



MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE «ABBES LAGHROUR» DE KHENCHELA
FACULTE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIE



Département des Sciences de la Matière

N° de série :.....

Mémoire de fin d'études

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

Filière: Chimie

Spécialité : Chimie des matériaux

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

Réalisé par : -AZZEDDINE Yassmina

Membres de jury :

GUERRAB Fahima

Présidente

Dirigé par : M. GUERRAB Fahima

FALEK Wahiba

Examineur

Dr. BENYAZA Nabile

Examineur

Présenté le 29/06/2019...



Remerciement

Merci a ALLAH, et nulle remerciement ne lui sera suffisant j'unique dieu, l'omniscient, l'omnipotent, le pur, pour avoir éclairé le droit chemin, et pour tous ses bienfaits apparents et cachés.

Merci au messager D'ALLAH qui a porté la charge du message.

Un grand merci pour mon encadreur M FAHIMA GUERREB pour son encadrement, ses conseils et ses directives qui m'ont permis de bien mon travail.

Je remercie aussi profondément mes professeurs pour toute l'information je tiens à adresser un immense merci à l'ensemble de ma Famille, pour leur présence

et leurs encouragements tout au long de ces trois années. Plus particulièrement, je souhaite exprimer ma sincère reconnaissance à mes parents dont le soutien sans faille s'étend bien au-delà de ces travaux de thèse. Le mérite de ces travaux leur revient en grande partie.

J'exprime, enfin, mes profondes reconnaissances au corps enseignant du département de ST d'université de Khenchela pour la qualité des formations qui m'ont donné durant toutes ces années d'études.

YASSMINA

Je dédie ce travail :

A la mémoire de ma belle mère

Khemissa azzeddine

Je ne trouverai jamais de mots pour t'exprimer mon profond attachement et ma reconnaissance pour l'amour, la tendresse et surtout pour ta présence dans mes moments les plus difficiles, et si J'en suis arrivée là ce n'est que grâce à toi

ma maman adorée ;

A mon très cher père

Lhaj said azzeddine

Aucun mot ne saurait exprimer tout mon amour et toute ma gratitude ;

Tu as été toujours pour moi le père idéal, la lumière qui me guide dans les moments les plus obscures.;

Puisse Dieu, le tout puissant, te préserver et t'accorder santé, longue vie et bonheur.

A mes très chers frères

yousef ; cherif ; mamoune ; belghithe

A mes chères belles sœurs

Fiala ; hafsia ; zazia ; mounira ; tlia

Amon fiançailles badro

A tous les membres de ma famille maternelle et paternelle petits et grands

A tous les membres de ma promotion

A tous mes enseignants, depuis mes premières années d'étude.

A toutes personnes qui me sont très chères et qui ont fait ce que je suis et ce que j'espère devenir.

Merci à tous.

yassmina



**INTRODUCTION
GENERALE**

INTRODUCTION GENERALE

Dans un monde où de plus en plus la technologie aide la médecine à élaborer de nouveaux concepts pour remplacer une partie déficiente, abîmée ou perdue du corps humain, suite à un accident de la vie, à la vieillesse ou la maladie, une nouvelle science est apparue de façon contemporaine : la bio ingénierie.

Il est peu de thérapeutiques médico-chirurgicales qui ne fassent pas appel à des biomatériaux. Nous pouvons citer par exemple leur utilisation dans le traitement chirurgical des traumatismes, des conséquences cardiovasculaires, ophtalmologiques, urologiques ou articulaires du vieillissement, les tumeurs, les maladies dégénératives, etc.

Aborder le domaine des biomatériaux ou de la biocompatibilité nécessite de comprendre que les domaines d'application sont étendus et donc ; que les défis technologiques sont importants lorsque nous mettons en jeu des biomatériaux implantables définitivement (implants dentaire ou de hanche), limités dans le temps (fils de sutures), pour la délivrance locale de principes actifs (antibiotiques, hormones, gènes), voire hybrides pour bénéficier de l'activité de cellules étrangères. L'obstacle le plus généralement rencontré dans le domaine de la biocompatibilité est la bonne maîtrise de la tolérance au niveau de l'interface entre les matériaux utilisés dans le domaine médical et les tissus vivants de l'hôte.

Ainsi, la réparation d'un organe perdu comme une dent, un os ou une articulation peut être remplacé par un outil mécanique plus ou moins complexe. La grande question qui se pose est de savoir si cette prothèse artificielle est compatible avec le tissu vivant qui est au contact avec la prothèse et avec le reste du corps humain pour permettre alors de rétablir la fonction pour laquelle elle a été conçue, à courte et longue échéance.

La science des matériaux est fondamentale pour la médecine d'aujourd'hui car elle fait appel de plus en plus à l'utilisation de protocoles médicaux de réparations modernes comme les prothèses de hanche (150 000/an), de genou (50 000/an) ou les implants dentaires (200000/an) [1].

Les biomatériaux posent le problème de leur sécurité, de leur devenir dans l'organisme en termes de (bio) tolérance et de (bio) fonctionnalité surtout pour les systèmes prothétiques à usage de remplacement définitif. Afin d'encadrer la recherche en bio ingénierie, il a été défini par l'INSERM, un cahier des charges idéal pour un minimum d'interactions avec les tissus avoisinants [2].

De nouvelles stratégies font actuellement l'objet de prospections importantes. Elles reposent toutes sur l'obtention de plus fortes interactions entre les matériaux (alliages, céramiques,

Introduction Générale

polymères, assemblages moléculaires) et les milieux vivants (molécules, cellules, tissus, organes).

La caractérisation d'un matériau en implantologie requiert donc plusieurs expertises avant son implantation (caractérisation des propriétés mécaniques, physico-chimiques), pendant son implantation (suivi in vivo par des techniques radiologiques) et après une éventuelle explantation (histopathologie et caractérisation des propriétés mécaniques physico-chimiques résiduelles). La complexité du domaine explique à elle seule la raison pour laquelle le biomatériau idéal n'a pas été développé. Les biomatériaux employés dans la fabrication des prothèses articulaires sont issus d'une technologie avancée, ils doivent répondre à des cahiers de charge tout à fait impitoyable. Ils doivent satisfaire le concept des 3B ; la biocompatibilité, la biofonctionnalité et la bio durabilité afin de garantir au receveur une excellente qualité de vie [3].

Le titane a d'abord été découvert dans un minerai de Menachanite par le révérend anglais William Gregor en 1791. En 1795, Klaproth, un chimiste allemand, analyse un rutile provenant de Hongrie et identifie un oxyde d'un élément inconnu, le même que celui reporté par Gregor. Klaproth a nommé l'élément titane en référence aux Titans, les fils puissants de la terre dans la mythologie grecque. De nombreuses tentatives ont été nécessaires pour isoler le métal du minerai et les premières expérimentations produisent de petites quantités de titane.

Malgré une abondance importante sur terre (neuvième élément dans l'ordre d'abondance dans l'écorce terrestre), l'utilisation industrielle de ces alliages commence tardivement. Il a fallu attendre la découverte d'un procédé efficace d'extraction du titane pour une production à l'échelle industrielle, procédé de Guillaume Kroll (1940). Le titane obtenu a été appelé « éponge de titane » à cause de son apparence poreuse et spongieuse. Aujourd'hui encore, le procédé de Kroll reste la méthode dominante pour la production de titane [4].

Bien que sa métallurgie extractive soit particulièrement complexe et coûteuse, le titane et ses alliages présentent des caractéristiques attrayantes rendant son utilisation de plus en plus conséquente durant ces dernières décennies . En effet, leur grande résistance associée à une faible densité [5] et leur excellente résistance à la corrosion [6] en font une famille de matériaux de choix dans des domaines comme le biomédical [7], l'industrie chimique, l'aérospatial mais aussi et surtout le domaine de l'aéronautique [8] où l'optimisation de masse est un objectif majeur.

Introduction Générale

L'étude porte sur l'alliage de TA6V et de Ti-6Al-7Nb sont des alliages de titane résistant à haute température, ils se forment principalement à chaud car ils sont plus déformables à haute température .

