression de contact hertzienne maximale au début de l'essai (sans usure) de 310 GPa. Les tests sont effectués à température ambiante et à sec. Ils permettent de suivre les évolutions de coefficient de frottement en fonction du nombre cycles, chose difficile avec le dispositif de simulation d'impact-glisement.

Une première analyse de ces courbes montre que le coefficient de frottement augmente dès premiers cycles de frottement ; il s'agit de la période de transition ou de rodage observée classiquement dans ce type d'essais. Par la suite, après être passé par un maximum (fin de la période transitoire que nous nommerons simplement par la suite «*transition*»). [11] le coefficient se stabilise après un certain nombre de cycles variable selon l'état de surface et les paramètres opératoires.

Il semble qu'un tout petit nombre de cycles soit nécessaire pour que la couche de débris s'établisse. L'évacuation des débris est faible et dans tous les cas la couche d'oxydes de faibles dimensions s'établit rapidement. [12-14] La tendance générale relative au nombre de cycles correspondant à la stabilisation est que, plus la force normale est importante, plus vite la stabilisation est atteinte. [15]

Le comportement du coefficient de frottement peut donc être classé en trois régions caractéristiques de l'évolution du frottement avec le temps dans ces contacts. La première correspond au temps d'incubation (I), la deuxième à une période de modification des propriétés de frottement des surfaces (II) et la dernière à la condition stabilisée du frottement (III). Le schéma (Figure IV-4) élaboré ci-après et la figure IV-3, montrent sommairement ces trois phases d'évolution du coefficient de frottement :

- le temps d'incubation correspond à l'adaptation des deux surfaces par élimination des oxydes de surface pour donner lieu à l'interaction métal-métal d'où une augmentation rapide du COF;
- une période de transition caractérise le passage du frottement à l'état stabilisé avec formation du 3^{ème} corps dont la vie accommode l'usure des deux partenaires de contact.
- e accommode l'usure des deux partenaires de contact

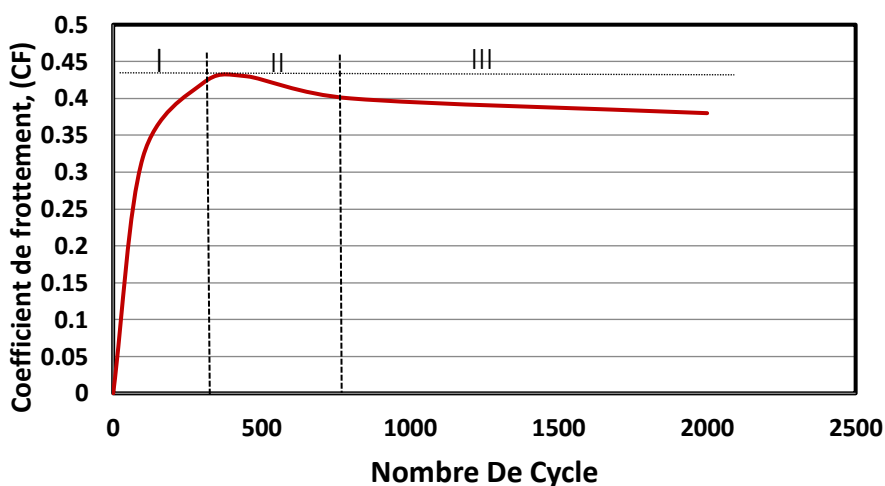


Figure IV-4 : Schéma illustratif de l'évolution du coefficient de frottement en fonction de nombre de cycle.

L'évolution des coefficients de frottement des nanomatériaux étudiés obtenus après broyage à différents temps (2, 6, 12 et 18 h), sous une charge normale de 6 N, et une vitesse de glissement de 25 mm.s^{-1} , les alliages Ti-25Nb-25Zr présentent un comportement similaire dans les présentes conditions expérimentales. Le coefficient de frottement augmente rapidement au cours des premiers cycles puis diminue. Après cette étape, les variations deviennent moins importantes et le coefficient de frottement augmente légèrement tout au long de l'essai.

