
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
de **Master (LMD)**

Spécialité : Génie Mécanique

Option : Génie des Matériaux

Thème

**SYNTHESE ET CARACTERISATION STRUCTURALE ET
TRIBOLOGIQUE D'UN COMPOSE NANOSTRUCTURALE A BASE
DE Cr-Co POUR APPLICATION BIOMEDICALES**

Réalisé par :

- GUESSAM Anis
- BEDDIAF Djaafar

Dirigé par: Dr FELLAH Mamoun

Membre de Jury :

- Dr. CHAHAOUI Oualid
- Dr. SAOUDI Abdenour

Année universitaire : 2019-2020

Dédicaces

*A Ma famille; mes cher parents qui me donné de la
force ;*

*Tous mes frères et sœurs et tous mes amies et les
étudiants de la promotion 2020 Génie des matériaux*

A tous ce qui m'ont aider

Mon encadreur Dr. FELLAH Mamoun

Tous mes amis et collègues

Guessam Anis

Dédicaces

A ma chérie mère, A mon cher père

*Qui n'ont jamais cessé, de formuler des prières à mon
égard, de me soutenir et de m'épauler pour que je puis
atteindre mes objectifs*

*A mes frères : **ADEL ABDELHAK RADHOUAN***

A mes sœurs

*Pour ses soutiens moraux et leurs conseils et les
informations de cette mémoire*

*A mon encadreur **Dr : FELLAH MAMOUN***

Que je souhaite une bonne santé ,

*A ma chère binôme : **ANIS GUESSAM***

A mes amis, A toute ma famille

Baddiaf Djafar

Remerciements

Au nom de Dieu clément et miséricorde Dieu le grand merci lui revient, pour son aide et la volonté qu'il nous a donné pour surmonter tous les obstacles et les difficultés durant cette année d'études et de nous avoir éclairé notre chemin afin de réaliser ce modeste travail.

Nous tenons à remercier toutes les personnes qui nous ont permis de mener à bien notre projet de master tant sur le plan scientifique que sur le plan personnel.

*Nos remerciements s'adressent tout d'abord à notre directeur de thèse Monsieur : **Dr. FELLAH Mamoun** pour son aide et son encadrement sans faille et qui nous a permis de vivre une expérience très enrichissante à tous les niveaux, sans oublier ses judicieux conseils et son soutien constant tout au long du projet, Merci pour tout Mr.*

Nous remercions vivement nos enseignants de département de Génie Mécanique.

Nous tenons fortement à remercier les membres du jury qui ont accepté d'évaluer ce travail et pour leur temps qu'ils ont consacré pour évaluer ce travail.

*Nous adressons aussi toutes nos gratitudes au chef département de Génie Mécanique : **BARKIA Abdelhak** pour son aide et ses conseils judicieux ;*

Il nous est également important de remercier les différentes personnes que nous ont pu côtoyer durant cette année passée au département de Génie Mécanique et qui ont créé une ambiance chaleureuse et amicale.

Nos remerciements s'adressent également aux personnes chargées de l'administration.

A tous les professeurs et cadres qui ont contribué à notre formation de près au de loin ;

Sans oublier nos amis et collègues de la promotion 2019/2020

RESUME

Ce travail porte sur l'étude du comportement structural et tribologique d'un composé nano-structuré à base de Chrome-Cobalt (Cr-Co) dans un milieu physiologique pour les applications médicales (un produit prothétique : PTH, élément dentaire, etc....). Les échantillons de Cr-Co ont été préparés par broyage mécanique à haute énergie.

L'analyse microstructurale qui a été réalisée par le microscope électronique à balayage (MEB) et le DRX montre l'influence du temps de broyage sur l'état structural du Cr-Co-Mo avec une amélioration dans les propriétés mécaniques du matériau au cours du broyage et aussi une influence remarquable sur le coefficient de frottement. Les résultats montrent aussi bien que l'alliage Cr-Co-Mo présente un meilleur comportement par rapport à l'alliage du titane, qu'une meilleure résistance à l'usure au glissement sec.

Les mécanismes d'usure qui ont été clairement identifiés pour l'alliage Cr-Co-Mo sont principalement basés sur une usure abrasive et adhésive.

Les mots clés : Tribologie, biomatériaux, Alliage à base Co-Cr, PTH, Broyage mécanique

Abstract

This work focuses on the study of the structural and tribological behavior of a nonstructured Chromium-Cobalt based alloy (Cr-Co) in artificial saliva of Cr-Co alloys for medical applications (a prosthetic product: PTH, dental element, etc....). The Cr-Co samples were prepared using mechanical alloying.

The micro-structural analysis which was carried out by the scanning electron microscope (SEM) and the DRX shows the influence of the milling time on the structural behavior of Cr-Co-Mo with an improvement in the mechanical properties during milling and also a remarkable influence on the friction coefficient. The results also show that Cr-Co-Mo alloy exhibits better behavior over titanium alloy, as well as better dry slip wear resistance.

The wear mechanisms that have been clearly identified for the Cr-Co-Mo alloy are primarily based on abrasive and adhesive wear.

Keywords: Tribology, biomaterials, Co-Cr alloys , THP, Milling

ملخص

يركز هذا العمل على دراسة التركيب والسلوك الترابيولوجي لمركب بنيوي نانوي يعتمد على الكروم والكوبالت (Cr-Co) في محلول اصطناعي لسبائك Cr-Co للتطبيقات الطبية (منتج اصطناعي : PTH ، الأسنان ، الخ ...). تم تحضير عينات Cr-Co في شكل سبائك .

يوضح التحليل المجهرية الذي تم إجراؤه بواسطة المجهر الإلكتروني الماسح (SEM) و DRX تأثير وقت الطحن على الحالة الهيكلية لـ Cr-Co-Mo مع تحسن في الخصائص الميكانيكية للمادة أثناء الطحن وكذلك تأثير ملحوظ على معامل الاحتكاك. تظهر النتائج أيضاً أن سبيكة Cr-Co-Mo تُظهر سلوكاً أفضل على سبائك التيتانيوم ، فضلاً عن مقاومة أفضل للتآكل الجاف.

تعتمد آليات التآكل التي تم تحديدها بوضوح لسبائك Cr-Co-Mo بشكل أساسي على التآكل الكاشطة واللاصق

الكلمات المفتاحية : ترابيولوجي , المواد الحيوية , سبيكة Cr-Co , بديل اصطناعي لمفصل الورك , الطحن الميكانيكي

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE	1
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUE.....	4
CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE	
I Introduction.....	6
I.1 PROTHESES DE HANCHE ET LEURS PROBLEMES	6
I .1.1 Généralités	6
I.1.2 Historique:	6
I.1.3 Description des éléments composant une prothèse de hanche	9
I.1.4 Fixation de la prothèse	10
I.1.4.1 Prothèses non cimentées.....	11
I.1.4.2 Prothèses cimentées	12
I.1.4.3 Prothèses hybrides	13
I.1.5 Les couples de frottements d'une prothèse totale de hanche	13
I.1.5 .1 Le couple Métal-Polyéthylène	14
I.1.5 .2 Le couple Céramique-Polyéthylène	14
I.1.5.3 Le couple Céramique-Céramique	15
I.1.5.4. Le couple Métal-Métal	15
I.1.6 Dégradation des prothèses totales de hanche	17
I.1.6.1 Fonctionnement de l'articulation fémorale	17
I.1.6.2 Zones sensibles à la dégradation.....	18
I.1.7 Problèmes liés à l'usure mécanique des surfaces articulaires	21
I.1.7.1 Luxation.....	21
I.1.7.2 Descellement.....	22
I.1.7.3 Usure	25
I.1.8 Notions de biocompatibilité	25
I.1.8.1 Introduction	25
I.1.8.2 Les différents types de biocompatibilité	25
I.1.9 Biomatériaux	30
I.1.9.1 Définitions	30
I.1.9.2 Élaboration des biomatériaux	30
I.1.9.3 Différentes classes des biomatériaux	31

I.2 Synthèse mécanique	34
I.2.1 Broyage	34
I.2.1.1 Définition.....	34
I.2.1.2 Formation de nanomatériaux par broyage mécanique	35
I.2.1.3 Processus de diffusion lors du broyage mécanique	35
I.2.1.4 Nature des poudres.....	36
I.2.1.5 Type de broyeur	37
I.2.1.6 Cinétique de broyage.....	37
I.2.1.7 Contamination de la poudre.....	37
I.2.1.8 Applications du broyage mécanique haute énergie	38
I.2.1.9 Mise en solution solide.....	38
I.2.2 Le frittage	38
I.2.2.1 Compression uni-axiale.....	38
I.2.2.2 Compression isostatique à froid.....	39
I.2.2.3 Compression isostatique à chaud	39
I.2.2.4 Frittage.....	40
I.2.2.5 Paramètres de frittage.....	41
I.2.2.6 Différents types de frittage	41
I.3. GÉNÉRALITÉS SUR LES MATÉRIAUX ETUDIÉS	44
I.3.1 Le cobalt et ses alliages	44
I.3.1.1 Le cobalt pur.....	44
I.3.1.2 Les alliages de cobalt.....	45
I.3.1.3 Les alliages Co-Cr-Mo.....	46
I.3.2 Comportement des alliages Co-Cr-Mo	47
I.3.2.1 Propriétés physiques et mécaniques de quelques alliages.....	47
I.3.3 Biocompatibilité des alliages de cobalt.....	48
I.4 CONCLUSION.....	49
I.5 REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	50

CHAPITRE II : SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION

II Introduction	55
II.1 CARACTÉRISATION STRUCTURALE	55
II.1.1 Matériaux étudiés	55
II.1.2 Synthèses Mécanique	55
II.1.2.1 Broyage mécanique à haute énergie (Mécanosynthèse)	55
II.1.2.2 Principe	56

II.1.2.3 Conditions expérimentales du broyage	57
II.1.2.4 Nature des poudres.....	57
II.1.2.5 Le broyeur	57
II.1.2.6 L'intensité de broyage	58
II.1.2.7 Temps de broyage	59
II.1.2.8 Rapport massique billes/poudre RBP	59
II.1.2.9 Température de broyage.....	59
II.1.2.10 Dispositifs expérimentaux	59
II.1.2.11 Mode de fonctionnement.....	60
II.1.3 Etapes d'élaboration par métallurgie des poudres.....	61
II.1.3.1 Frittage	61
II.1.3.2 Paramètres de frittage	61
II.1.3.3 Compactage	62
II.2 TECHNIQUES DE CARACTERISATION	62
II.2.1 TECHNIQUES DE CARACTERISATION STRUCTURALE	62
II.2.1.1 Analyse métallographique.....	62
II.2.1.2 Profil de microdureté	63
II.2.1.3 Analyse par diffraction des rayons X	64
II.2.1.4 Microscopie électronique à balayage (MEB).....	65
II.2.1.5 Détermination de la rugosité	66
II.2.2 TECHNIQUES DE CARACTERISATIONS TRIBOLOGIQUES	69
II.2.2.1 Evolution du coefficient de frottement	70
II.2.2.2 Evolution de l'usure	72
II.2.2.3 Calcul du taux d'usure.....	74
II.3 CONCLUSION.....	75
II.4 REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUE	76
 CHAPITRE III CARACTERISATION STRUCTURALE ET DISCUSSION	
III INTRODUCTION.....	78
III.1 SYNTHÈSE ET CARACTERISATION STRUCTURALE	78
III.1.2 Méthodes de caractérisation.....	78
III.1.2.1 Caractérisation structurale	78
III.1.3 La taille et la distribution des grains (MEB)	79
III.1.3.1 Analyse par DRX	80
III.1.3.2 Morphologie des particules de poudre.....	81
III.1.3.3 La microdéformation	82

III.1.3.4 Les paramètres de maille	83
III.1.4 Caractérisation Mécanique	84
III.1.4.1 Densité	84
III.1.4.2 Module de Young	85
III.1.4.3 La microdureté	86
III.1.5 État de surface	87
III.2 CONCLUSION	89
III.3 REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	90
CHAPITRE IV : CARACTERISATIONS TRIBOLOGIQUES ET DISCUSSION	
IV. INTRODUCTION	92
IV.1 EVOLUTION DU FROTTEMENT.....	92
IV.1.1 Evolution du coefficient de frottement	95
IV.1.2 Coefficient de frottement moyen	97
IV.2 EVOLUTION DE L'USURE	98
IV.2.1 Morphologie de l'usure	101
IV.3 Conclusion	103
IV.4 REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	104
V : CONCLUSION GENERALE	106

LISTE DES FIGURES

CHAPITRE I

I-1 Prothèse de Judet.....	7
I-2 Prothèse de Moore	8
I-3 Les différents modèles de prothèses de hanche	9
I-4 Éléments constituant une prothèse totale de hanche modulaire	10
I-5 Les deux types de prothèses à fixer	11
I-6 Fixation non cimentée	11
I-7 Procédé de fixation cimentée.....	12
I-8 Comparatif des taux de risque de révision pour différents modes de fixation	13
I-9 Les différents couples de frottements	15
I-10 Usure linéaire de couples de frottement différents de PTH.....	16
I-11 Fracture d'une tête fémorale en céramique	17
I-12 Articulation coxo-fémorale.....	17
I-13 Évolution du module de la force s'appliquant sur la tête fémorale au cours d'un cycle de marche	18
I-14 Mode I: Le pistonnage.....	19
I-15 Mode. II : pivot médial au milieu de la tige	19
I-16 Mode. III : pivot sur le calcar	20
I-17 Mode IV : bras de levier.....	20
I-18 Zones d'observation de fragmentation, d'ostéolyse et de débris de ciment et métalliques	21
I-19 Exemple de luxation.....	22
I-20 Suivi Radiographique du descellement d'une prothèse non cimentée	22
I-21 Schéma d'implantation d'une prothèse de hanche scellée	23
I-22 Module de young de différents biomatériaux en fonction de la porosité.....	26
I-23 Résistance à la corrosion traduite par la résistance de la polarisation et réaction tissulaire pour différents biomatériaux métalliques.....	29
I-24 Processus d'affinement des grains durant le procédé de la déformation plastique sévère (Sun et al 2007)	35
I-25 Les différentes phases d'obtention du comprimé	39
I-26 Étapes classiques durant le frittage en phase liquide du mélange de poudres.....	40
I-27 Les différents types de frittage.....	42
I-28 Représentation schématique des trois grandes étapes du frittage en phase liquide	43

I-29 Transformation de phase de cobalt pure en fonction de la température	45
I-30 Evolution du potentiel de dissolution de quelques alliages dentaires dans une solution de salive synthétique	49

CHAPITRE II

II-1 Schéma de principe du broyage à haute énergie	56
II-2 Différents types des broyeurs	58
II-3 Broyeur planétaire - Pulverisette 7- de Fritsch	60
II-4 Schémas expliquant le fonctionnement du broyeur planétaire	61
II-5 a-Microduromètre ZwickRoell ZHV10, b-Microscope optique type LEIKA DMLM	64
II-6 MEB de marque HITACHI S-520 au MSMP Arts et Métiers Paris Tech Lille	65
II-7 Schéma des composants du profilomètre optique <i>VEECOeco-Wyko q300</i> (MSMP).....	67
II-8 Définition schématique de quelques paramètres de rugosité	68
II-9 Rugosimètre <i>surfest SJ-301</i> assisté par une imprimante type <i>Mitutoyo</i>	68
II-10 Conditions de réalisation des tests d'usure	69
II-11 Tribomètre (bille sur plan)	71
II-12 Système <i>Tribotester</i> au MSMP Arts et Métiers Paris Tech de Lille	71
II-13 a-Présentation des paramètres d'usure, b- Profil géométrique d'une trace d'usure.....	73
II-14 Enfoncement d'une bille dure dans une plaque molle.....	73
II-15 Schéma illustratif d'une bille avec un bout de trace usé	74

CHAPITRE III

III-1 Micrographies MEB des poudres broyées de CoCrMo après différents temps de broyage.....	79
III-2 Diagramme de diffraction de RX des poudres broyées de CoCrMo à : 2 h, 6h 12h et 18 h de broyage -Présentation des paramètres d'usure, b- Profil géométrique d'une trace d'usure	81
III-3 taille moyenne des cristallites $\langle D \rangle$ (nm) de la poudre broyée en fonction du temps de broyage.....	82
III-4 Micro déformation interne $\langle \epsilon \rangle$ (%) de la poudre broyée en fonction du temps de broyage.....	82
III-5 Paramètre $\langle a \rangle$ (Å) de la maille de l'alliage CrCoMo (cc) en fonction du temps de broyage.....	84
III-6 Variation de la densité des matériaux étudiés en fonction du temps de broyage	84
III-7 Evolution du Module de Young des matériaux étudiés en fonction du temps de broyage.....	86

III-8 Valeurs de dureté Vickers des matériaux étudiés par rapport au temps de broyage.....	87
III-9 variation de l'état de surface (Ra), nm des biomatériaux (Cr-Co-Mo) en fonction du temps de broyage.....	88
 CHAPITRE IV	
IV-1 Schéma de principe des analyses tribologiques (contact ponctuel en mouvement alternatif).....	93
IV-2 Evolution du coefficient de frottement de Co CrMo sous une charge de 10 N à une vitesse de 25 mm.s ⁻¹	94
IV-3 Schéma illustratif de l'évolution du coefficient de frottement en fonction de nombre de cycle.....	96
IV-4 Coefficient de frottement moyen des alliages de titane sous différents temps de broyage.....	98
IV-5 Évolution de Volume d'usure (x 10 ⁶ μm ³) des matériaux étudiés en fonction du temps de broyage.....	99
IV-6 Évolution de Taux d'usure (x 10 ⁻² μm ³ .N ⁻¹ .μm ⁻¹) des matériaux étudiés en fonction du temps de broyage.....	100
IV-7 Micrographies MEB correspondant aux surfaces usées des alliages de CoCrMo broyés à a) 2, b) 6, c) 12 et d) 18 heures.....	102

LISTE DES TABLEAUX**CHAPITRE I**

I-1 Les inconvénients de chaque couple de frottement	16
I-2 Valeurs maximales de la force s'appliquant sur une articulation de hanche et de genou durant un cycle de marche.....	18
I-3 Caractéristiques mécaniques de différents biomatériaux	26
I-4 Potentiel normal E° à 25°C en V/ECS	28
I-5 Composition chimique de quelques alliages dentaires (% masse)	47
I-6 Propriétés physiques de quelques alliages dentaires.....	48

CHAPITRE II

II-1 Conditions de travail des tests d'usure en contact alternatif (bille sur plan)	72
--	----

LISTE DES ABRÉVIATIONS ET SIGLES

PTH:	Prothèse totale de la hanche.
PMMA :	Polyméthacrylate de méthyle
UHMPWPE:	Ultra-high-molecular-weight polyethylene
PE :	Polyéthylène
E :	Module de young (MPa)
P :	Porosité
TCP :	Protocole de Contrôle de Transmission
PH :	Potentiel hydrogène
E° :	Potentiels normal.
I_{cor}:	Potentiel à courant.
D :	Coefficient de diffusion.
D₀ :	Constante des matériaux.
PTFE:	Polytetrafluoroéthylène.
R :	Constante universelle des gaz.
ΔQ :	L'énergie d'activation.
T :	Température C°.
D_g :	Diffusivité aux joints de grains.
D_s :	Diffusivité aux surfaces libres.
D_v :	Diffusivité aux volumes.
RBP :	Rapport masse bille/masse poudre.
I :	L'intensité.
Å :	Surface représentative de l'empreinte
CCD :	Capteur photographique
EDS :	Techniques de spectrométrie de dispersion d'énergie
H :	Dureté du matériau le plus mou
P :	Charge appliqué
A :	Ssurface représentative de l'empreinte
HV :	Dureté Vickers
P(N) :	Charge exercée sur la pointe de l'indenteur pendant l'essai(N)

d :	Diagonale de l’empreinte.
ASTM :	American Society for Testing Materials
I :	Courant
MEB :	Microscope électronique à balayage
VSI :	Vertical Shift Interferences
Ry :	Somme de la hauteur.
Rz :	Hauteur des irrégularités.
Ra :	Moyenne arithmétique de rugosité. (μm)
Yi :	Valeur absolue des écarts
Yp :	Saillie la plus haute par rapport à la ligne moyenne et de la profondeur
Yv :	Creux le plus bas par rapport à la ligne moyenne.
Fn :	Force appliquer
PSI :	Interférences Phase Shift
V :	Vvolume d'usure du matériau mou
K :	Constante ou coefficient d'usure
L :	Distance parcourue.
H :	Dureté du matériau le plus mou.
V :	Volume d'usure (μm^3).
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).
l :	Largeur de la trace (μm).
V_{Bille} :	Volume d’usure de la bille .
W :	Représente le taux d’usure ($\mu m^3/N.\mu m$).
F_n :	Force normale du contact (N).
X :	Distance totale parcourue (μm).
DRX :	Diffraction des rayons X
H_{Plan} :	Dureté du Plan « échantillon »
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>d</i> :	Distance inter réticulaire
hcp :	Hexagonale compacte
cfc :	Cubique a face centré
ϵ :	Micro déformations.
hc :	Hexagonal
V_G :	Vitesse de glissement ($mm.s^{-1}$)
<i>h</i> :	Profondeur de la trace (μm)
F_T :	Force tangentielle(N)
COF :	Coefficient of friction.
N :	Newton(N)
S :	Second(s)
<i>N</i> :	Charge appliquée pour mesurer la microdureté (N)

INTRODUCTION GENERALE

I. INTRODUCTION GENERALE

Au début du XX^{ème} siècle, l'utilisation de céramiques, d'alliages métalliques et de polymères a permis d'obtenir de meilleures performances et une meilleure fonctionnalité. Des vies ont été sauvées ou améliorées grâce aux sent cardiovasculaires, aux implants dentaires, aux prothèses de hanche ou aux lentilles de contact. [1]

Les biomatériaux ont été développés pour préserver l'intégrité et le confort de vie des personnes souffrant de déficiences fonctionnelles graves ou victimes de blessures ou de brûlures. L'objectif de leur développement est de permettre la fabrication de dispositifs d'assistance corporelle capables de remplacer les fonctions des organes lésés. Les biomatériaux recouvrent une grande variété d'applications biomédicales puisqu'ils peuvent être à la fois des matériaux de réparation des lésions tissulaires, des matériaux implantables et être constitutifs de systèmes d'assistance extra corporelle. Ils ne se définissent donc pas par une nature particulière mais par l'usage auquel on les destine : ils regroupent aussi bien des matériaux issus du génie de l'homme (métaux, alliages métalliques, céramiques, polymères) que des matériaux d'origine naturelle (corail, os de bovin). Les biomatériaux sont les matériaux utilisés pour fabriquer les prothèses, les implants et le matériel utilisé en chirurgie. Conçus pour ne pas être rejetés par notre organisme (peau, sang, os...), ils peuvent être naturels (collagène, cellulose...) ou synthétiques (métaux, alliages, céramique, matières plastiques, ...). Les couronnes dentaires ou les lentilles de contact utilisent des biomatériaux. [1]

Afin d'améliorer les performances des biomatériaux métalliques, de nouveaux alliages sont recherchés comme les alliages de nickel, de titane et de cobalt (Vitallium, Nobilium, Visil...). Dans ces circonstances, de nombreuses recherches sont réalisées sur les alliages de titane et de Cobalt (Co-Cr-Mo). [2, 3] Ces alliages ont une large gamme d'applications dans les dispositifs médicaux en raison d'une excellente résistance à la corrosion (supérieure à l'acier inoxydable 316L), de l'absence de réaction allergique au contact des tissus humains (biocompatibilité) et des propriétés mécaniques appropriées pour les activités humaines. [4] Les premières utilisations des alliages Co-Cr-Mo dans le domaine médical était en dentisterie comme armatures amovibles. [5] Au fil du temps, les applications de ces alliages étaient diversifiées, ainsi ils sont largement utilisés dans les arthroplasties totales de la hanche et du genou, et pour les supports des valves cardiaques. [6] Des études ont montré la préférence des alliages à base de cobalt à ceux à base de titane pour les applications articulaires, avec contact métal-métal, [7] car leurs propriétés tribologiques sont supérieures en comparaison avec ceux des alliages de titane. Pour l'alliage Co-Cr-Mo, le chrome assure une excellente résistance à la corrosion en formant spontanément par contact avec l'eau, une mince couche d'oxyde de surface (généralement de 2 à 10 nm) qui ralentit considérablement la

vitesse de corrosion. Le molybdène est ajouté car en solution solide il peut affiner les grains du cristal et améliorer la résistance à la traction. [8]

Depuis les années 50, l'alliage Co-Cr moulé F75 est utilisé dans les implants orthopédiques. [9] Cependant, le compactage isostatique à chaud et des traitements thermiques étaient nécessaires pour assurer une homogénéité suffisante, en réduisant la porosité des pièces moulées, et facilitant d'usinage mécanique ultérieur. [10] D'ailleurs, l'usinage d'alliages à base de titane et de cobalt est très difficile [11] en raison de l'ensemble de propriétés qui ont en commun. [12, 13]

Les alliages cobalt-chrome ont plusieurs avantages sur les métaux précieux : ils présentent de meilleures caractéristiques mécaniques et sont surtout moins onéreux. En revanche, ils ont l'inconvénient de présenter certaines difficultés de mise en œuvre. En effet, la température de fusion est élevée et leurs propriétés sont très variables suivant les conditions de coulée et de traitement thermique. [14]

Les éléments rentrant dans la Constitution des alliages Co-Cr sont connus dans les grandes lignes, mais la composition est souvent aléatoire. Or, ceci peut modifier les propriétés mécaniques (ductilité, allongement, dureté etc.), leur comportement thermique (coefficient d'expansion), les phases présentes dans l'alliage. [14]

Notre travail est constitué de quatre chapitres et structuré comme suit :

- Le premier chapitre vient de présenter l'historique des prothèses orthopédiques ainsi que quelques définitions de base ; en suite la description, la fixation, et les problèmes de l'usure de la prothèse de hanche
- Le deuxième chapitre présente les méthodes expérimentales utilisées pour la caractérisation de matériau étudié il présente aussi des techniques de mise en œuvre broyage et sans principe et aussi les paramètres à respecter, le frittage des poudres et le compactage, en outre la caractérisation structurale et tribologique, faite avec l'analyse par microscope optique, électronique à balayage et la diffraction du rayon X. Enfin on termine ce chapitre par l'étude de frottement et d'usure.
- Le troisième chapitre constitue une suite de la caractérisation structurale plus détaillée et expose les résultats expérimentaux obtenus à la suite d'analyse par le MEB et le DRX, de plus une comparaison des propriétés mécaniques du Cr-Co-Mo avec un travail déjà fait sur les alliages du titane afin de comprendre l'influence du broyage sur les propriétés du matériau .
- Le dernier chapitre expose les résultats expérimentaux obtenus à la suite des tests en frottement alternatif et sous impact-glisement. Il comporte deux grandes parties :

- La première est consacrée à l'évaluation de frottement et de l'usure et de corréler les propriétés mécaniques à leur résistance vis-à-vis d'une sollicitation en usure et frottement en mouvement alternatif.
- A la lumière de ces résultats, une meilleure compréhension du comportement de ces matériaux sous l'effet du temps de broyage.
- Une conclusion générale fera le point sur l'ensemble des résultats et des sujets abordés et précisera les perspectives ouvertes par ce travail.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUE

- [1] S. Colas "*Etude des facteurs associés aux révisions sur prothèses totales de hanche (PTH)* ", Agence nationale de sécurité du médicament et des produits de santé, France, (Mai 2015).
- [2] V. Vidal, A. Olmo Juan, and A. Igual Munoz, "*Adsorption of bovine serum albumin on CoCrMo surface: effect of temperature and protein concentration*". *Colloids Surface Biointerfaces*, 80(1). 1-11, (2010).
- [3] K. Ahcène "*ETUDE ET CARACTERISATION DE LA LIAISON CERAMIQUE-METAL SUR DES ALLIAGES BASE Co-Cr (+W)* " Thèse de doctorat, Constantine, (20.8.2005).
- [4] M. Niinomi, "*Recent metallic materials for biomedical application, Metallurgical and Materials Translations* ", 33A, 477-486, (2002).
- [5] M. G .Minciuna et al, "*Effect of Si on the Microstructure and Mechanical Properties of Biomedical CoCrMo Alloy*", *REV. CHIM. (Bucharest)* - 66 -No. 6 891 (2015)
<http://www.revistadechimie.ro>
- [6] J.S.M.A.G.Temenoff, "*The Intersection of Biology and Materials Science*". Biomaterials Prentice Hall, (2008).
- [7] S. Mischler, A. Igual Muñoz, "*Wear of Co-Cr-Mo alloys used in metal-on-metal hip joints*", *A tribocorrosion appraisal Wear* 297, 1081–1094, (2013).
- [8] Q. Wang, L. Zhang, and J. Dong, "*Effects of Plasma Nitriding on Microstructure and Tribological Properties of CoCrMo Alloy*". **7**, 337–344(2010),
sur [https://link.springer.com/article/10.1016/S1672-6529\(10\)60265-X](https://link.springer.com/article/10.1016/S1672-6529(10)60265-X)
- [9] M. Nalbant, A. Altın, and H. Gökkaya, "*The effect of cutting speed and cutting tool geometry on machinability properties of nickel-base Inconel 718 super alloys*". *Materials & Design*, 28(4): 1334-1338, (2007).
- [10] M. Fellah, N. Hezil, M. Abdul Samad, M. Zine Touhami, A. Montagne, A .Iost, A. Mejias and S. Kossman, , "*The Effect of Milling Time on Structural, Friction and Wear Behavior of Hot Isostatically Pressed Ti–Ni Alloys for Orthopedic Applications*", *The Minerals, Metals & Materials Society* (ed.), TMS, 865-875, (2019)
- [11] H. Akbar Zaman et al, "*Machinability of Cobalt-based and Cobalt Chromium Molybdenum Alloys*" - A Review 27th International Conference on Flexible Automation and Intelligent Manufacturing", *FAIM2017*, 27-30, Modena, Italy 563 – 570 doi: 10.1016/j.promfg.2017.07.150 (June 2017).
- [12] J. Sun, Y. Guo, "*A comprehensive experimental study on surface integrity by end milling Ti-6Al-4V*", *Journal of Materials Processing Technology*, 209, 4036-4042,(2009).
- [13] C. Che-Harona, A. Jawaidd, "*The effect of machining on surface integrity of titanium alloy*". *Université Kebangsaan, Malaysia*, (2004)

- [14] A. I. H. Committee, ASM Handbook "*Powder Metal Technologies and Applications*", 2nd éd. ASM International, 7 (1998).

CHAPITRE I

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I INTRODUCTION

Dans ce premier chapitre, pour bien comprendre les problèmes de dégradation des matériaux constituant un type d'implants orthopédiques, en l'occurrence les prothèses de hanche, nous allons, en premier lieu, présenter l'historique des prothèses orthopédiques ainsi que quelques définitions de base ; en suite la description, la fixation, et les problèmes de l'usure de la prothèse de hanche seront détaillés.

Pour mieux augmenter la durée de vie des implants, ces derniers sont soumis à des contrôles minutieux aussi bien lors de leur fabrication que lors de leurs utilisations. En effet, les facteurs conduisant à l'explantation de prothèses de hanche sont le fretting, la corrosion et l'usure, d'où la courte durée de vie de la prothèse.

Les phénomènes de l'usure des matériaux utilisés en orthopédie sont le domaine de la tribologie, pour ceux de la corrosion, c'est celui de l'électrochimie. Pour essayer de comprendre ces phénomènes de dégradation, nous allons donner les définitions précises de ces deux sciences et présenter les concepts liés à cette dégradation.

En conclusion, à partir des points précédemment abordés dans cette partie, les paramètres clefs de cette étude du frottement et de la corrosion des matériaux utilisés comme implants orthopédiques seront abordés.

I .1. PROTHESES DE HANCHE ET LEURS PROBLEMES

I.1.1 Généralités

En médecine, une prothèse est un dispositif artificiel destiné à suppléer à un organe ou un membre ou à le remplacer. La prothèse orthopédique en particulier remplace quasiment toujours une articulation ou un membre. Dans le premier cas, elle est dite interne (ou endo-prothèse) ; dans le second, externe (ou exo-prothèse). Donc, on peut dire qu'une prothèse de hanche est un dispositif articulaire interne, une endo-prothèse qui vise à remplacer l'articulation de la hanche et lui permettre un fonctionnement quasi normal, en tout cas permettant la marche. [1, 2]

I.1.2 Historique

L'histoire des prothèses remonte à l'antiquité. En effet, en 1972, on a découvert des crânes mayas, certains d'entre ont plus de 4000 ans, dans lesquels les dents manquantes avaient été remplacées par la nacre. [3] La nacre est un composite naturel composé de 95 à 98 % en poids de

carbonate de calcium et de 2 à 5 % en poids de matière organique (protéines fibreuses et polysaccharides). [4] En ce début du 20^{ème} siècle, pour remplacer le cartilage abimé, de nombreux matériaux sont utilisés entre la tête du fémur et la cotyle : plâtre, caoutchouc, plomb, cuivre, or, etc....