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

Ce mémoire de thèse est divisé en deux chapitres :

Le premier chapitre consiste en une étude bibliographique, dans laquelle on a d'abord rappelé les notions fondamentales d'une prothèse totale de hanche et les problèmes liés à l'usure mécanique des surfaces articulaire, les principaux types de biomatériaux avec Notions de la biocompatibilité, et le titane et ses alliages, . avec les différentes phases des alliages de titane, et les transformations qui peuvent avoir lieu dans différents conditions.

Le deuxième chapitre présente des généralités sur les alliages étudiés (Ti-4Al-6V, Ti-6Al-7Nb) avec Les caractérisations micro structurales, électrochimiques, les différentes techniques mises en œuvre pour chaque caractérisation. Et L'étude comparative entre les deux alliages de titane les plus utilisés (Ti-4Al-6V, Ti-6Al-7Nb) dans le domaine des implants orthopédiques selon plusieurs articles de recherches publiés récemment.



CHAPITRE I

CHAPITRE I: PROTHESE DE HANCHE ET LE TITANE ET SES ALLAIGE

I.1 PROTHESES DE HANCHE ET LEURS PROBLEMES

INTRODUCTION

La prothèse totale de hanche (PTH) permet de remplacer une articulation endommagée et ainsi de soulager la douleur et d'améliorer la mobilité du patient. Selon une enquête réalisée en 1992 par la Caisse nationale de l'assurance maladie des travailleurs salariés (CNAMTS), l'arthroplastie avec prothèse de hanche représente 2,04 % de toutes les interventions chirurgicales. Elle serait la plus fréquente des interventions de chirurgie froide pratiquées à ce jour sur l'appareil locomoteur [9].

Cette fréquence donne à la pratique la dimension d'un problème de santé publique. Or, le choix des prothèses, les techniques opératoires, les matériaux utilisés et les modes de fixation des implants évoluent. Ces avancées technologiques ont permis une amélioration à long terme des performances des implants. Mais après toutes ces années de développement, aucun consensus n'est formalisé sur le choix de l'implant, comme en témoigne le grand nombre d'implants disponibles, ainsi que sur la technique opératoire [10_11]. La prothèse totale de hanche est donc actuellement une intervention fréquente dont le coût a une incidence sur les dépenses de santé [12]. On ne peut toutefois méconnaître les coûts qu'elle permet d'éviter à la collectivité : restituant la mobilité et la stabilité de l'articulation à des agents économiques devenus impotents, elle permettrait le retour au travail des personnes qui sans elle seraient devenues inactives mais aussi un maintien à domicile des personnes âgées au lieu d'un placement en institution [9]. Le choix du type de prothèse est primordial pour éviter qu'une intervention (reprise de chirurgie) précoce n'altère cet avantage. Ainsi, le chirurgien avant l'intervention doit choisir pour chaque patient le meilleur compromis entre facilité de mise en place, choix de l'implant et meilleur rapport cout-avantage pour la société [11].

I.1.1- Généralités

A -Définition : Une prothèse est un dispositif implanté dans l'organisme pour suppléer un organe manquant ou pour restaurer une fonction compromise. Une prothèse orthopédique est une pièce de remplacement d'une articulation ou d'un membre. La mise en place d'une prothèse articulaire nécessite des connaissances parfaites de l'anatomie, de la biomécanique, de la chirurgie réparatrice de l'appareil locomoteur et ne peut être réalisée que par un chirurgien qualifié. Il convient d'envisager la mise en place d'une prothèse totale de la hanche uniquement lorsque toutes les autres possibilités chirurgicales ont été examinées soigneusement et considérées comme moins appropriées.**[13]**

La prothèse totale de la hanche est une arthroplastie de la hanche constituée d'une pièce fémorale avec tête, col et queue qui est implantée dans la métaphyse fémorale, et d'une partie acétabulaire en forme de cupule scellée dans l'os iliaque. Il existe actuellement de très nombreux types de prothèses totales de hanche selon que l'on considère la forme de la queue, la taille du col, le diamètre de la tête et le matériau employé (prothèse métallique ou prothèse métal-plastique).

B- Historiques de l'arthroplastie :

La première utilisation du terme prothèse action d'ajouter en grec, date de 1658 où THEVENIN lui, donna d'emblée son sens chirurgical actuel. LE DR. AUSTIN MOORE (1899- 1963) de Columbia en Californie du sud construisit en 1940 en collaboration avec le Dr. HAROLD BOHINAN de Baltimore, une méga prothèse fémorale en vit allium. En fait MOORE construisit en 1940 cette unique prothèse qui ne ressemble en rien à celles auxquelles il donna son nom et qu'il conçut en 1950 (prothèse de MOORE). Nous avons aussi celle de HEY GROVES (1922) ; de BOHLMAN (1939) ; de JUDET (1946) ; de THOMSON(1950).

On peut s'étonner que ces idées ne soient pas strictement chronologiques. C'est que les idées n'apparaissent pas à l'Homme de façon ordonnée dans le temps. C'est ainsi que nous parlerons de JUDET ou de MOORE et leurs prothèses avant WILRES qui posa pourtant ces prothèses totales de la hanche (PTH) quelques années plutôt (1938).

Les différents types de prothèses sont :

- prothèses cervicaux-céphaliques monobloc
- prothèses dites intermédiaires ou prothèse cervicaux céphalique à cupule mobile
- prothèses dites totales (PTH)

L'histoire des prothèses de hanche se partage en cinq (5) étapes :

- interposition entre tête fémorale et cotyle naturel d'une cupule,
- le remplacement de la tête fémorale par une prothèse,
- le remplacement du cotyle par une prothèse,
- l'utilisation du ciment avec diminution du diamètre de la tête fémorale prothétique et friction métal sur l'insert,
- le développement des nouvelles techniques de fixation exclut le ciment. Actuellement 75000 personnes bénéficient chaque année en France d'une arthroplastie de hanche, soit environ 1,5%. Ce nombre s'élève à 200000 personnes aux États-Unis, soit un total d'environ 730000 interventions par an dans le monde. En occident, elle est la sixième intervention en fréquence et représente 10% de l'activité des chirurgiens orthopédistes ce qui fait d'elle et cela depuis de nombreuses années, l'intervention chirurgicale fonctionnelle la plus spectaculaire de toutes.**[14]**

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

Une PTH est constituée de 2 à 5 composants **[15]** :

- Du côté acétabulaire, se trouve une cupule monobloc (en céramique ou métal) ou un cotyle (en métal) + un insert modulaire (en céramique en polyéthylène ou en métal)
- Du côté fémoral, une tige en alliage métallique, longue ou courte, monobloc ou modulaire +/- un col (fixe, i.e. solidaire de la tige ou modulaire) + une tête, en général modulaire (en métal ou en céramique).

Un exemple est présenté en (Figure 1)



Figure 1 : Exemple de composition de PTH (coté acétabulaire : un cotyle métallique + insert polyéthylène et coté fémoral : une tige monobloc longue + tête)[16]

On notera que les PTH qui ne comprennent que 2 composants (avec un seul composant fémoral qui constitue la tige+col+tête en un seul tenant) sont extrêmement rares et se limitent essentiellement à des prothèses fabriquées sur mesure pour des patients à la morphologie très particulière.

En revanche de nombreuses options techniques sont proposées par les industriels ; elles n'ont cessé d'évoluer pour essayer d'améliorer la durée de vie des prothèses ; un large « panoplie technique » est ainsi disponible pour les chirurgiens.

En général le chirurgien est plus confortable avec du matériel qu'il connaît et dans lequel il a confiance; la plupart a donc élu deux ou trois types de prothèses chacune dédiée à une indication particulière. Le choix entre les différentes prothèses se fait ensuite en fonction de l'âge, de la mobilité, des antécédents du patient.