Au stade avancé, les traces d'usure sont lustrées et le coefficient de frottement atteint un état stable. À 2 h de broyage, les spécimens présentent plus de fluctuations, ce qui peut être attribué à la porosité élevée et à la faible densité causée par une taille de particules élevée. [16] La dureté de surface croît en fonction du temps de broyage, la surface de contact réelle diminue ; par conséquent, le coefficient de frottement diminue. [17] Il ressort de l'évolution du COF présenté par la Figure IV-4 montre que ce paramètre présente une tendance décroissante en fonction du temps broyage, et qu'il était moindre pour les échantillons de Ti-25Nb-25Zr pour tous les temps de broyage. A 18 heures de broyage, tous les échantillons ont montré un coefficient de frottement le plus bas et à 2 heures le plus élevé.

IV.1.2. Coefficient de frottement moyen

Comme le montre la Figure-5, les valeurs moyennes du coefficient de frottement sont comprises entre 0,510 et 0,290 pour Ti-25Nb-25Zr, alors qu'elles varient entre 0,641 et 0,472 pour Ti-25Nb-25Mo en fonction des temps de broyage de 2, 6, 12 h à 18 heures, respectivement. Il est clairement observé que le coefficient de frottement diminue en fonction des temps de broyage ; en raison de l'amélioration dans les propriétés mécaniques par le raffinement du grain

Le temps de broyage à une influence sur le coefficient de frottement comme la montre la figure IV-5, avec la variation de la force appliqué et avec des temps de broyage différents on observe que quelque soit la force appliqué le coefficient de frottement diminue en temps de broyage à la raison de la diminution de la taille de la cristallite et le frottement intermoléculaire

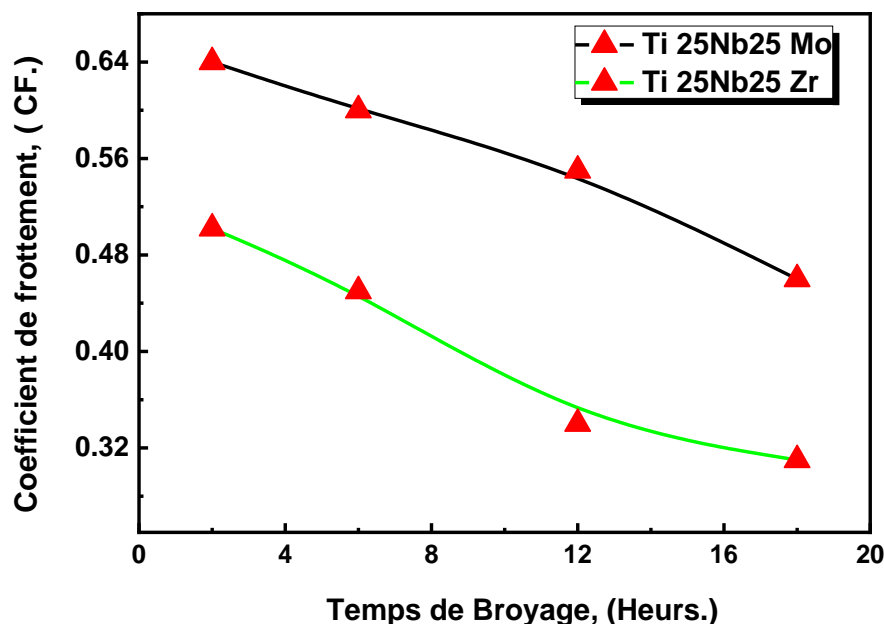


Figure IV-5 : Coefficient de frottement moyen des alliages de titane sous différents temps de broyage.

Tableau IV-2 : Coefficient de frottement moyen des matériaux étudiés en fonction du temps de broyage.

Temps de broyage (heurs)	Ti-25Nb-25Zr	Ti-25Nb-25Mo
2 h	0,510	0,641
6 h	0,468	0,597
12 h	0,341	0,558
18 h	0,290	0,472

IV.2. Evolution de l'usure

L'usure d'un matériau découle tout naturellement des frottements engendrés à la surface du matériau. En effet, il s'obtient expérimentalement par la mesure du volume de la trace d'usure induite par les frottements par rapport à la force appliquée et à la distance parcourue lors du test. Plusieurs méthodes et techniques nous permettent de quantifier l'usure et frottement d'un couple donné. L'usure et le taux d'usure sont déterminés expérimentalement après chaque essai de frottement à un mouvement alternatif.