Ces matériaux se sont avérés soient : trop fragiles, trop mous ou trop toxiques. Les premiers résultats convaincants sont obtenus, en 1923, par le chirurgien *Américain Smith Petersen* qui a interposé une lentille en verre entre les deux surfaces de la hanche. [5]

Toutefois l'inconvénient du verre est sa fragilité, à la même époque, en 1922, *Hey Groves* remplace la tête du fémur par une sphère d'ivoire. A partir de 1946, les frères Judet remplacent la tête du fémur par une sphère de plexiglas (PMMA : polyméthacrylate de méthyle). Celle-ci est fixée sur un pivot traversant de part en part le col du fémur (Fig. I.1). Ces résultats, immédiatement satisfaisants, ont été voués, à moyen terme aux échecs dus à l'intolérance aux débris d'usure du plexiglas, ce dernier sera définitivement abandonné, dès 1949, pour laisser la place au métal.

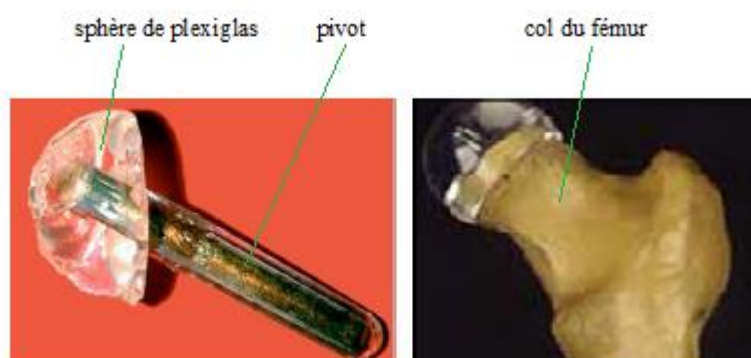


Figure I-1 : Prothèse de Judet [6]

Le problème rencontré par les chirurgiens de l'époque est la mauvaise fixation de la nouvelle tête du fémur. A ce titre, en 1950, *Austin Moore* réalise une autre technique de fixation, elle consiste à introduire la tige portant la tête métallique dans le canal médullaire du fémur (Fig. I-2). [7]



Figure II-2 : Prothèse de Moore. [7]

Les tiges courtes implantées dans le col du fémur génèrent des contraintes de cisaillement élevées alors que, les tiges fémorales plus longues permettent une transmission des efforts le long de l'axe du fémur. [8]

Les résultats obtenus pour ces implants n'étaient pas satisfaisants à cause des douleurs articulaires persistantes et aussi à cause du descellement de l'implant suite à la méthode de fixation de la tige à l'os. Afin de mettre fin à ces problèmes, plusieurs couples articulaires prothétiques Métal/Métal ont été développés. Malheureusement ces implants étaient incapables de satisfaire la fonction d'une articulation normale par leur taux d'échec élevé en raison du coefficient de frottement élevé, ce qui conduit aux problèmes d'usure et de descellement. Pour ces raisons ils ont été rapidement abandonnés. [9]

En 1959, Sir John Charley introduit le polyméthacrylate de méthyle comme ciment de fixation des prothèses. Sa prothèse est dite à faible de frottement (Low-friction). Sir John Charnely a élaboré des méthodes effectives pour remplacer la tête fémorale et l'acétabulum de la hanche. Il a fixé la tige de la prothèse fémorale et la cupule en plastique avec du polyméthacrylate de méthyle pour ancrer les composants dans l'os et pour transférer les contraintes d'une manière plus uniforme sur une plus grande surface osseuse. De même, le diamètre de la tête fémorale est réduit, afin de minimiser la résistance au mouvement en réduisant le moment de la force de frottement. Le choix de Charley pour les têtes de petit diamètre a laissé à réfléchir le descellement est devenu un problème inquiétant. [7, 9]

En 1980, l'orthopédiste Français, *Pierre Boutin* a introduit un nouveau matériau « l'alumine » pour fabriquer la tête fémorale. Malgré les échecs cuisants du début (taux de rupture dépassant parfois 10 %), l'utilisation de céramiques pour les surfaces d'usure s'avéra être un choix excellent, tout d'abord pour la fabrication des têtes ensuite des cupules.

Au fil du temps, les efforts consentis, par les chercheurs, ont abouti à l'amélioration de la qualité des prothèses de hanche. Ainsi, de nombreuses modifications dans la conception, le choix

des matériaux (utilisés dans la fabrication et la fixation de la cupule, de la tête et la tige fémorales) ont été réalisées, ce qui explique la diversité des prothèses de hanche (Fig. I.3) Toutefois, il reste beaucoup à faire pour lutter contre le descellement aseptique et maîtriser les fléaux d'usure et de corrosion, ces phénomènes génèrent des débris de matériaux et des ions métalliques qui peuvent être très nocifs pour le corps humain .

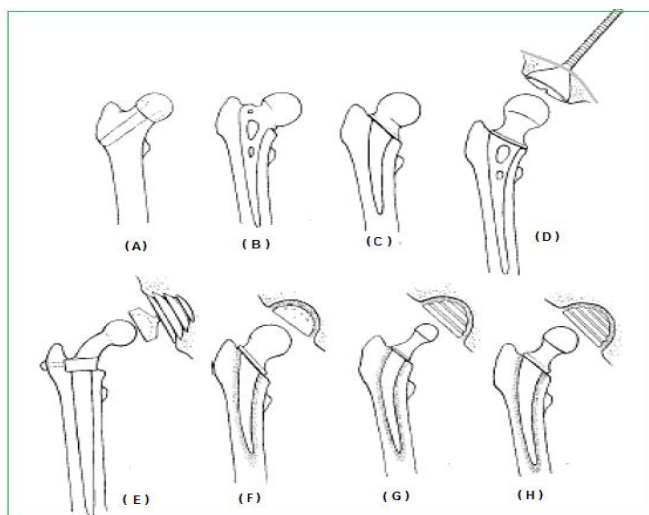


Figure. 1.3 : Les différents modèles de prothèses de hanche. A: Judet, B: Moore, C: Thompson, D: Ring, E: Sivash F: McKee-Farrar, G: Charnley, H: Müller. [10]

I.1.3. Description des éléments composant une prothèse de hanche

Différents types de prothèses sont conçus pour remplacer les articulations (la cheville, le pouce, le poignet, le coude, l'épaule, le genou et la hanche). Ces deux dernières sont les articulations les plus remplacées Notre étude porte seulement sur la prothèse de hanche. En effet, uniquement en France, près de 100000 prothèses totales de hanche sont implantées chaque année et 800000 dans le monde Cette opération représente 2 % de toutes les interventions chirurgicales et la principale sur l'appareil locomoteur. Elle permet aujourd'hui à de nombreuses personnes souffrant de la hanche de marcher à nouveau sans ressentir de douleurs. Environ 750 modèles ont été conçus et mis sur le marché à ce jour, preuve que la prothèse « universelle » n'existe pas. [1, 11]

On en distingue en fait plusieurs types de PTH (prothèse totale de hanche), que l'on peut classer par :

- le type de couple de frottement entre la sphère de la tige fémorale et la cupule dans la cotyle ;
- le mode de fixation de la prothèse à l'os ;
- la taille de la tête prothétique.

Nous avons choisi de présenter, le détail d'une prothèse modulaire, elle est constituée de quatre parties principales. (Fig. I-5).

✓ La tige fémorale fixée à l'intérieur du fémur (dans le canal médullaire), elle transmet au fémur les efforts dus principalement au poids du patient.

✓ La tête sphérique fixée en haut de la tige fémorale au moyen, en général, d'un assemblage conique, remplace la tête fémorale et joue le rôle de rotule.

✓ La cupule cotyloïdienne peut être seule insérée dans l'os iliaque si elle est en métal ou en céramique, elle est d'une grande importance par son implication dans le couple de frottement le plus sollicité.

✓ L'anneau cotyloïdien, en alliage métallique, est fixé à l'os iliaque du bassin. Il permet l'insertion de la cupule cotyloïdienne qui remplacera l'articulation coxo-fémorale déficiente.

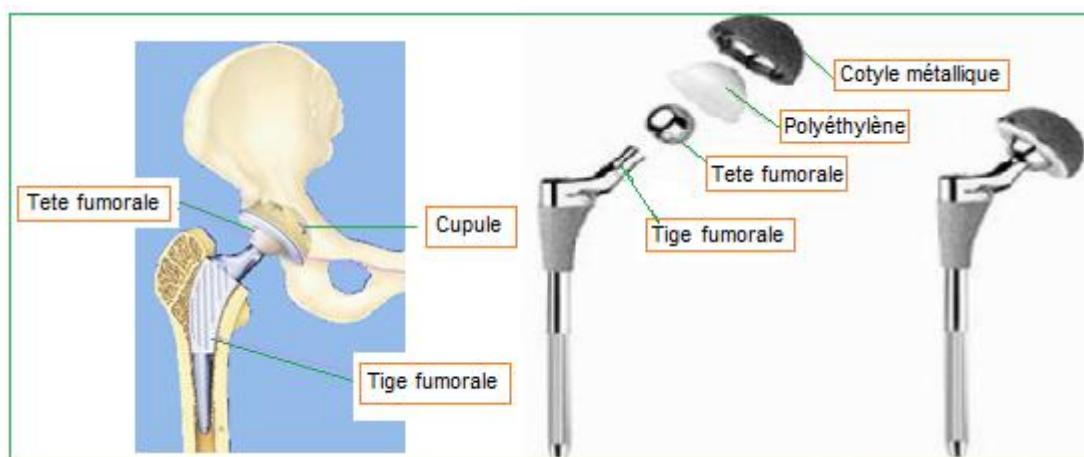


Figure I-4 : Éléments constituant une prothèse totale de hanche modulaire. [3]

I.1.4 Fixation de la prothèse

Les PTH sont habituellement fixées à l'os par un ciment chirurgical, tant au niveau du fémur que de la cotyle, la tête fémorale étant ensuite impactée sur la tige fémorale. De nos jours, le ciment est de plus en plus remplacé par un matériau recouvrant l'implant. Dans ce cas, il n'y a pas de stabilisation immédiate mais une stabilisation secondaire induite par la repousse osseuse autour de la prothèse. On parle alors de prothèse sans ciment qui peut concerner les deux pièces fémorale et cotyloïdienne ou une des deux (prothèse hybride). La figure I-5 illustre les deux prothèses à fixer : prothèse sans ciment (à revêtement favorisant la fixation) et prothèse à cimenter (à revêtement lisse)

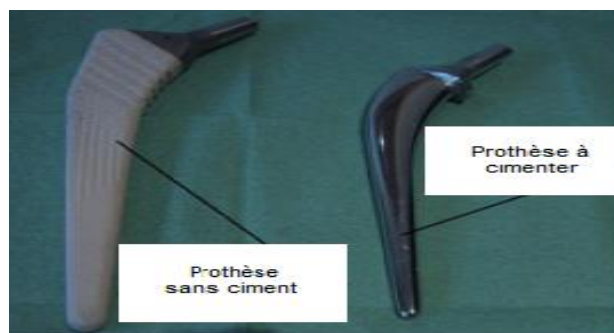


Figure I-5 : Les deux types de prothèses à fixer. [12]

I.1.4.1 Prothèses non cimentées

La réalisation des prothèses non cimentées est basée sur le principe d'ancrage des implants par repousse osseuse dans les anfractuosités du revêtement de surface (Fig. I.6). La pièce cotyloïdienne de la prothèse est alors soit enclavée dans l'os (+/- adjonction de vis) soit fixée par vissage. La pièce fémorale nécessite un ancrage primaire immédiat et doit s'adapter de manière suffisante aux variations individuelles de l'anatomie fémorale, Afin d'assurer une meilleure repousse osseuse, les implants peuvent être recouverts de substances os téoconductrices, essentiellement l'hydroxapatite et le phosphate tricalcique. [6] Quoique la fixation ne soit pas immédiate, elle devient satisfaisante au fur et à mesure de la repousse osseuse.

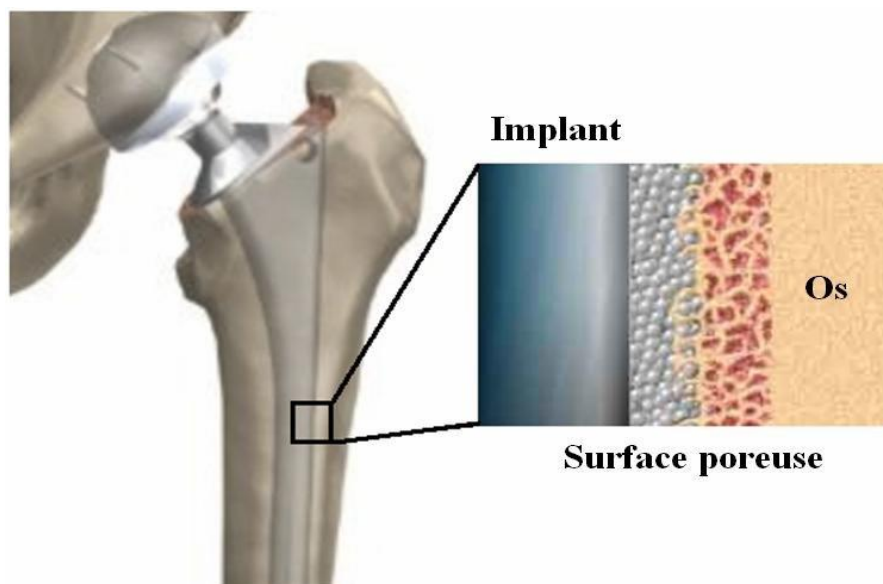


Figure I-6 : Fixation non cimentée. [13]

I.1.4.2 Prothèses cimentées

La fixation cimentée a été introduite pour les prothèses totales de hanche par l'orthopédiste John Charnley, en 1962. Un ciment acrylique (PMMA) est utilisé pour ce type de fixation. Ce ciment est composé d'une fine poudre blanche et d'un solvant ; le mélange donne une pâte qui durcit dans les cavités osseuses, pâte sur laquelle on fixe les prothèses.

La résine acrylique est utilisée depuis longtemps par les dentistes. [14]

Cette technique offre l'avantage d'une fixation immédiate de l'implant fémoral et il est possible de rigidifier une tige cimentée soit en augmentant sa section, soit en la fabriquant dans un alliage ayant un haut module d'élasticité, comme les alliages de Cobalt (Co-Cr-Mo) et les aciers inoxydables orthopédiques. [15]

Le protocole de la fixation consiste en :

- La préparation du ciment en mélangeant la résine et le durcisseur ;
- L'introduction du ciment dans le fémur ;
- L'introduction de la prothèse. (Fig. I-7)

L'avantage de ce mode est la fixation immédiate. Toutefois, le ciment de fixation est soumis à des contraintes mécaniques, durant toute la vie du porteur de la prothèse.

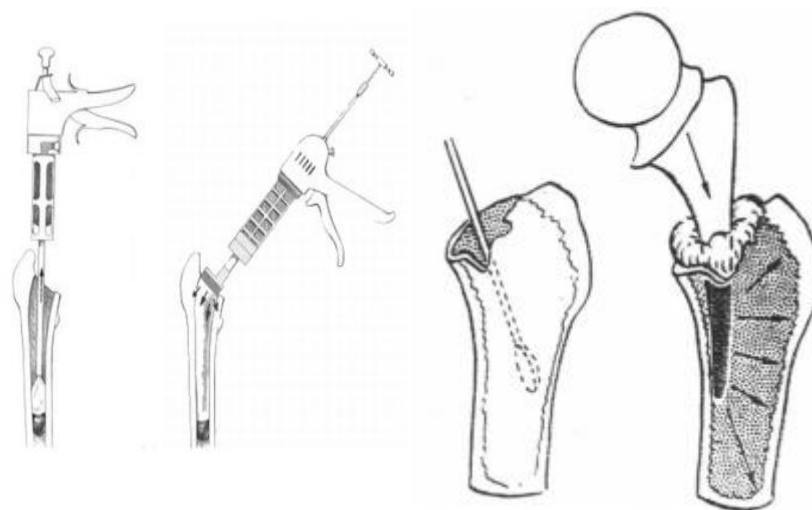


Figure I-7 : Procédé de fixation cimentée. [16]

L'ajout d'un antibiotique au ciment prolonge la durée de vie de l'implant. Des études statistiques ont montré que le taux de révision moyen est significativement plus faible lorsque les

patients ont reçu une PTH cimentée avec un ciment contenant un antibiotique. Par contre, la survie des PTH cimentées avec ciment sans antibiotique n'est pas différente statistiquement de celle des PTH non cimentées (Fig. I-8). [17]

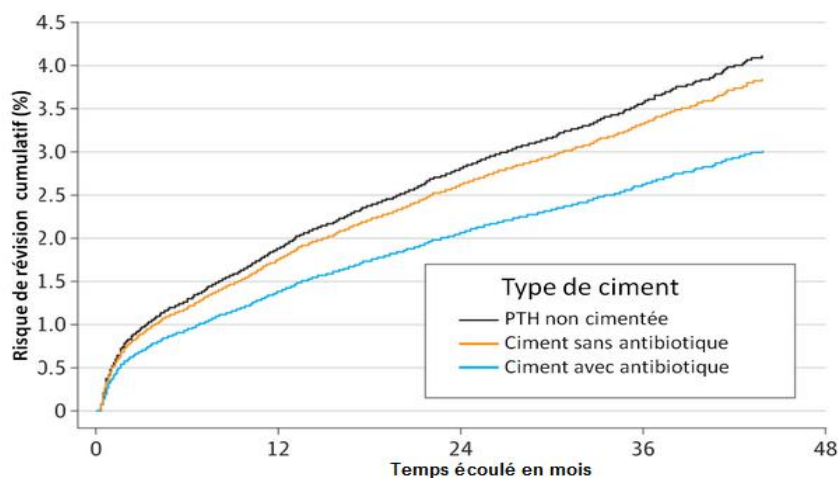


Figure I-8 : Comparatif des taux de risque de révision pour différents modes de fixation. [17]

I.1.4.3 Prothèses hybrides

Cette fixation développée par Maurice Müller (Berne, Suisse) à la fin des années soixante-dix. Elle est dite hybride, lorsque l'un des composants de la prothèse est cimenté tandis que l'autre ne l'est pas, la prothèse est dite. En général, la tige est cimentée et la cotyle ne l'est pas.

I.1.5 Les couples de frottements d'une prothèse totale de hanche

Depuis les premières implantations de prothèses totales de hanche, de multiples efforts ont été développées pour améliorer le couple de frottement entre la tête et la cotyle d'une prothèse totale de hanche.

Il faut en effet que les matériaux utilisés résistent aux contraintes de l'appui, et possèdent des propriétés de glissement (dureté, mouillabilité, rugosité, etc.) ne provoquant pas de débris d'usure dans l'articulation. Il a été montré que le frottement des têtes métalliques contre une cotyle en polyéthylène entraîne des débris d'usure responsables d'un descellement ou d'une ostéolyse (destruction de l'os).

Donc les chercheurs ont modifié ou remplacé le polyéthylène du cotyle et la tête métallique par d'autres matériaux pour diminuer l'usure et donc le risque de reprise chirurgicale. [18]

Il existe de nombreux matériaux utilisables pour assurer un glissement entre les implants du cotyle et du fémur, de nombreuses associations sont possibles et les principaux couples de frottement utilisés sont :

- Métal-Polyéthylène ; Céramique – Polyéthylène ; Céramique-Céramique ; Métal-Métal.

I.1.5.1. Le couple Métal-Polyéthylène

Le premier matériau utilisé au niveau de la cotyle a été le Polyéthylène. La tête fémorale est en acier inoxydable ou en alliage de Chrome-Cobalt. Actuellement une nouvelle gamme de polyéthylène dit «hautement réticulés» qui est plus résistant à l'usure d'après les tests expérimentaux et cliniques.

L'expérience a montré que les grosses têtes (plus de 28 mm de diamètre) provoquent une usure et un descellement plus rapide du cotyle en polyéthylène. Elles ont été abandonnées.

Les petites têtes semblent se luxer plus facilement, bien que les statistiques à ce sujet soient discordantes. Le diamètre de 28 mm semble à l'heure actuelle le plus utilisé car il réalise un bon compromis entre usure et risque de luxation. Mécaniquement, le polyéthylène se déforme et s'use en frottement mais il est très tolérant vis à vis des chocs car il absorbe les contraintes mieux que les autres matériaux.

Le couple métal- polyéthylène a l'avantage d'être adapté :

- Aux arthroses du sujet jeune, notamment lorsqu'elles surviennent sur des maladies luxantes de hanche avec petit cotyle dysplasique ;
- Aux personnes de plus de 65 ans, même très actives, ce couple ayant l'avantage de sa fiabilité et d'une longévité qui permettra que cette prothèse soit définitive. [19]

I.1.5.2. Le couple Céramique-Polyéthylène

La céramique d'alumine est utilisée depuis de nombreuses années avec d'excellents résultats. L'avantage de ce matériau est d'avoir une surface de glissement lisse, très dure et très résistante à l'abrasion, permettant une diminution de l'usure du polyéthylène. Il s'agit d'un matériau inerte, très stable chimiquement, avec une excellente résistance à la corrosion. Il s'agit cependant d'un matériau cassant et des fractures de têtes sont possibles avec ou sans choc surtout si le chirurgien utilise des têtes de diamètre < à 32mm. Pour éviter ce risque de fracture il faut que le cône de la queue fémorale et la tête proviennent du même constructeur pour être parfaitement appareillées.

Elles ont un prix plus élevé, et l'inconvénient du cimentage du polyéthylène dans l'os (risque plus élevé de liseré et descellement os-ciment). [19]

I.1.5.3. Le couple Céramique-Céramique

Le couple céramique-céramique d'alumine présente d'excellentes qualités tribologiques : usure très faible, caractère bio-inerte des débris d'usure. Il a cependant deux facteurs limitant :

- La fixation du composant acétabulaire en céramique requiert un métal-back disposant d'une excellente capacité de fixation. Ce qui limite l'usage de la céramique aux arthroplasties de hanche pour lesquelles l'acétabulum est peu déformé et explique en partie les déboires de la fixation des premières générations de cupule céramique ;
- Le risque de fracture d'implant (fracture de la tête ou d'insert), qui est évalué à 2/1000, mais pouvant atteindre 5% lorsque la céramique est fixée par l'intermédiaire d'un noyau de polyéthylène. [20]

I.1.5.4. Le couple Métal-Métal

C'est un couple qui a été utilisé dès le début des premières prothèses totales de hanche, mais qui a été abandonné en raison d'échecs. Depuis une dizaine d'années les prothèses totales de hanche métal/métal sont réapparues en raison des progrès de fabrication. La tête en métal frotte donc contre un insert métallique fixé sur un noyau en polyéthylène situé dans un cotyle en métal fixé à l'os du bassin. Tous les tests montrent un très faible taux d'usure, amenant à privilégier leur usage chez les patients les plus actifs.



Figure I-9 : Les différents couples de frottements. [21]

Chaque couple de frottement a ces avantages et ces inconvénients le tableau I-1. Récapitule les inconvénients de chaque couple

Tableau I-1 : Les inconvénients de chaque couple de frottement. [22]

Couple de frottement	Métal-Métal	Métal-PE	Céramique-Céramique	Céramique-PE
Les inconvénients	-risque usure -Emission d'ions métalliques avec carcinogènes et destructions osseuses	- Usure -Résorption osseuse.	- risques de fracture	-Fractures de tête -Usure PE

L'examen du tableau I-1, nous montre que la majorité des couples de frottement seraient le siège du phénomène d'usure, mais à de degrés différents et ce selon la nature du matériau. D'après *Semlitsch*, (Fig. I-10) le couple Co-Cr-Mo / UHMWP est le plus exposé à l'usure, avec une usure linéaire de 2100 µm, dix ans après l'implantation.

Tandis que, le couple Co-Cr-Mo / Co-Cr-Mo présente un taux d'usure très faible. Quant 'au couple Céramique / UHMWP, son usure linéaire, dix ans après l'implantation, est de 1300 µm. Cela, nous mène à conclure, que le couple Co-Cr-Mo / Co-Cr-Mo est le mieux adapté pour une prothèse de hanche.

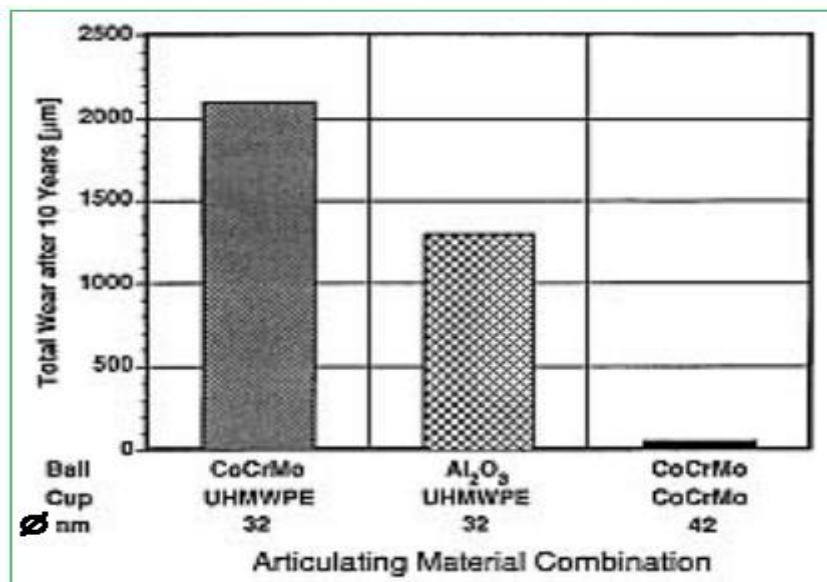


Figure I-10. Usure linéaire de couples de frottement différents de PTH Selon *Semlitsch*. [23]

Plusieurs études, ont émis de sérieux doutes sur l'utilisation des céramiques dans les PTH, en insistant sur le risque de fracture des implants. [24-26] (Fig. I-11)

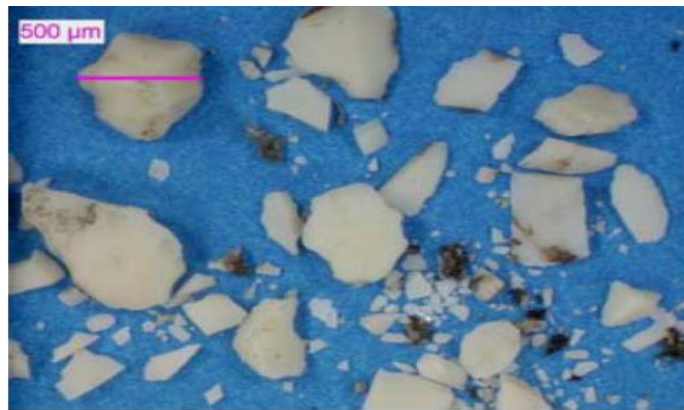


Figure I-11 Fracture d'une tête fémorale en céramique. [27]

I.1.6 Dégradation des prothèses totales de hanche

I.1.6.1 Fonctionnement de l'articulation fémorale

L'articulation de la hanche ou articulation coxo-fémorale est schématisée (Fig. I-12) ; [28] elle est composée de :

- l'os iliaque qui comporte une cavité hémisphérique appelée cotyle à l'intérieur de laquelle vient se positionner la tête fémorale. Le diamètre de la cotyle est de 40 à 60 mm chez l'adulte pour 25 à 30 mm de profondeur ;
- la tête fémorale, supportée par le col du fémur. Elle représente les deux tiers d'une sphère de 40 à 60 mm de diamètre ;
- le col fémoral, long de 35 à 45 mm, qui fait un angle d'environ 130° par rapport à l'axe fémoral.

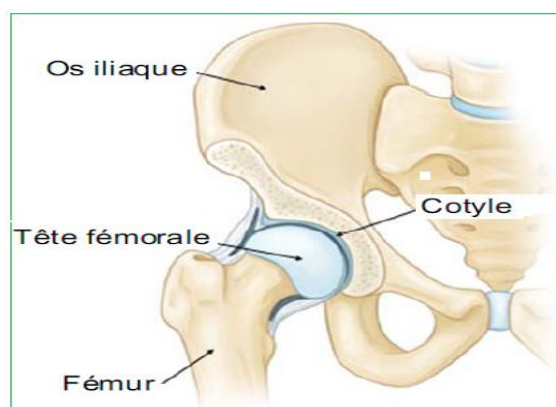


Figure I-12 : Articulation coxo-fémorale. [29]

Une prothèse totale de hanche remplace donc la tête fémorale, le grand trochanter et une partie du fémur. Elle supporte un effort lié au poids du corps et assure la liaison rotule au niveau de la cotyle. On peut alors se demander quel est le domaine de variations de la valeur de cet effort. L'évolution de la force s'appliquant sur la tête fémorale, au cours d'un cycle de marche, est

représentée dans la figure I-7. [30] On entend par cycle de marche la durée d'un pas humain. Les phases d'appui talon et appui pointe sur le sol correspondent toutes les deux aux maxima de la courbe. Cette force maximale est environ égale à trois ou quatre fois le poids du corps.

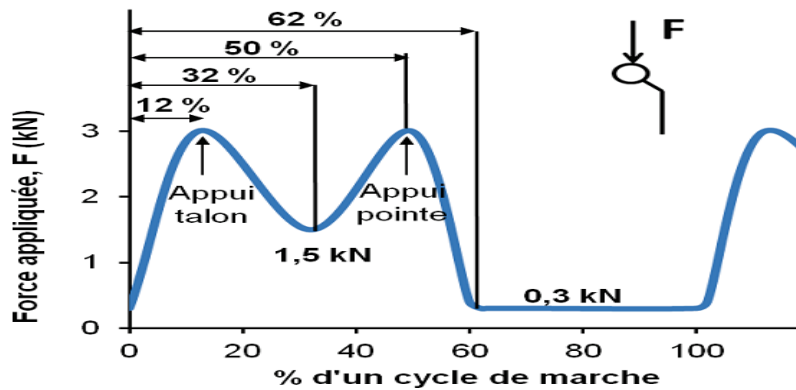


Figure I-13 : Évolution du module de la force s'appliquant sur la tête fémorale au cours d'un cycle de marche. [30]

Les données de la figure I-8 ont été obtenues pour une marche lente. À titre de comparaison, le tableau I-1 donne les valeurs maximales de la force qui peut s'appliquer suivant différents niveaux de difficulté de marche humaine. [31] On constate que l'articulation de la hanche est plus sollicitée que celle du genou. Cette force appliquée est une première donnée physique intéressante puisque la tête fémorale d'une prothèse totale de hanche devra supporter cette charge.

Tableau I-2 : Valeurs maximales de la force s'appliquant sur une articulation de hanche et de genou durant un cycle de marche.

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

I.1.6.2 Zones sensibles à la dégradation

Les mécanismes d'échec ont été décrits par Gruen [32] en fonction de l'image radiologique.-
 Mode I : pistonnage ce mode est caractérisé par un pistonnage d'un matériel par rapport à l'autre:

- Mode I. a : Tige métallique pistonant dans le manteau de ciment. Il survient comme résultat d'un manteau incomplet ou perte subséquente des ouatines proximo-médial lors de la charge axiale qui mène au déplacement distal de la tige.
- Mode I : Manteau de ciment contenant la tige pistonant dans le canal médullaire. La contrainte appliquée tend à disjoindre la liaison mécanique à l'interface ciment-os avec glissement subséquent. Ce phénomène peut être aggravé par le mauvais inter digitation du ciment dans l'os trabéculaire. Ce mode est caractérisé par une zone radio-transparente à l'interface ciment-os avec une réaction osseuse de type « halo » scléreux.

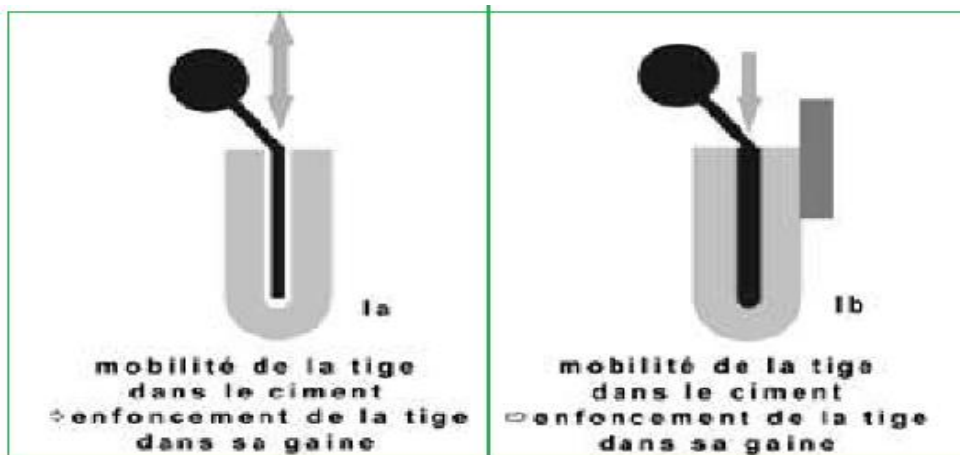


Figure I-14 Mode I: Le pistonage.