1.2.1 La tige fémorale

La tige peut-être monobloc ou modulaire [17_22]: alors que la tige monobloc est constituée d'une seule pièce de longueur fixe (longue ou courte ; cf. Figure 2), la tige modulaire est composée de 2 pièces qui permettent d'ajuster la longueur de la tige (à la fois pour la métaphyse et la diaphyse) (Figure 3). Ce type de tige modulaire à « longueur variable » est essentiellement utilisé pour réaliser des révisions prothétiques, car cela permet d'adapter en peropératoire la longueur de la tige à la structure du fémur.



Figure 2 : Exemples de tiges fémorales monobloc courte et longue (+ tête)[17]



Figure 3 : Exemples de tiges fémorales modulaires, à col fixe : la longueur de tige est variable, le col est solidaire de la tige et monobloc [22]

1.2.2 Le col fémoral

L'autre option de modularité possible coté fémoral est le col modulaire [23_27]: la tige est de longueur fixe et à l'extrémité proximale de la tige, une pièce supplémentaire appelée cône morse est ajoutée entre la tige et la tête (Figure 4). Cette option technique a été proposée pour aider le chirurgien à mieux rétablir les propriétés biomécaniques de l'articulation coxo-fémorale : position du centre de rotation, antéversion et longueur de jambe.



Figure 4 : Exemples de tige fémorale monobloc à col modulaire [23]

1.2.3 La tête fémorale

Plusieurs diamètres sont disponibles, de 22mm à 46mm, pour s'adapter à la morphologie des patients ; actuellement il se dégage un consensus pour mettre en place des billes entre 28 mm et 22 mm [24], qui entraînent moins de frottement tête-cotyle[29], et moins d'usure lorsque l'insert cotyloïdien est en polyéthylène [30_31]. Plus la bille est de petite taille, plus le risque de luxation de la prothèse de hanche est grand[32_35], il faut donc choisir le meilleur compromis[36] entre risque de luxation et frottement réduit.

La tête peut être en métal : en inox ou en alliage chrome cobalt (acier très dur) [37]. Depuis le début des années 1980, des têtes en céramiques sont également proposées : en Alumine ou en Zircon, matériaux plus durs que l'acier et aux bonnes propriétés tribologiques [38].

I.1.3- Fixation de la prothèse

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

- les prothèses cimentées, avec une surface de l'implant lisse ou rugueuse ;
- les prothèses non cimentées avec ou sans hydrox apatite et avec une surface de l'implant lisse ou rugueuse - et les prothèses hybrides qui comportent en général une cupule non cimentée et une tige fémorale cimentée.

I.1.3.1- Prothèses cimentées

Dans le cas où la cimentation est réalisée, le médecin utilise un ciment chirurgical à base de résines acryliques. L'utilisation de ciment, qui ne doit servir que d'adaptateur entre une prothèse ajustée au fût fémoral et l'os environnant, impose des règles de préparation et de mise en place pour assurer ses propriétés mécaniques [39].

La technique de cimentage peut induire une technique de préparation spéciale (utilisation éventuelle d'un bouchon intra médullaire, lavage, centrifugation, utilisation ou non d'antibiotiques, sous vide, etc., liste non exhaustive).

I.1.3.2- Prothèses non cimentées

Le principe de la fixation sans ciment est d'obtenir un ancrage des implants par repousse osseuse dans les anfractuosités du revêtement de surface. La pièce 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 substance ostéoconductrices, essentiellement l'hydroxyapatite et le phosphate tricalcique [39].

I.1.3.3— Prothèses hybrides

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

I.1.4 - Couple de frottement

Lors de la mise en mouvement de l'articulation, la tête fémorale vient frotter sur le cotyle. Les deux matériaux prothétiques qui sont en contact constituent le couple de frottement [40_44]. On en distingue essentiellement 4 types (figure 5), pour lesquels aucun consensus ne s'est totalement dégagé [45] :

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

- **le couple céramique-polyéthylène (CoP)** : tête fémorale en céramique sur un insert cotyloïdien en polyéthylène ; il constitue une alternative au MoP pour une patiente aux caractéristiques proches. Ces 2 couples impliquent le frottement d'une surface dure (la tête)

sur une surface plus tendre de l'insert, qui sera davantage érodée lors des mouvements ; ceci conduit à des relargage de débris de polyéthylène (et en moindre quantité de métal ou de céramique)[43]. Ces débris sont à l'origine de descellements aseptiques par ostéolyse. Des progrès dans la composition et la structure du polyéthylène ont permis de le rendre plus dur et résistant (on parle de polyéthylène haute densité) d'en réduire l'usure et le largage de particules autour de l'implant. L'autre option technique proposée par les industriels pour répondre à cette problématique d'usure est l'option de couples « dur/dur », plus particulièrement posés chez les patients jeunes :

- **le couple céramique-céramique (CoC)** : tête fémorale en céramique sur un insert cotyloïdien en céramique [46]; les taux de largage de débris sont très bas (et les débris inertes) avec ce couple [47_49]. Mais il présente d'autres types de complications (dislocations, fractures péri prothétiques, fracture de la tête céramique) [50].

- **le couple métal-métal (MoM)** : tête fémorale en métal sur un insert cotyloïdien en métal. Le taux de débris était attendu bas avec ce couple, mais il se trouve être plus important qu'attendu et dans le cas où une usure se produit, le relargage d'ions métalliques (chrome et cobalt essentiellement) peut être important [51] avec la formation de kystes réactionnels et pseudotumeurs inflammatoires périprothétiques symptomatiques ou non [52_55]

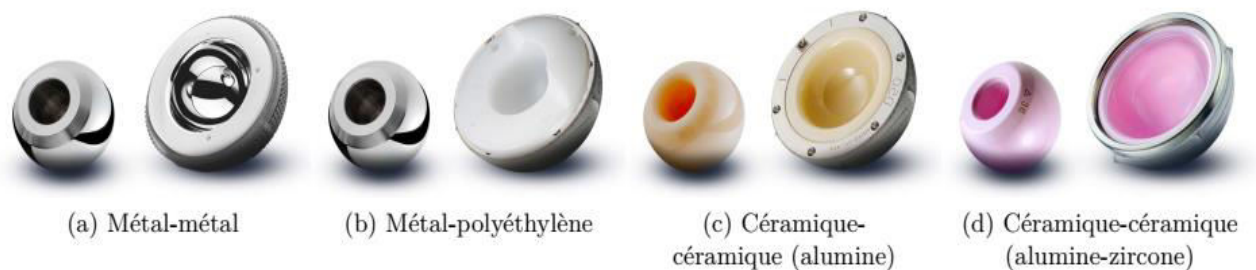


Figure 5 : Différents couples de matériaux.

I.1.5- Dégradation des prothèses totales de hanche

I.1.5.1- Fonctionnement de l'articulation fémorale

C'est une énarthrose, c'est-à-dire une articulation mobile, et même très mobile, dans toutes les directions grâce à la forme sphérique convexe de la tête fémorale et hémisphérique de la cavité cotyloïdienne. La stabilité est assurée par le bourrelet cotyloïdien qui agrandit la cavité articulaire, par la capsule articulaire renforcée par le ligament annulaire et les épais

ligaments tendus du bassin à l'extrémité supérieur du fémur, mais aussi par les muscles péri articulaires qui « coiffent l'articulation ». [56].

La tête du fémur s'y articule faisant un angle de 135° avec la diaphyse fémorale et le grand trochanter avec l'intermédiaire du col du fémur. L'articulation est stable, et la stabilité est renforcée par un système capsule ligamentaire (figure 6).