Comme le montre (Figures IV-6 et IV-7), le volume et le taux d'usure des alliages de titane (Ti-25Nb-25Zr et Ti-25Nb-25Mo) à une tendance à diminuer avec l'augmentation du temps de broyage de 2 à 18 heures. Il variait dans un intervalle de ($2,38 \times 10^{-2}$ à $1,69 \times 10^{-2}$) et ($2,57 \times 10^{-2}$ à $2,20 \times$

10^{-2}) $\mu\text{m}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \mu\text{m}^{-1}$ pour Ti-25Nb-25Zr et Ti-25Nb-25Mo respectivement. Il semble que le temps de broyage ait une influence sur le volume et le taux d'usure des matériaux étudiés. Toutes les estimations faites, sont de l'ordre de 10^{-1} à 10^{-2} ($\mu\text{m}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \mu\text{m}^{-1}$).

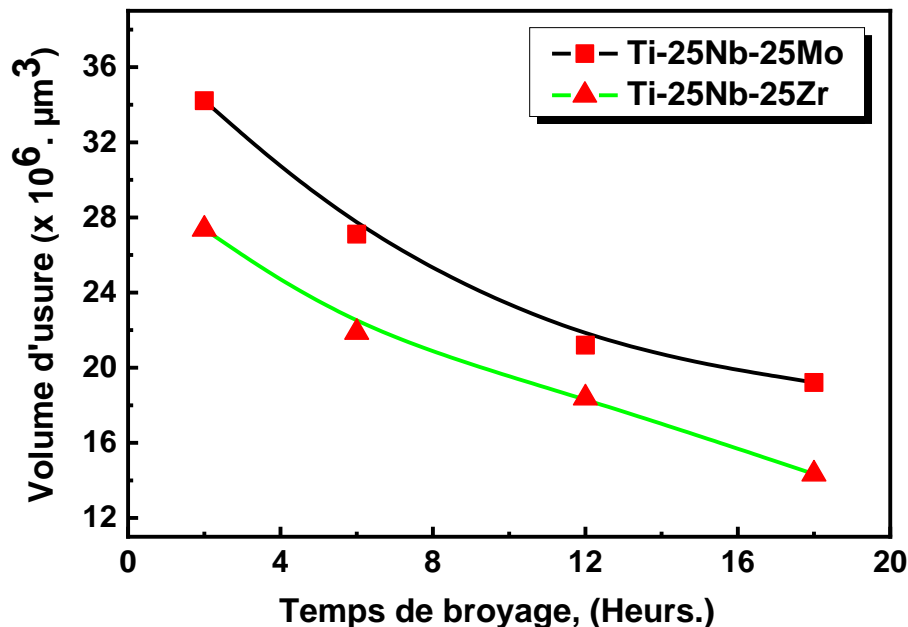


Figure IV-6 : Évolution de Volume d'usure ($\times 10^6 \mu\text{m}^3$) des matériaux étudiés en fonction du temps de broyage.

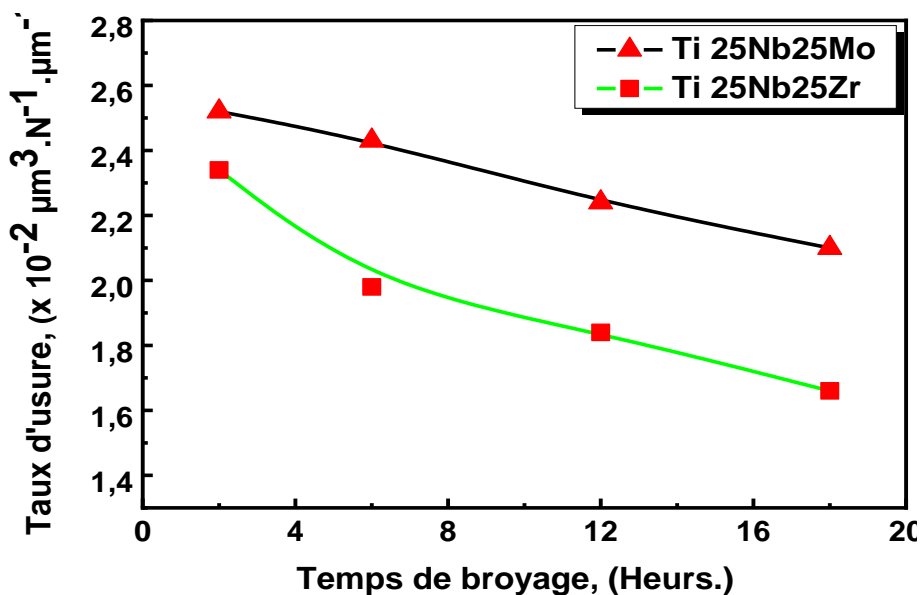


Figure IV-7 : Évolution de Taux d'usure ($\times 10^{-2} \mu\text{m}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \mu\text{m}^{-1}$) des matériaux étudiés en fonction du temps de broyage.