- Mode. II : *pivot médial au milieu de la tige*, il est caractérisé par la migration médiale de la partie proximale de la tige couplée à la migration latérale de la partie distale de l'implant. Causé par une faiblesse combinée de soutien proximo-médiale et un manque de soutien du ciment distal. La progression continue avec simultanément une migration proximo-médiale et une bascule de la tige distale due aux fractures du ciment au niveau du milieu de la tige.



Figure I-15 : Mode. II : *pivot médial au milieu de la tige*,

- Mode. III : *pivot sur le calcar*, il est causé par une bascule médiale et latérale de l'extrémité inférieure de l'implant entourée de ciment dû à un manque de soutien du ciment distal avec réaction osseuse sous-jacente. La prothèse peut avoir une fixation proximale adéquate ou un « décrochage » au bord de la partie médiale du col fémoral sur lequel elle pivote.



Figure I-16 Mode. III : *pivot sur le calcar*

- Mode IV : *bras de levier*, Caractérisé par une perte complète ou partielle de soutien avec une migration médiale de la partie proximale de la tige, alors que la partie inférieure reste solidement fixée au ciment. Après que la tige se soit séparée de l'enveloppe du ciment proximal ou de l'interface proximale ciment-os, le transfert de charge à la partie proximale du fémur est perdu et la tige est ensuite transformée en un bras de levier qui ploie lors de chaque mise en charge. Ce mode est reconnu clairement dans les stades précoces par le début d'une zone radio transparente le long de la surface latérale de la tige avec une autre zone radio transparente à l'interface ciment-os proximo-médiale, alors que la partie distale est bien cimentée dans le canal médullaire.



Figure I-17 : Mode IV : *bras de levier*

Lors d'explantation de prothèse, des débris de ciment et des zones de fragmentation ont été observés (Fig. I-18). [33] Cinq zones de production de débris ont été identifiées. Les zones A, B et D correspondent à un morcellement du ciment par hyper pression localisée. La zone C est le siège

d'un frottement, ciment-tige fémorale. Elle est plutôt due au mouvement alternatif. Enfin, la zone E correspond à l'usure entre l'anneau cotyloïdien et le ciment.

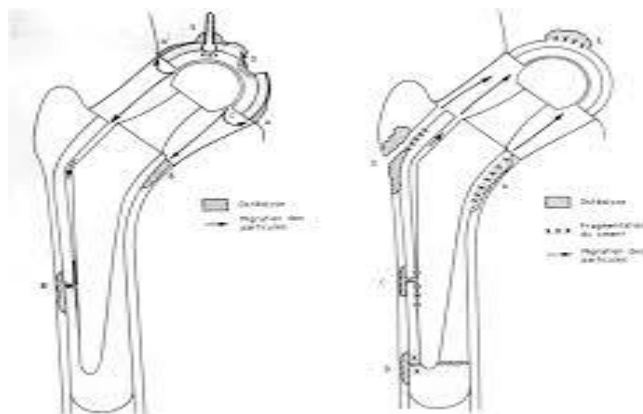


Figure I.18 : Zones d'observation de fragmentation, d'ostéolyse et de débris de ciment et métalliques. [34]

I.1.7 Problèmes liés à l'usure mécanique des surfaces articulaires

Les prothèses de hanche actuellement implantées ont une durée de vie limitée. Le remplacement de ces implants nécessite évidemment une ré-intervention coûteuse pour le patient et pour les collectivités. Les causes de ces ré-interventions sont diverses. Nous exposons dans ce paragraphe le cas de la luxation, du descellement et enfin de l'usure des pièces en contact. Pour ce dernier cas, nous traitons les différents types d'usure survenant au niveau des surfaces articulaires des prothèses de hanche (adhésion, abrasion, de lamination et frottement corrosion). [35]

I.1.7.1 Luxation

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

Pour obtenir une articulation plus stable, on dispose de deux possibilités: soit mettre en place une cupule plus profonde, voire rétentive, ce qui entraîne un « emprisonnement » de la tête dans le cotyle au prix d'une réduction importante des amplitudes possibles des mouvements, soit augmenter le diamètre de la tête, ce qui permet au contraire des amplitudes plus grandes et donc limite le risque d'expulsion de la tête entre le col et le rebord du cotyle (il s'agit de l'impingement). [35]



Figure I-19 : exemple de la luxation. [36]

I.1.7.2 Descellement

Le descellement est la perte de fixation entre l'os et la prothèse (Fig. I-20). Comme pour la luxation, c'est l'usure, et en particulier les débris d'usure, qui créent une réaction inflammatoire puis une ostéolyse (destruction de l'os par nécrose) aboutissant à la mobilisation de l'implant dans l'os.

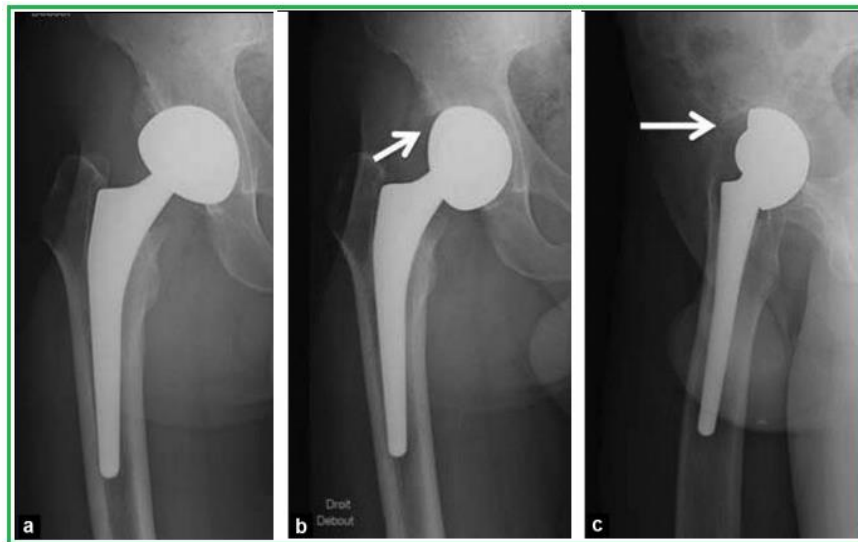


Figure I.20 : Suivi Radiographique du descellement d'une prothèse non cimentée. [37]

I.1.7.3 Usure

Le problème des arthroplasties est l'usure des pièces en frottement, or une prothèse de hanche est implantée pour être utilisée ; donc usée. La figure (I-21) illustre également les conséquences mécaniques des dégradations aux interfaces sphère/cupule, sphère/tige et tige/ciment. Nous parlerons essentiellement du couple de frottement métal-polyéthylène le plus répandue. Sous l'action des sollicitations mécaniques et de l'environnement, la dégradation du polyéthylène (par adhésion, par abrasion, par fatigue ou par tribo-corrosion) se traduit par des endommagements de type fluage, enlèvement de matière avec production de débris, et de fissurations. [37]

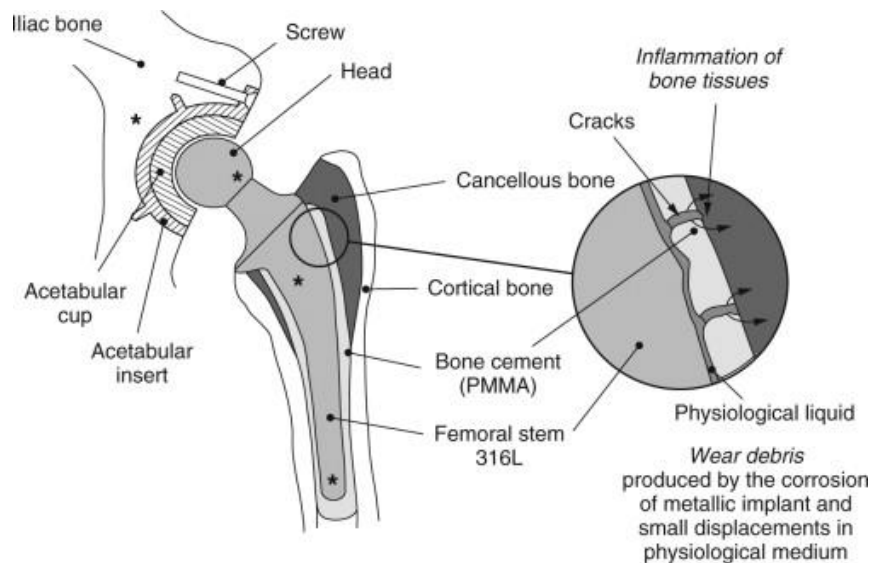


Figure I.21 : Schéma d'implantation d'une prothèse de hanche scellée. [38]

a. Usure par adhésion

Ce mode d'usure intervient lorsque les aspérités de deux surfaces entrent en contact. Elles adhèrent et forment des jonctions équivalentes à des soudures très résistantes. Les aspérités sont déformées, puis rompues lors du déplacement relatif des antagonistes. Il y a alors transfert du matériau le plus mou vers le plus dur. L'expérience montre que dans la plupart des cas de frottement métal contre polymère, même en milieu lubrifié, les phénomènes d'adhésion ont un rôle prédominant. Les particules d'usure se forment préférentiellement à partir du matériau qui a la plus faible résistance au cisaillement. Un transfert s'opère vers le matériau le plus dur : le métal. Pour un polymère tel que le polyéthylène à haute densité (UHMWPE) frottant contre un métal type AISI316L, le coefficient de frottement, qui est élevé en phase de rodage ($CF = 0,3$ à $0,4$), diminue très rapidement ($CF = 0,1$) puis se stabilise. On constate alors que les particules, arrachées au cours de la première phase, forment un film qui recouvre la surface antagoniste et qui diminue les

interactions entre les deux premiers corps. On peut cependant parfois observer des fragments de métal mêlés aux débris de polymère in vitro et sur les explants (*couple acier AISI 316L /UHMWPE*). [3] Dans ce cas, l'endommagement est provoqué par l'usure abrasive.

b. Usure par abrasion

L'usure abrasive résulte principalement d'une action mécanique, lorsque des particules dures rayent une surface. Ces particules peuvent être présentes dans l'interface ou faire partie intégrante de l'un des deux antagonistes. Deux cas de figure sont identifiés : la rayure est formée soit par déformation plastique (labourage) soit par micro-usinage avec formation de copeaux [37]

c. Usure par délamination

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

- Déformation ; - amorçage des fissures ; - propagation ; - formation de particules d'usure.

Les efforts engendrent des déformations en sous-couche qui, en s'accumulant, génèrent des fissures à une profondeur calculable à partir des composantes des contraintes de cisaillement et de compression. L'étape suivante correspond à la propagation des fissures qui peut-être déterminée par la mécanique linéaire de la rupture (en fonction des propriétés du matériau et du coefficient de frottement). Lorsque les fissures atteignent en sous-couche une longueur suffisante, elles deviennent instables et se propagent jusqu'à la surface. Elles créent ainsi des débris d'usure.

d. Usure par frottement-corrosion

L'action simultanée du frottement et de la corrosion est souvent rencontrée dans la pratique, en particulier lorsqu'un des antagonistes au moins est composé d'éléments métalliques. Les métaux sont naturellement recouverts d'un film passif lorsqu'ils sont immergés dans le milieu physiologique. L'action mécanique du frottement va entraîner la destruction de cette couche protectrice et l'activation des phénomènes de corrosion. Les cas sont fréquents dans l'industrie chimique et en biologie. Ce phénomène se produit également lorsque le frottement se fait à température élevée. Ces phénomènes de tribo-corrosion interviennent dans le domaine biomédical, en particulier en orthopédie où l'on utilise très fréquemment des matériaux métalliques.

I.1.8 Notions de biocompatibilité

I.1.8.1 Introduction

Quelle que soit sa qualité, un biomatériau reste un corps étranger et son introduction dans l'organisme, entraîne une réaction plus ou moins importante du tissu environnant. La *réaction* tissulaire constitue une réaction inflammatoire à minima, où l'on retrouve les cinq phases classiques de l'inflammation, les trois premières étant généralement faibles et inapparentes : phase initiale d'induction, phase d'hyperhémie et de stase sanguine, phase d'exsudation plasmatique, phase d'infiltration cellulaire et phase de réparation. Cependant, ce type de réaction dépend du tissu cible et de la durée de contact avec ce tissu. Au sein d'une cavité naturelle, c'est la muqueuse et plus spécifiquement l'épithélium qui joue le rôle d'interface entre l'organisme et le matériau. La phase de réparation peut se faire de trois façons :

- ✓ Intégration harmonieuse et colonisation par des tissus vivants ;
- ✓ Encapsulation par une coque fibreuse et tolérance ;
- ✓ Élimination spontanée dans des délais variables, notamment en cas d'infection.

Un certain nombre de critères déterminent cette réaction, comme la nature même du matériau, l'état et l'importance de la surface de contact avec l'organisme. Obtenir une réaction d'intégration favorable conduit à définir la biocompatibilité. [39]

I.1.8.2 Les différents types de biocompatibilité

a. La biocompatibilité structurale

La biocompatibilité structurale résulte d'une adéquation entre toutes les propriétés de la structure du matériau et les systèmes biologiques. Si la forme de l'implant apparaît comme un critère évident, son obtention peut nécessiter un processus particulier (forgeage ou coulée des métaux, conditions de frittage des céramiques, paramètres d'injection des polymères,...) susceptible d'influencer les caractéristiques mécaniques du matériau (raideur, résistance mécanique et résistance à la fatigue). [40]

En effet, à l'interface biomatériau/os, le transfert des contraintes occasionne localement leurs modifications à la fois quantitativement et qualitativement. Or, il a été montré que les ostéoblastes se trouvant en traction stimulent la production de calcium et favorisent ainsi l'os téointégration, alors qu'à l'inverse, celles situées en compression meurent et par conséquent ramollissent la structure osseuse. Un tel phénomène, dû à la différence entre les modules d'élasticité E des implants

massifs et de l'os (Tab I-3), peut avoir comme conséquence le déchaussement de l'implant. C'est pourquoi, afin d'éviter une telle fin, il convient d'abaisser le module E de l'implant à celui de l'os (concept d'iso élasticité), ou au moins de développer une continuité d'élasticité de l'implant vers l'os. À ce jour, une des méthodes les plus utilisées reste le développement de surfaces poreuses à l'interface implant massif/os, [40] le module E des céramiques et des métaux (Fig. I-22) variant avec la porosité P selon :

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

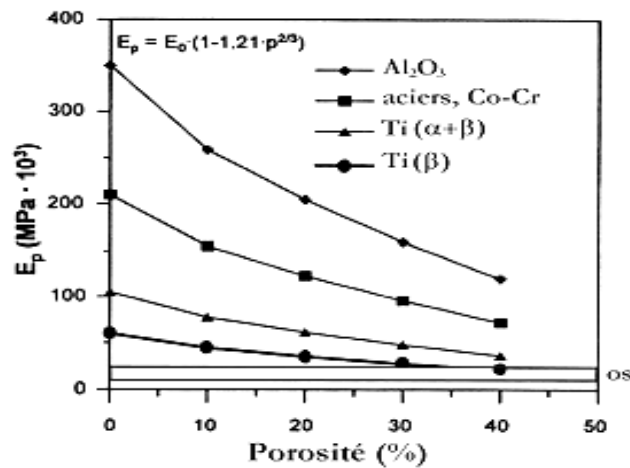


Figure I.22 : Module de young de différents biomatériaux en fonction de la porosité.

Tableau I.3 : Caractéristiques mécaniques de différents biomatériaux. [41]

biomatériaux	Rf ¹ (Mpa)	E * 10 ³ (Mpa)	(Rf/E)*10 ⁻³	
os	-	20	-	-
FeCrNiMo (316L)	250	210	1.2	-
Co-29Cr-5Mo coulé	300	200	1.5	-
Co-Ni-Cr, Forgé	500	220	2.3	-
Alliage de Ti (α+β)	550	105	5.2	-
Ti _{ap}	200	100	1.8	-
Ta _{ap}	200	200	1.3	-
Al ₂ O ₃	0/400 ²	380	0/1.05	-
ZrO ₂	0/450 ²	170	0/2.6	-
Hydroxyapatite (HAP)	30-170 ²	-	-	-
PMMA	30	25	1.2	En flexion
UHMWPE	16	1.2	13.3	En compression

b. Biocompatibilité des surfaces

La biocompatibilité des surfaces sous-entend la compatibilité, du point de vue topographique et biochimique, entre le biomatériau et les cellules environnantes. En d'autres termes, elle définit la capacité de la surface de l'implant à favoriser ou empêcher l'adhésion et le développement cellulaire. De manière synthétique, il apparaît qu'une phase rapide de liaisons non spécifiques entre les cellules et le matériau (liaisons ioniques ou de type Vander Waals) précède une phase d'adhésion plus lente impliquant diverses protéines (protéines de la matrice extracellulaire d'une part, et protéines du cytosquelette d'autre part) qui par leur interaction, induisent l'expression de nouvelles protéines qui favorisent l'ancrage définitif des cellules. Du point de vue du biomatériau, l'expérience a révélé [42] que le développement cellulaire était influencé, outre les caractéristiques biomécaniques déjà développées, par différents paramètres physico-chimiques comme la composition, la résistance à l'usure, la topographie et la résistance à la corrosion.

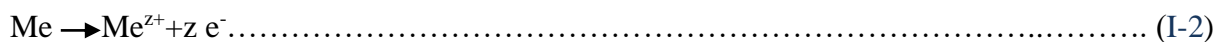
✓ *La composition de la surface* du biomatériau ne doit pas présenter d'ions susceptibles de provoquer une réaction immunitaire. En effet, par friction, par corrosion ou encore par dégradation lors de l'opération chirurgicale, des ions peuvent être relargués dans l'organisme et réagir avec les molécules organiques (cas des ions métalliques V^{4+} , Ni^{2+}). Au contraire, la présence d'ions Ca^{2+} ou P^{5+} par l'intermédiaire de revêtement céramique (HAP ou TCP) s'est révélée très efficace quant à la reconstitution du tissu osseux.

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

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

D'un point de vue chimique, l'interaction d'un corps étranger avec les tissus peut se manifester par différents phénomènes [43] (réaction de corrosion, hydrolyse du produit de corrosion, formation de complexes organométalliques) dont la succession catastrophique peut conduire au rejet. Dans l'eau ou les liquides physiologiques, la corrosion intervient comme un processus électrochimique

où une oxydation, i.e. une perte d'électrons par le métal Me, est couplée à une réduction, i.e. un gain d'électron par l'électrolyte. Chimiquement, ces échanges, qui n'ont lieu qu'à la surface du matériau, se traduisent par les équations d'oxydoréduction suivantes, la réaction de réduction impliquée (de l'oxygène ou du proton) dépendant des conditions de pH, de pression partielle d'oxygène et de potentiel électrique :



$$E^0 = 0.243 - 0,059 \text{ pH (V/ECS)} \dots\dots\dots (\text{I-3})$$



$$E^0 = 0.243 - 0,059 \text{ pH (V/ECS)} \dots\dots\dots (\text{I-4})$$

Les potentiels normaux E^0 , correspondant aux valeurs du potentiel à courant I_{cor} nul, permettent de distinguer deux types de métaux (Tab. I-4).

- ✓ les métaux de transition susceptibles de s'oxyder spontanément, car leurs potentiels E^0 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 ($E^0 \gg 0$).

Tableau I.4 : Potentiel normal E^0 à 25°C en V/ECS).

Couple	Potentiel normal E^0 (V/ ECS)
Ti/Ti ⁴⁺	-1.75
Cr/Cr ³⁺	-0.74
Co/Co ²⁺	-0.277
Ag/Ag ⁺	0.799
Pt/Pt ⁺	1.2
Au/Au ⁺	1.7

En sus de la résistance de la polarisation, il est enfin nécessaire de considérer la nature et le devenir du produit formé lors du processus électrochimique, ce produit (oxyde stable, oxyde hydraté ou hydroxyde) disposant de l'enthalpie de formation H_f^0 minimale. Dans de nombreux cas (titane, aluminium, aciers), la formation d'une fine couche d'oxyde stable et adhérente (respectivement TiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3) conduit au ralentissement des cinétiques de corrosion parfois jusqu'à les rendre négligeables à l'échelle de vie des matériels, c'est la *passivation*.

Toutefois, quel que soit le produit issu de la corrosion, celui-ci, au contact du liquide physiologique naturellement riche en eau, peut s'hydrolyser et former un composé ionique susceptible d'interagir avec des ligands organiques et créer ainsi des complexes organométalliques. Cette potentialité apparaît comme un autre critère important de biocompatibilité.

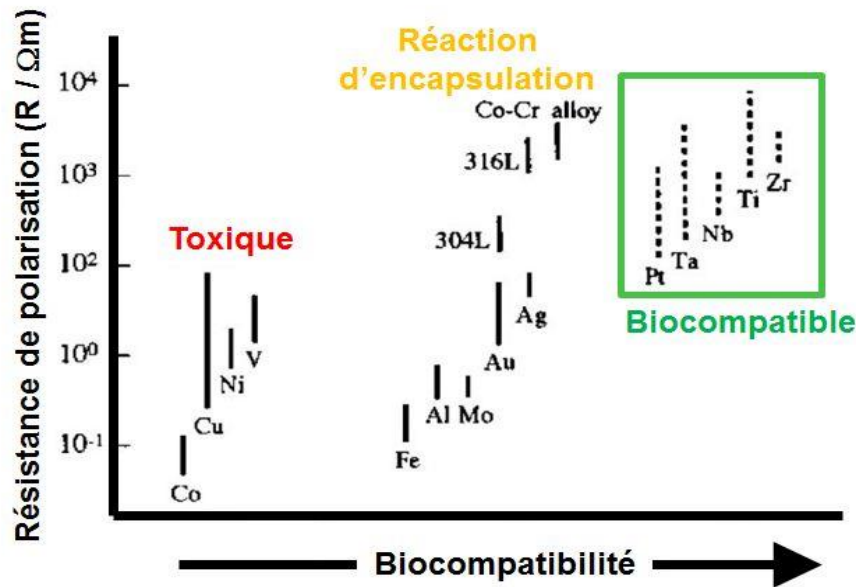


Figure I 23 : Résistance à la corrosion traduite par la résistance de la polarisation et réaction tissulaire pour différents biomatériaux métalliques. [44]

Outre la corrosion uniforme de l'alliage qui doit être prise en compte lors de la construction de l'implant, il convient de noter les formes locales de la corrosion pouvant intervenir en service.

De manière simple, elles sont favorisées par la formation des piles locales superficielles due à l'association de plusieurs matériaux (corrosion galvanique), à l'hétérogénéité de la composition du matériau (ségrégation inter-granulaire conduisant à la dissolution sélective), ou à l'endommagement de la couche de passivation (par frottement ou lors de l'implantation chirurgicale). De plus, des variations locales ou temporelles du pH peuvent induire un déplacement des équilibres favorisant la dissolution localisée du métal (corrosion par piqûre, corrosion caverneuse, corrosion bactérienne). Ces différents critères de biocompatibilité laissent apparaître la notion très importante de bio-activité, par laquelle on souhaite que le matériau ne soit pas nécessairement le plus inerte possible, mais au contraire fasse réagir le tissu vivant. Dès lors, il convient de distinguer (Fig. I-23) :

- les matériaux bio-incompatibles qui libèrent des ions à des concentrations toxiques provoquant alors une réaction immunitaire (allergie, inflammation, nécrose, rejet) : c'est le cas du vanadium ou du nickel ;
- Les matériaux biocompatibles ou bio-tolérés qui sont séquestrés ou encapsulés dans un cocon de tissu conjonctif sécrété par les cellules afin de les isoler du reste de l'organisme. Toutefois, le cocon protecteur n'étant pas parfaitement étanche, des échanges peuvent continuer entre la surface du matériau et les fluides biologiques (cas des aciers inoxydables) ;
- Les matériaux bio-inertes qui ne libèrent pas des substances toxiques. Ils n'endommagent donc pas les tissus environnants, mais ne participent pas non plus aux processus intervenant aux interfaces (cas du titane et de ses alliages) ;
- Les matériaux bioactifs qui en réagissant avec leur environnement biologique favorisent l'adhésion ou la croissance cellulaire.

I.1.9 Biomatériaux

I.1.9.1 Définitions

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 des 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. Il ne peut sans doute pas exister une définition totalement satisfaisante des biomatériaux. La conférence de Chester de la Société européenne des Biomatériaux, dite conférence du Consensus a, en 1986 retenu la définition suivante : "*matériaux non vivants utilisés dans un dispositif médical destiné à interagir avec les systèmes biologiques*". [45]

I.1.9.2 Élaboration des biomatériaux

Les procédés d'élaboration et de mise en forme des matériaux biologiques sont très divers en raison de la multitude des produits proposés. Comme pour tous les domaines récemment explorés, les modes de mise en forme des biomatériaux sont inspirés de ceux propres à d'autres domaines (frittage, coulée, forgeage, usinage, injection, projection plasma, etc...). Une attention particulière est portée à la présence d'impuretés ou de toutes formes de contamination ou de pollution qui peuvent avoir, même à de faibles concentrations, une grande influence sur le comportement biologique. Ainsi la stérilisation est une étape obligatoire. Différents procédés sont proposés, mais l'irradiation aux rayons gamma sur le matériau préemballé est aujourd'hui recommandé (norme NF EN 552/A2). [46]

I.1.9.3 Différentes classes des biomatériaux

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

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

a. Céramiques

Le terme céramique recouvre des matériaux non métalliques, non organiques, qui lors de leur préparation subissent un traitement en température appelé frittage. On classe parmi les céramiques de nombreux produits chimiquement très différents. Les céramiques utilisables en chirurgie sont appelées *biocéramiques*. Suivant leur niveau de réactivité et leur vitesse de dégradation dans l'organisme, on distingue : *a- Céramiques inertes, b- Céramiques réactives (résorbables ou non)*.

b. Polymères

Un polymère est constitué de molécules géantes produites par la répétition d'une molécule de base ou monomère. Le nombre de monomères peut aller de quelques centaines à quelques milliers d'unités par molécule géante. Un polymère peut être fait d'un seul type de monomère ou de deux types de monomères, dans ce cas on parle de copolymère, [47] on distingue plusieurs classes de polymères utilisés dans la médecine : *a-Homopolymères, b-Copolymères, c-Polymères bio résorbables*.

c. Métaux et alliages

Se sont en quelque sorte les 'ancêtres' des biomatériaux puisque se sont les premiers à avoir été utilisés pour faire des implants. Trois facteurs essentiels doivent être considérés :

- ✓ les propriétés mécaniques nécessaires.
- ✓ la biocompatibilité du matériau.
- ✓ la résistance à la corrosion, car les produits de celle-ci sont susceptibles d'entraîner des réactions toxiques ou allergiques, rendant le matériau non biocompatible.

c-1. Métaux purs

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

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

c-2. Alliages

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

✓ *Les alliages cobalt-chrome*

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

✓ *Les alliages à base nickel*

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

Certains alliages Ni-Ti, [48] présentent l'intérêt exceptionnel de la mémoire de forme. Une application spectaculaire concerne la fabrication de filtres sanguins qui, injectés dans une veine sous forme compacte, se déploient au cours de la mise en équilibre thermique dans l'organisme. Malgré une amélioration de la résistance à la corrosion liée à la formation, d'une couche d'une couche stable de TiO₂, ces alliages restent utilisés pour des implantations de courte durée d'application, ou dans le cas d'utilisation extracorporelle comme les actionneurs d'orthèses dynamiques programmables. [49]

✓ *Les alliages inoxydables*

Présentant une grande dureté et une ténacité élevée, les aciers de type austénitique [50] sont surtout utilisés pour des articulations artificielles (tiges ou têtes d'articulations). Aussi, à l'instar de l'alliage 316L (Fe, C: 0.02 %, Cr : 17 %, Ni : 12 %, Mo : 2 %), afin d'améliorer la résistance à la corrosion, des solutions solides en austénites stable (Ni > 12 à 14 %) sont utilisées. Une concentration de Mo supérieure à 2% assure une plus haute résistance envers la corrosion perforante alors qu'une faible teneur en carbone (≤ 0.03 %) inhibe la formation de carbures et de martensite de déformation. Par ailleurs, pour les instruments chirurgicaux comme les scalpels, les ciseaux ou les aiguilles, on a souvent recours à des aciers chromés qui supportent des contraintes plus élevées.

✓ *Alliages à base titane*

Du fait de leur haute résistance spécifique (résistance mécanique, densité, etc....) d'une part, et de leur bio-inertie d'autre part, le titane et ses alliages représentent des matériaux de choix pour les applications biomédicales.

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

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

I.2 Synthèse mécanique

I.2.1 Broyage

I.2.1.1 Définition

Le broyage mécanique à haute énergie compte parmi de nombreuses techniques utilisées pour l'élaboration de nanomatériaux à l'état solide. C'est un procédé d'élaboration par désintégration structurale de poudres micrométriques sous l'influence de déformations plastiques sévères. Il consiste en la répétition de phénomènes de soudage, de fracture et de ressoudage des particules de poudres dans un broyeur haute énergie. Ce procédé a été développé au début des années 70 par Benjamin pour l'*International Nickel Company* pour la production de superalliages à base de nickel contenant des dispersions d'oxydes. [51] Par la suite, il a été utilisé pour l'élaboration de solutions solides sursaturées, [52] d'alliages amorphes [53] et d'intermétalliques désordonnés. [54] Depuis, le broyage mécanique a connu un essor considérable en raison de l'intérêt porté aux nanomatériaux, aux matériaux métastables et à l'amorphisation à l'état solide. Il existe deux types de broyage mécanique :

1. *Mechanical milling* : utilisé pour le broyage d'éléments purs et de composés intermétalliques. Ce procédé ne requiert pas de transfert de matière et le matériau broyé subit seulement une réduction de la taille des grains.

2. *Mechanical alloying* : il s'agit de broyage de mélanges d'éléments purs. Le transfert de matière est nécessaire pour l'homogénéisation du produit qui doit avoir à la fin du broyage la même composition de départ.

I.2.1.2 Formation de nanomatériaux par broyage mécanique

La première description de la formation de nanostructures par broyage mécanique a été donnée par Fecht. [55] La formation de nanostructures se fait suivant plusieurs étapes. Au début du broyage, les déformations plastiques sont gouvernées par la formation de bandes de cisaillement et de macles qui divisent les gros grains en petites lamelles. Avec l'augmentation des contraintes de déformation, les défauts d'empilement et les doubles macles apparaissent dans les petites lamelles. L'élévation continue des contraintes de déformation active les systèmes de glissement des dislocations. Pour diminuer leur énergie, les dislocations tendent à s'annihiler, à se recombinaisonner et à se réorganiser pour former des boucles de dislocations qui subdivisent les grains de départ en sous grains nanométriques. Le dernier stade du broyage mécanique correspond à l'orientation des grains

et à la formation des joints de grains de fort angle d'orientation au détriment des joints de gains de faible angle d'orientation. Un processus similaire est suivi lors de la formation de nanostructures par recristallisation dynamique durant le procédé de déformations plastiques sévères (Fig. I.24).