.Le cartilage recouvre le cotyle et la tête fémorale, il a un rôle essentiel de glissement articulaire sans friction, d'absorption des chocs et de distribution des stress. Plusieurs muscles entourant la hanche participe à sa stabilité et sa mobilité, en particulier le moyen fessier, muscle externe entre la crête iliaque et le grand troncher, stabilisateur horizontal du bassin à la marche, permettant une marche sans boiterie. [57]

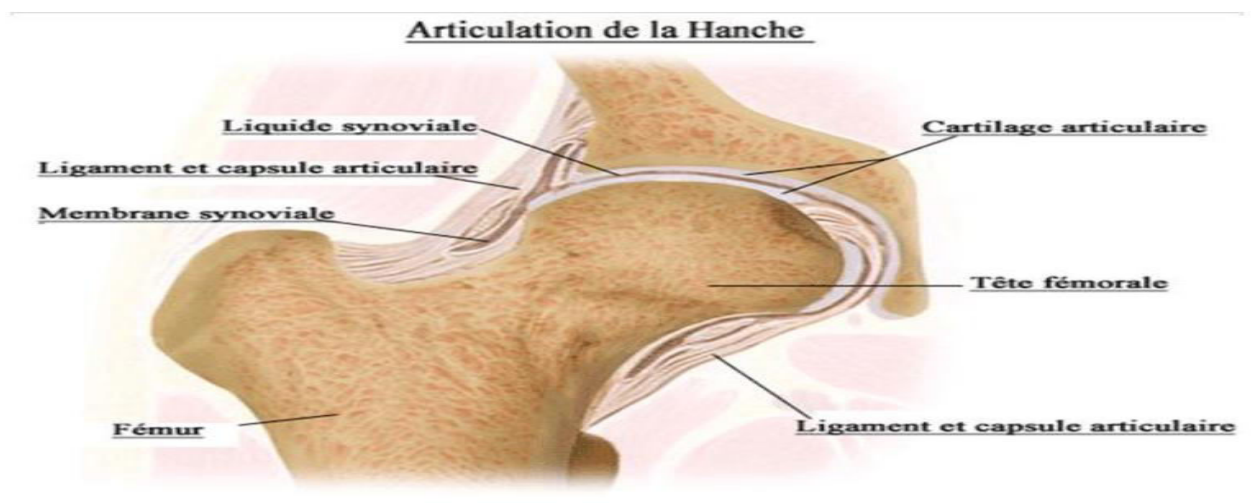


Figure 6 : Articulation de la hanche [58]

I.1.6- Problèmes liés à l'usure mécanique des surfaces articulaires

- bien des incidents peuvent émailler la convalescence ou les suites lointaines des prothèses totales de hanche. Elles peuvent en altérer plus ou moins légèrement la qualité fonctionnelle sans mettre en cause la prothèse elle-même.

I.1.6. 1 Les luxations :

La luxation est, après le descellement, la deuxième complication susceptible de remettre en cause le résultat d'une arthroplastie totale de hanche, sa fréquence selon les séries publiées se situe entre 0.11 à 9 % [59]. Elle survient dans des délais variables, elle peut être précoce, souvent due à un faux mouvement simple, comme elle peut être tardive et survient dans ce cas, le plus souvent à l'occasion d'un traumatisme violent. Elle peut être postérieure ou plus rarement antérieure, et rester unique ou récidiver. De nombreux facteurs peuvent être incriminés dans sa genèse, liés au terrain, au dessin prothétique, à l'intervention et à ses suites.

Leur multiplicité explique les difficultés de la recherche étiologique et du traitement. La voie d'abord chirurgicale influence la variété de luxation, les luxations antérieures surviennent sur les voies d'abord antérieures.

Inversement, les luxations postérieures surviennent sur les voies d'abord postérieures, sans oublier les luxations intra prothétiques dans les prothèses totales de hanche à double mobilité.

Les vices d'orientation sont les plus souvent en cause. Ce facteur devra être recherché devant toute luxation en mesurant l'antéversion du col fémoral et du cotyle, ainsi que l'inclinaison de celui-ci. La luxation serait la conséquence d'un conflit cervicaux-cotyloïdien. Le col fémoral vient buter sur le rebord de la cupule. Celle-ci forme le billot d'une éventuelle luxation si l'amplitude du mouvement dépasse les possibilités maximales de mobilité de la prothèse.

Le positionnement serait alors prépondérant : » Trop antéversé et/ou trop verticalité, il limite la mobilité en rotation externe source de luxation antérieure. » Trop horizontalité et peu antéversé, il entrave la flexion surtout si associé à une rotation interne et adduction : la luxation est postérieure.

Le traitement doit pouvoir être orthopédique, à moins que la réduction opératoire de la prothèse n'ait été très difficile, c'est la méthode la plus rapide et la moins dangereuse, suivie d'une traction collée jusqu'à reprise du plein contrôle musculaire. Le recours à la réduction chirurgicale s'impose en cas d'irréductibilité.

I.1.6.2 Descellement

Le descellement aseptique est le problème évolutif le plus préoccupant d'une arthroplastie totale de hanche. Ce problème consiste en une faillite progressive de la fixation des implants. Les descelllements des prothèses totales de hanche sont liés à des facteurs mécaniques (déviations de contraintes) et biologiques (réactions aux débris d'usure de la prothèse : polyéthylène, ciment, métal [60_61]); il existe de nombreux classifications de dégâts osseuses, pour la plupart très complexes, nous utilisons celle de la SOFCOT de 1988 [60_61] qui distingue quatre stades de dégradation au cotyle, commun au fémur.

Tableau 1 : classification de SOFCOT [62]

COTYLE	Fémur
1 capital osseux correct	1 corticales correcte \pm lyse de Meckel
2 cotyles continues fragiles. Voire pellucide trou au fond	2 corticales externes amincies. Bonne corticale interne
3 disparition de deux parois	3 corticales internes en partie disparue sous le petit trochanter
4 disparition de plus de deux parois et/ ou fracture	4femur placide ou disparu

Cliniquement le descellement se traduit par une douleur survenant dès l'appui, limitant le périmètre de marche, siégeant au niveau de la cuisse s'il s'agissait d'un descellement fémoral et au niveau de la fesse s'il est cotyloïdien

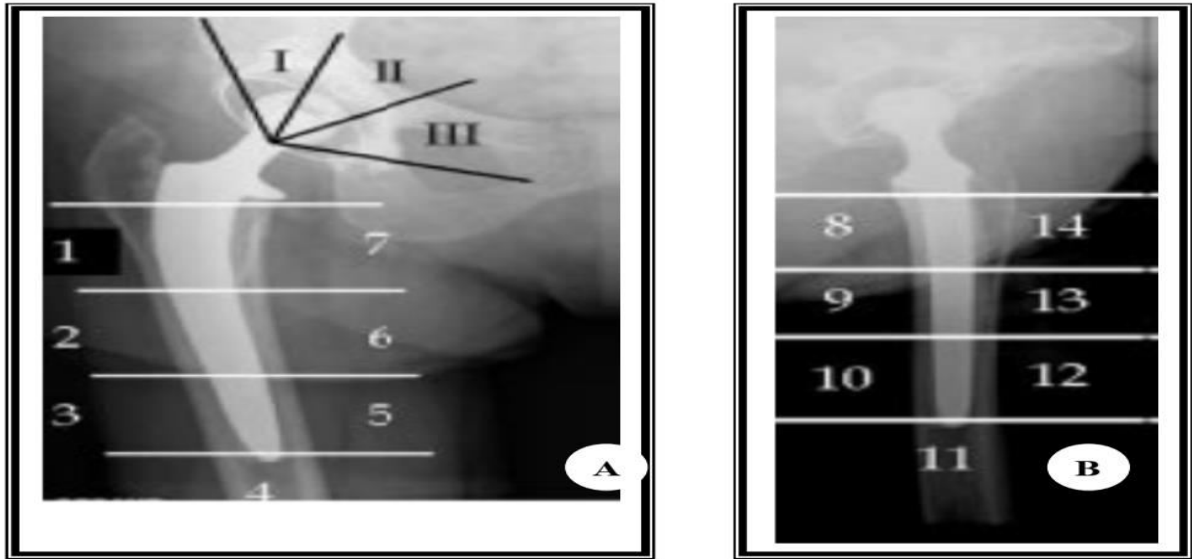


Figure 7 : Classification en zones des descellements : sur le cliché de face (A) selon Déliée et Charley pour le cotyle en secteurs de I à III et pour la pièce fémorale selon Gruen de 1 à 7 ; sur le cliché de profil (B), Johnston rajoute les zones 8 à 14 pour la pièce fémorale [60_61].