Tableau IV-3 : Le Taux d'usure ($\times 10^{-2} \mu\text{m}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \mu\text{m}^{-1}$) des matériaux étudiés en fonction du temps de broyage

Temps de broyage (heurs)	Ti-25Nb-25Zr	Ti-25Nb-25Mo
2 h	2,38	2,57
6 h	2,05	2,49
12 h	1,81	2,37
18 h	1,69	2,20

Les résultats ci-dessus confirment que le comportement tribologique des alliages de titane ne dépend pas seulement du temps de broyage, [18, 19] mais aussi de leur composition chimique. Comme représenté (Figures IV-5, V-6 et IV-7), les échantillons broyés pendant 18 h présentaient une bonne résistance à l'usure et un bon comportement tribologique. Ce comportement des alliages de titane, broyés à 18 h peut être attribué à son raffinement granulométrique et à ses propriétés mécaniques améliorées. Après 2000 cycles de glissement, la morphologie de surface a été examinée par MEB pour évaluer les mécanismes d'usure.

IV.2.1. Morphologie de l'usure

La Figure V-8 montre la morphologie de surface usée d'alliages de titane broyés pendant 2 et à 18 heures. Une trace d'usure modérée a été observée à partir de la micrographie MEB échantillons étudiés. On observe également des débris d'usure de petites tailles, qui ont presque certainement été détachées par déformation plastique. [20] L'amélioration de la résistance à l'usure des alliages de titane broyés pendant 18 heures peut être attribuée à ses valeurs élevées de dureté. L'amélioration de la résistance à l'usure des alliages de titane broyés pendant 18 heures peut être attribuée à ses valeurs élevées de dureté. Un endommagement important de la surface a été observé dans tous les échantillons testés. Une accumulation importante de débris d'usure à l'intérieur et à la périphérie externe (Figure. IV-8) de la piste d'usure a été observée. Dans la plupart des matériaux étudiés, il a été observé que la perte de poids était provoquée par une usure abrasive.

Comme représenté sur la figure IV-8, on peut voir les stries de fines particules dans le cas d'un échantillon broyés à 2 h (Figures. IV-8a), ce point désignant un mécanisme d'usure abrasif. Dans le cas des alliages broyés pendant 18 heures, les mécanismes d'usure (Adhésion et des délamination) [21, 22] ont été observés (Figures. IV-8b). La formation extensive de bandes de glissement conduit éventuellement à la fissuration observée dans tous les matériaux étudiés.