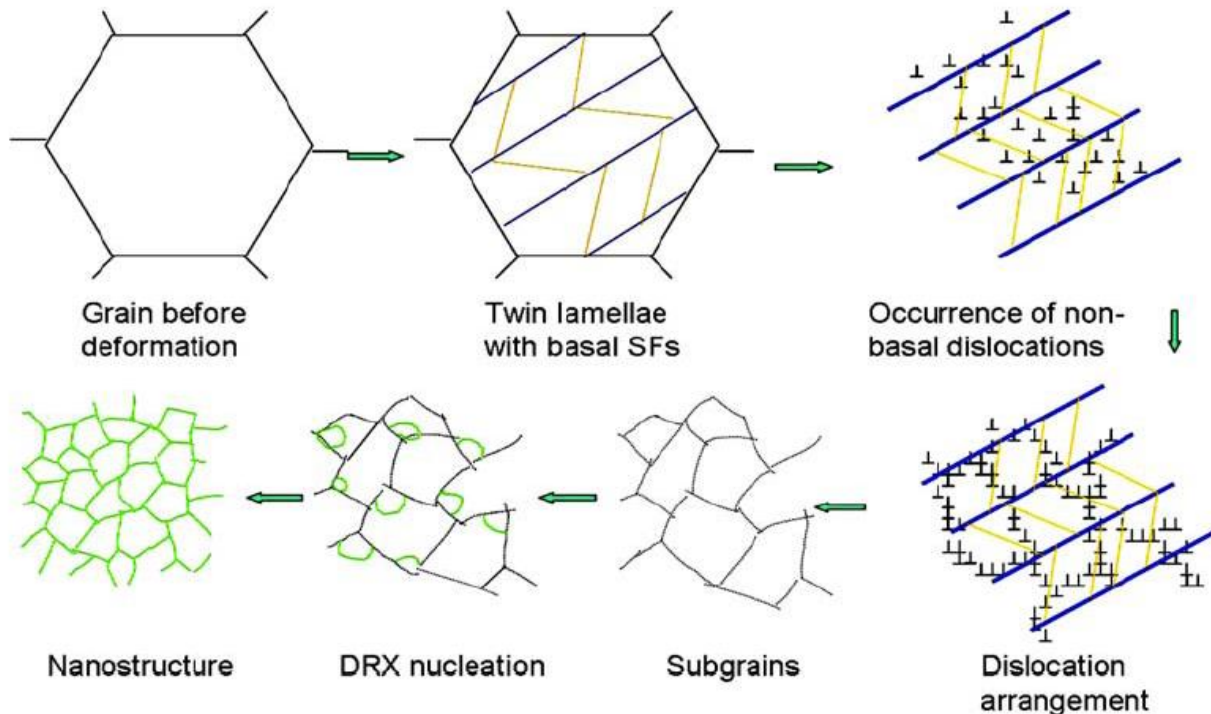


Figure I-24 : Processus d'affinement des grains durant le procédé de la déformation plastique sévère. [55]

I.2.1.3 Processus de diffusion lors du broyage mécanique

La diffusion est un processus fondamental durant le broyage mécanique. Comme dans le cas de la diffusion normale lors des transformations de phases, la diffusion par broyage mécanique minimise l'énergie libre de Gibbs du matériau. La diffusion s'arrête lorsque le potentiel chimique des atomes est partout le même et le système est en équilibre.

En général, la diffusivité est fonction de la température et s'exprime avec une équation de type Arrhenius. Le coefficient de diffusion D est donné par :

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{\Delta Q}{RT}\right)$$

Où D_0 est une constante du matériau, ΔQ l'énergie d'activation, R la constante universelle des gaz et T la température.

Dans le cas des cristaux contenant une grande densité de défauts tels que les surfaces libres, les joints de grains et les dislocations, de nouveaux modes de diffusion apparaissent des sorte que la diffusivité aux joints de grains (D_g) et aux surfaces libres (D_s) est plus rapide par rapport à celle en volume (D_v) :

$$D_s > D_g > D_v$$

I.2.1.4 Nature des poudres

On distingue les mélanges ductile-ductile, ductile-fragile et fragile-fragile :

- Pour un mélange ductile-ductile, les particules de poudres sont aplaties, au début du broyage, par un processus de micro-forgeage. Les plaquettes des particules sont soudées ensemble et forment une structure lamellaire. Au fur et à mesure que le temps de broyage augmente, les distances de diffusion diminuent et la densité de défauts augmente. Pour des temps de broyages plus long, un vrai alliage se forme à l'échelle atomique.
- Dans le cas d'un mélange ductile-fragile, les particules ductiles sont aplaties et les particules fragiles sont fragmentées et incorporées dans la matrice ductile. Pour des temps de broyage long, il y a formation d'une structure lamellaire constituée de particules dans lesquelles les fragments fragiles sont distribués de façon uniforme s'ils sont insolubles.

Dans le cas contraire, un mélange est formé entre les deux composés et une homogénéité-chimique est réalisée.

- Pour un mélange fragile-fragile, les particules fragiles sont fragmentées et leur taille diminue en fonction du temps de broyage. Quand la taille des particules atteint une valeur critique, les particules les plus fragiles sont fragmentées et encastrées dans les particules les moins fragiles.

I.2.1.5 Type de broyeur

Parmi les différents types de broyeurs commercialisés et les plus utilisés dans les laboratoires de recherche sont les broyeurs planétaire, attriteur et vibratoire. Chaque broyeur caractérise par son mode d'emploi, son énergie et sa capacité.

1) *Le broyeur planétaire* : dans lequel une dizaine de billes de 1 à 2 cm de diamètre sont placées avec la poudre dans une enceinte montée sur un disque qui tourne en sens opposé. Les broyeurs planétaires de types Fritsch Pulverisette P0, P5, P7 ont une capacité allant de 10 à 250 cm³.

2) *Le broyeur vibratoire* : dans lequel les billes sont agitées avec la poudre dans trois directions perpendiculaires les unes par rapport aux autres. Le broyeur vibratoire SPEX 8000 est le plus utilisé. Il est plus énergétique que le broyeur planétaire mais de capacité relativement faible.

3) *Le broyeur attriteur* : dans lequel plus de 1000 billes de 0.2 à 1 cm de diamètre sont maintenues avec la poudre dans un caisson vertical et sont agitées par des éléments fixés à l'axe qui tourne. La capacité des broyeurs attriteurs va de 0.5 à 100 kg.

I.2.1.6 Cinétique de broyage

Elle dépend du rapport masse bille/masse poudre, noté *RBP*, et de l'intensité *I* de broyage. Des valeurs élevées de *RBP* et de *I* impliquent un nombre important de collisions entre les particules de poudres et les outils de broyage. Une partie de l'énergie des chocs est dissipée sous forme de chaleur. Cette énergie thermique est nécessaire pour les transformations de phases. Une autre partie est transférée sous forme d'énergie mécanique dont l'effet important est la création et l'accumulation de défauts cristallins. Cette énergie emmagasinée dans la poudre participe elle aussi aux processus de diffusion et de transformations de phases.

I.2.1.7 Contamination de la poudre

L'un des problèmes majeurs du broyage est la contamination des poudres à partir des outils de broyage lors des chocs. Cette contamination dépend, d'une part, du temps et de l'intensité de broyage et, d'autre part, des propriétés mécaniques de la poudre broyée. La contamination par les outils de broyage peut être réduite en utilisant des jarres et des billes de nature comparables à celle des mélanges à broyer.

Par ailleurs, la haute réactivité des surfaces fraîches créées lors du broyage rend la poudre très sensible à la contamination par l'oxygène et l'azote. La présence de ces gaz, combinée à l'élévation de la température peut entraîner des réactions d'oxydation ou de nitruration. Dans le but de réduire ces effets, les broyages sont généralement effectués sous une atmosphère d'argon ou sous vide secondaire. Toutefois, certains broyages sont réalisés sous atmosphère gazeuse (O₂, N₂, H₂, etc...) afin de faire réagir le matériau avec celle-ci pour former des oxydes, des nitrures ou des hydrures.

I.2.1.8 Applications du broyage mécanique haute énergie

Outre la diminution de la taille des grains, le broyage haute énergie permet également de modifier les cinétiques de transformations de phases ou de stabiliser des phases métastables non prévues par les diagrammes d'équilibre thermodynamique. Les principales transformations de

phases qui peuvent se produire dans un alliage par broyage mécaniques ont : (I) la mise en solution solide d'éléments immiscibles et l'extension de la limite de solubilité des systèmes présentant une lacune de miscibilité ; (II) l'amorphisation ; (III) la mise en désordre d'un alliage ordonné ; (IV) les transformations polymorphiques.

I.2.1.9 Mise en solution solide

La formation par broyage mécanique de solutions solides à partir d'éléments immiscibles ou possédant une faible limite de solubilité à basse température a été observée par plusieurs auteurs [50-52]. Une solution solide de Ni de structure cfc avec près de 28% de Ti a été obtenue par broyage des éléments purs Ni et Ti, bien que la limite de solubilité du Ti dans le Ni à basse température est de quelques pourcents. Des résultats similaires ont été obtenus pour le binaire Ni-Si. En outre, des alliages ont été obtenus par broyage de systèmes possédant une lacune de miscibilité tels que Fe-Cr, Fe-Cr-Co, Fe-Cu et Cu-Co. [49- 53]

I.2.2 Le frittage

I.2.2.1 Compression uni-axiale

La phase de compression vise deux buts qui sont la densification par rapprochement et déformation des grains solides à l'aide d'une pression externe et l'obtention de comprimés ayant la forme et les dimensions désirées. La méthode de compression la plus utilisée est uni-axiale à froid. Le cycle de compaction est décrit par la figure (I-25).

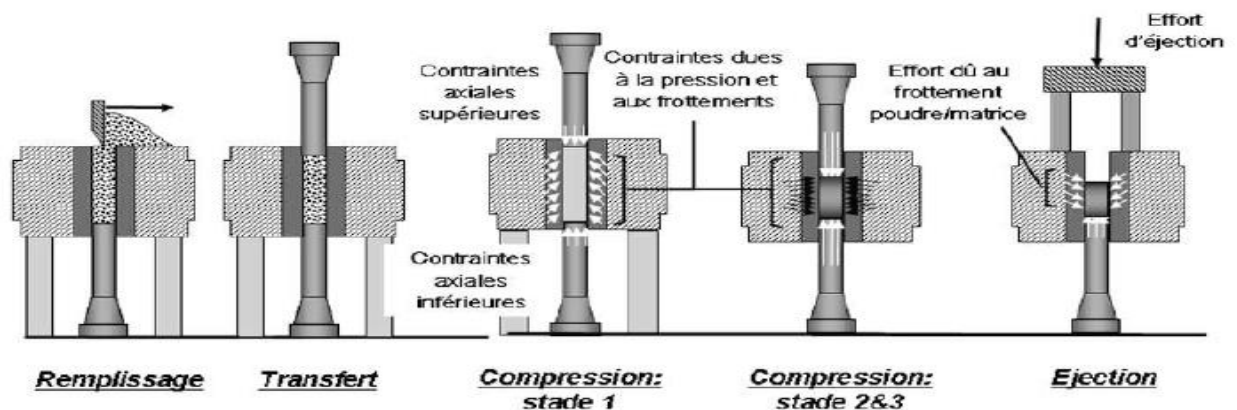


Figure I-25 : Les différentes phases d'obtention du comprimé.

Après le remplissage et suite à la phase de transfert, intervient la phase de compression de la poudre avec le rapprochement des différents poinçons (Fig. I-25). Pendant la phase de compression, la poudre se densifie sous l'action de trois phénomènes qui permettent de scinder la phase de compression en trois stades ordonnés : [56]

- a) Le réarrangement des grains se traduit par des déplacements des particules accompagnés d'éventuelles fracturations ou fragmentations.
- b) La déformation locale des grains se traduit par un écrasement en surface des grains suite à l'augmentation de la compacité. Cette déformation locale des grains est visible sur les zones de contact et entraîne l'apparition de surfaces planes sur les grains.
- c) La déformation plastique de grande amplitude de chaque grain qui intervient pour les hautes compacités atteintes par les poudres métalliques ductiles.

I.2.2.2 Compression isostatique à froid

Le principe de ce procédé, consiste à immerger un conteneur souple rempli de poudre dans un liquide, habituellement de l'eau, qui est comprimé à une haute pression. La poudre ainsi compactée par une pression uniforme dans toutes les directions. Ce qui nous amène à une bonne uniformité de la densité. Le compactage à froid est toujours suivi d'un frittage afin de le consolider. Ce procédé se distingue par sa capacité à produire des pièces très élancées telles que les barres. [57]

I.2.2.3 Compression isostatique à chaud

Ce procédé combine des sollicitations mécaniques et thermiques, le principe consiste à exercer une pression élevée, isotrope sur une poudre contenue dans une matrice déformable à une température proche de la température de fusion de la poudre. La conjugaison de la sollicitation mécanique et de l'apport thermique permet d'effectuer une soudure des grains sous pression. Les pièces obtenues par ce procédé ont des propriétés physiques et mécaniques isotropes avec une porosité minime, en particulier pour les pièces massives.

I.2.2.4 Frittage

Le frittage est un traitement thermique effectué à une température au-dessous du point de fusion du composant principal du matériau qui permet la génération de liaisons fortes entre les particules par diffusion de matière. Dans la plupart des cas, le frittage est accompagné d'un retrait (réduction des dimensions de la pièce) et donc d'une densification (réduction de volume de la pièce). Le cycle de frittage comprend généralement une période de chauffage à la température de frittage, ensuite une période isotherme et finalement un refroidissement. Les vitesses de chauffage et refroidissement doivent être contrôlées pour éviter une fissuration, surtout dans les matériaux céramiques. L'élimination des lubrifiants et liants ajoutés à la poudre avant la mise en forme se déroule au début de la période de chauffage.

Le palier isotherme permet la croissance des liaisons inter-particulaires et la densification du matériau et entraîne parfois un grossissement de grains.

Le frittage peut se faire en phase solide ou en présence d'une phase liquide (Fig. I-26).

Industriellement le frittage en phase solide est le plus utilisé, surtout pour la fabrication de pièces métalliques, car le changement de dimensions est faible. Le frittage avec phase liquide est surtout utilisé pour la fabrication de composites de matrice métallique ou céramique. D'autres méthodes de consolidation d'une poudre sont le frittage réactif et le frittage sous pression. [58]

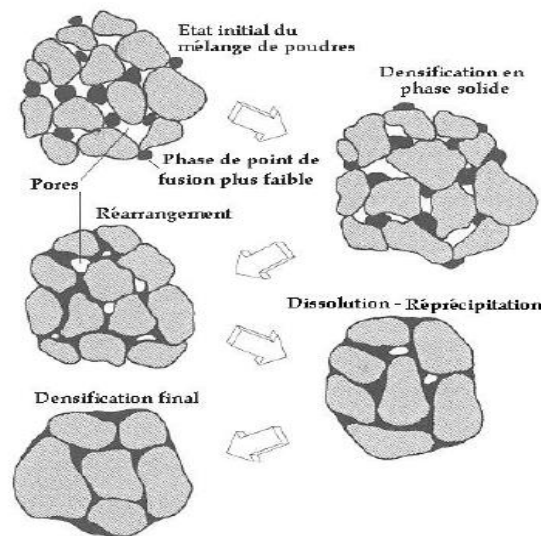


Figure I-26 : Étapes classiques durant le frittage en phase liquide du mélange de poudres. [59]

I.2.2.5 Paramètres de frittage

a. Atmosphère de frittage

Le frittage peut être effectué sous différentes atmosphères et chacune d'elle influe sur la qualité du produit final.

Les pièces frittées sous air sont exposées à l'oxygène et à la vapeur d'eau ce qui altère considérablement les propriétés physico-chimiques des produits frittés par l'inclusion des oxydes qui sont souvent fragiles et altèrent les propriétés mécaniques.

Par contre une atmosphère neutre (ex : azote ou argon) protège la composition d'une corrosion à haute température durant le frittage mais les oxydes existant avant le frittage restent dans le fritté.

b. Température et durée du frittage

La température fait augmenter rapidement la vitesse du frittage que l'on peut caractériser par la valeur du retrait. Cependant, les températures très élevées, par rapport à la température de fusion, ne sont pas toujours utilisées car elles provoquent des déformations des pièces par fluage.

La durée de l'opération de frittage comprend la montée et le maintien en température ainsi que le refroidissement. La montée en température est assez lente pour permettre l'évacuation du lubrifiant puis un maintien à la température maximale tel que la durée de parcours dans le four est de 2 à 4 h.

La durée du processus de frittage représente le temps nécessaire pour atteindre une densification complète du matériau. Elle dépend de plusieurs paramètres, mais elle est dominée par la fraction volumique du liquide et de la température de frittage. [60]

I.2.2.6 Différents types de frittage

D'un point de vue technologique on distingue deux types de frittage : naturel qui est effectué sans contrainte mécanique (chauffage sous air ou sous atmosphère contrôlée) et frittage sous charge effectué en appliquant une pression extérieure simultanément au chauffage. Ce dernier est particulièrement utilisé pour les matériaux difficiles à fritter ou pour obtenir des densités proches de la densité théorique.

D'un point de vue physico-chimique, on distingue deux types de frittage : frittage en phase solide et frittage en phase liquide.

Si le matériau après frittage a la même composition chimique que la poudre initiale, on parle de frittage non réactif. Dans certains cas, la poudre initiale peut être composée d'un mélange de deux (ou plusieurs) composés chimiques ; le traitement thermique permet de former un nouveau composé chimique et de densifier ce nouveau matériau ; on parle alors de frittage réactif. La figure I-27 présente les différents types de frittage. [61]

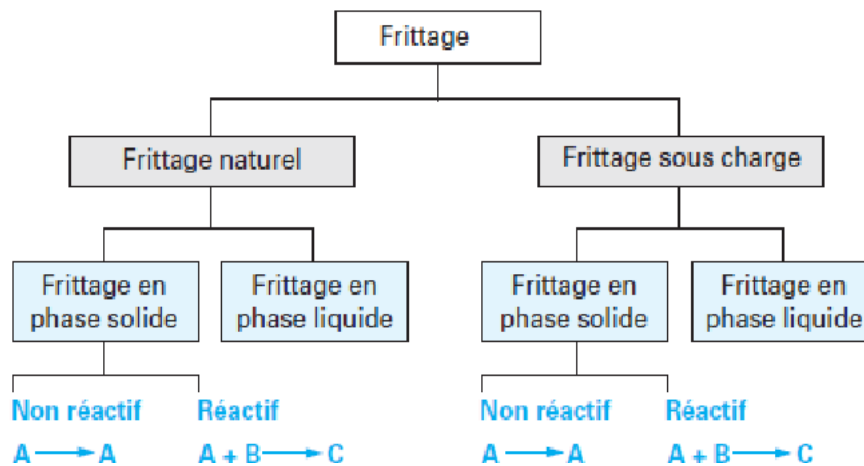


Figure I-27 : Les différents types de frittage.

a. Frittage en phase solide

Au cours du frittage en phase solide tous les constituants restent solides. La densification est produite par la soudure et le changement de forme des grains. Ce frittage peut donc être monophasé à un constituant ou polyphasé. On peut, ajouter des additifs qui permettent, sans créer de phase liquide, d'accélérer la densification. Ce mode de frittage est particulièrement utilisé pour les céramiques techniques dont la pureté des joints de grains est importante pour les propriétés d'usage: thermomécaniques (outils de coupe, barrières thermiques, combustible nucléaire), électriques ou magnétiques (diélectriques, varistances, supraconducteurs), optiques, voire biologiques. [61]

Durant le frittage, trois étapes se succèdent : la formation des ponts, le grossissement des grains et l'élimination de la porosité.

b. Frittage en phase liquide

Procédé d'élaboration des matériaux à partir d'une poudre ayant au moins deux constituants. La température de fusion de l'un des deux doit être inférieure à la température de frittage, dans le but de permettre l'apparition de la phase liquide qui densifiera le comprimé. Les mécanismes mis en jeu font intervenir des phénomènes de fusion, de mise en solution, de diffusion, d'écoulement liquide par capillarité, de réarrangement des particules solides et l'élimination de la porosité.

Lors du frittage en présence d'une phase liquide, On distingue trois étapes principales, correspondant successivement au réarrangement, à la dissolution précipitation et à la coalescence des grains (Fig. I-28). [62]

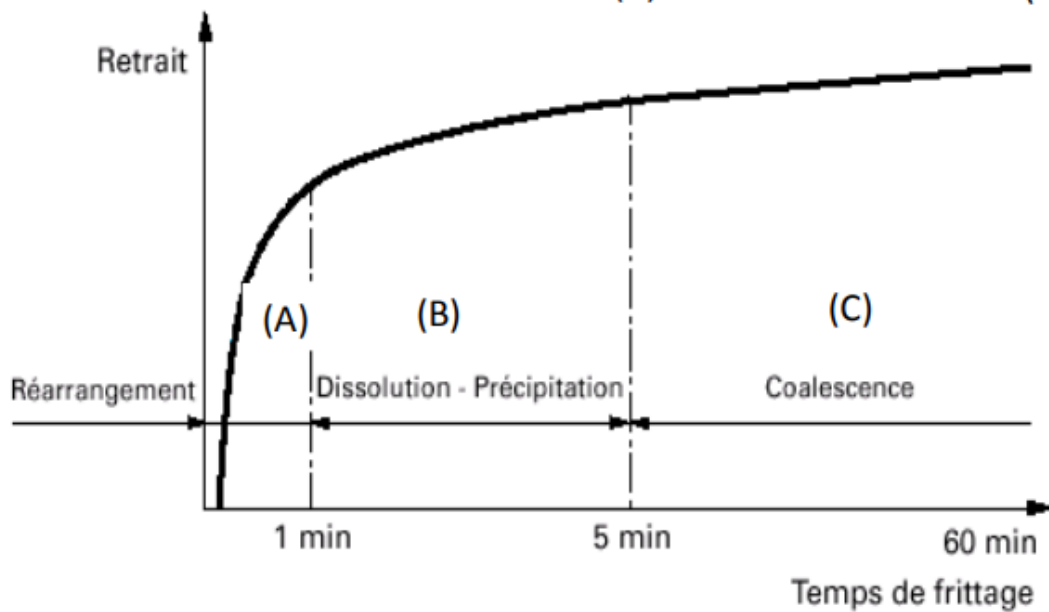


Figure I-28 : Représentation schématique des trois grandes étapes du frittage en phase liquide. [63]

✓ Réarrangement des particules

La première étape du frittage en phase liquide est caractérisée par une augmentation très rapide de la densité apparente du matériau. Ce phénomène est lié à l'apparition de la phase liquide qui, jouant le rôle de lubrifiant, permet le glissement des particules les unes sur les autres sous l'effet des différentes contraintes existant au sein de l'empilement.

✓ Dissolution-précipitation

A la fin du réarrangement, les particules forment un empilement de grains liés entre eux par un film de fluide. Le système ainsi formé ne peut évoluer par simple réarrangement. La densification se fait alors par les phénomènes de dissolution précipitation.

Les forces de pression créées par la capillarité augmentent la contrainte au sein des particules. Les parties en contact sont dissoutes, diffusent dans le liquide et précipitent sur les surfaces libres.

✓ Grossissement des grains (coalescence)

Cette étape appelée aussi " évolution microstructurale" est plus lente que les deux précédentes étapes, elle est caractérisée par :

- La formation de grains plus gros : Le rapprochement des grains au niveau des interfaces conduit à la naissance de gros grains.

- La Croissance des grains par dissolution-précipitation : Les petites particules dissoutes précipitent sur les grandes particules et contribuent à leur grossissement.

I.3 GÉNÉRALITÉS SUR LES MATÉRIAUX ETUDIÉS

I.3.1 Le cobalt et ses alliages

Le cobalt métallique fut employé pour la première fois vers 1910 comme élément d'addition dans les aciers à coupe rapide. En général, les alliages de cobalt ont des propriétés très spéciales: réfractarité, propriétés magnétiques spécifiques, bonne résistance à la corrosion, propriétés mécaniques intéressant les hautes températures.

Ce sont en général des alliages complexes dont il est difficile d'établir une classification pratique d'après leur composition. Leurs domaines d'applications sont très larges. On peut citer:

- Les superalliages (aéronautique).
- Les alliages à propriétés magnétiques spéciales.
- Les alliages pour outils et pour résistance à l'abrasion.
- Enfin les alliages aux applications spécifiques, tels que ceux employés en odontologie. [64]

I.3.1.1 Le cobalt pur

Le cobalt est un métal blanc brillant, gris acier ou blanc argent à reflet rouge, assez cassant, assez peu malléable, de densité entre 8,8 et 8,9 à 25 °C et de dureté Mohs avoisinant 5,5 g. Il est plus dur et plus cassant que le fer. Mais le métal pur est suffisamment ductile et malléable pour pouvoir être forgé, laminé à chaud et à froid, étiré en fil.

Il existe deux variétés allotropiques de cobalt. Le Co_{α} est un cristal métallique de maille hexagonale, avec les paramètres $a = 2,507 \text{ \AA}$ et $c = 4,069 \text{ \AA}$, de densité 8,9 à 20 °C, le plus stable à température ambiante et le Co_{β} de maille cubique face centrée, $a = 3,544 \text{ \AA}$, moins compacte et nettement moins stable en dessous de 400 °C. La transition de phase entre Co_{α} et Co_{β} avec accroissement de volume de 0,3 % s'opère à $417 \text{ °C} \pm 7 \text{ °C}$ (Figure I.29), elle est sensible à certaines impuretés spécifiques¹³. Mais cette transition est lente, et il subsiste assez communément un mélange des deux variétés sur une large gamme de températures, ce qui explique les légères variations de propriétés physiques du matériau métal cobalt. Co_{β} est une forme métastable à température ambiante peut néanmoins être obtenue par trempe ou par certains procédés d'électrolyse. Il est probable que la transition différée joue un rôle dans l'éclatement de certains dépôts cathodiques de cobalt par électrolyse.

Il est aussi peu fusible que le fer. Il fond au-dessus de 1490 °C, pur à 1495 °C. Il bout vers 2927 °C, en pratique entre 2600 °C et 3100 °C.

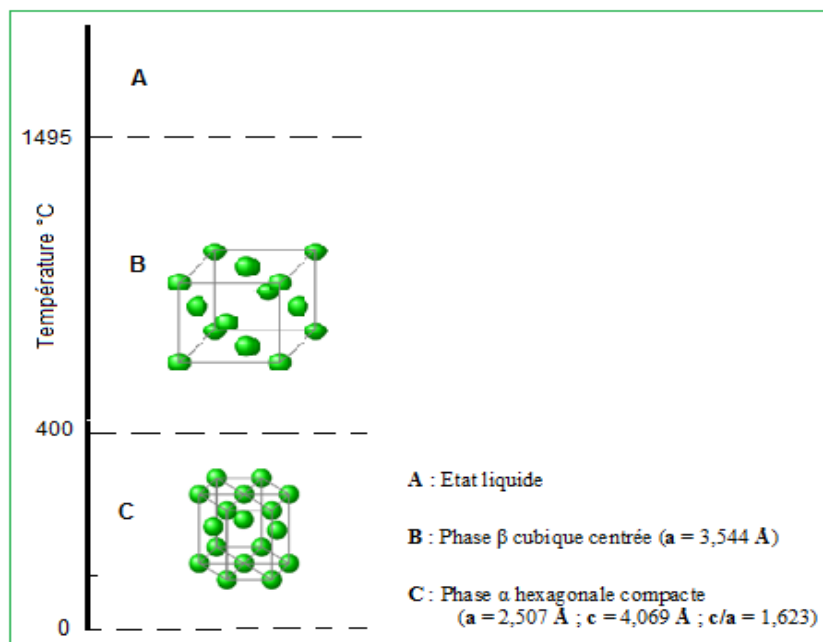


Figure I.29 : Transformation de phase de cobalt pure en fonction de la température.

L'eau et l'air sont sans action en pratique sur le métal cobalt. Le cobalt massif est inaltérable à l'air froid, il est stable à l'air et l'eau à température ambiante. Ce n'est pas le cas du cobalt finement divisé en poudre qui s'enflamme à l'air ou qui n'est pas insoluble dans l'eau, avec une solubilité atteignant 1,1 mg/L. Ce type de cobalt pyrophorique et pulvérulent est obtenu par chauffage au rouge de l'oxyde de cobalt (II) Co-O dans un courant de gaz hydrogène. Il peut constituer des mousses de cobalt qui peuvent dissoudre 100 volumes de gaz hydrogène. [65]

I.3.1.2 Les alliages de cobalt

Nous nous limiterons aux alliages de cobalt utilisés dans le domaine des prothèses en particulier : nous citerons en tout première lieu le vitallium (Co: 64%; Cr: 30 %; Mo : 5 %). Ce dernier n'est absolument pas attaqué en milieu physiologique et répond à des critères de bonne biocompatibilité, [66] bien que sa microstructure soit complexe. En effet, elle comprend généralement :

- 1). Une solution solide Co-Cr-Mo, de structure hexagonale compacte (ϵ) ou cubique à faces centrées (a) ou bien un mélange de ces deux structures ($a + \epsilon$), et de paramètres voisins de ceux du cobalt hexagonal ($a = 2,501 \text{ \AA}$ $c = 4,06 \text{ \AA}$) et cobalt CFC ($a = 3,537 \text{ \AA}$)

- 2). Des composés intermétalliques : par exemple ; Co_3W (hexagonal); Co_3Mo (hexagonal). Les phases formées dépendent de la composition et des traitements thermiques subis par l'alliage. Dans l'alliage à 12 % Cr et 17,5 % Mo il peut se former un composé intermétallique Co_3Mo . Cette précipitation entraîne une instabilité à basse température ($760^\circ - 870^\circ$) et peut conduire à une fragilisation.
- 3). D'autres composés intermétalliques, de structure plus complexe, peuvent se former dans ces alliages : phase de LAVES, phase j.t, phase complexe (Co,Cr,W), phase CoAl .etc.[66, 67]
- 4). Enfin des carbures : malgré une assez faible teneur en carbone, de nombreux types de carbures peuvent se former à l'état brut de coulée. Leur présence et leur morphologie dépendent beaucoup de la composition de l'alliage et des traitements thermiques. Ils sont présents à la fois dans les grains et aux joints de grains :
 - carbures de type M_2C_6 et M_7C_3 dans lesquels M est principalement le chrome ;
 - carbures de type MC où M est soit Ti, Ta, Nb ;
 - carbures de type M_6C , où M est Mo et W, surtout rencontrés lorsque les teneurs en molybdène et tungstène sont élevées.

Pour la liaison métal-céramique on conçoit que la présence de telles phases puisse influencer fortement la qualité de la liaison.

Ils sont presque toujours caractérisés par une grande stabilité à chaud et en présence de 2 à 3% de carbone, la dureté élevée est due à un réseau très dense de carbures complexes (carbures de chrome et de tungstène) dans la matrice Co-Cr. De telles propriétés ne sont évidemment pas recherchées pour les applications odontologiques.

I.3.1.3 Les alliages Co-Cr-Mo

Ces alliages sont utilisés depuis 1932 pour la réalisation d'armatures, en prothèse adjointe et en orthopédie dento-faciale, pour la confection d'arcs faciaux. Dans ce but, Erdle and Prang des "Austenal Laboratoires" ont exploité la coulée centrifuge pour ces alliages à haut point de fusion. Cette technique permet d'obtenir des éprouvettes de grande précision dimensionnelle et de bonne qualité de surface. [68] Notons que certains de ces alliages base Cobalt contiennent aussi du nickel: il s'agit alors d'alliages quaternaires Co-Cr-Ni-Mo.

I.3.2 Comportement des alliages Co-Cr-Mo

I.3.2.1 Propriétés physiques et mécaniques de quelques alliages

Le premier alliage à base de cobalt utilisé dans le domaine dentaire (Vitallium) contient 30%Cr, 7%W et 0,5%C. Le tungstène fut ensuite remplacé par environ 5% de molybdène, donnant une légère amélioration de ductilité. Le tableau I-5, donne la composition chimique de quelques alliages dentaires classiques

Tableau I-5 : Composition chimique de quelques alliages dentaires (% masse). [68]

	Vitallium	Nobillium	wisil	Croform	Virillium	Ticonium	Witpam
Co	62.5	65.0	66.2	60.0	67.9	28.7	45.5
Cr	30.8	28.0	27.0	30.0	24.1	27.4	28.3
Mo	5.1	5.0	4.5	5.0	5.3	4.6	
Ni	-	0.1	-	-	1.4	37.5	24.4
W	-	-	-	-	-	-	-
C	0.4	0.4	0.35	(a)	(a)	0.2	0.1
Si	0.3	0.05	0.4	(a)	(a)	0.2	1.1
Mn	0.5	0.1	1.0	(a)	(a)	-	0.7
Fe	0.7	0.5	<1.0	(a)	(a)	-	-

Ces alliages ont une température de fusion comprise entre 1290 et 1395 °C. La surchauffe de ces alliages entraîne un grossissement des grains et une diminution des propriétés mécaniques. C'est pour cette raison que l'on doit contrôler exactement la température de fusion pendant la coulée. Quelques propriétés des alliages dentaires sont données au tableau I- 6.