Radiologiquement, les liserés fémoraux et cotyloïdiens sont la traduction radiologique d'un descellement, qu'elle que soit la cause. Les liserés sont définis comme tout espace clair apparaissant au cours de l'évolution et sont recherchés dans chaque zone de l'interface os-implant. Lorsque leur origine est septique, ils sont plus volontiers d'apparition précoce, d'évolution rapide et siégeant souvent autour des deux pièces prothétiques. Le traitement de descellement est la reprise chirurgicale qui est toujours difficile, la intervention sera nécessaire, elle devra être précoce pour ne pas atteindre la nécessité de reconstruction osseuse tant au niveau du fémur que du bassin.

A l'état actuel des connaissances, cette complication ne peut être éradiquée. Seule une technique opératoire correcte entre des mains entraînées ainsi qu'un choix judicieux des moyens de fixation sont en mesure de diminuer la fréquence des descellements.

I.1.6 .3 L'usure :

L'usure peut être produite par un contact de glissement (frottement), ou de roulement entre les surfaces de deux solides, ou bien par l'écoulement sur une surface d'un fluide chargé de particules solides (érosion). Dans le premier cas, on distingue souvent entre l'usure abrasive (à deux corps ou à trois corps) et l'usure adhésive [62].

I.1.6.3.1 Usure abrasive :

L'usure abrasive est un phénomène mécanique d'enlèvement de matière causé par le glissement ou le roulement des particules dures sur une surface sous l'effet d'une pression externe [62]. Il existe deux processus différents de ce phénomène : l'usure abrasive à deux corps et à trois corps comme le montre la **figure 8a**. En effet, au cours de leur mouvement, si les particules fortement ancrées à la surface d'un matériau pénètrent la surface d'un autre matériau, on parle de l'usure abrasive à deux corps ; Si ces particules sont libres de glisser entre les deux surfaces, on parle donc de l'usure abrasive à trois corps.

Les mécanismes responsables de l'enlèvement de matière sont le labourage, la coupe, la fatigue de surface et la fragmentation (**figure 8b**). Toutefois, le labourage est le mécanisme le plus dominant pour les matériaux ductiles, et la coupe reste particulièrement repérée pour les matériaux fragiles. A noter cependant, qu'aucun mécanisme n'est responsable à lui seul des pertes de matière [62_63]

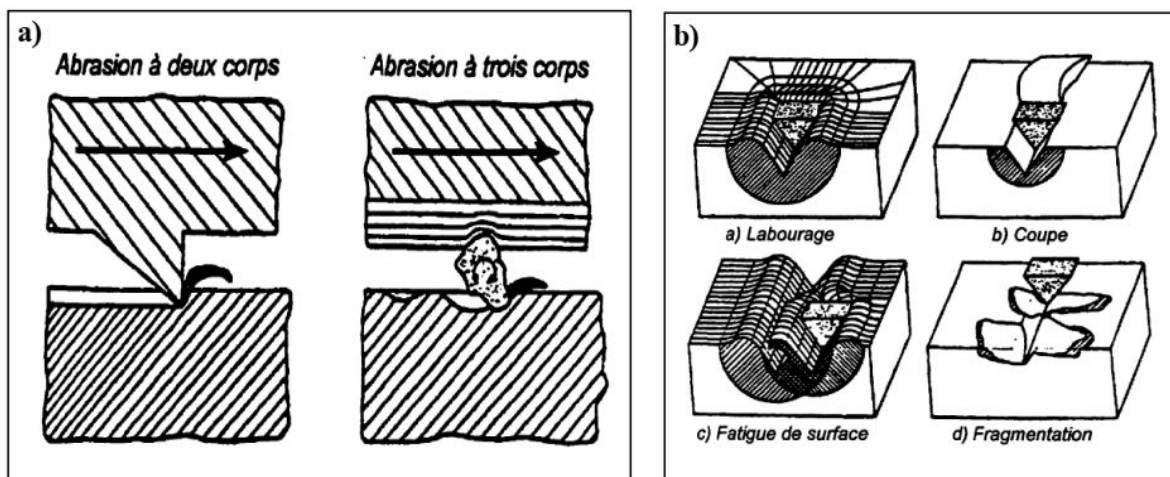


Figure 8. Schémas représentatifs : a) l'abrasion à deux corps et à trois corps ; b) mécanismes de l'usure abrasive.[64]

I.1.6.3.2 Facteurs influençant l'abrasion d'un matériau [62]:

L'abrasion d'un matériau est effectivement influencée par certains facteurs dont le degré d'influence est plus ou moins significatif. En premier lieu, la dureté est la première propriété à tenir en compte, lorsqu'on veut prévoir la résistance à l'abrasion d'un matériau. En effet, la dureté est inversement proportionnelle avec la perte en matière, autrement dit, plus le matériau est dur plus qu'il résiste à sa pénétration par les particules abrasives. A dureté égale,

les métaux purs présentent des propriétés plus intéressantes que les alliages et les céramiques. En deuxième lieu, la ténacité qui est une mesure de la résistance à la propagation des fissures, joue un rôle important. Si la charge appliquée au matériau demeure inférieure à un seuil critique dépendant de sa ténacité, cette dernière demeure sans effet. Cependant, et au cas contraire, il faut avoir une ténacité relativement élevée afin d'éviter le mécanisme de fragmentation même si la dureté est diminuée. Ceci ne constitue pas un obstacle contre l'augmentation de la dureté, car selon les conditions auxquelles le matériau est soumis, une résistance à l'abrasion optimale peut être obtenue par la constitution d'un compromis entre la dureté et la ténacité du matériau en question.

En outre, la présence d'une seconde phase dans le matériau est également un facteur à prendre en compte. En effet, une matrice ductile dans laquelle des éléments durs sont insérés est effectivement plus résistante à l'usure abrasive. Toutefois, ceci dépend de la grosseur et de la concentration de la phase introduite. Ainsi, dans certains cas, la ténacité peut être baissée diminuant la résistance à l'usure abrasive du matériau.

En dernier lieu, les propriétés de l'abrasif influent directement sur l'aptitude à l'abrasion d'un matériau. Il est évident que l'abrasif doit être plus dur que le matériau pour qu'il puisse le rayer et pénétrer. En plus, un abrasif de forme angulaire est plus pénétrant qu'un autre arrondi. La dimension des particules abrasives joue de sa part également un rôle significatif ou le maintien de-là dimension des particules sous un seuil critique diminue sensiblement le taux d'usure.

I.1.6.3.3 L'usure adhésive :

L'usure adhésive est un phénomène physico-chimique provoquée par le mécanisme de transfert matière entre deux surfaces pendant leur mouvement relatif, qui est due de sa part par un processus de soudure en phase solide. Autrement dit, pendant leur mouvement, la matière d'une épée est transférée vers l'autre par un soudage en phase solide (**figure9**). En effet, si les métaux en contact sont solubles l'un dans l'autre, il y a formation des liaisons interatomiques ou intermoléculaires formant des alliages à l'interface par diffusion. D'ailleurs, le mécanisme engendré au niveau de l'interface dépend essentiellement de celle-ci. Si l'interface est moins solide que les pièces, les jonctions se cisailent par rupture adhésive, l'usure est donc modérée, douce ou quasi nulle. Par contre, si l'interface est plus solide qu'une des pièces,

il y a rupture cohésive, donc usure sévère et grippage. L'interface se fixe sur la pièce la plus résistante ou se détache sous forme des particules qui, écrouies et oxydées, peuvent contribuer l'adhésion[62_63]

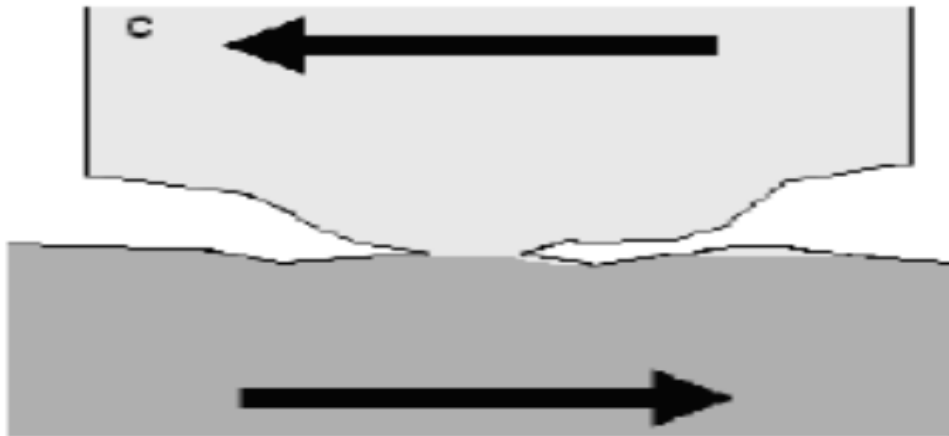


Figure 9. Schéma de l'usure adhésive.[65]

I.1.7- Notions de biocompatibilité

I.1.7.1 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 [66].