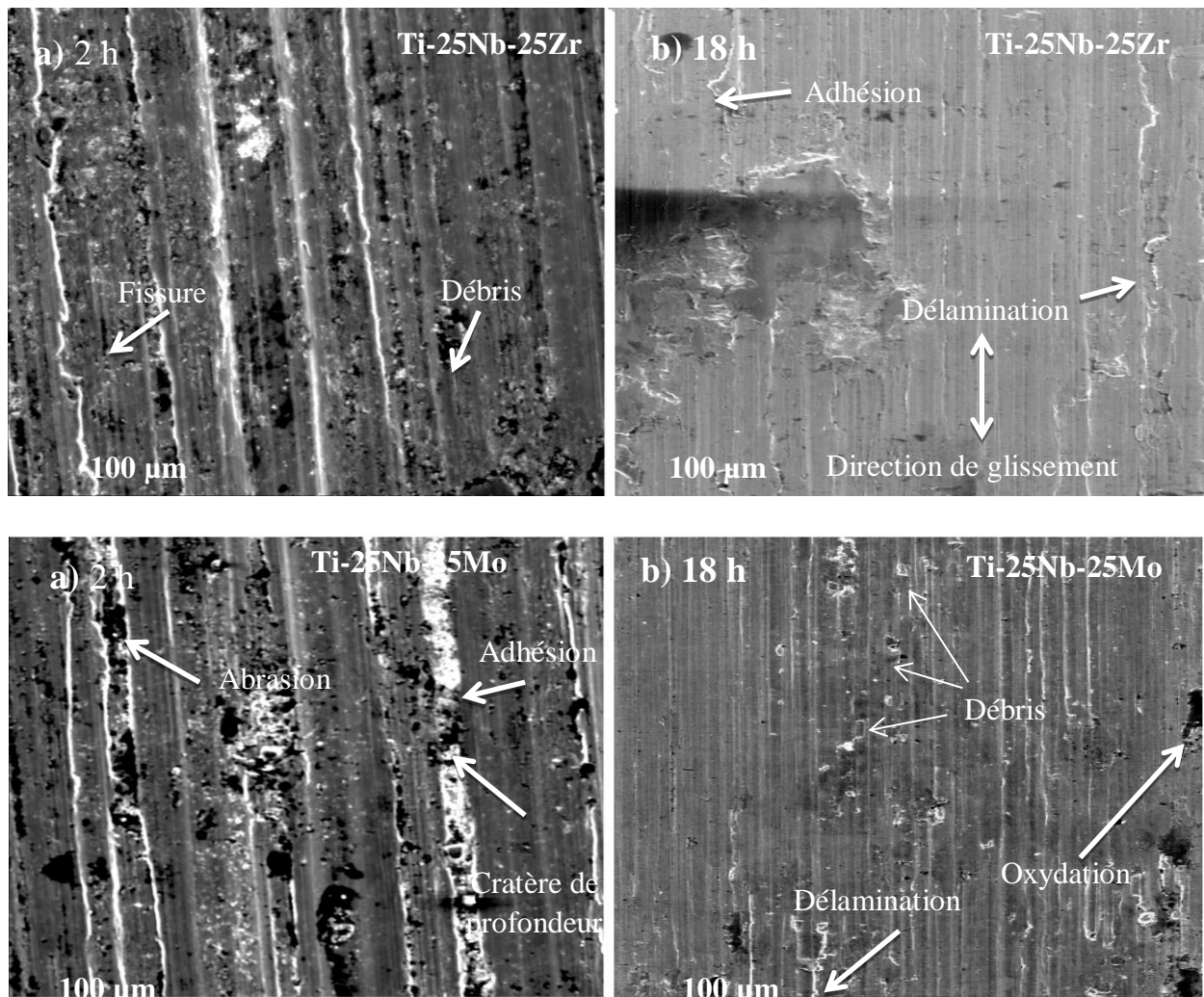


Figure IV-8 : Micrographies MEB correspondant aux surfaces usées des alliages de titane broyés à 18 heures et broyés : Ti-25Nb-25Zr et Ti-25Nb-25Mo.

Dans le cas du Ti-25Nb-25Zr, la sévérité de l'abrasion est beaucoup plus faible que celle des alliages Ti-25Nb-25Mo étudiés. De plus, l'aspect lisse de la surface usée correspond bien au faible coefficient de frottement obtenu pour ce matériau. Dans toutes les traces d'usure figure V-8, il existe à la fois des mécanismes d'usure adhésifs et abrasifs [6-9, 23] qui se produisent avec le temps de broyage. A un temps de broyage inférieur (Figure-8a), le mécanisme d'usure était abrasif tandis qu'à (18 heures), il s'agissait d'adhérence (Figure-8b). Comme indiqué, la résistance à l'usure améliorée de l'alliage à base de titane (en particulier, Ti-25Nb-25Zr) broyé à 18 h peut être attribuée à ses bonnes propriétés

IV.3. Conclusion

A travers la gamme d'essais réalisés, une bonne approche peut être tirée concernant la compréhension du comportement tribologique des couples étudiés en fonction de leurs propriétés intrinsèques (dureté, densité, module de Young, composition chimique) et des paramètres opératoires à savoir l'influence de la distance de glissement, le temps de broyage, [24] etc.