Tableau I-6 : Propriétés physiques de quelques alliages dentaires. [68]

Alliage	Elaboration	Dureté Vickers	Limite élastique (Mpa)	Charge a la rupture (Mpa)	Allongement (%)
Vitallium	Brut de coulée	388	400	670	4.1
Nobillium	Brut de coulée	/	607	1160	3.8
Wisil	Brut de coulée	362	600/560	849/828	10.2/8.0
Croform	Brut de coulée	390	345	690	5.0
Virillium	Brut de coulée	295	442	676	10.0
Ticonium	Brut de coulée	336	324	504	0.8
Witpam	Brut de coulée	378	511	621	1.2

I.3.3 Biocompatibilité des alliages de cobalt

Les alliages non nobles à base de cobalt-chrome et de nickel-chrome ont été développés au début des années 1970 et proposés en alternative aux métaux précieux, essentiellement en raison de leur faible coût. Ils sont utilisés en prothèse fixée pour la réalisation de couronnes et de bridges. Leur composition peut être adaptée à la technique métal-céramique. Les propriétés de rigidité et de résistance à la fatigue des alliages cobalt-chrome les rend particulièrement adaptés à la confection de la prothèse. Le cobalt procure résistance, rigidité et dureté, le chrome garantit une résistance contre la corrosion grâce à sa passivité. Le nickel diminue la température de coulée et la dureté. Le molybdène joue un rôle important dans la résistance à la corrosion, améliore la ductilité et la finesse des grains de l'alliage. Manganèse et silicium améliorent la coulabilité. Le carbone et le bore forment des phases durcissantes avec le chrome et le molybdène (carbures et borures). Le béryllium améliore la résistance de la liaison métal-céramique, contribue à abaisser sensiblement l'intervalle de fusion, facilitant ainsi les opérations de fonderie et limitant le retrait. [69]

Parmi les propriétés biologiques, il faut tenir compte simultanément de la corrosion et des effets toxicologiques.

La figure I-30. Montre l'évolution du potentiel de dissolution de quelques alliages dans une solution de salive synthétique.

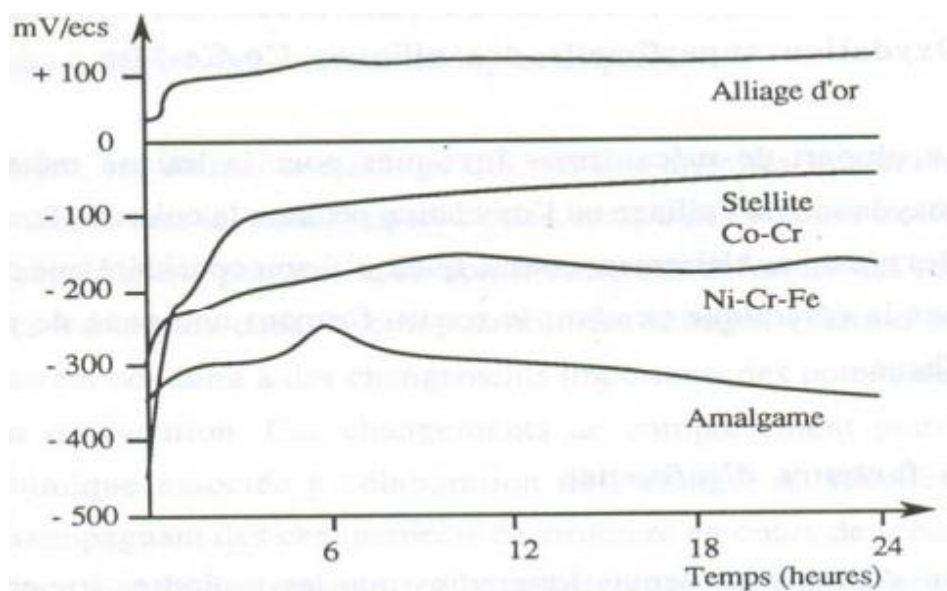


Figure I-30 : Evolution du potentiel de dissolution de quelques alliages dentaires dans une solution de salive synthétique. [70]

La résistance à la corrosion électrochimique des alliages Co-Cr, principalement étudiée invitro, s'est révélée assez bonne dans des solutions de salive artificielle. Les alliages Co-Cr ont un meilleur comportement en bouche que les aciers inoxydables mais les ions SCN⁻ ont un rôle néfaste sur les alliages Co-Cr. [71]

De MICHELI et RIESGO [72] ont constaté, sur les alliages Co-Cr, que, pour des proportions en chrome inférieurs à 11,4% en poids, l'attaque en présence de salive artificielle est importante et que de grandes quantités de Co et de Cr passent en solution. Si la teneur en chrome et en molybdène augmentent, la dissolution est plus faible.

Pour ces alliages Co-Cr, une faible teneur en Nickel est un atout supplémentaire sur le plan de la toxicité. Les éléments qui jouent un rôle favorable sont: le molybdène à des potentiels très négatifs, le tungstène et le niobium qui interviennent pour limiter la corrosion inter-granulaire.

Outre le milieu agressif, il faut tenir compte aussi d'autres paramètres liés à l'emploi: sollicitations mécanique externes, milieu buccal en présence de la plaque dentaire et le rôle très important des micro-organismes.

I.4 CONCLUSION

A travers l'étude de ce chapitre qui décrit les matériaux utilisés dans un produit prothétique on a déterminé les conditions d'utilisation et les problèmes de dégradation des matériaux constituant un type d'implants orthopédiques.

L'une des conditions à respecté c'est la biocompatibilités soit structurale ou surfacique des matériaux utilisé avec le milieu biologique, l'étude des couple de frottement utilisé dans la prothèse nous permet de conféré une meilleure performance à la prothèse.

A long terme la prothèse peut être exposée à quelques problèmes de dégradation comme la luxation et le descellement dû à la présence d'usure.

Enfin une petite introduction sur le matériau étudié dans ce travail (Cr-Co-Mo) on va le développé dans les prochains chapitres.

I.6 REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUE

- [1] Agence national de la sécurité des médicaments et des produit de la santé «*Etude des facteurs associés aux révisions sur prothèses totales de hanche (PTH)* » Agence nationale de sécurité du médicament st des produits de santé», France (Mai 2015).
- [2] M. Fellah, « *Etude électrochimique et tribologique de deux prothèses totales de hanche en acier AISI 316L et en alliage Ti-Al-Nb* », Thèse, Annaba, (2014).
- [3] A.S. Loir, «*Elaboration de couches minces de carbone par ablation laser femtoseconde pour application aux biomatériaux implantables*», Thèse, université Saint-Etienne (2004).
- [4] P.H. Vallotton, "*Prothèse totale de hanche : Intégration du processus de soins et rôle des matériaux*", Symbiose Orthopédie SA, Yverdon-les-Bains ; Cours EPFL Biomatériaux. (21.11.2008).
- [5] J. Geringer, «*Fretting-corrosion de matériaux utilisés comme implants orthopédiques*», Thèse, École Nationale Supérieure des Mines de Saint-Étienne, (2005).
- [6] «*Prothèses Totales Primaires de La hanche. Evaluation Du Choix De La Prothèse et Des Techniques Opératoires*» Agence Nationale d'accréditation et d'évaluation en Santé ; Service évaluation des technologies ; Service évaluation économique (octobre 2001).
- [7] J. Thanner, "*The acetabular component in total hip arthroplasty. Evaluation of different fixation principles*", Acta Orthopaedica Scandinavica. 70 (286), 1-41, (1999).
- [8] H. Migaud, J. Girard, O. May, M. Soenen, et al, "*Les arthroplasties de hanche aujourd'hui : principaux matériaux, voies d'abord*", Revue du Rhumatisme. 76, 367-373, (2009).
- [9] H. Malehau, P. Herberts, T. Eisler, G. Garellick, et al, "*The Swedish total hip replacement register*", The Journal of Bone and Joint Surgery. 84, 2-20,(2002).
- [10] A.S. Greenwald, J.P. Garino, "*Alternative bearing surfaces: The good, the bad, and the ugly*", The Journal of Bone and Joint Surgery. 83, 68-72, (2001).
- [11] L. Pidhorz, « *Mécanismes des descellements aseptiques au cours des prothèses totales cimentées de la hanche, Cahiers d'enseignement de la SOFCOT* ». Conférences d'enseignement 31-45, (1993), sur www.prothese-hanche.com
- [12] Y. Rouxel prothèse totale de la hanche sur <http://www.doceurrouxel.com/prothese-hanche.html>
- [13] "*Approche probabiliste de la propagation des incertitudes dans le modèle mécano-numérique du système couplé "fémur-prothèse non cimentée"* - Scientific Figure on ResearchGate. Sur https://www.researchgate.net/figure/Coupe-de-linterface-os-prothese-non-cimentee_fig5_278636544

- [14] L. Fischer et al "Les premières prothèses articulaires de la hanche chez l'homme (1890-1960)" Histoire Des Sciences Médicales - T O M E XXXIV - N° 1 – (2000).
- [15] JR .Jeffers, M. Browne, M. Taylor, "Damage accumulation, fatigue and creep behavior of vacuum mixed bone cement". Biomaterials".;26(27):5532-41, (Septembre 2005).
- [16]PTH,sur <http://asiahanche.com/questionssurlaprothese/#:~:text=les%20anfractuosit%C3%A9s%20osseuses.%20Sur%20le%20versant%20proth%C3%A9tique%20f%C3%A9moral,%20la%20surface>
- [17] Vidal, prothèse total de hanche (2018) sur <https://www.vidal.fr/>
- [18] M. Jabri, «La pose d'une prothèse totale de hanche : contribution du pharmacien hospitalier», université mohamed 5 Maroc, (2011).
- [19] J.Puget "Prothèse totale de hanche les choix : couples de frottement dans les prothèses totales de hanche : comment les choisir ? ", 132-145, (2008).
- [20] A. Cazenave, « prothèse de hanche » disponible sur : www.orthopal.com
- [21] Les coule de glissement sur <http://docplayer.fr/docs-images/69/61283553/images/1-0.jpg>
- [22] JM. Poircuitte , «Prothese Totale De Hanche», service COT CHU Nancy
- [23] M. Semlitsch, R.M. Streicher., H. Weber. "Wear behaviour of cast CoCrMo cups and balls in longterm implanted total hip prostheses". Orthopäde 18: 370-376, (1989).
- [24] P.Bizot, M.Larrouy, J.Witvoet, et al, "Press fit metal backed alumina sockets. Minimum 5-years follow up study". clin orthop, 379, 134-42, (2000).
- [25] F. Farizon, R.DE Lavision, J.J. Azoulai, et al, "Results with a cementless alumina coated cup with a dual mobility, a twelve years follow-up study". International Orthopedics (SICOT), 22:219-224,(1998).
- [26] P. Bizot, R. Nizard, L. Sedel, "Le couple alumine-alumine dans les prothèses totales de la hanche. Maîtrise orthopédique", N° 111, (Février 2002).
- [27] I. Rabhi «Les descellements aseptiques des prothèses totales de hanches», Thèse, Université Fès Maroc, (2016).
- [28] A. Lopez, «Etude des phénomènes physico-chimiques d'un contact céramique-métal soumis à des sollicitations mécaniques en environnement corrosif», Thèse, ENSMSE., n°63T, (1992).
- [29]MD, J.R.H.F. "Total Hip Replacement". OrthoInfo cited (2015); sur <http://orthoinfo.aaos.org/topic.cfm?topic=a00377>.
- [30] Norme ISO 14242-1, "Loading and displacements parameters for wear testing machines and corresponding environmental conditions for test", Implants for surgery - Wear of total prostheses. Part 1 (2002).

- [31] T. Gruen, G.Mc Neice, H.C. Amstutz, "*Modes of failures of cemented stem type femoral components: a radiographic analysis of loosening*", Clinical Orthopaedics. 141, 17-27, (1979).
- [32] T. A Gruen,.; G. M.McNeice,; and H. C.Amstutz, "Modes of failure" of cemented stem-type femoral components: a radiographic analysis of loosening. Clin Orthop Relat Res, (141): 17-27, (1979).
- [33] F. Langlais, "*Prothèses articulaires : facteurs biologiques et mécanismes de tolérance*", Conférences d'enseignement, cahiers d'enseignement de la SOFCOT n°19, Expansion scientifique française, Paris, (1983).
- [34] WJ. Maloney, M. Jasty, DW. Burke, DO. O'Connor, EB. Zalenski, C. Bragdon, et al. "*Biomechanical and histologic investigation of cemented total hip arthroplasties*". A study of autops-y-retrieved femurs after in vivo cycling. Clinical Orthopaedics
- [35] A. Grill, "*Diamond-like carbon : state of the art*", Diamond and Related Materials. 8, 428-434, (1999).
- [36] J. Sanchez-Sotelo, GJ. Haidukewich, CJ. Boberg. "*Hospital cost of dislocation after primary total hip arthroplasty*". J Bone Joint Surg Am;88:290-4, (2006).
- [37] M. Tiainen, "*Amorphous carbon as a bio-mechanical coating—mechanical properties and biological applications*", Diamond and Related Materials. 10, 153-160, (2001).
- [38] J. Geringer, D. D. Macdonald "*Bio-Tribocorrosion in Biomaterials and medical Implants*" Woodhead Publishing Series in Biomaterials, 45-73, (2013).
- [39] A. Milles, «*Les biomatériaux propriétés, applications et perspectives*», Mémoire d'ingénieur d'état Université de Batna. (2007).
- [40] G. Texier, «*Elaborations et caractérisations micro et nanostructurales des alliages à base de titane à destination biomédicale*», Thèse, INSA de Rennes. N° D 05-20 (2005).
- [41] Y. Li, L.J. Rong, Y.Y. Li et V.E. Gjunter, "*Synthesis of porous Ni-Ti shape-memory alloys by self-propagating high-temperature synthesis: reaction mechanism and anisotropy in pore structure*", Acta Materialia. 48, 3895-3904, (2000).
- [42] H.J. Breme, "*Surface Modification and Tailoring*", Metals as Biomaterials, éd. Wiley and Sons., 153-176, (1998).
- [43] S.G. Steinemann, "*Surface reaction of titanium in living tissue. Surface performance of titanium*". TMS, 33-41, (1997).
- [44] W. Elmay, «*Les alliages de titane pour le médical*» sur <https://metalblog.ctif.com/2018/03/05/les-alliages-de-titane-pour-le-medical/>
- [45] N. Passuti, M. Baquey, M. Guillot, M. Reach, "*Les biomatériaux*", Fondation pour la recherche médicale. (2000).sur www.frm.org.

- [46] C. Wirth, «*Influence de l'état de surface de l'alliage nickel-titane sur le comportement cellulaire*». Mémoire magister Présenté dans Ecole pratique des hautes études sciences de la Vie et de la Terre (2004).
- [47] A. Blaga, "*Propriétés et comportement des matières plastique*", Archivé CBD-157-F sur http://irc.nrc-cnrc.gc.ca/pubs/cbd/cbd157_f.html.
- [48] H.F. Hildebrand & J.C. Hornez, "*Biological response and biocompatibility*", Metals as Biomaterials. éd. Wiley and Sons. 265-290, (1998).
- [49] G. Nicolas, D. Geiger, C. Oddou, C. Hamonet, "*Des fils d'alliages à mémoire de formes utilisés comme actionneurs d'orthèses dynamiques programmables*", Proceedings du Colloque Mécano-Transduction. 123-130, (2000).
- [50] H.J. Breme, V. Biehl et J.A. Hielsen, "*Metals and implants*", Metals as Biomaterials, éd. Wiley and Sons. 36-71, (1998).
- [51] J.S. Benjamin, "*Powder metallurgical products*", British Patent I 298, (1972).
- [52] R.B. Schwarz, and C.C. Koch, "*Formation of amorphous alloys by the mechanical alloying of crystalline powders of pure metals and powders of intermetallics*", Applied. Physics. Letters. 49 146, (1986).
- [53] C.C. Koch, O.B. Cauvin, G. MacKamey, and J.O. Scrabrough, "*Preparation of amorphous Ni60Nb40 by mechanical alloying*", Applied. Physics. Letters. 43, 1017, (1983).
- [54] H. Bakker, L.M. Di, and D.M.R. Lo Cascio, "*Mechanical Attrition of Intermetallic Compounds*", Solid State Phenom. 23-24 253, (1992).
- [55] H.J. Fecht, E. Hellstern, Z. Fu, and Johnson, "*Nanocrystalline metals prepared by high-energy ball milling*" Metall. Trans. A 21, 2333, (1990).
- [56] JF. Jerier , «*Modélisation de la compression haute densité des poudres métalliques ductiles par la méthode des éléments discrets*», Thèse Doctorat université Joseph Fourier de Grenoble : Matériaux, Mécanique, Génie civil, Electrochimie ; (2009).
- [57] A. Franchon «*Métallurgie des poudres*», Institut des Matériaux Industriels (IMI), canada ; (Novembre 2002).
- [58] L. Olmos, «*Etude du frittage de poudres par microtomographie in situ et modélisation discrète* », Thèse doctorat, IP Grenoble, (2009).
- [59] R.M. German, "*Sintering theory and practice*", Ed. John Wiley and Sons, (1996).
- [60] M. Eudier "*Fabrication des produits frittés*". M 864. Techniques de l'ingénieur.
- [61] D.B. Assollant et J.P. Bonnet "*Frittage : Aspects physicochimique : partie 1 : Frittage en phase solide*". AF6620. Techniques de l'ingénieur.
- [62] D.B. Assollant et J.P. Bonnet "*Frittage : Aspects physicochimique : partie 2 : Frittage en phase liquide*". AF6621. Techniques de l'ingénieur.

- [63] D.B. Assolant, Chimie-physique du frittage, Edition Hermès Paris, 178, 179, 194, 195, 214, 216, 288 et 306, (1993).
- [64] M.B. Soegijono, « *Etude des interfaces métal-céramique sur des alliages Co-Cr-Mo: rôle d'une addition de tungstène (W) et de manganèse (Mn)* », Thèse, ECL, Paris, (1992).
- [65] R. Rumbu, "*Métallurgie extractive du cobalt*", opus cité, en particulier 36-40.
- [66] Cobalt monograph series ; "*Cobalt-base superalloys*"- Centre d'information du cobalt, BRUSSELS, (1970).
- [67] J.M. DRAPIER, J.L. de Brouwer et D. Coutouradis : "*Métaux réfractaires et Précipités Intermétalliques dans les alliages Cobalt-Chrome*", Revue de Cobalt, 27. 59 -72, (1965)
- [68] Cobalt Monograph " Cobalt in other commercial alloys" 415 – 420, (1960).
- [69] J.M. Cheylan, C. Archien, "*biocompatibilité des métaux, alliages et céramiques dentaires*", réalités cliniques. 16 (2) 169-186, (2005).
- [70] D.Communal, «*Etude structurale d'alliages Nickel-Chrome pour prothèse dentaires: Importance des conditions d'élaboration et des additions mineurs métalloïques (carbone-Bor)*». These de Doctorat en Sciences Odontologiques, Lyon (1973).
- [71] J. Brugirard. "*Etude du comportement électrochimique des métaux et alliages dentaires*". Paris, Prélat Ed. -282, ill, (1970).
- [72] D. Micheli, S.M. Riesgo. "*Electrochemical study of corrosion in Ni-Cr dental alloys*"- Biomaterials, 3 209-212, (1982).

CHAPITRE II

SYNTHESE ET CARACTERISATION

II. INTRODUCTION

Le contexte de l'étude a été présenté dans la première partie. Ce chapitre présente les méthodes expérimentales utilisées pour la caractérisation des matériaux étudiés. Plusieurs techniques ont été mises en œuvre pour la caractérisation structural et tribologique telles que Microscope optique, Microscope électronique à balayage, Diffraction des rayons X, Microduromètre, Rugosimètre en deux et trois dimensions, et enfin usure en contact ponctuel alternatif avec et sans lubrification.

II.1 MATERIAUX ETUDIER ET SYNTHESE

II.1.1 Matériaux étudiés

Le Co-Cr est un alliage à base de cobalt, de densité plus élevée que les aciers inoxydables. Il est résistant à la corrosion, à l'usure et à la chaleur. Il réunit aussi de bonnes propriétés mécaniques ainsi qu'une excellente tribologie. Sa faible teneur en carbone et une homogénéité de la répartition des carbures dans sa microstructure lui confèrent une très bonne aptitude au polissage.

Cet alliage est utilisé dans le secteur médical pour la fabrication de prothèses orthopédiques du genou, de la hanche et du rachis. Le CoCr offre une rigidité supérieure à celle du titane ou de l'acier inoxydable.

II.1.2 Synthèses Mécanique

II.1.2.1 Broyage mécanique à haute énergie (Mécano-synthèse)

Le broyage mécanique à haute énergie également appelé mécanosynthèse a été développé dans les années 60, par John Benjamin [1] pour réaliser des dispersions d'oxydes (Al_2O_3 , Y_2O_3) dans des alliages de nickel dans le but de renforcer leurs propriétés mécaniques. A partir des années 80, cette technique fut utilisée pour réaliser des alliages amorphes, [2] des solutions solides sursaturées constituées d'éléments immiscibles et des matériaux nanostructurés. [3] La technique de mécanosynthèse a un potentiel d'application assez vaste. Elle permet d'obtenir des structures uniques avec des coûts d'élaboration peu élevés. C'est pourquoi elle a connu un véritable essor dans les années 1980 et 1990.

Deux terminologies sont employées pour définir le broyage à haute énergie : on parle de mécanosynthèse ("*mechanical alloying*" en anglais), quand les poudres initiales ont une composition différente de celle(s) d'arrivée, et de "*mechanical milling*", dans le cas contraire.

II.1.2.2 Principe

Le broyage à haute énergie consiste à agiter plus ou moins violemment, une poudre et des billes contenues dans une enceinte étanche. Sous l'effet des collisions, les grains de poudre sont alternativement déformés plastiquement, fracturés et recollés les uns aux autres, conduisant à un mélange des différents constituants. C'est le rapport des fréquences de fracture et de collage qui fixe la taille finale des agrégats de poudre. Ces trois phénomènes sont à l'origine de l'obtention d'une structure nanocristalline (Fig. II-1). La poudre subit donc, au cours du broyage, de sévères déformations plastiques qui engendrent la formation de nombreux défauts ponctuels (lacunes, interstitiels...), ainsi que des bandes de cisaillement constituées de réseaux de dislocations. Les dislocations se réorganisent en parois par annihilation et recombinaison afin de former des sous-joints, et donc des sous-grains. [4, 5]

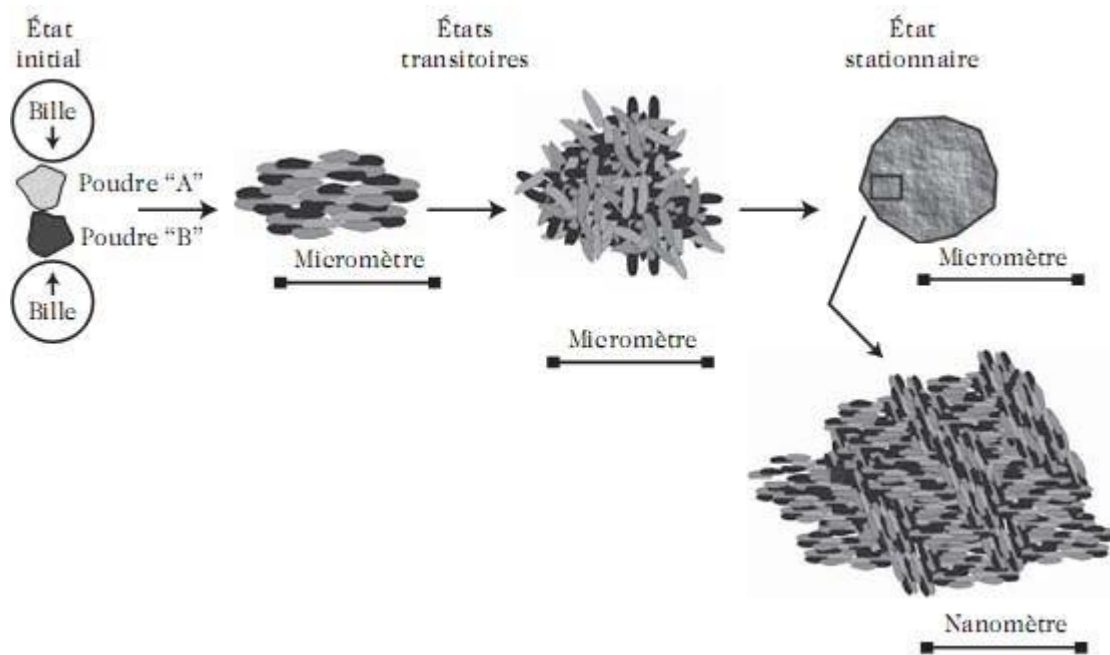


Figure II-1 : Schéma de principe du broyage à haute énergie. [6]

Sous broyage, le taux de déformation plastique augmente énormément, [7] ce qui entraîne, d'une part, une augmentation considérable de la dureté du matériau avec le temps de broyage [1, 8] et, d'autre part, un stockage important d'énergie (de l'ordre de 1 à quelques dizaines de kJ/mol), qui ne pourra être libérée que lors de recuits post-broyage. [3] Lorsque la taille limite de grains est atteinte, le taux de déformations diminue légèrement du fait des recombinaisons des dislocations lors de la phase de désorientation des (sous)-grains les uns par rapport aux autres.

II.1.2.3 Conditions expérimentales du 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.

II.1.2.4 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.

II.1.2.5 Le broyeur

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

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

Les trois types de broyeur de laboratoire (ils permettent de fabriquer au maximum quelques dizaines de grammes) les plus courants sont les broyeur planétaire, attriteurs et vibratoires.

Le plus utilisé des broyeurs vibratoires est le SPEX 8000. Il agite, d'un mouvement de plus haute fréquence, la charge constituée des billes et de la poudre dans trois directions orthogonales.

[1]

Ce broyeur présente l'avantage de produire des poudres nanocristallins dans un temps relativement court. Pour le broyeur vertical à billes, tel l'attriteur, les billes et la poudre sont placées dans une cuve verticale, le mouvement des billes est assuré au moyen de palettes horizontales qui brassent la charge. La capacité des broyeurs attriteurs utilisés varie entre 4 et 400 dm³. Le broyeur planétaire doit son nom au mouvement des jarres par rapport au disque qui est identique à celui des planètes. Leur capacité est comprise entre 10 et 250 cm³

II.1.2.6 L'intensité de broyage

L'intensité de broyage a été définie grâce à des études paramétriques réalisées sur deux types de broyeurs "instrumentés" (afin de pouvoir régler l'intensité de broyage), dans le cas où le broyage n'agit que par chocs. (Dans le cas où il agit par frottements, la cinématique du système est beaucoup plus compliquée.) 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. [1]

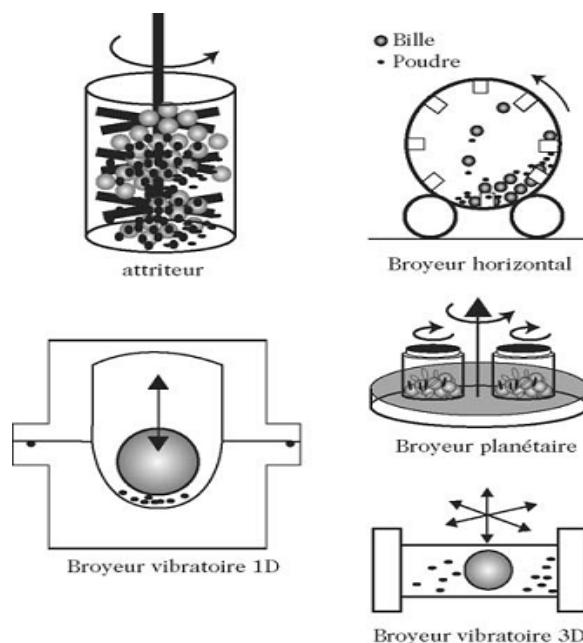


Figure II-2 : Différents types des broyeurs : attriteur, horizontale, planétaire et vibratoire de 1D et 3D.

II.1.2.7 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.

II.1.2.8 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. [1]

II.1.2.9 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. [1]

II.1.2.10 Dispositifs expérimentaux

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

Les interactions billes/creuset sont également à l'origine d'une élévation de température de ces derniers. Elles dépendent du mode d'action du broyeur, du nombre de billes présentes dans le

creuset, ainsi que de "l'intensité de broyage". Lors d'un broyage par frottements, l'énergie mise en jeu lors du broyage étant plus élevée, la température moyenne du creuset est plus élevée que lors d'un broyage par chocs.

Les billes et les creusets utilisés sont le plus souvent en acier, plus rarement en carbure de tungstène. Pendant le broyage, il est inévitable que des petits morceaux de bille se détachent, provoquant une contamination, qui est plus ou moins importante selon le type de broyeur utilisé. [1, 9]

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

Dans le cas d'un broyeur planétaire de laboratoire "*pulverisette 7*", l'échantillon est principalement broyé grâce au choc à haute énergie des billes de broyage, et également par friction entre les billes de broyage et les parois du jarre. Les jarres de broyage, contenant la matière à broyer et les billes de broyage, tournent autour de leur propre axe, sur un disque porteur rotatif dans le sens opposé (Fig. II-3).



Figure II-3 : Broyeur planétaire - Pulverisette 7- de Fritsch.

II.1.2.11 Mode de fonctionnement

Les forces centrifuges issues des rotations de la jarre et du disque porteur agissent sur le contenu de la jarre. Au démarrage du broyeur planétaire, la force centrifuge issue de la rotation de la jarre provoque le broyage de l'échantillon par effet de friction des billes, qui se déplacent sur la paroi interne de la jarre. A un moment déterminé, la force centrifuge, plus importante, du disque

porteur entraîne le détachement de la poudre et des billes, de la paroi interne de la jarre. A une vitesse élevée, les billes traversent la jarre et écrasent la poudre qui se trouve sur la paroi interne opposée – il s'agit en l'occurrence, du broyage par effet de choc. [10]

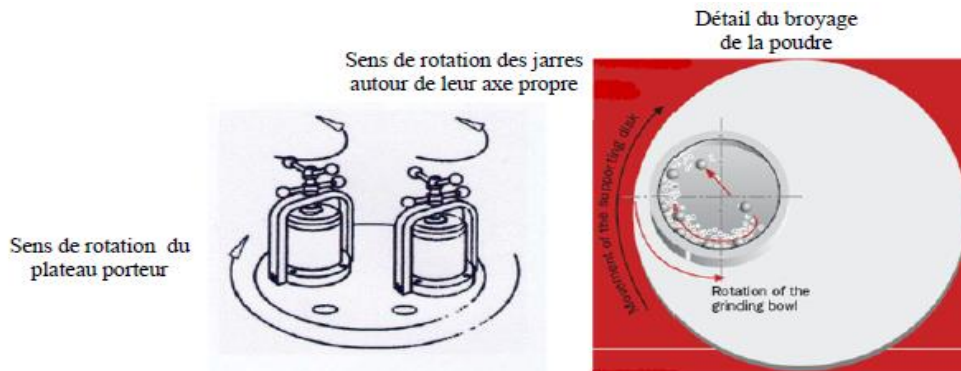


Figure II-4 : Schémas expliquant le fonctionnement du broyeur planétaire.

II.1.3 Etapes d'élaboration par métallurgie des poudres

II.1.3.1 Frittage

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

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

II.1.3.2 Paramètres de frittage

a) Température : Les températures sont choisies en principe dans un intervalle limité par les deux tiers ($2/3$) et les trois quart ($3/4$) de la température de fusion du matériau principal avec des durées assez courtes (de 15 min à 2h) afin d'éviter le grossissement exagéré des grains. Le frittage d'une poudre contenant plusieurs constituants peut s'effectuer, soit à une température telle que l'ensemble des constituants reste en phase solide, soit à une température telle qu'un des constituants soit en phase liquide. [11]

b) Durée de frittage : Les durées peuvent être plus courtes que la température de frittage s'approche de la température de fusion du matériau utilisé de l'opération de frittage comprend la montée et le maintien en température ainsi que le refroidissement. [11]

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

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

e) Grosseurs des grains : La nature et la grosseur des grains influent sur les propriétés mécaniques des pièces obtenues par frittage, telles que la déformation, la dureté Brinell et les propriétés physiques telles que la densité, la porosité, ...etc. [12]

II.1.3.3 Compactage

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

Par une trémie on verse le mélange de poudre dans le moule, le tout est compacté par le poinçon sous une forte pression (entre 60 et 800 MPa). A chaque action du poinçon on obtient une pièce. Le volume des poudres est réduit en moyenne d'au moins la moitié et les grains alors sont liés mécaniquement. La pièce est très friable mais peut être manipulée. [13]

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

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

La taille et la forme des échantillons :

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

II.2 TECHNIQUES DE CARACTERISATION

II.2.1 TECHNIQUES DE CARACTERISATION STRUCTURALE

II.2.1.1 Analyse métallographique

a) Le polissage mécanique

Le polissage mécanique par abrasion s'effectue en deux étapes principales, dans des conditions métallographiques standard. La première étape consiste à polir grossièrement la surface sur des papiers (SiC) en rotation, à pouvoirs abrasifs décroissants et en présence d'eau. La seconde étape consiste à finir le polissage en appliquant la pièce sur des tapis de feutre en rotation, sur lesquels des pâtes diamantées de granulométrie décroissante (jusqu'à 0,1 μm) ont été déposées. Après le polissage, Les échantillons sont tous nettoyés par immersion dans un bain ultrasonique (l'eau distillée) afin d'éliminer les oxydes, puis séchés à l'air chaud après avoir rincés avec un solvant volatil (alcool).