I.1.7.2 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) [67]

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 [68] 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.

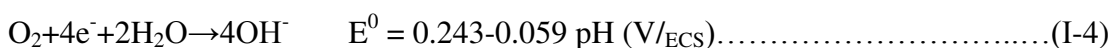
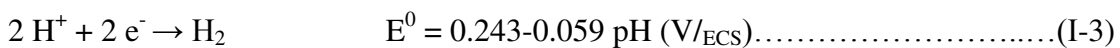
_ La composition de la surface du biomatériau ne doit pas présenter d'ions susceptibles de provoquer une réaction immunitaire. En effet, par friction, par corrosion ou encore par dégradation lors de l'opération chirurgicale, des ions peuvent être relégués dans l'organisme et réagir avec les molécules organiques (cas des ions métalliques V^{4+} , Ni^{2+}).

Au contraire, la présence d'ions Ca²⁺ ou P⁵⁺ 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 poly tetrafluoro éthylène (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_xNy....).

_ 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 [69] (réaction de corrosion, hydrolyse du produit de corrosion, formation de complexes organométalliques) dont la succession catastrophique peut conduire au rejet. Dans l'eau ou les liquides physiologiques, la corrosion intervient comme un processus électrochimique où une oxydation, i.e. une perte d'électrons par le métal Me, est couplée à une réduction, i.e. un gain d'électron par l'électrolyte. Chimiquement, ces échanges, qui n'ont lieu qu'à la surface du matériau, se traduisent par les équations d'oxydoréduction suivantes, la réaction de réduction impliquée (de l'oxygène ou du proton) dépendant des conditions de pH, de pression partielle d'oxygène et de potentiel électrique :



Les potentiels normaux E⁰, correspondant aux valeurs du potentiel à courant I_{cor} nul, permettent de distinguer deux types de métaux (Tableau 2)

_les métaux de transition susceptibles de s'oxyder spontanément, car leurs potentiels E⁰ sont négatifs et inférieurs à ceux des couples H₂⁺/H ou O₂/OH⁻ ;

_les métaux “ nobles ” qui ne s’oxydent pas en présence des couples précités ($E^{\circ} \gg 0$).

Tableau 2 : Potentiel normal E° à 25°C en V/ECS).

COUPLE	POTENTIEL NORMAL E° (V/ECS)
Ti /Ti 4+	_ 1 ,75
Cr /Cr 3+	_0 ,74
Co/Co 2+	_0 ,277
Ag/Ag+	0 ,799
Pt /Pt+	1 ,200
Au /Au+	1 ,700

I.1.8 Biomatériu

I.1.8.1 Définition :

Par définition, un biomatériu est une substance, ou association de substances, d’origine synthétique ou naturelle, qui peut être utilisée pendant une durée de contact supérieure à trois semaines comme un système ou une partie d’un système qui traite, augmente ou remplace tout tissu, organe ou fonction du corps humain [70]. De plus, ce sont des matériaux destinés à réparer, remplacer ou soigner des tissus, organes ou fonctions du milieu corporel en établissant un contact intime avec le système biologique [71]. Ils sont appelés donc à travailler sous contrainte biologique, mais aussi et à la fois sous contrainte mécanique, chimique et biochimique. Chaque biomatériu est choisi en fonction de sa fonction et de sa localisation. Ainsi, des combinaisons de différents matériaux peuvent être envisagées.

I.1.8.2 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. [72].

I.1.8.3 DÉFFÉRENT CLASSE DE BIOMATÉRIAUX

Les premiers biomatériaux reconnus depuis longtemps sont l'or et le bois pour les traitements dentaires. Plus tard, les métaux et l'ivoire ont été utilisés pour soigner les fractures mais, les applications étaient trop limitées à cause des complications postopératoires liées aux infections.

Dans les années 1860 grâce à J. Lister et à l'apparition de la chirurgie aseptique, l'implantation de prothèses et de biomatériaux dans le corps humain a pu se développer. Dans un premier temps, les matériaux biologiques naturels provenant soit du patient lui-même, soit d'un donneur, soit d'un animal ont été utilisés.

Ces matériaux ont généralement une grande affinité avec le site récepteur, néanmoins leurs utilisations restent limitées à cause de l'insuffisance de tissu disponible (peu de donneurs), parfois à cause d'une mauvaise qualité (en cas d'ostéoporose par exemple), de la carence de certains tissus endogènes, des difficultés techniques liées à l'utilisation (greffes de cartilage par exemple) et au risque de contamination qu'ils comportent.

Il faut également considérer que les traitements obligatoires (congélation, stérilisation aux rayons, lyophilisation, traitements thermiques...) que subissent ces matériaux peuvent altérer leurs propriétés biologiques et mécaniques. Ces matériaux naturels tendent à être de moins en moins utilisés, au profit des produits synthétiques capables de se conformer à des normes strictes et présentant une qualité constante, facilement stockables et disponibles immédiatement. Dans les années 80, l'utilisation des plaques et des vis permettait la réduction des fractures.

Mais au vu de l'absence d'études sur l'endommagement et la fatigue, la tenue en service des vis et des plaques était courte. De nombreux mécanismes d'interaction ont lieu entre les matériaux implantés et les tissus du corps vivant. Ils peuvent avoir une origine chimique, mécanique ou biologique, faisant de l'étude des biomatériaux un domaine pluridisciplinaire. Généralement, les matériaux implantés sont classés en quatre catégories.

- 1-Les métaux et les alliages métalliques
- 2-Les polymères
- 3-Les composites
- 4-Les céramiques

1/ Les métaux et les alliages métalliques

De nombreux métaux purs ont été utilisés par les chirurgiens mais leurs propriétés n'étaient pas suffisantes : le fer ne résiste pas à la corrosion, le plomb est toxique, le cuivre est peu biocompatible et peu résistant mécaniquement. Le seul métal susceptible d'être utilisé pur est le titane.

La réalisation de prothèses des articulations exige des implants possédant une charge de rupture élevée car les contraintes qu'ils supportent sont considérables. L'utilisation d'alliages tels que l'acier, les alliages cobalt-chrome ou encore le titane et ses alliages a permis d'améliorer la résistance mécanique des implants, et il fut ainsi possible de poser les premières prothèses de hanche (P.Wiles : 1938). Le titane et ses alliages sont préférés aux autres métaux car ils possèdent une plus grande compatibilité et résistance à la corrosion en milieu corporel due à la présence naturelle en surface d'une fine couche passivante d'oxyde de titane. A la fin des années 40, ils sont devenus commercialement disponibles pour les implants, ce qui a permis d'améliorer la qualité des prothèses. Par ailleurs la rigidité élevée des alliages de chrome-cobalt et des aciers inoxydables ne permet pas la propagation d'une grande partie des contraintes exercées par l'os. C'est pour cette raison que le titane et ses alliages sont couramment utilisés comme implants.