Il en découle de cette étude les points suivants :

- Le taux d'usure diminue lorsque les échantillons sont obtenus pour des temps de broyage bien élevés. Ceci est en relation avec les caractéristiques mécaniques améliorées des poudres, notamment, le raffinement des tailles de particules et des grains. Pour 18 heures de broyage, le Ti-25Nb-25Zr affiche le coefficient de frottement et le taux d'usure le plus bas tandis que les plus élevés pour l'alliage Ti-25Nb-25Mo ;
- La composition chimique, la taille des grains et des cristallites jouent un rôle important pour contrôler la résistance à l'usure. La plus grande résistance des échantillons broyés à 18 h (en particulier Ti-25Nb-25Zr) a été attribuée à ses caractéristiques mécaniques et structurelles améliorées ;
- Les mécanismes d'usure des alliages de titane nanostructurés ont été établis comme étant des défauts d'adhérence, d'abrasion et de délamination.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [01] J.P. Davim; R. Cardoso, "Effect of the reinforcement (carbon or glass fibers on friction and wear behavior of PEEK against steel surface at long dry sliding", 266, 795-799. (2009)
- [02] A. Perrichon. " Tribologie et vieillissement de prothèses totales de hanche en biocéramique " thèse de doctorat. Université de Lyon, (2017)
- [03] F. Cardoso. F. Ferrandini. P. L. Lopes. E. S. N, Cremasco. A, Caram. R, "Ti-Mo alloys employed as biomaterials: effects of composition and aging heat treatment on microstructure and mechanical behavior," Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials, 32 31–38. (2014)
- [04] ZY. Zhang, L. Shan, WR. Zhang, YQ. Jiang, YH. Zhou, R. Tan, J. "Characterizations on Mechanical Properties and In Vitro Bioactivity of Biomedical Ti-Nb-Zr-CPP Composites Fabricated by Spark Plasma Sintering". Acta Metallurgica Sinica (English letters), 29(11): 1073-1080. (2016)
- [05] He. T, Hu. R, Zhang. TB, Li. JS, "Effect of Nb Content on Solidification Characteristics and Microsegregation in Cast Ti-48Al-xNb Alloys". Acta Metallurgica Sinica (English letters), 29 (8): 714-721.(2016)
- [06] M. Fellah, M. Labaiz, O. Assala, L. Dekhil, and Iost. A, "Friction and Wear Behavior of Ti6Al-7Nb Biomaterial Alloy," Journal of Biomaterial and Nanobiotechnology, 4 (4) 374384. (2013)
- «<https://www.ggbearings.com/fr/tribou/la-tribologie>»
- [07] M. Fellah, M. Labaiz, O. Assala, L. Dekhil, and Iost. A, "Tribological behavior of Ti-6Al-4V and Ti-6Al-7Nb Alloys for Total Hip Prosthesis". Advances in Tribology, 7, Article ID 451387, 13 pages. <http://dx.doi.org/10.1155/2014/451387>. (2014)
- [08] M. Fellah, M. Labaiz, O. Assala, L. Dekhil, A. Iost, "Tribological behavior of biomaterial for total hip prosthesis". Matériaux & Techniques, 102 (6-7) (2014) 601-612.
- [09] C. Elschner, C. Noack, C. Preissler, A. Krause, U. Scheler, U. Hempel, "In vitro Response of Human Mesenchymal Stromal Cells to Titanium Coated Peek Films and Their Suitability for Magnetic Resonance Imaging". J. Mater. Sci. Technol., 31 (5) 427-436. (2015)
- [10] M. Nouari, H. Makich, "On the Physics of machining Titanium alloys: Interactions between cutting parameters, microstructure and tool wear". Metals, 4 -335-358. (2014)
- [11] C. Suryanarayana, M. Grant Norton, "X-ray Diffraction: A Practical Approach, Plenum Press" .New York and London, XIII, 273 pages. (2014)
- [12] W. Zhang, L. Yong, W. Hong, S. Min, Z. Tuo-yang, Y. Tian-hang, "Elastic modulus of phases in Ti-Mo alloys". Materials characterization, 106- 302-307. (2015)
- [13] E. Filder, P. Montmiton "Théorie de l'usure -Mesure, caractérisation des contacts et vitesse d'usure" article. www.technique-ingenieur.fr. (2015)