Après le polissage, les échantillons sont attaqués chimiquement pour révéler la structure, notamment les joints de grains (les ions fluorures étant les seuls à pouvoir attaquer le titane) la composition des réactifs d'attaque ainsi que les conditions sont les suivantes : Le premier réactif HF/HNO₃ équimoléculaire à 5 % - 5 % dans de l'eau distillée (réactif de Kroll) . [14]

✓ Le deuxième réactif 3ml d'HF, 6 ml de HNO₃ et 100ml H₂O, pour 10 secondes.

b) Observation métallographique

L'observation est assurée par un microscope optique type {LEIKA DMLM} assisté par un micro-ordinateur, l'image transmise par une caméra vidéo CCD type {KAPPA}.

II.2.1.2 Profil de microdureté

a) Principe

Le principe de l'essai de microdureté consiste à appliquer un indenteur de forme connue (bille, cône ou pyramide) à la surface du matériau à tester. Sous l'action de la charge d'indentation, l'indenteur s'enfonce dans le matériau en produisant des déformations élastique et plastique dans la zone de contact. Au retrait de l'indenteur, une empreinte résiduelle persiste. Plus la charge appliquée est élevée, plus la taille de l'empreinte résiduelle persiste. Le nombre de dureté est

calculé par le rapport entre la charge appliqué (P) et une surface représentative de l'empreinte (A).
La relation générale s'écrit :

$$H = \frac{P}{A} \dots\dots\dots (II-1)$$

b) Condition et appareillage

Dans notre cas et afin d'effectuer le profil de microdureté, nous avons utilisé un microduromètre de type *ZwickRoell ZHV10* (Fig. II-5a), avec un pénétrateur sous forme de pyramide en diamant, la microdureté est caractérisée par l'empreinte faite par un indenteur sous une charge donnée durant dix seconde.

Les mesures de dureté ont été réalisées sous une charge de 50 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 :

$$HV = \frac{1.8544P}{d^2} \dots\dots\dots (II-2)$$

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

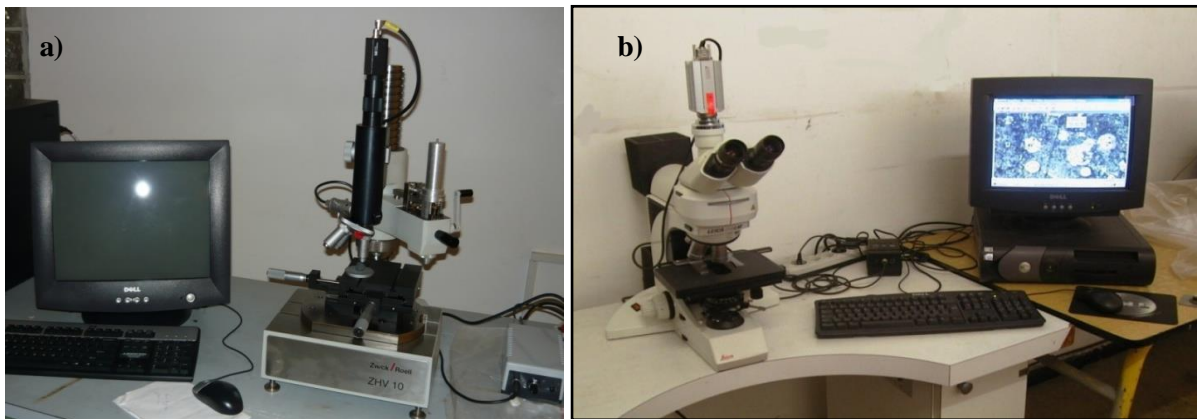


Figure II-5 : a-Microduromètre ZwickRoell ZHV10, b-Microscope optique type LEIKA DMLM.

II.2.1.3 Analyse par diffraction des rayons X

La diffraction par les rayons X permet l'identification les phases en présence et leurs évolutions, elle permet aussi la détermination de l'orientation des grains sur les couches superficielles du matériau (environ 10 μ m). Les composés cristallisés obtenus sont caractérisés à partir de la position des raies et en se basant sur les données des fiches ASTM (*American Society*

for Testing Materials), on peut identifier et indexer, dans les limites de précision de la technique, les phases et les constituants des matériaux.

La présence d'une phase nécessite l'identification d'au moins trois de ces pics caractéristiques, alors que sa prédominance est indiquée par ceux les plus intenses. [15]

L'ensemble des spectres de diffraction a été réalisé au service d'analyse physico-chimique SAPC-UTC (université technologique de Compiègne) par un diffractomètre goniomètre/INTEL CPS 120/Brucker AXS ayant les caractéristiques suivantes :

- ✓ Détecteur INTEL CPS 120 4096 canaux ;
- ✓ Une anticathode en Fe.

Les conditions habituelles sont :

- ✓ Générateur INTEL et Rigaku 2,5 Kw, un voltage de 40KV et un courant $I = 20$ mA.

II.2.1.4 Microscopie électronique à balayage (MEB)

a) Principe

La microscopie électronique à balayage (MEB) permet de réaliser des observations morphologiques, de distinguer des détails de l'ordre du centième à nanomètre, grâce à la profondeur de champ. Les images qui résultent ont une qualité de définition tridimensionnelle. Sous l'impact du faisceau d'électrons, il y a rétrodiffusion d'électrons du faisceau incident, émission d'électrons secondaires de faible énergie, provenant de l'ionisation des atomes de l'échantillon, et émission d'électrons Auger et de rayons X caractéristiques des éléments présents dans l'échantillon. Le détecteur du MEB récupère un mélange en proportion variable d'électrons secondaires et d'électrons rétrodiffusés, proportion dépendant de l'énergie primaire, de la distance échantillon-objectif, de l'angle d'incidence du faisceau primaire et du matériau observé. Les électrons secondaires permettent de distinguer les détails de la topographie de surface de l'échantillon. Les électrons rétrodiffusés permettent d'en observer le contraste chimique.

b) Appareillage

A la fin de chaque test, les échantillons sont enlevés avec précautions et les traces d'usure examinés avec un microscope électronique à balayage. L'analyse microscopique sert à examiner toute modification structurale en surface et la morphologie des débris d'usure générés par le frottement. On s'est servi d'un microscope électronique *Hitachi S-520* (Fig. II-6).



Figure II-6 : MEB de marque *HITACHI S-520* au MSMP Arts et Métiers Paris Tech Lille. [15]

II.2.1.5 Détermination de la 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 2D et 3D. Il utilise l'interférométrie en lumière blanche comme principe de base pour réaliser des mesures à haute résolution de surfaces étudiées en 3D. L'objectif est composé d'un interféromètre de Michelson dont l'un des miroirs est la surface de l'échantillon (*Fig. II-7*). 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). La figure II-5 représente un schéma des composants du profilomètre optique *VEECOeco-Wyko q300 (MSMP, ENSAM- LILLE)*. L'analyse de rugosité, allant du nanomètre jusqu'au millimètre, se fait en utilisant deux modes de fonctionnement disponibles : le mode VSI (*Vertical Shift Interferences*) et le mode PSI (*Interferences Phase Shift*).

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 : *surfest SJ-301* assisté avec une imprimante type *Mitutoyo*, ou profilomètre, qui délivre à partir de l'exploitation suivante une ligne de contact :

- a. un enregistrement de profil ;
- b. une évolution des écarts géométriques correspond Ra et Rz. et Ry.

Ra : représente la moyenne arithmétique des valeurs absolues des écarts (Y_i) par rapport à la ligne moyenne.

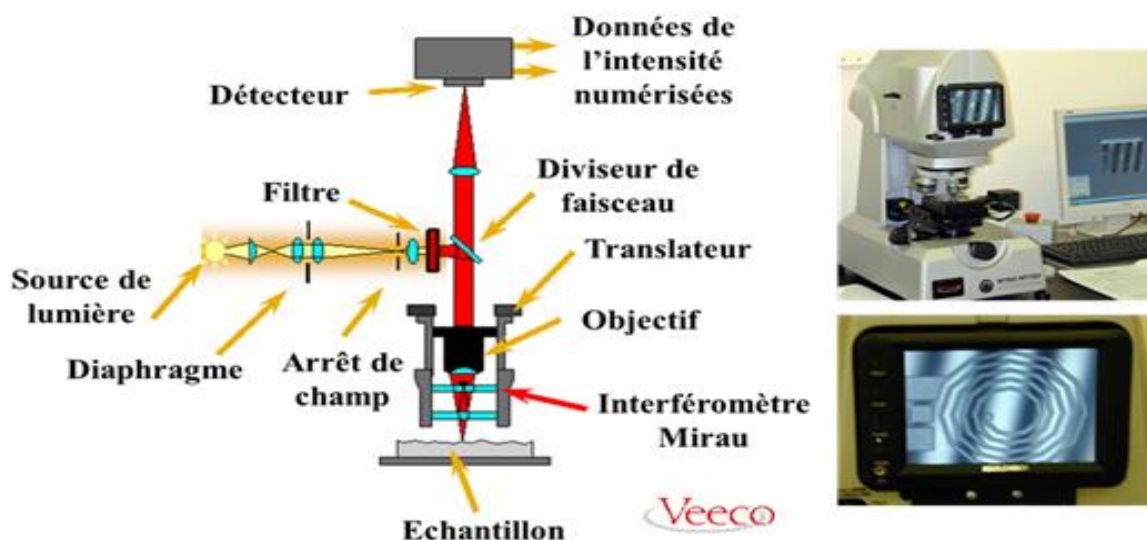


Figure II-7 : Schéma des composants du profilomètre optique VEECOeco-Wyko q300(MSMP). [15]

$$Ra = \sum_{i=1}^n |Y_i| \dots\dots\dots (II-3)$$

Ry : représente la somme de la hauteur Yp de la saillie la plus haute par rapport à la ligne moyenne et de la profondeur Yv du creux le plus bas par rapport à la ligne moyenne.

$$Ry = Yp + Yv \dots\dots\dots (II-4)$$

Rz : hauteur des irrégularités.

La distance parcourue est de l'ordre de 1 cm et la valeur moyenne représente la valeur de (08) parcours effectués sur différents endroits de l'échantillon.

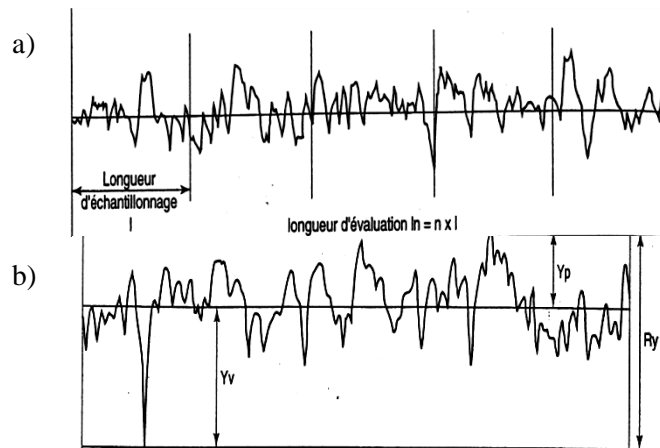


Figure II-8 : Définition schématique de quelques paramètres de rugosité. [16]

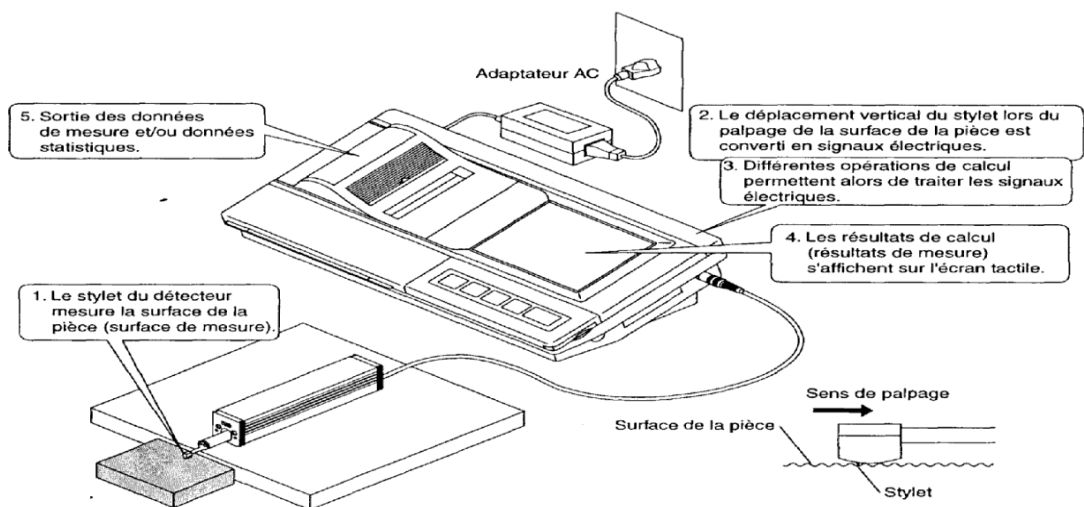


Figure II-9 : Rugosimètre surftest SJ-301 assisté par une imprimante type Mitutoyo. [16]

II.2.2 TECHNIQUES DE CARACTERISATIONS TRIBOLOGIQUES

a. Considérations générales

Dans de nombreux cas, une réduction de l'usure est recherchée, ainsi qu'une minimisation du frottement, cause de dissipation de l'énergie mécanique. Mais dans certains cas, beaucoup de frottement avec peu d'usure est souhaité (freins, embrayage) ou bien l'inverse, dans les procédés d'enlèvement de matière (usinage). [17]

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. [18] Ces cartes peuvent être à deux ou trois dimensions et renseignent en général sur les mécanismes de dégradation pour de larges valeurs des paramètres.

b. Mécanismes d'usure

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

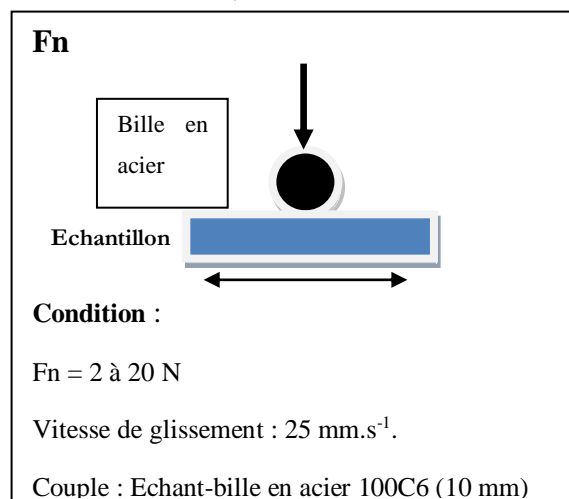


Figure II-10 : Conditions de réalisation des tests d'usure.

II. 2.2.1 Evolution du coefficient de frottement

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

Le coefficient de frottement est défini comme le rapport de la force tangentielle et la force normale. La force tangentielle est mesurée par des jauges de contraintes et le logiciel tribomètre trace l'évolution de ce rapport en fonction de la distance de frottement. Les résultats de mesures dépendent énormément des conditions d'essais : vitesse de glissement du disque, charge appliquée, état de surface des échantillons, distance de glissement, couple de frottement en contact, humidité ambiante et température. [14] La charge appliquée va impliquer des déformations du matériau qui peuvent être plastiques ou élastiques et régit donc l'ensemble du réseau de contraintes superficielles.

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

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 acier 100C6 de 6mm de diamètre, de dureté 835HV 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 (Tab. II-1). Une photographie de l'appareillage utilisé est présentée dans les figures II-11 et II-12.

Les principaux composants du système tribotester sont les suivants :

- (1) Table porte-échantillons en mouvement alternatif ;
- (2) Capteur de température et d'humidité ;
- (3) Bille en acier 100C6 ;
- (4) Masses correspondantes à la charge appliquée.

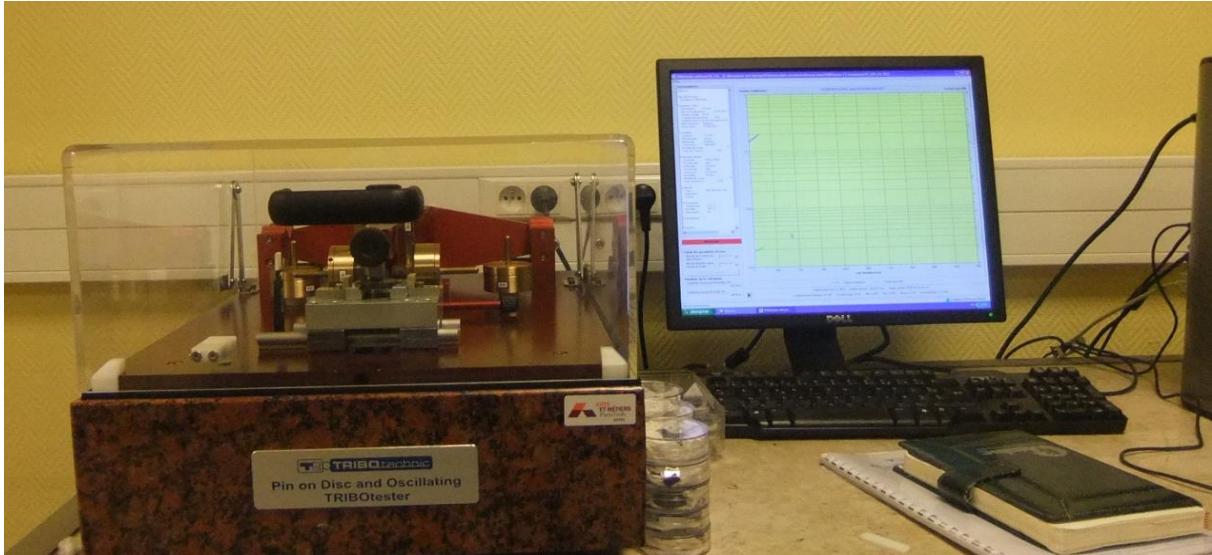


Figure II-11 : Tribomètre (bille sur plan).

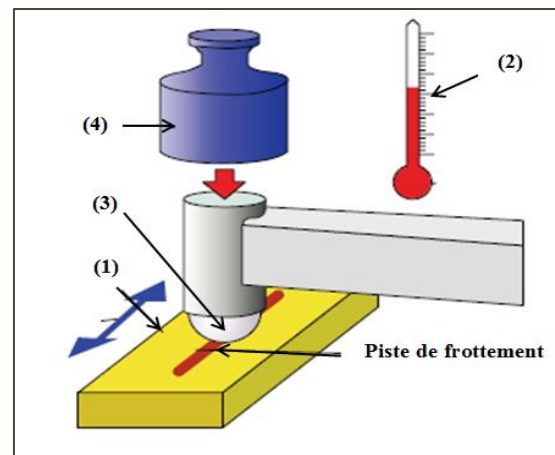
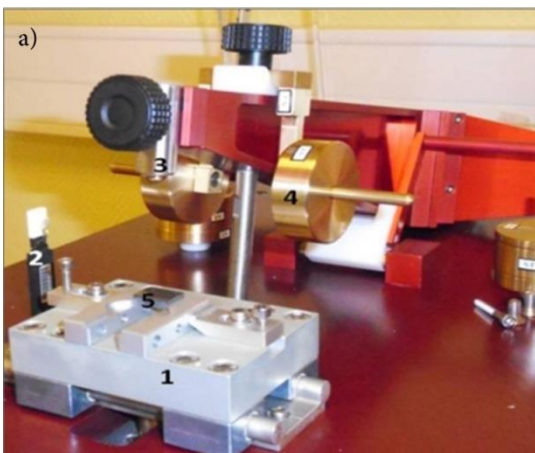


Figure II-12 : Système *Tribotester* au MSMP Arts et Métiers Paris Tech de Lille.

Tableau II-1 : Conditions de travail des tests d'usure en contact alternatif (bille sur plan).

Couple de frottement	100C6/Cr-Co-Mo
Vitesse de	25 mm.s ⁻¹
Charge	2 à 20 N
Diamètre	10 mm
Amplitude	5 mm
Température	37 °C
Humidité	32 à 35 %

II.2.2.2 Evolution de l'usure

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 :

$$V=(K.P.L)/H.....(II-5)$$

Avec les paramètres suivants :

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

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

b. Quantification de la dégradation

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

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

La figure II-13 illustre le profil et les données géométriques d'une trace d'usure laissée par le contact d'une bille sur un plan.

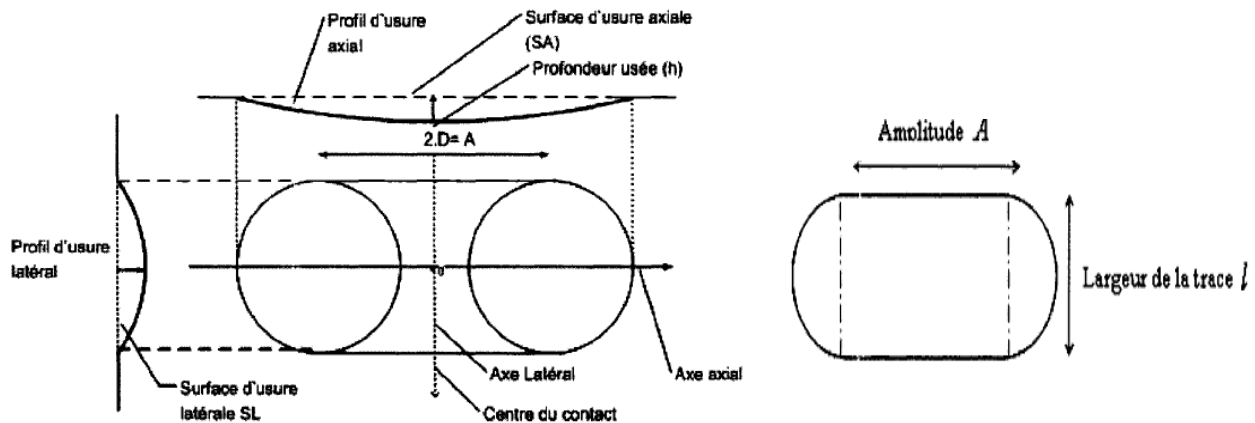


Figure II-13 : a-Présentation des paramètres d'usure, b- Profil géométrique d'une trace d'usure.

La section d'usure de la plaque est présentée comme une forme de calotte sphérique étendue dans le sens du mouvement dans le contact tel que schématisé ci-après (Fig. II-13). Le volume de cette section usée est calculé analytiquement par la formule suivante :

$$V = \pi h^2 \left(R - \frac{h}{3} \right) + \left(R^2 \alpha - l \frac{R}{2} \cos(\alpha) \right) \dots \dots \dots (II-6)$$

V : est le volume d'usure (μm^3), 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), l : largeur de la trace (μm). Les paramètres h et a sont établis graphiquement à partir du rayon R et la largeur de la trace comme le montre le schéma suivant (Fig. II-14).

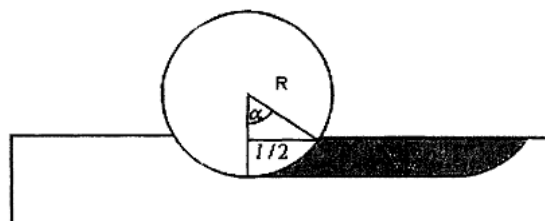


Figure II-14 : Enfoncement d'une bille dure dans une plaque molle.

Où $h = R(l - \cos \alpha)$(II-7)

Et $\alpha = \arcsin (l/2R)$(II-8)

c. Evaluation d'usure de la bille

Le frottement d'une bille sur un plan peut engendrer la formation d'un méplat sur la bille, permettant de déduire le volume de matière perdu par celle-ci. Ce volume est équivalent à celui de la calotte sphérique délimitée par le méplat dont il suffit de mesurer le diamètre (Fig. II-15).

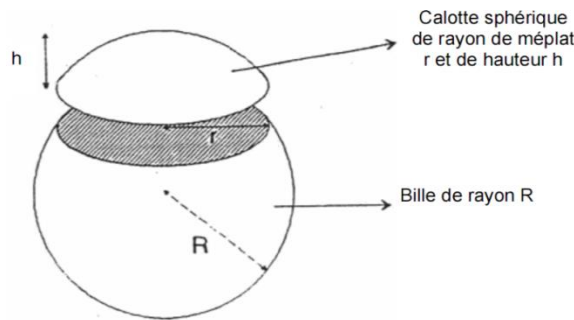


Figure II-15 : Schéma illustratif d'une bille avec un bout de trace usé.

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

$$V_{Bille} = \pi \times h^2 \cdot \left(R - \frac{h}{3}\right) \dots\dots\dots(II-9)$$

$$h = R - \sqrt{R^2 - r^2} \dots\dots\dots(II-10)$$

$$V_{Bille} = \pi \times (R - \sqrt{R^2 - r^2})^2 \times \left(R - \frac{R - \sqrt{R^2 - r^2}}{3}\right) \dots\dots\dots(II-11)$$

II.2.2.3 Calcul du taux d'usure

Le taux d'usure dans les systèmes de Cr-Co, 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 :

$$W = \frac{V}{F_n \cdot X} \dots\dots\dots(II-12)$$

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

II.3 CONCLUSION

Dans ce chapitre on a présenté avec détails, les conditions opératoires définies pour étudier le comportement tribologique des nanobiomatériaux Cr-Co à savoir :

- 1 .La synthèse mécanique avec un broyeur planétaire à haute énergie
2. Techniques de caractérisation de surface (MEB, DRX, Régosumétrie en deux et trois dimensions, Microdureté,...).
3. Caractérisations tribologique en contact ponctuel en mouvement alternatif.

II.4 REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUE

- [1] M. Gherib, «*Elaboration et caractérisation des matériaux nanostructurés et leurs propriétés (physiques et mécaniques)* » thèse, Annaba, (2013).
- [2] H.J. Fecht, "*Nanostructure formation by mechanical attrition*", Technical University Berlin, Institute of Metals Research, Hardenbergstr. 1, 125,(1992).
- [3] 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).
- [4] E. Gaffet, F. Bernard, J.-C. Niepce, F. Charlot, C. Gras, G. Le Caër, J.-L. Guichard, P. Delcroix, A. Mocellin and O. Tillement, J. Mater «*NanoMaterials Research Group*». Chem. 9, 305, (1999).
- [5] L. Del Bianco, A. Hernando, E. Bonetti and E. Navarro, Physcal. Review. "*Grain-boundary structure and magnetic behavior in nanocrystalline ball-milled iron*". B 56 (14), 8894, (1997).
- [6] S. Galdeano «*Influence des conditions de broyage sur la distribution de nanoparticules magnétiques (Fe,Co)*» Thèse, UNIVERSITE PARIS 7 – DENIS DIDEROT UFR DE PHYSIQUE, (Décembre 2001).
- [7] C. Abdelhak «*Elaboration et étude des poudres nanostructurées à base de fer (Fe_xSe_{1-x}) obtenues par broyage à haute énergie* », Thèse, Annaba, (2016).
- [8] Y.H. Zhao, H.W. sheng and K. Lu, Acta Materialia, "*Microstructures and mechanical properties of ultrafine grained 7075 Al alloy processed by ECAP and their evolutions during annealing*". 49, 365, (2001).
- [9] A.Y. Yermakov, M.A. Uimin, A.V. Shangurov, A.V. Zarubin, Y.V. Chechetkin, A.K. Shtolz, V.V. Kondratyev, G.N. Konygin, Y.P. Yelsukov, S. Enzo, P.P. Macri, R. Frattini and N. Cowlam, "*Magnetoresistance and structural state of Cu-Co, Cu-Fe compounds obtained by mechanical alloying*", Materials Science Forum. 225-227, 147-156, (1996).
- [10] N. Boudinar, «*Élaboration et études structurales et microstructurales des poudres nanostructurées à base de fer*»,Thèse, Université Badji Mokhtar, Annaba, (2011).
- [11] A. Redjehta, «*Etude microstructurale et mécanique des alliages Cu-Zn frittés sous pression et par électrodéposition*», Thèse, Université Ferhat Abbas, Setif, (Mai 2015).
- [12] M. Eudier, «*Métallurgie des poudres, Fabrication des poudres frittée*», Technique de l'ingénieur, M864, M866
- [13] Le frittage sur : <http://arno.carre.free.fr/microtech/fritageelev.pdf>
- [14] M. Fellah, «*Etude électrochimique et tribologique de deux prothèses totales de hanche en acier AISI 316L et en alliage Ti-Al-Nb*», Thèse, Annaba (2014)

- [15] G. Maeder, *"Application de la diffraction des rayons X à la métallurgie- métallographie et techniques d'analyses"*, PYC livres chapitre 10, 143-150, (1998).
- [16] Manuel du rugosimètre Mitutoyo SurfTest SJ-301.
- [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 : 2003-16)
- [18] J. Geringer, B. Forest, P. Combrade *«Wear analysis of materials used as orthopaedic implants»* Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, (2000).

CHAPITRE III

CARACTERISATION STRUCTURALE ET DISCUSSION

III INTRODUCTION

Dans ce chapitre on va présenter les résultats obtenus pour les différentes caractérisations structurales et métallurgiques utilisées. Plusieurs techniques de caractérisations ont été exploitées à savoir : Analyse structural, Analyse métallographique, Analyse par DRX, Microdureté, et état de surface.

Les alliages cobalt-chrome ont plusieurs avantages ils présentent de meilleures caractéristiques mécaniques et sont surtout moins onéreux. En revanche, ils ont l'inconvénient de présenter certaines difficultés de mise en œuvre. En effet, la température de fusion est élevée et leurs propriétés sont très variables suivant les conditions de coulée et de traitement thermique. [1]

En général, les alliages de cobalt ont des propriétés très spéciales : réfractarité, propriétés magnétiques spécifiques, bonne résistance à la corrosion, propriétés mécaniques intéressantes résistes les hautes températures. [1]

III.1 SYNTHESE ET CARACTERISATION STRUCTURALE

Les poudres de Cr, Co, Mo sont utilisées pour produire les alliages de cobalt les plus courants (non toxiques et non allergiques) utilisés en médecine. Ces poudres sont caractérisées par leurs excellentes propriétés mécaniques, haute ténacité, haute résistance spécifique, poids relativement faible, grande résistance à la corrosion et biocompatibilité élevée.

Les poudres ont été broyées à 2, 6, 12 et 18 h respectivement, en utilisant un broyeur planétaire à haute énergie, Fritsch P7, sous atmosphère d'argon. Le milieu de broyage consistait en billes d'alumine de 18 mm de diamètre confinés dans un flacon de 350 ml en volume. Le broyage a été effectué par cycles, de 28 minutes avec une pause de 9 minutes entre les cycles. Les flacons ont été ouverts après une période de refroidissement de 35 à 40 min, après chaque opération de broyage.

III.1.2 Méthodes de caractérisation

III.12.1 Caractérisation structurale

L'observation de la morphologie et la mesure de la taille des grains ont été effectuées à l'aide du MEB. Le DRX a été utilisé pour l'identification des phases, l'estimation et la confirmation de la taille des cristallites en appliquant [2] la formule de Scherrer (1)

$$\beta = \frac{k\lambda}{D \cos \theta} \dots\dots\dots (1)$$

Où β est la moitié de la largeur maximale du pic, k est un facteur ($\approx 1,0$), λ est la longueur d’onde du rayon X, D est la taille de la cristallite et θ est l'angle de Bragg.