Il existe trois grandes familles d'alliages employés comme implants ou prothèses :

- 1) les alliages à base de cobalt ;
- 2) les alliages inoxydables qui sont les plus utilisés ;
- 3) Les alliages à base de titane ;

1/ Les alliages à base de cobalt

Les alliages à base de cobalt sont très durs et peu déformables. On distingue les alliages à couler (NF S90 402), caractérisés par une forte proportion du cobalt, de chrome et de carbone, de ceux à forger et mis en forme à froid (NF S 90 403, 406, 407). Les deux alliages les plus utilisés aujourd'hui sont ISO 58γβ-4 et ISO 5832-12 [73]. Ils sont amagnétiques, biocompatibles et destinés à la fabrication de prothèses de genou, de cupule de hanche, d'épaulé. Ils sont implantés sur le long terme (figure 10). De nombreuses propriétés découlent

de la structure cristallographique du cobalt, dans laquelle la solution solide du chrome et du molybdène a des effets de renforcement. Le chrome augmente notamment la résistance à la corrosion et la dureté.

Les propriétés mécaniques dépendent directement de la microstructure : plus les grains sont fins et homogènes, plus les propriétés mécaniques sont bonnes.

Globalement ces alliages présentent de bonnes propriétés mécaniques, une bonne résistance à la corrosion et un bon comportement vis-à-vis de la détérioration, c'est un alliage idéal pour des prothèses destinés au long terme.

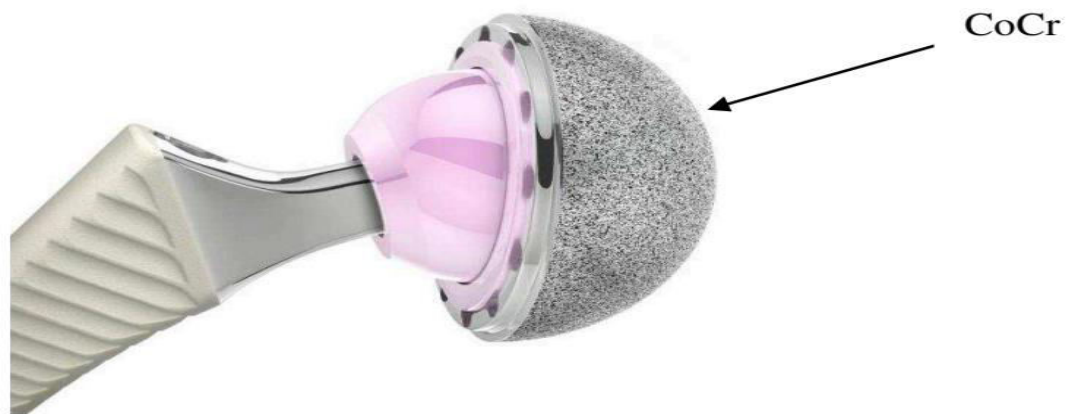


Figure 10: prothèse de hanche avec cupule en chrome cobalt[74]

2/ Les alliages inoxydables

Les aciers inoxydables sont les plus couramment utilisés dans le cas de prothèses définitives internes. Les propriétés mécaniques et corrosives de cet implant sont identifiées par la norme ISO 5832-1 et ASTM. Ces implants ne présentent aucun inconvénient durant l'analyse par résonance magnétique du fait de leur magnétisme [75]. Le meilleur acier orthopédique est le 316L, norme française NF S 90 401.

3/Les alliages à base de titane

L'alliage de Ti-6Al-4V anciennement appelé TA6V est le plus couramment utilisé, il représente plus que 50 % du marché. Cet alliage présente une structure mixte $\alpha+\beta$ (figure 11) stabilisée par l'aluminium (6%), élément α -gène et le vanadium (4%), élément β -gène.

L'aluminium durcit la phase α en améliorant la résistance mécanique et la tenue au fluage, mais son pourcentage doit être limité à 7% pour éviter des précipitations locales de la phase α' fragilisée telle que le Ti3Al [76].

Le vanadium améliore la ductilité mais diminue la tenue à l'oxydation. Compte tenu de la composition du TA6V, sa température de transition α/β se situe vers 1000 °C. La microstructure du Ti-6Al-4V dépend des traitements thermiques appliqués. Pour les applications industrielles, les principaux traitements thermiques apportés sur ce matériau sont le dimensionnement, le recuit, la mise en solution et le vieillissement [77].

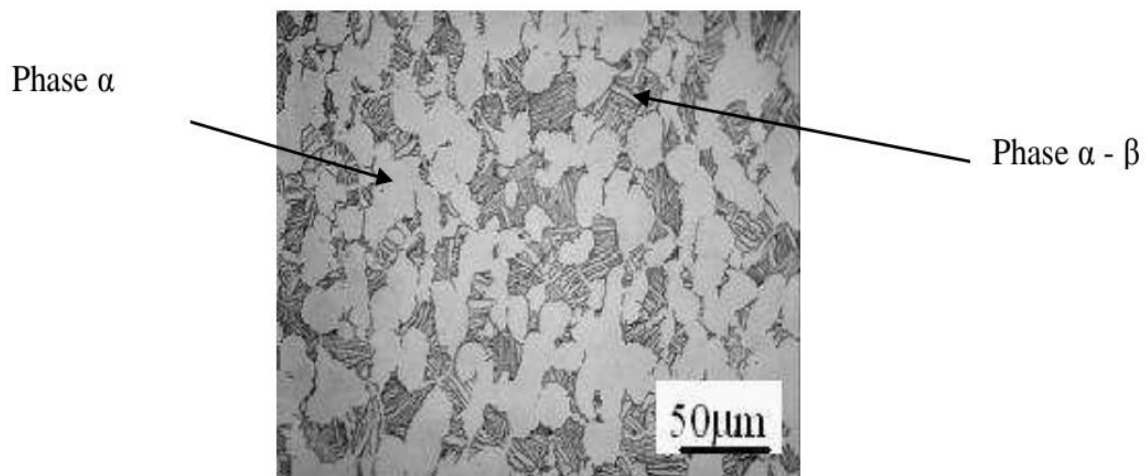


Figure 11: microstructure du Ti-6Al-4V après trempe et revenu [76]

L'addition des éléments métalliques permet d'élargir et de stabiliser plus ou moins les domaines des phases α ou du titane à température ambiante. La proportion de ces phases dépend des processus de fabrication et de traitement thermomécaniques. Les éléments métalliques d'addition ont un effet important sur la valeur de la température de transformation ou de transition de phase $\alpha \rightarrow \beta$.

La phase α est une solution solide de substitution où les atomes alphagènes, voir bétagènes, se substituent à certains atomes de titane en sites normaux du réseau. En associant des éléments alphagènes et bétagènes, il est possible de fabriquer trois catégories d'alliages à base de titane, à température ambiante :

- **Les alliages alpha** : ils contiennent une grande quantité d'éléments alphagènes. Ils sont quasiment constitués uniquement de phase alpha. L'aluminium est le principal élément alphagène. Plus sa teneur augmente plus la plasticité de l'alliage diminue. Dans le cas des

alliages super alpha, il existe une petite quantité d'éléments bêtagènes renforçant la phase beta.

• **Les alliages alpha-beta** μ ils contiennent les deux phases α et β en équilibre au sein de l'alliage. Leur pourcentage est lié à la quantité d'éléments d'addition et au processus de fabrication thermomécanique.

Le vanadium particulièrement soluble dans la phase β, présente la particularité d'être partiellement soluble également dans la phase α. Sa solubilité maximale dans cette phase est de 4% à 650°C environ [78].

Le Ti6Al4V fait partie des alliages alpha-beta. Il est deux fois plus élastique que le titane pur et est considéré comme la meilleure solution pour la réalisation de prothèses articulaires [79].

• **Les alliages beta** : ils sont constitués principalement de phase beta stable ou métastable.

2/ Les polymères

Les polymères sont formés de macromolécules de grande taille. Leur fabrication nécessite une étape de polymérisations à partir de molécules plus petites (monomères). Ils peuvent être séparés en 2 classes : les thermoplastiques et les thermodurcissables.

Ils possèdent des propriétés adaptables aux applications biomédicales, comme par exemple :

- résistants à l'adhérence de protéines ;
- flexible et/ou rigide ;
- peuvent avoir des formes complexes ;
- biodégradables ou permanents.