- [14] S. Zinelis, S. Darabara, M. Takase, T. Ogane, K. Papadimitriou, "*The effect of thermal treatment on the resistance of nickel-titanium rotary files in cyclic fatigue*". *Oral Surgery, Oral Med. Oral Pathol. Oral Radiol.* G 103, 843–847. (2007)
- [15] F-C. Flavia, L-F. Peterson, S-N. Eder, C. Alessandra, C. Rubens, "*Ti–Mo alloys employed as biomaterials: Effects of composition and aging heat treatment on microstructure and mechanical behavior*". [*Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 32, 31-38. \(2014\)](#)
- [16] A. Amelia, G. Dheeraj, G. Carole, V. Rui, "*Laser-assisted synthesis of Ti–Mo alloys for biomedical applications*". *Materials Science and Engineering C*, 32 1190–1195. (2012)
- [17] L. Avril, «Elaboration de revêtements sur un acier inoxydable, simulation de la fusion par irradiation laser, caractérisation structurale, mécanique et tribologique», thèse, ENSAM Paris. (N° d'ordre : -16). (2003)
- [18] B. Geringer, P. Forest. Combrade, "*Wear analysis of materials used as orthopaedic implants*" Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne. (2000)
- [19] G. Valdrè, G.A. Botton and L.M. Brown, "*Influence of Heat Treatments on the Structure of FeAl Powders Mixture Obtained by Mechanical Alloying*". 47(7) 2303. (1999)
- [20] L-J Xu, Y-Y. Chen, Z-G. Liu, F-T. Kong, "*The microstructure and properties of Ti–MoNb alloys for biomedical applications*". *Journal of Alloys and Compounds*, 453, 320– 324. (2008)
- [21] C. Suryanarayana, T. Klassen, E. Ivanov, "*Synthesis of nanocomposites and amorphous alloys by mechanical alloying*". *Journal of Materials Science*, 46, 6301–6315. (2011)
- [22] M-R. Farhang, A-R. Kamali. A. R, M. Nazarian-Samani, "*Effects of mechanical alloying on the characteristics of a nanocrystalline Ti–50 at.% Al during hot pressing consolidation*" *Material Science Engineering*, B 168 (1). 136-141. (2010)
- [23] L. Bolzoni, E-MRuiz-Navas, E. Gordo, "*Processing of elemental Titanium by powder metallurgy techniques*". *Materials Science Forum*, 765, 383-338. (2013)
- [24] B. Ben Difallah. "*Contribution à l'étude du comportement tribologique et des propriétés mécaniques de polymères thermoplastiques chargés de lubrifiants solides en poudre*". Thèse doctorat ; Ecole nationale d'ingénieurs de Sfax (Tunisie). (2014)

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

Ce travail consiste en une étude structurale et tribologique, en laboratoire d'une prothèse totale de hanche à base de titane. Des alliages de titane nanostructurés Ti-25Nb-25Zr ont été préparés à des temps de broyage variables de 2 à 18 h.

On a commencé par la présentation de l'état de l'art du sujet. A savoir une synthèse bibliographique dans laquelle on a d'abord décrit la structure d'une prothèse de hanche ainsi que les biomatériaux. Les différents problèmes qui sont à l'origine de l'usure mécanique des surfaces articulaires.

Le chapitre 2 a été consacré à la présentation des méthodes expérimentales utilisées pour les différentes caractérisations. Plusieurs techniques ont été mises en œuvre pour la caractérisation métallurgique et tribologique à savoir Microduromètre, MEB, DRX, tribomètre...

A l'issue de ce travail, on a pu conclure ce qui suit :

Les paramètres de maille sont plus importants lorsque la durée de broyage évolue. De ce le paramètre du réseau (a_B) s'élève d'une manière remarquable. Le paramètre du réseau a_B augmente avec l'augmentation du temps de broyage de (3, 15 à 3, 212 Å) qui représente 1,18 % de l'expansion volumique du Ti-25Nb-25Zr. De plus, le paramètre de réseau a_B augmente avec l'augmentation du temps de broyage ce qui est interprété par un changement de pics à des angles plus petits 2θ . Habituellement, les paramètres de la maille augmentent avec le temps de broyage en grande partie dû à : la formation de micro particules par broyage mécanique et l'introduction de contraintes du premier ordre.

Avec l'augmentation du temps de broyage, Le taux d'usure diminue lorsque les échantillons sont obtenus pour des temps de broyage bien élevés. Ceci est en relation avec les caractéristiques mécaniques améliorées des poudres, notamment, le raffinement des tailles de particules et des grains. Pour 18 heures de broyage, le Ti-25Nb-25Zr affiche le coefficient de frottement et le taux d'usure le plus bas tandis que les plus élevés pour l'alliage Ti-25Nb-25Mo

- La composition chimique, la taille des grains et des cristallites jouent un rôle important pour contrôler la résistance à l'usure.
- Les mécanismes d'usure ont été établis comme étant des défauts d'adhérence, d'abrasion et de délamination.