Le paramètre de maille a été calculé à l’aide de l’équation de Bragg (2). [3]

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

Où d est la distance inter réticulaire

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

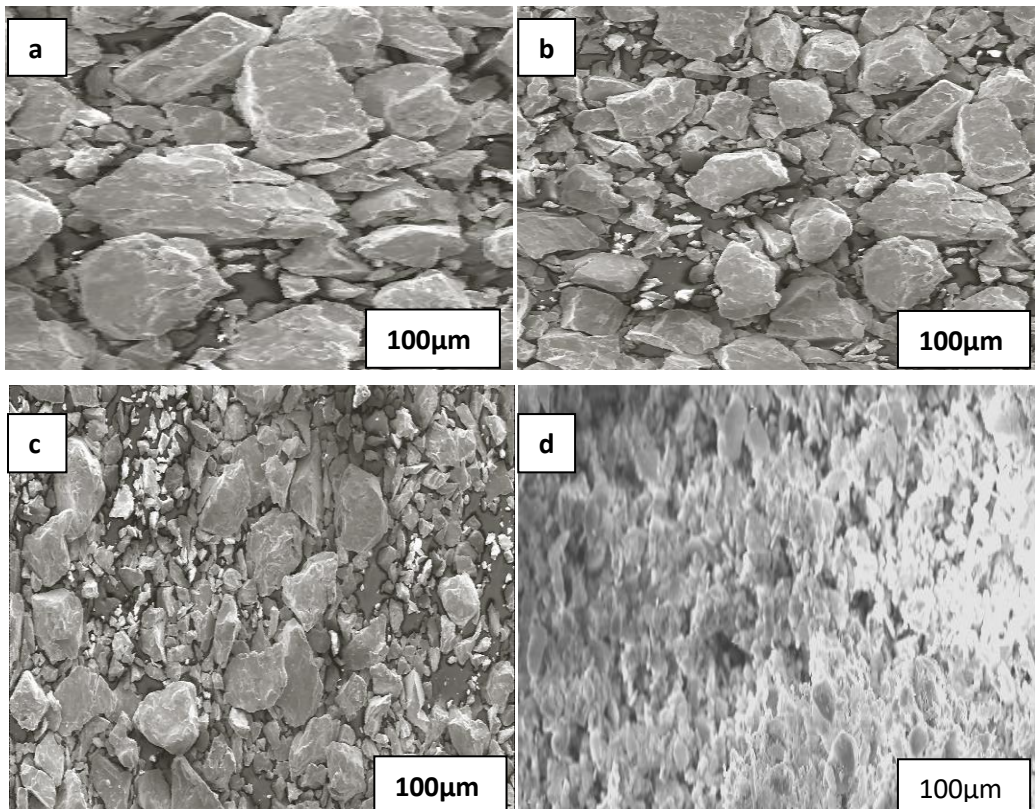


Figure III-1 : Micrographies MEB des poudres broyées de : CoCrMo après différents temps de broyage -a) 2 h, -b) 6 h, -c) 12 h, -d) 18 h

Généralement, le broyage de mélanges ductile-ductile mène à une morphologie lamellaire. Cette structure favorise le contact des surfaces et, ainsi, la diffusion interfaciale pendant les premiers temps de broyage. Au cours des broyages prolongés, les particules de poudres subissent de fortes déformations suite aux chocs répétés bille-poudre-bille et bille-poudre-paroi-de-la-jarre

induisant ainsi des séquences de fracture et soudage à froid. La taille des particules dépend de la compétition entre ces deux processus. [4]

La morphologie et l'évolution granulométrique des poudres des alliages de cobalt broyées en fonction des temps de broyage sont illustrées dans la figure III-1. Au premier stade de broyage (2 h), les particules de poudre se révèlent être angulaires et de forme irrégulière ont été dispersées uniformément sur toute la surface. Cependant, pour les échantillons broyés 18h, des agglomérats apparaissent. On observe qu'avec une augmentation du temps de broyage, la taille des particules diminue en raison de la fracturation excessive des particules. De plus, avec l'augmentation du temps de broyage, la morphologie de la poudre change en morphologie équiaxe. Par rapport aux étapes de broyage précédentes (2 h, 6h, 12h), la taille des particules était encore plus uniforme après 18 heures de broyage.

III.1.3.1 Analyse par DRX

Afin de vérifier ces structures, des spectres de diffraction de CoCrMo ont été effectués. La diffraction des rayons X a été réalisée à l'aide d'un diffractomètre goniomètre/INTEL CPS 120/Brucker AXS, les diagrammes ont été enregistrés pour des valeurs de 2θ variant de 20° à 110° afin d'observer les pics les plus significatifs. La vitesse de balayage a été fixée à $0,005^\circ/\text{s}$.

La figure III-2 représente les diagrammes de diffraction des rayons X de matériaux étudié le Co-Cr-Mo lors du broyage et cela à des durées d'exposition différentes.

A des temps de broyage différents, les diagrammes de diffraction des rayons X (Fig. III-2) de poudre broyée montrent seulement l'existence de deux phases ($\alpha + \epsilon$). Les pics maximums de la poudre Cr-Co-Mo en fonction du temps de broyage sont similaires mais leur largeur augmente progressivement en fonction de l'augmentation du temps de broyage alors que leur intensité diminue à cause du raffinement de la taille des cristallites.

La disparition totale des pics du cobalt après 18 h de broyage indique la dissolution complète des atomes de cobalt dans la matrice de chrome et la formation d'une solution solide Cr(Co) de structure cubique centrée. [4]

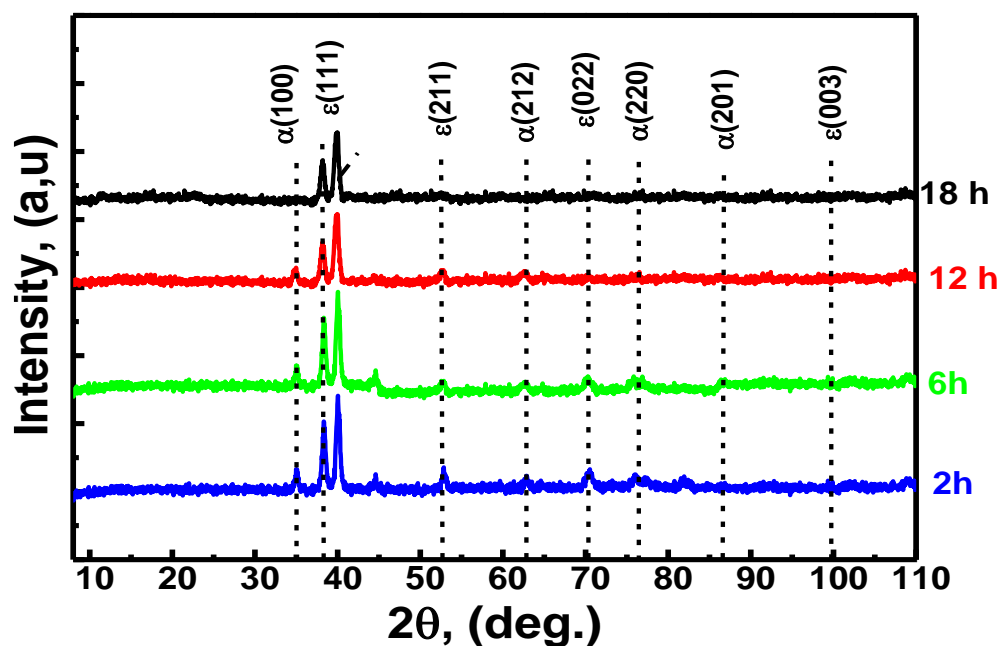


Figure III-2 : Diagramme de diffraction de RX des poudres broyées de CoCrMo à : 2 h, 6h 12h et 18 h de broyage

III.1.3.2 Morphologie des particules de poudre

A des temps de broyage différents, les diagrammes de diffraction des rayons X (Fig. III-2) des poudres broyées montrent seulement l'existence de deux phases ($\alpha + \epsilon$). Les diffractogrammes correspondent aux plans réticulaires pour α -cfc (100), (212), (220), (201) et pour ϵ -hcp (111), (211), (022) et (200) sont indiqués. Les pics maximum de toutes les poudres d'alliage cobalt en fonction du temps de broyage sont similaires mais leur largeur augmente progressivement avec l'augmentation du temps de broyage et leur intensité diminue à cause du raffinement de la taille des cristallites.

L'élargissement des pics de diffraction et la diminution de leur intensité révélant le caractère nanométrique de la poudre. Les pics du Cr-cc disparaissent avec le temps de broyage indiquant ainsi la dissolution progressive des atomes de chrome dans la matrice de cobalt. Après 24 h de broyage, seuls les pics du cobalt hcp sont présents ; ceux du cobalt cfc sont à peine observables. Ainsi la diffusion du chrome dans la matrice de cobalt constituée d'un mélange de deux structures cfc et hcp entraîne la formation de deux solutions solides Co(Cr) de structures cfc et hcp. [4]

Après 18 heures de broyage, les pics correspondant à (100), (211), (220), (022) et (003) ont disparu, et d'autres sont déplacés vers des angles inférieurs cette disparition due à la diminution de la taille de cristallites et l'effet de la micro-déformation, ces résultats sont confirmés par d'autres chercheurs au niveau de l'alliage Fe-Co-Ge ils ont trouvé que le raffinement de la taille de cristallite est la cause de diminution au niveau de l'intensité.[5]

La figure III-3 illustre l'évolution de la taille des cristallites D de l'alliage broyé Cr-Co-Mo en fonction du temps de broyage, elle montre que la taille diminue progressivement au cours du broyage. Ainsi, les tailles des cristallites de poudres broyées durant 2 heures sont de 62 nm, puis elles diminuent jusqu' à 36 nm après 12 h pour atteindre une valeur limite de 32 nm après 18h de broyage. Cette valeur limite de taille dépend de la nature du matériau broyé. [6] Lors du broyage à haute énergie, les grains de poudre sont alternativement déformés plastiquement, fracturés et recollés. [7-9]

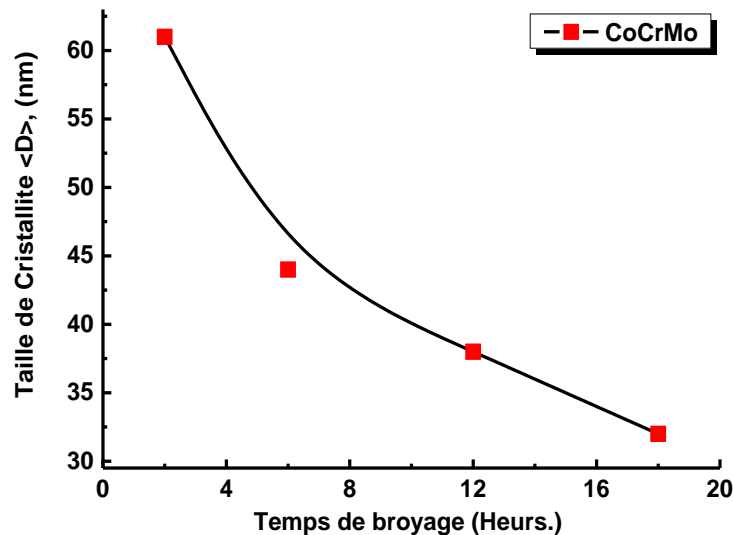


Figure III-3 : Taille moyenne des cristallites $\langle D \rangle$ (nm) de la poudre broyée en fonction du temps de broyage.

III.1.3.3 La microdéformation

La figure III.4 visualise l'augmentation du taux des microdéformations $\langle \epsilon \rangle$ (%) en fonction du temps de broyage. Ainsi, on remarque que le taux des microdéformations augmente rapidement, de 2 à 12 heures (de 0,001 à 0,0072) cela peut être attribué aux défauts d'empilement et à la densité de dislocations engendrées par les déformations plastiques subies par les particules de la poudre. [10, 11] Par ailleurs, ces déformations plastiques pendant le broyage sont surtout limitées aux zones proches de la surface des poudres broyées.

A partir de 12 h, l'augmentation des microdéformations est moins rapide, ces dernières atteignent le taux de 0,0075 après 18 heures de broyage. Cela semble être expliqué comme suit : l'énergie communiquée aux particules de petites tailles n'est pas suffisante pour engendrer plus de microdéformations.

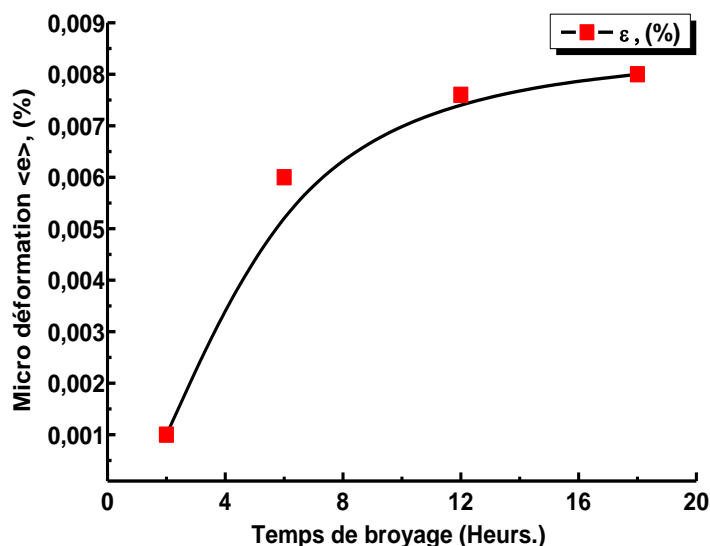


Figure III-4 : Micro déformation interne $\langle \epsilon \rangle$ (%) de la poudre broyée en fonction du temps de broyage

III.1.3.4 Les paramètres de maille

Les paramètres de réseau cristallin des phases α et ϵ ont été déterminés à partir des positions 2θ de leurs pics de diffraction particuliers en utilisant l'équation de Braggs avec $\lambda_{Cu} = 0.15406$ nm. Le paramètre de réseau, pour la phase (ϵ) a été déterminé à partir des pics de réseau hexagonal compact, hc et le paramètre de réseau, pour la phase (α) a été déterminé à partir des pics CFC en supposant que le rapport c / a est égal à 1.6233, ce qui correspond à la valeur du métal de base à température ambiante. Ces deux pics représentent les pics de diffraction les plus denses pour chaque phase, et ont fourni de bonnes mesures tout au long du temps de broyage entier du paramètre de maille pour chaque poudre.

Le paramètre du réseau, a_α augmente avec l'augmentation du temps de broyage de (2,501Å à 3,537) qui représente 1.18 % de l'expansion volumique du Cr-CO-Mo,. Le paramètre de réseau, a_α , a_ϵ également augmenté avec l'augmentation du temps de broyage.

De plus, le paramètre de réseau, c_α , augmente avec l'augmentation du temps de broyage en supposant que le rapport c / a est égal à 1.6233. Ce qui est interprété par un changement de pics à des angles plus petits 2θ . [12] Habituellement, les paramètres de la maille augmentent avec le temps de broyage en grande partie dû à : (I) la formation de micro particules par broyage mécanique et (II) l'introduction de contraintes du premier ordre. [13]

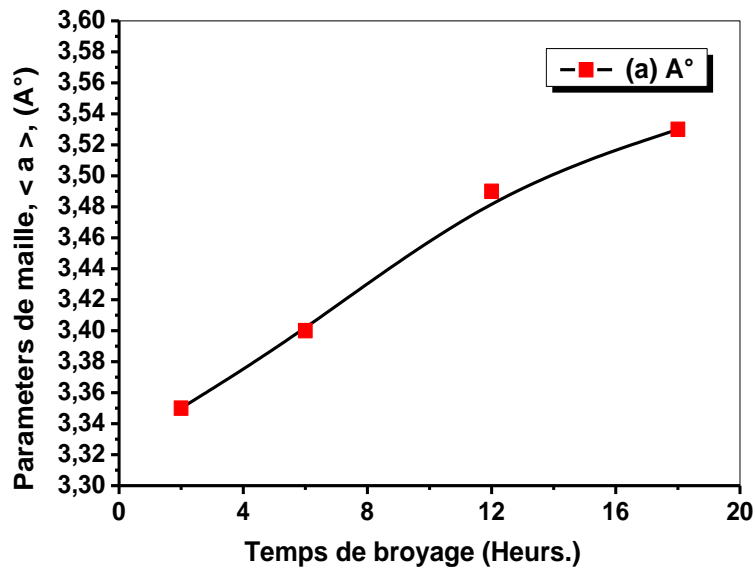


Figure III-5 : Paramètre $\langle a \rangle$ (Å) de la maille de l'alliage CrCoMo (cc) en fonction du temps de broyage.

III.1.4 Caractérisation Mécanique

III.1.4.1 Densité

La densité est définie comme le rapport de la masse volumique d'un matériau étudié à la masse volumique d'un corps pris comme référence. Pour les liquides et les solides le corps de référence est l'eau pure. Dans le cas de gaz ou de vapeur, le corps de référence gazeux est l'air, à la même température et sous la même pression. La densité est une grandeur sans dimension et sa valeur s'exprime sans unité de mesure.

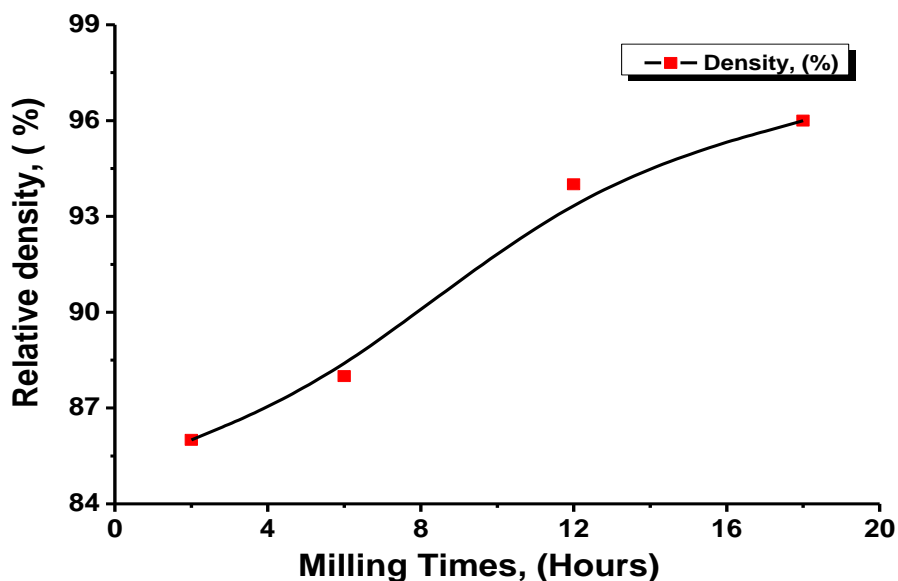


Figure III-6 : Variation de la densité des matériaux étudiés en fonction du temps de broyage

L'évolution de la densité des poudres broyées en fonction du temps de broyage (2, 6, 12 et 18 h) est clairement représentée sur la figure III-6 qui fait apparaître que la relation entre le temps de broyage et la densité est une relation de proportionnalité.

à 2 h la valeur de la densité de Cr-Co-Mo est basse avec une valeur de 86 % et après un certain temps de broyage (18 h) la densité est devenue maximale 96 % et, la raison de cette augmentation c'est le broyage de plus temps de broyage à aussi une influence sur la masse volumique une relation de corrélation direct, donc le rapport de la masse volumique d'un matériaux sur la masse volumique d'un corps donne un résultat plus grand.

Les mêmes résultats sont confirmés par des chercheurs ce qui concerne les alliages de titane, que avec l'augmentation de temps de broyage la densité a augmenté au fur et a mesure, donne une valeur maximale après 18h de broyage.

III.1.4.2 Module de Young

Le module de Young est une grandeur intrinsèque d'un matériau, définie par le rapport de la contrainte à la déformation élastique provoquée par cette contrainte. La déformation est exprimée comme une grandeur sans dimension. L'unité pratique du module est le MPa.

Nous avons choisi de présenter nos résultats sous forme de graphe, pour bien montrer l'évolution du module de Young en fonction du temps de broyage.

Le module de Young des poudres broyées après (2, 6, 12 et 18 h) est présenté sur la figure III-7. Comme présenté, le module de Young augmente avec l'augmentation du temps de broyage. Les valeurs les plus élevées de 200 Gpa ont été obtenues après 18 h, et les valeurs les plus basses de 120 Gpa obtenues après 2 h de broyage. Afin d'obtenir la valeur la plus élevée il faut que la déformation (ϵ) soit minimale.

Les même résultats sur l'augmentation de module Young avec l'augmentation de temps de broyage ont été confirmé par des chercheurs qui étudier les alliages de titane (Ti-6Al-4Fe et Ti-6Al-4V), ils ont trouvé que la relation entre le module de Young et le temps de broyage est proportionnelle. [12, 13]

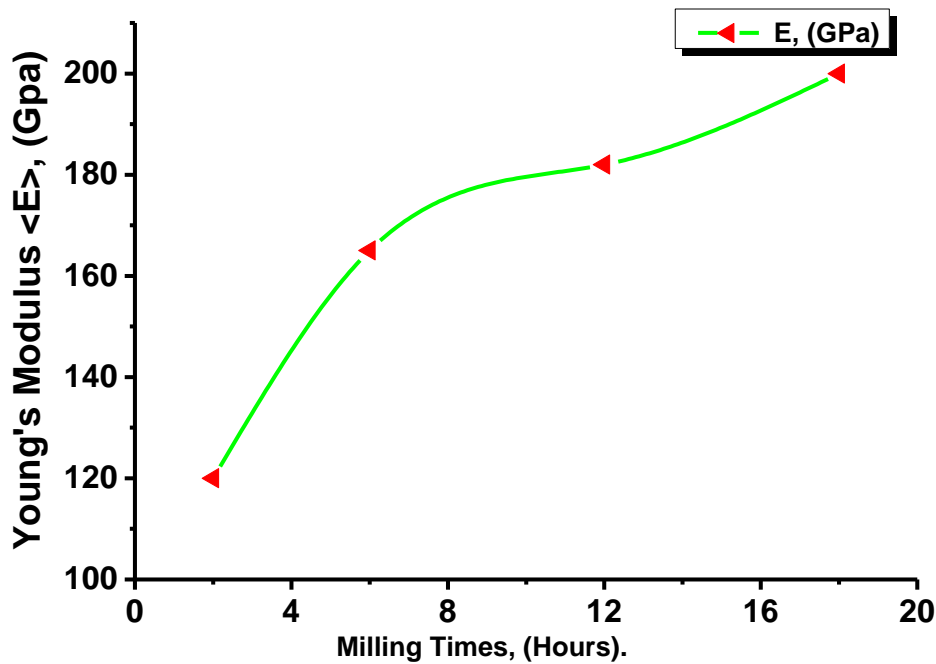


Figure III-7 : Evolution du Module de Young des matériaux étudiés en fonction du temps de broyage.

III.1.4.3 La microdureté

C'est une caractéristique importante pour les alliages destinés à des applications biomédicales notamment au niveau surfacique à cause des problèmes d'usure par frottement des prothèses. Ce frottement libère des fragments d'alliages qui peuvent nuire à l'organisme.

La dureté est définie par la résistance aux chocs des matériaux. Il était primordial alors de déterminer le comportement mécanique de ces alliages destinés essentiellement au biomédical et précisément aux prothèses.

Le test de micro dureté Vickers $HV_{0.05}$ des matériaux étudiés après (2, 6, 12 et 18 h) de broyage est présenté sur la figure III-8. Comme présentée, la dureté augmente avec l'augmentation du temps de broyage. Les valeurs la plus élevées de 535 $HV_{0.05}$ ont été obtenues après 18 h et les valeurs les plus basses de 335 $HV_{0.05}$ ont été obtenues après 2 h de temps de broyage.

Ce qui est confirmé par une étude sur Les alliage de titane qui décrit la relation entre l'évolution de la microdureté et l'augmentation du temps de broyage, d'où la microdureté des alliages de titane augmente au fur et à mesure avec l'augmentation du temps.

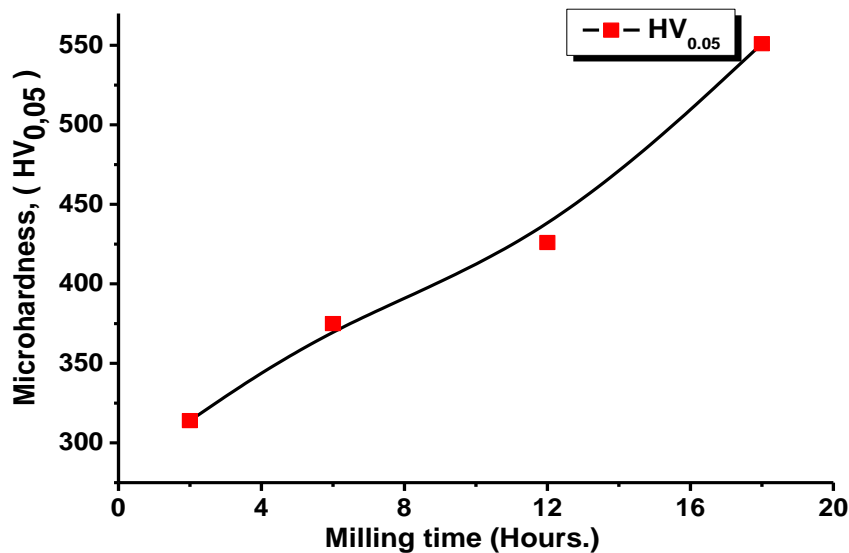


Figure III-8 : Valeurs de dureté Vickers des matériaux étudiés par rapport au temps de broyage.

III.1.5 État 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. [14, 15]

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 μm . 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 μm .

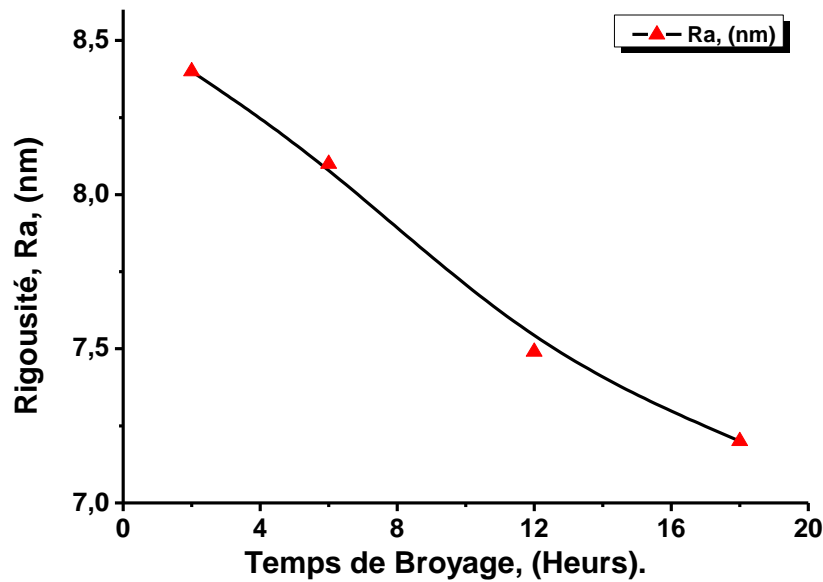


Figure III-9 : variation de l'état de surface (Ra), nm des biomatériaux (Cr-Co-Mo) en fonction du temps de broyage.

Les substrats en Cr-Co-Mo sont des substrats d'intérêt biomédical. Ils 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 Cr-Co-Mo, après polissage, respecte les normes du biomédical à savoir une rugosité pour les parties métalliques comme stipulé dans la norme *ISO 7206-2 :1996*. [12,13]

Les résultats de rugosité avant l'usure montrent une diminution des paramètres des états de surfaces des matériaux étudié, ils varient de : ($\approx 8.4 \approx 8.2 \approx 7.4$ et ≈ 7.2 nm, nm pour le Cr-Co-Mo broyés à 2, 6, 12 et 18 heures.

Ces résultats sont similaires à ceux d'autres recherches effectuées sur le Ti-6Al-4Fe, qui viennent aussi confirmer la diminution progressive de la rugosité au fur et à mesure que le temps de broyage augmente. [5]

III.2 CONCLUSION

Ce chapitre décrit l'ensemble des caractérisations structurales et métallurgiques préliminaires principales réalisées sur les matériaux étudiés, Cr-Co-Mo.

- L'étude structurale combinée aux RX, montre que l'alliage de Cr-Co-Mo est bi-phasique de type $\alpha+\epsilon$.

- La densité augmente avec l'augmentation du temps de broyage. Les valeurs les plus élevées de 96 à été obtenues après 18 h et les valeurs les plus basses de 86 a obtenues après 2 h de temps de broyage ce qui montre la relation proportionnelle entre la densité et le temps de broyage.

- Une augmentation du module de Young en fonction de temps du broyage a été observée, les valeurs les plus élevées d'environ (200 à 18 h et 120 à 2 h de broyage) pour Cr-Co-Mo. il représente un très bon comportement tribologique.

- Ce qui concerne l'alliage Cr-Co-Mo la dureté varie de 335 HV en surface jusqu'à 545 HV au cœur pour alliage Cr-Co-Mo, il se peut que les échantillons aient subi un traitement de surface.

- Les résultats de la rugosité 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.

III.3 REFERENCE BIBLIOGRAPHIQUE

- [1] M. Bambang *"Etude des interfaces métal-céramique sur des alliages co-cr-mo: d'une addition de tungstène (W) et de manganèse (Mn)"*, d'orede : 92-01, (1992).
- [2] L. Aissani, M. Fellah, N. Corinne, and M. Abdul Samad, , *"Structural and mechanical properties of Cr-Zr-N coatings with different Zr content"* Surface engineering, 00: (00), 1-10 DOI.10.1080/02670844..1338378, (2017).
- [3] M. Fellah, L. Aissani, M. Abdul Samad, , A. Iost, , and A. Montagne, , *"Characterization of R.F magnetron sputtered Cr-N, Cr-Zr-N and Zr-N coatings"*. Transaction of IMF, 95 (05), 261-268. doi: 10.1080/00794236.2017.1339464, (2017).
- [4] S. Louidi «*Etude par la méthode Rietveld des mécanismes de formation des alliages nanostructurés Cr-Co obtenus par broyage mécanique*». Thèse, Annaba, (2010).
- [5] M. Nalbant. A. Altın, and H. Gökkaya, *"The effect of cutting speed and cuttingtool geometry on machinability properties of nickel-base Inconel 718 super alloys"*. Materials & Design. 28(4): 1334-1338, (2007).
- [6] E. Bonetti, E.G. Campari, L. Pasquini, E. Sampaolesi and G. Valdre, *"Structural and elastic properties of nanocrystalline iron and nickel prepared by ball milling in controlled thermodynamic environment"*, Materials Science Forum. 269-272, 1005-1010, (1998)
- [7] H.J. Fecht, *"Synthesis and properties of nanocrystalline metals and alloys prepared by mechanical attrition"*, Nanostructure Materials. 1, 125-130, (1992)
- [8] G. Valdrè, G.A. Botton and L.M. Brown, *"High spatial resolution peels characterization of Fe-Al nanograins prepared by mechanical alloying"*, Acta Materialia. 47 (7), 2303-2311, (1999).
- [9] C. Suryanarayana , T. Klassen , and E. Ivanov , *"Synthesis of nanocomposites and amorphous alloys by mechanical alloying"*, Journal of Materials Science, 46 6301–6315, (2011).
- [10] M. Fellah, N. Hezil, M. Abdul Samad, M.Zine Touhami, A.Montagne, A.Iost, A.Mejias and .Kossman, , *"The Effect of Milling Time on Structural, Friction and Wear Behavior of Hot Isostatically Pressed Ti-Ni Alloys for Orthopedic Applications"*, The Minerals, Metals & Materials Society (ed.), TMS 865-875, (2019)
- [11]. H. Ismail, M. Russell, G. Hywel, A. Iain *"Ni-Ti alloy by metal injection moulding/sintering of elemental powders: effect of sintering temperature"* . Material Letters 70:142–145
- [12] Q. Wang, L. Zhang, and J. Dong, *"Effects of Plasma Nitriding on Microstructure and Tribological Properties of CoCrMo Alloy Implant Materials"*. Journal of Bionic Engineering,. 7(4): 337, (2010).
- [13].S. Rodrguez, *"The Role of the FCC-HCP Phase Transformation During the Plastic Deformation of Co-Cr-Mo-C Alloys for Biomedical Applications, In Cobalt-Base Alloys for Biomedical Applications"*, ASTM STP 1365. West Conshohocken, PA: American Society for Testing and Materials, (1999).

- [14] S.K. Sadrnezhaad, A.R. Selahi "*Effect of mechanical alloying and sintering on Ni-Ti powders*". Mater Manuf Processes 19(3):475-486, (2004).
- [15] K.J. Bundy, "*Corrosion and other electrochemical aspects of biomaterials*". Critical Review Biomedical Engineering, 22: 139-251, (1994).

CHAPITRE IV

CARACTERISATION TRIBOLOGIQUE ET DISCUSSION

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 corréler 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

L'usure par glissement dépend de plusieurs paramètres tribologiques [1] 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. [2]

Ils existent de nombreuses méthodes d'essais tribométriques. Pour ce travail, on a opté pour l'essai contact ponctuel à mouvement alternatif (Fig. IV-1). Un tribomètre de type « bille sur plan » a été utilisé. Le pion était une bille d'acier 100C6, 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 à base de CoCrMo. 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. [3] 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 CrCoMo, broyés et compactés sous pression hydrostatique à chaud à 1050 °C, [4] ont été découpés en disques de 15 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 7206-2 : Normes 201 ($Ra \approx 4.0\text{-}8.0 \text{ nm}$). Les valeurs de rugosité sont comme suit : (≈ 8.0 , ≈ 7.0 , ≈ 6 et $\approx 4.0 \text{ nm}$), 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. Après essai on obtient une trace d'usure avec une largeur l ; une longueur L et une profondeur h .

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.

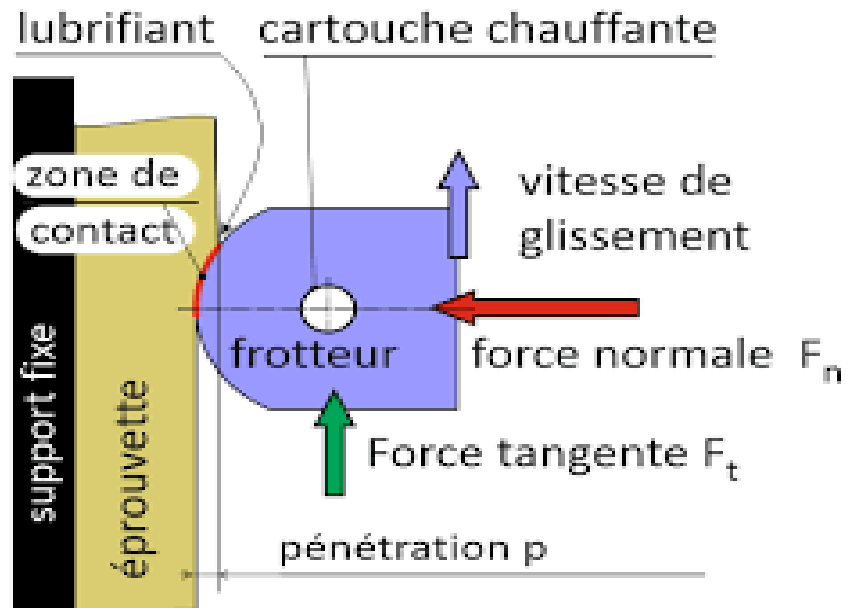


Figure IV-1 : Schéma de principe des analyses tribologiques (contact ponctuel en mouvement alternatif).

Durant les essais de frottement, la force normale F_n est maintenue constante 10 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.

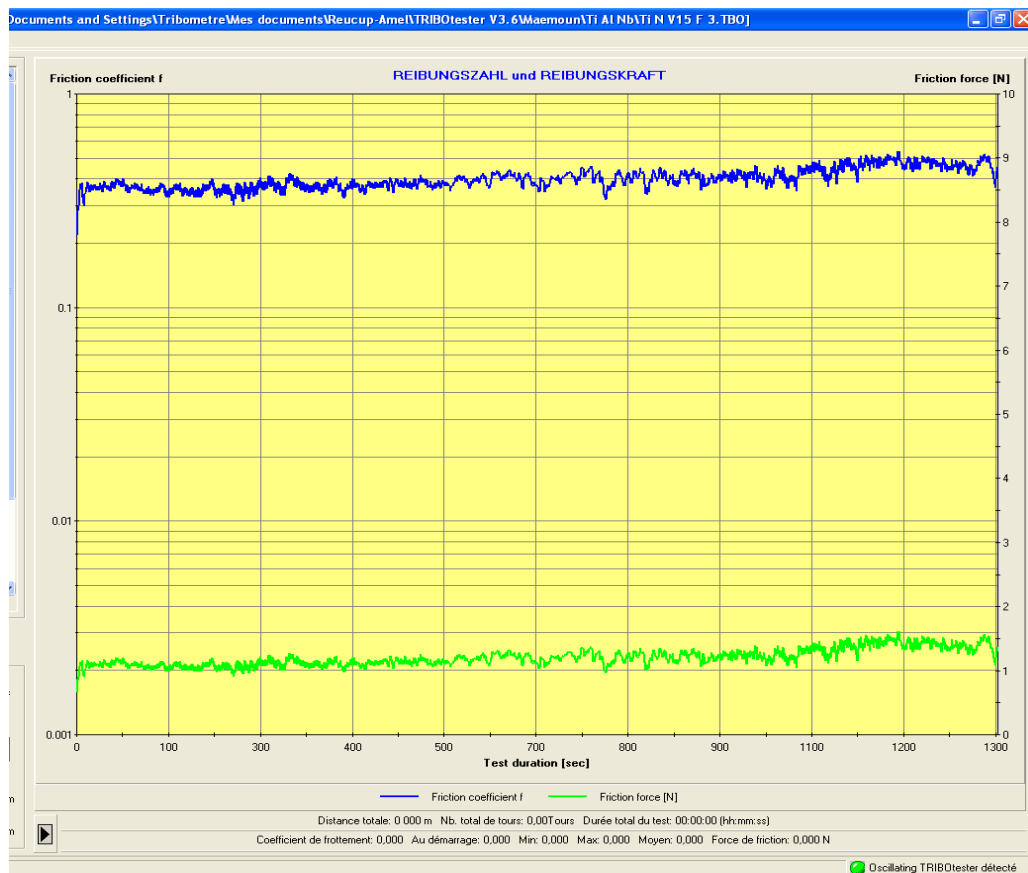


Figure IV-2 : Evolution du coefficient de frottement de Co CrMo sous une charge de 10 N à une vitesse de 25 mm.s⁻¹.

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

Comme il a été montré par *M. Fellah*, l'évolution du coefficient de frottement en fonction du nombre de cycles présente certains traits communs ce qui montre l'existence d'un temps d'incubation. Dépendamment des matériaux et les paramètres opératoires, cette période

correspondant aux premiers cycles durant lesquels le coefficient de frottement atteint une valeur maximale. [5]

Cette étude présente l'évolution du COF en fonction du nombre de cycle ainsi que les conditions d'essais à savoir la charge normale. Ce qui a été observé dans plusieurs études par *M. Fellah*. Toute évolution du coefficient de frottement au cours de l'essai est synonyme de modifications dans la zone de contact. Il s'ensuit que le suivi minutieux de la mesure du coefficient de frottement au cours de l'essai est susceptible de nous renseigner sur le mécanisme de dégradation à grand débattement (*participation du troisième corps à la cinétique d'usure*). [6- 8]

Une première analyse de ces courbes montre que le coefficient de frottement augmente dès les 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 »), le coefficient se stabilise après un certain nombre de cycles variable selon l'état de surface et les paramètres opératoires. [6-8]

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. [9] 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. [6-8]

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 (Fig. 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.

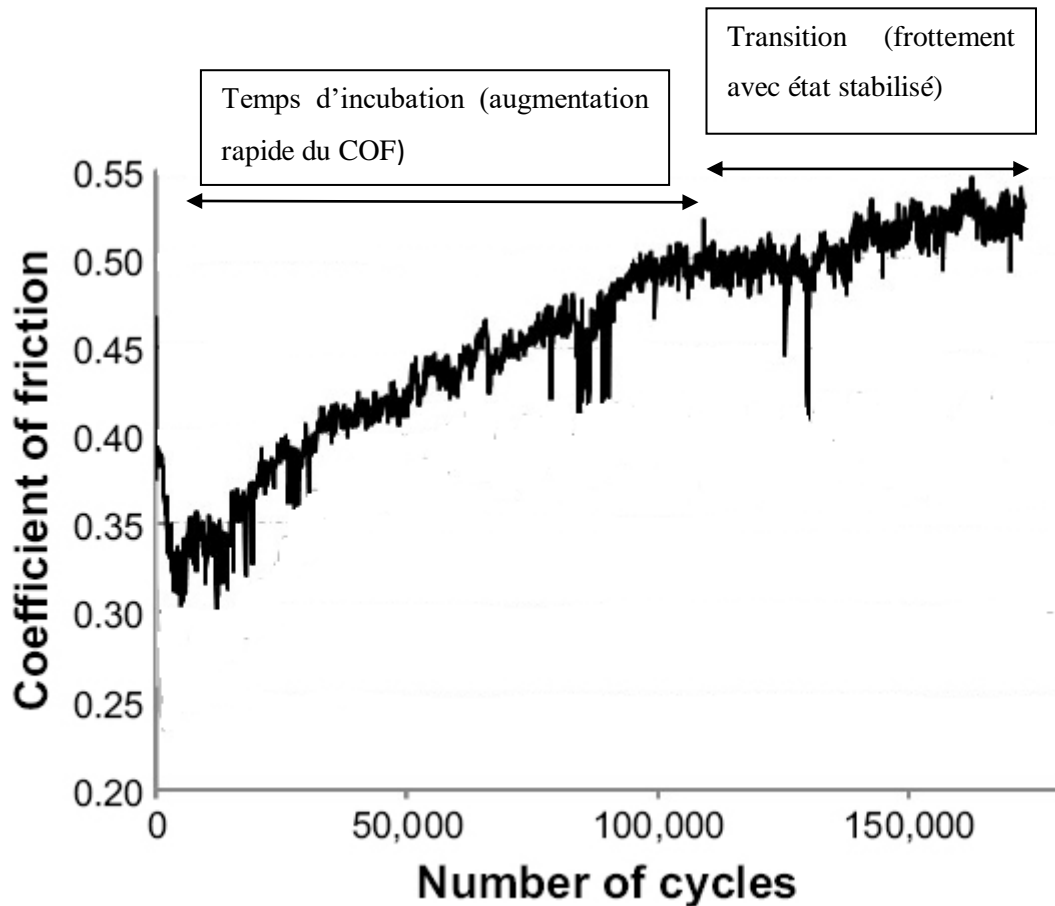


Figure IV-3 : Schéma illustratif de l'évolution du coefficient de frottement en fonction de nombre de cycle. [9]

La Figure IV-4 présente 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 10 N, et une vitesse de glissement de 25 mm.s^{-1} . Comme il a été observé sur la Figure IV-4, l'alliage CrCoMo présent un comportement similaire dans les présentes conditions expérimentales.

L'analyse de cette courbe permet de distinguer deux périodes successives de frottement. La première serait une période de rodage ou de transition, durant laquelle, le coefficient augmente rapidement jusqu'à atteindre une valeur maximale. Cette période est caractérisée par l'usure et la déformation plastique des aspérités de surface. La deuxième période correspond à la stabilisation du coefficient de frottement dont la valeur est maintenue constante indépendamment de la distance de glissement. Cette étape correspond à la formation de débris d'usure solides (troisième corps) pendant le processus de glissement. [10, 11]

Le coefficient de frottement augmente au cours des cycles entre (50000 et 100000 cycle). Puis, les variations deviennent moins importantes et le coefficient de frottement augmente légèrement tout au long de l'essai. Après cette étape et après 150000 cycles l'augmentation de coefficient de

frottement atteint un niveau stable, après 150000cycle le coefficient de frottement démunie lentement.

Au stade avancé, les traces d'usure sont lustrées et le coefficient de frottement atteint un état stable. A 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. [12] La dureté de surface croît en fonction du temps de broyage, la surface de contact réelle diminue ; par conséquent, le coefficient de frottement diminue. [13] Il ressort de l'évolution du COF présenté par la Figure IV-3 montre que ce paramètre présente une tendance décroissante en fonction du temps broyage, et qu'il était moindre pour les échantillons testés à 2 N 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 IV-4, les valeurs moyennes du coefficient de frottement sont comprises entre (0.5 et 0.31) pour une force de 2N, entre 0.57 et 0.35 pour une force appliquée de 10N ,et entre (0.76 et 0.49) pour une force maximale de 20N en fonction des temps de broyage de 2 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.

Il est également clairement observé que le changement de la force appliquée influe proportionnellement sur le coefficient de frottement. Ainsi, pour une durée de 2h, et une force appliquée de 2N, puis 10N, puis 20 N, le coefficient de frottement varie respectivement.

De même, pour ces forces appliquées dans le même et pour des temps de broyage de 6h, 12h et 18h, les coefficients de frottement sont respectivement de 0.41, 0.51, 0.63 , et de 0.38, 0.45, 0.53, enfin pour 18h, ils sont de 0.31, 0.35, 0.49.

De même 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 au raison de la diminution de la taille du cristallite et le frottement intermoléculaire.

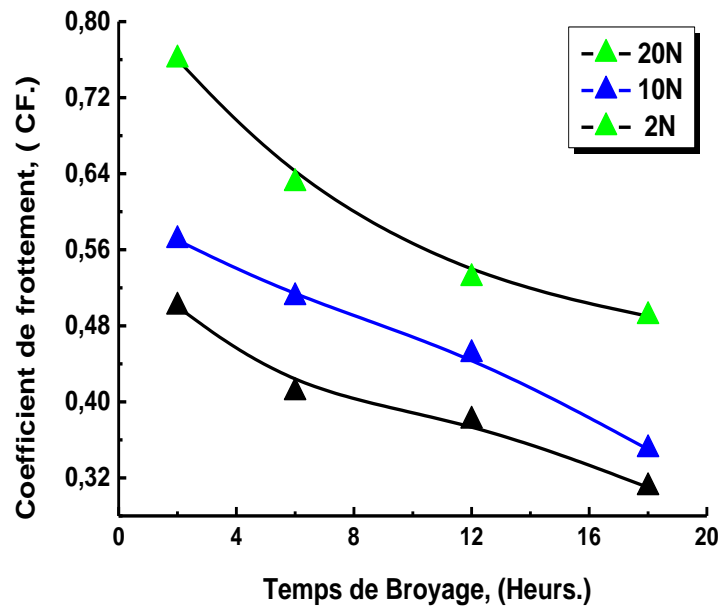


Figure IV-4 : Coefficient de frottement moyen des alliages de titane sous différents temps de broyage.

Temps de broyage	2 N	10 N	20 N
2 h	0.5	0.57	0.76
6 h	0.41	0.51	0.63
12 h	0.38	0.45	0.53
18 h	0.31	0.35	0.49

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 les Figures IV-6 et IV-7, le volume et le taux d'usure des alliages de Co CrMo à une tendance à diminuer avec l'augmentation du temps de broyage de 2 à 18 heures avec un changement de force appliquée de 2N, 10N et 20N respectivement. Il variait dans un intervalle de $(11.31 \times 10^{-2} \text{ à } 5.65 \times 10^{-2}) \mu\text{m}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \mu\text{m}^{-1}$ pour 2N et $(18.41 \times 10^{-2} \text{ à } 6.11 \times 10^{-2}) \mu\text{m}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \mu\text{m}^{-1}$ pour 10N et enfin de $(22.98 \times 10^{-2} \text{ à } 8.65 \times 10^{-2})$ pour 20N. Il semble que le temps de broyage ait une influence sur le volume et le taux d'usure des matériaux étudiés quelque soit la force appliquée le taux d'usure va diminuer avec l'augmentation de temps de broyage cela dû au raffinement granulométrique et l'amélioration des propriétés mécaniques lors de broyage.

Toutes les estimations faites, sont de l'ordre de 10^{-1} à 10^{-2} ($\mu\text{m}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \mu\text{m}^{-1}$).

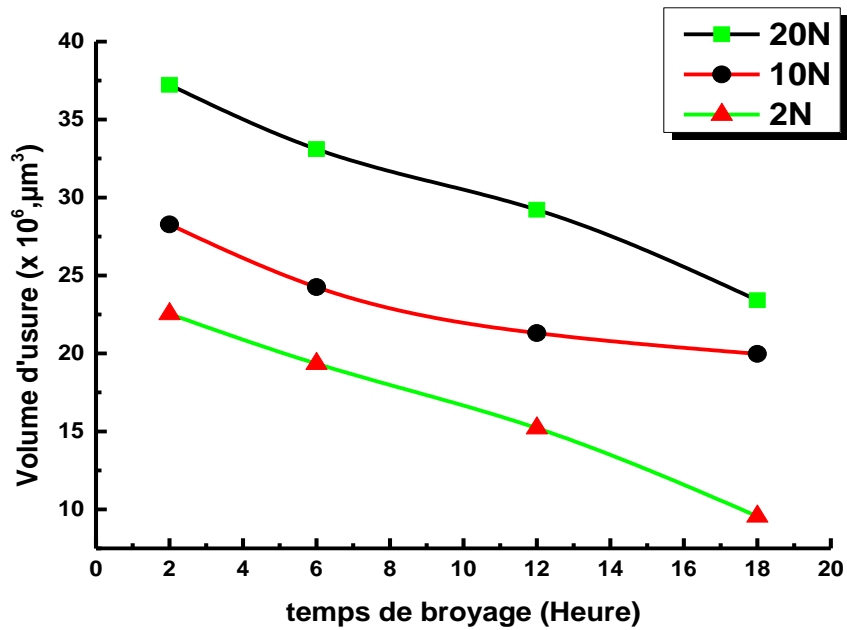


Figure IV-5 : Évolution de Volume d'usure ($\times 10^6 \mu\text{m}^3$) des matériaux étudiés en fonction du temps de broyage.

Temps de broyage	2 N	10 N	20 N
2 h	22.54	28.28	37.23
6 h	19.34	24.26	33.11
12 h	15.21	21.31	29.22
18 h	9.56	19.97	23.41

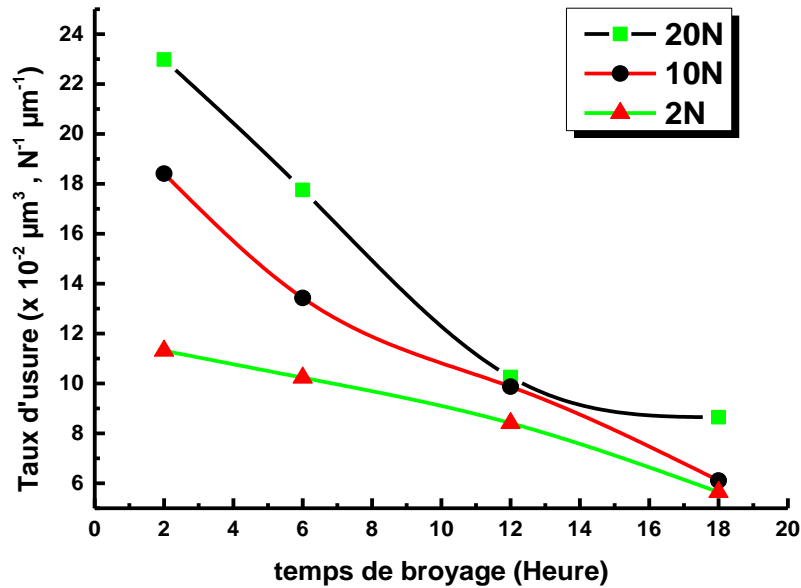


Figure IV-6 : Évolution de Taux d'usure ($\times 10^{-2} \mu\text{m}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \mu\text{m}^{-1}$) des matériaux étudiés en fonction du temps de broyage.

Temps de broyage	20N	10 N	2 N
2 h	11.31	18.41	22.98
6 h	10.23	13.43	17.76
12 h	8.41	9.87	10.26
18 h	5.65	6.11	8.65

L'alliage étudié montre une différence significative dans les valeurs de dureté. Par conséquent, on peut conclure que l'alliage Cr-Co-Mo broyé avec une force de 2N présente une meilleure résistance à l'usure malgré un COF relativement plus élevé que celui broyé à 20N. Pendant le frottement, une grande quantité de débris d'usure peut être compactée à la surface de la bille ou à la surface de l'échantillon, avec possibilité de microsoudage. Cet édifice protège la surface de l'alliage en formant une couche d'oxydes protectrice stable. [12]

Les résultats ci-dessus confirment que le comportement tribologique des alliages de CoCrMo ne dépend pas seulement du temps de broyage, [14] mais aussi de leur composition chimique. [15] Comme représenté (Figures IV-5, IV-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 échantillons broyés à 18 h peut être attribué à son raffinement granulométrique et à ses propriétés mécaniques améliorées. Après 3000 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

L'usure dépend particulièrement de la topographie des surfaces en contact dans le cas d'une abrasion à deux corps ou bien des particules abrasives situées entre les deux surfaces dans le cas d'une abrasion à trois corps. Parmi les caractéristiques principales on cite :

- Dimensions et morphologie des particules abrasives. Les particules possédant des angles aigus provoquent davantage un effet de coupe alors que les particules ayant des angles arrondies ont tendance à provoquer des déformations plastiques ;
- Quantité et nature de l'abrasif impliqué dans le contact ;
- Charge appliquant les particules abrasives sur la surface ;
- Nature, structure du matériau subissant l'abrasion. [5]

La Figure IV-7 montre la morphologie de surface usée d'alliages de Cr-Co-Mo broyés pendant 2 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. [16] L'amélioration de la résistance à l'usure des alliages de Cr-Co-Mo broyés pendant 18 heures peut être attribuée à ses valeurs élevées de dureté. L'amélioration de la résistance à l'usure des alliages de Cr-Co-Mo 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 (Fig. IV-7) de la piste d'usure a été observée. Dans la plupart des échantillons étudiés, il a été observé que la perte de poids était provoquée par une usure abrasive.

Comme représenté sur la figure IV-7, on peut voir les stries de fines particules dans le cas d'un échantillon broyés à 2 h (Fig. IV-7a), 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) [17, 18] ont été observés (Fig. IV-7b). La formation extensive de bandes de glissement conduit éventuellement à la fissuration observée dans tous les matériaux étudiés.

Aussi comme la Figure IV7 montre la micrographie MEB des traces d'usure obtenues pour l'alliage Cr-Co-Mo. Ces traces révèlent des zones de déformation plastique et des débris d'usure résultant d'abord de la destruction des aspérités de surface, et par la suite de la dégradation des couches écrouies et oxydées. Ces phénomènes produisent inévitablement un troisième corps qui intervient dans le processus de dégradation de la surface. [19] Nous notons également la présence

de rainures parallèles à la direction de glissement visibles sur les surfaces usées, confirmant une usure abrasive. Cette dernière est induite par des phases dures (intermétalliques et oxydes), et par les débris d'usure issus des parties de l'alliage déformées plastiquement et écrouies. [12] Il existe également des signes de délaminage de la surface de contact par détachement suggérant une usure adhésive. [11, 12]

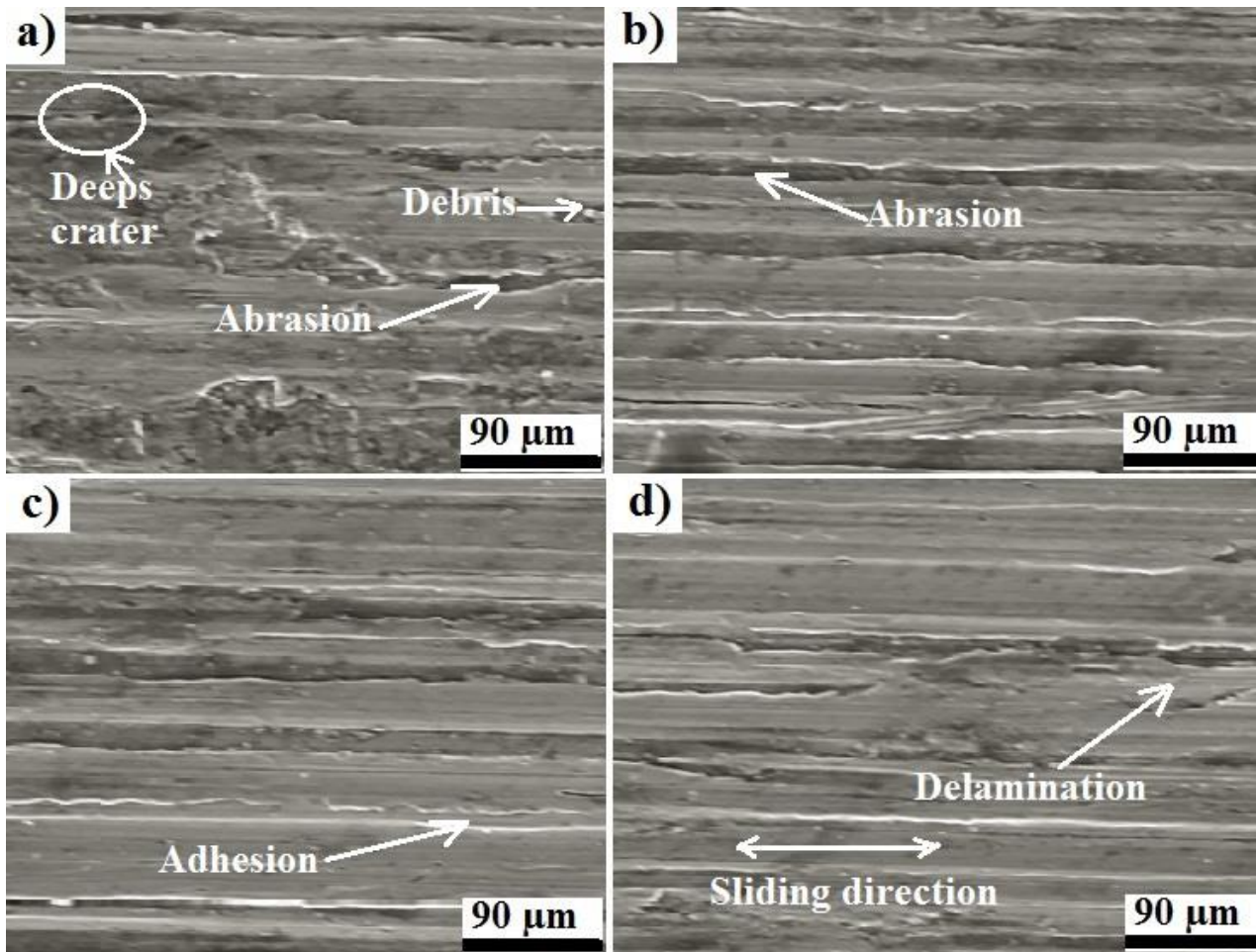


Figure IV-7 : Micrographies MEB correspondant aux surfaces usées des alliages de CoCrMo broyés à a) 2 h, b) 6, c) 12 et d) 18 heures.

Dans le cas des échantillons broyés 18 heures, la sévérité de l'abrasion est beaucoup plus faible que celle des échantillons broyés à 2 N.

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 IV-7, il existe à la fois des mécanismes d'usure adhésifs et abrasifs [20] qui se produisent avec le temps de broyage. A un temps de broyage inférieur (Fig. IV-7a), le mécanisme d'usure était abrasif tandis qu'à (18 heures), il s'agissait d'adhérence (Fig. IV-7b). Comme indiqué, la résistance à l'usure améliorée de l'alliage à base de CoCrMo 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, etc....

Il en découle de cette étude les points suivants :

- Le taux d'usure et le coefficient de frottement 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 CoCrMo testé à 2 N affiche le coefficient de frottement et le taux d'usure le plus bas tandis que les plus élevés pour l'alliage testé à 20 N ainsi que le volume d'usure.
- 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 a été attribuée à ses caractéristiques mécaniques et structurelles améliorées.
- Les mécanismes d'usure des alliages de CrCoMo nano-structurés ont été établis comme étant des défauts d'adhérence, d'abrasion et de délamination.

IV.5 REFERENCE BIBLIOGRAPHIQUE

- [1] J.P. Davim; R. Cordoso, "*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).
- [2] L. Chunxia, Y.Fengyan, "*A comparative investigation of the wear behavior of PTFE and PI under dry sliding and simulated sand dust conditions*", 266 632-638, (2009).
- [3] Pharmaceutical manufacturers association guidelines for the assessment of drug and medical devices safety in animals. Washington DC, (1977).
- [4] "*Annual Book of ASTM Standards medical devices*", section 13, 30, Philadelphia, (1983).
- [5] T. He, R. Hu, T.B. Zhang, J.S. Li, "*Effect of Nb content on solidification characteristics and microsegregation in cast Ti-48Al-xNb Alloys, Acta Metall.*". Sin. (English letters) 29(8),714 (2016).
- [6] Z. Baccouch, R. Mnif, R. Elleuch, C. Richard, "*The effect of tribolayers on the behavior friction of X40CrMoV5/Fe360Bsteel couple in an open sliding contact*", Journal of Materials. Research. 32(13),2594 (2017).
- [7] M. Fellah, M. Labaïz, O. Assala, L. Dekhil, A. Iost, "*Friction and wear behavior of Ti-6Al-7Nb biomaterial alloy*", J.Biomater. Nanobiotechnol. 4(4), 374 (2013).
- [8] S.M. Yu, D.X. Liu, X.H. Zhang, C.S. Liu, "*A comparison study of wear and fretting fatigue behavior between Cr-alloyed layer and Cr-Ti solid-solution layer*", Acta Materialia. Sin.(English letters) 29(8), 782, (2016).
- [9] H. Koseki, M. Tomita, A. Yonekura, T. Higuchi, S. Sunagawa, K. Baba, M. Osaki, "*Effect of carbon ion implantation on the tribology of metal-on-metal bearings for artificial joints*" , 12 4111—4116, (2017).
- [10] T.M. Manhábosco, S.M. Tamborim, C.B.D. Santos, I.L. Müller. "*Tribological, electrochemical and tribo- electrochemical characterization of bare and nitride Ti6Al4V in simulated body fluid solution*", Corrosion Science, 53, 1786-1793, (2011).
- [11] R. Neupane, Z. Farhat, "*Wear and dent resistance of superelastic TiNi alloy, Wear*", 301 682-687, (2013).
- [12] Z. Doni, A.C. Alves, F. Toptan, J.R. Gomes, A. Ramalho, M. Buciumeanu, L. Palaghian, F.S. Silva, "*Dry sliding and tribocorrosion behavior of hot pressed CoCrMo biomedical alloy as compared with the cast CoCrMo and Ti6Al4V alloys*", Materials Design, 52, 47-57, (2013).
- [13] C. Che-Harona, A. Jawaidb, "*The effect of machining on surface integrity of titanium alloy*", sur <https://www.academia.edu/>
- [14] A. I. H. Committee, ASM Handbook, "*Powder Metal Technologies and Applications*", 2nd éd. Volume 7ASM International, 1998.
- [15] H.A. Irfan, A.K. Fazal, M. Umer Farooq, M. Asif Hussain, A. Maqbool, "*Tailoring the pore morphology of porous nitinol with suitable mechanical properties for biomedical applications*". Materials Letters, 15417–20, (2015).

-
- [16] H. Ismail M. Russell, G. Hywel, A. Iain "*NiTi alloy by metal injection moulding/sintering of elemental powders: effect of sintering temperature*". *Materials Letters* 70:142–145, (2012).
- [17] M. Fellah, M. Labaïz, O. Assala, L. Dekhil, A. Iost "*Friction and wear behavior of Ti-6Al 7Nb biomaterial alloy*". *J Biomater Nanobiotechnology* 4(4):374–384, (2013).
- [18] G. Chen, K.D. Liss, P. Cao, "*In situ observation and neutron diffraction of NiTi powder sintering*". *Acta Materialia*, 67:32–44, (2014)
- [19] C-W Chan, Graham. C. Smith, L. Seunghwan "*A Preliminary Study to Enhance the Tribological Performance of CoCrMo Alloy by Fibre Laser Remelting for Articular Joint Implant Applications*", (March 2018).
- [20] M. Fellah, M. Labaïz, O. Assala, L. Dekhil, A. Iost, "*Tribological behavior of Ti-6Al-4 V and Ti-6Al-7Nb alloys for total hip prosthesis*". *Advances in Tribology* 7:13, (2014).

CONCLUSION GENERALE

V. CONCLUSION GENERALE

Le but principal de ce travail est de faire la synthèse des alliages à base de cobalt et de déterminer leurs caractéristiques mécaniques, tribologiques..., afin de les utiliser dans des produits prothétiques (prothèse totale de la Hanche, prothèse dentaire,...).

Notre étude divisée en 3 parties :

- Généralités sur les prothèses et les problèmes de dégradation ;
- Etude structurale et mécanique ;
- Etude tribologique.

Afin d'utiliser un matériau dans un produit prothétique on a déterminé les conditions d'utilisation et les problèmes de dégradation des matériaux constituant un type d'implants orthopédiques.

Il existe plusieurs matériaux biocompatibles, notre étude est basée sur les alliages de cobalt à la fin d'étude on a trouvé que les alliages de cobalt présentent une excellente performance dans les produits prothétiques.

L'alliage cobalt-chrome molybdène présente une structure de matrice à cœur, la matrice est constituée par une solution solide riche en cobalt et le cœur par un eutectique complexe des carbures de molybdène et de chrome.

Notre étude métallographique combinée aux RX, nous a permis de mettre en évidence la présence de deux phases : $\alpha+\epsilon$ (α CFC et ϵ HC), et en comparaison avec les travaux déjà réalisés sur les alliages de titane, elle nous a également permis de montrer que les alliages de cobalt ont un comportement et des propriétés mécaniques en fonction du temps de broyage plus intéressants que celle du titane.

Outre l'influence du temps de broyage sur les propriétés mécaniques, la taille des cristallites et les paramètres de maille et enfin le comportement tribologique, on trouve que le temps de broyage améliore les propriétés et le comportement du matériau étudié (module de Young, rugosité, dureté ...) et avec la comparaison avec un travail déjà fait (titane) on trouve que le Cr-Co-Mo présente une performance intéressante à celle du titane.

En conclusion, l'étude du frottement et de l'usure à travers les gammes des essais réalisés nous ont apporté plus d'éclaircissement sur le comportement tribologique des alliages de Cr-Co-Mo et les paramètres opératoires à savoir, l'influence de la distance de glissement et le temps de broyage.

Toutefois, ce travail qui trouvera son expansion dans d'autres travaux de recherche ne constitue qu'une contribution à une meilleure compréhension des conditions et des critères de choix d'un biomatériau en fonction de ses propriétés et caractéristiques en vue d'une meilleure performance de son utilisation dans les milieux prothétiques.