Le point faible des polymères par rapport aux métaux et céramiques, est qu'ils sont moins résistants, peuvent se déformer avec le temps ou lors de la stérilisation, et peuvent également se dégrader de manière catastrophique dans le corps ou générer des dérivés toxiques.

3/ Les composites

Le terme composite est réservé aux matériaux composés de plusieurs constituants distincts chimiquement et séparés par une interface.

On fabrique ce type de matériaux soit en mélangeant les composants, en les moulant, en les compactant ou en les faisant réagir chimiquement.

Les composites sont particulièrement adaptés pour les applications qui nécessitent une combinaison de propriétés (remplacement d'une articulation par exemple).

Leurs inconvénients sont le risque de dispersion de la seconde phase ou de faible interaction entre les deux phases. Toutefois, ils sont globalement bien plus efficaces que les biomatériaux réalisés à partir d'un seul constituant.

4/ Les céramiques phosphocalciques

Ces matériaux se situent entre les polymères et les métaux. Ce sont des solides plus ou moins cristallisés contenant des phases amorphes. Les céramiques phosphocalciques de synthèse sont multiples : on distingue par exemple l'hydroxapatite (HAP), le phosphate tricalcique bêta (β -TCP) et les composés phosphocalciques biphasés (BCP). Elles constituent des biomatériaux directement utilisables après leurs mises en forme. Elles sont aussi bien utilisées en chirurgie osseuse que pour réaliser des traitements de surface afin d'améliorer la cinétique de croissance osseuse au contact de l'implant [λ].

Les phosphates de calcium sont les constituants inorganiques les plus importants des tissus calcifiés chez l'homme. Ils sont présents sous forme d'hydroxapatite carbonatée dans l'os, les dents et les tendons et assurent leur stabilité et leur dureté et participent à leurs fonctions biologiques [80].

4.1 Le phosphate tricalcique

Le terme phosphate tricalcique regroupe une famille de composés dont le rapport Ca/P est égal à 1.5 et qui correspondent à la neutralisation des trois acidités de l'acide phosphorique:

Le phosphate tricalcique amorphe (TCPam) de formule chimique $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

Le phosphate tricalcique apatitique (TCPa) de formule chimique $\text{Ca}_9(\text{PO}_4)_5(\text{HPO}_4)(\text{OH})$

Le phosphate tricalcique de type α ou β (α et β -TCP) : $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$

Le phosphate tricalcique de type β est le plus souvent utilisé. Après un traitement thermique (calcination), il peut permettre d'obtenir une hydroxyapatite déficiente en calcium (avec un Ca/P = 1.5) à 800 °C ou un phosphate tricalcique apatitique à 900 °C (Heughebaert and Montel 1977) [81].

A haute température le β -TCP se transforme en α -TCP à 1125°C. La préparation de ce dernier est effectuée généralement par calcination du phosphate tricalcique β à 1400 °C suivie d'une trempe rapide.

4.2 Le phosphate tétra calcique (TTCP)

C'est le composé phosphocalcique qui possède le rapport atomique Ca/P le plus élevé : Ca/P=2. Il est le plus basique des phosphates de calcium mais sa solubilité dans l'eau est supérieure à celle de l'hydrox apatite (Fernandez et al. 1999)[82]. Il est obtenu par réaction solide/solide à haute température (1400 °C) puis trempé à la température ordinaire dans l'azote liquide.

3.4.3. Le phosphate de calcium amorphe(ACP)

Le phosphate de calcium amorphe est souvent rencontré comme phase de transition durant la formation des phosphates de calcium en solution aqueuse. De plus, l'ACP constitue la première phase obtenue par co-précipitation rapide d'une solution sursaturée de calcium et d'une solution de phosphate. Wuthier et al. ont montré que la composition chimique de l'ACP dépend fortement de la valeur du pH de la solution de co-précipitation [83].

4.3 Les apatites phosphocalciques

Plusieurs recherches ont permis de développer considérablement les connaissances sur les apatites phosphocalciques obtenues en milieu aqueux et plusieurs paramètres agissant sur leur structure et leur composition chimique ont été maîtrisés. Les réactions physico-chimiques à des températures élevées (100 °C) et des pH appropriés [82_83], provoquent la précipitation des hydrox apatites proches de la stœchiométrie (Trombe 1967) [84].

Les applications biomédicales des apatites phosphocalciques restent très vastes. Grâce à leurs excellentes propriétés de biocompatibilité et de bio activité, l'hydrox apatite est largement utilisée en tant que substitut osseux sous forme de bloc céramique, de poudre ou de revêtement. Son rapport atomique Ca/P (1,67) est plus élevé que celui de la poudre d'os en raison de la non stœchiométrie des apatites biologiques. L'hydrox apatite pure est le phosphate de calcium le moins soluble. Il est reconnu que les dépôts à base d'hydrox apatite favorisent le développement du tissu osseux sur le dispositif prothétique et contribuent à l'adhésion et à la prolifération des cellules osseuses.

Par ailleurs, d'autres apatites phosphocalciques telles que la fluor apatite et la chlore apatite possèdent des bonnes propriétés physico-chimiques et thermodynamiques et ces composés pourraient conduire à des revêtements de meilleure qualité. Fawley et al. ont montré que les ions fluorure favorisent la minéralisation et la formation Del 'os en stimulant la prolifération et la différenciation des cellules osseuses [85].

De manière générale, la substitution des ions hydroxyde par des ions fluorure améliore la résistance à la dissolution acide (Young et al. 1969) [86]

I.2 GÉNÉRALITÉS SUR LE TITANE ET SES ALLIAGES

I.2.1 INTRODUCTION

Le titane est un métal léger dont la masse volumique (4,5 g/cm³) se situe entre celles de l'aluminium (2,7 g/cm³) et du nickel (8,9 g/cm³) ou du fer (7,8 g/cm³). Le titane et ses alliages sont aujourd'hui des matériaux d'usage courant dans les domaines de l'aéronautique de l'aérospatial, de l'industrie chimique et dans le domaine médical.

Les alliages de titane ont joué un rôle clé dans l'amélioration des performances des moteurs de turbine à gaz. Par rapport aux superalliages base nickel, ces alliages ont permis une réduction substantielle de masse, assurant ainsi une augmentation du rapport poussé/poids des moteurs. Ces alliages souffrent cependant d'une limitation de la résistance au fluage, à l'oxydation et au feu à des températures supérieures à 600 °C ce qui a poussé les industriels à développer, depuis ces vingt dernières années, de nouveaux matériaux pouvant surpasser ces limitations. Ces matériaux doivent être plus légers que les superalliages base nickel et posséder à peu près les mêmes propriétés mécaniques et de résistance à l'oxydation que les superalliages d'usage courant. Il est apparu ainsi que les matériaux les plus appropriés à cette demande sont les alliages intermétalliques à base TiAl.[\[88\]](#)

Tableau 3 : Certaines caractéristiques importantes du titane comparées à cel d'autres matériaux métalliques [\[89\]](#)

	Ti	Fe	Ni	Al
Melting temperature(°C)	1670	1538	1455	660
Allotropic tranformation(°c)	$\beta \rightarrow \alpha$	$\alpha \rightarrow \gamma$	-	-
Crystal structure	bcc \rightarrow hex	Fcc \rightarrow bcc	Fcc	Fcc
Room temperature E(GPA)	115	215	200	72
Yield stress level (MPA)	1000	1000	1000	500
Density (g /cm 3)	4.5	7.9	8.9	2.7
Comparative corrosion resistan	Very high	Low	Medium	High
Coparative Reactivity with oxygen	Very high	Low	Low	High
Comparative price of metal	Very high	Low	High	Medium

I.2.2 Le titane pur

I.2.2.1. Structure et formes allotropiques

Le titane pur est un métal de la colonne IVB de la classification périodique des éléments et cristallographiques différentes stables respectivement à basse et à haute température : la phase α et la phase β (fig. 12).

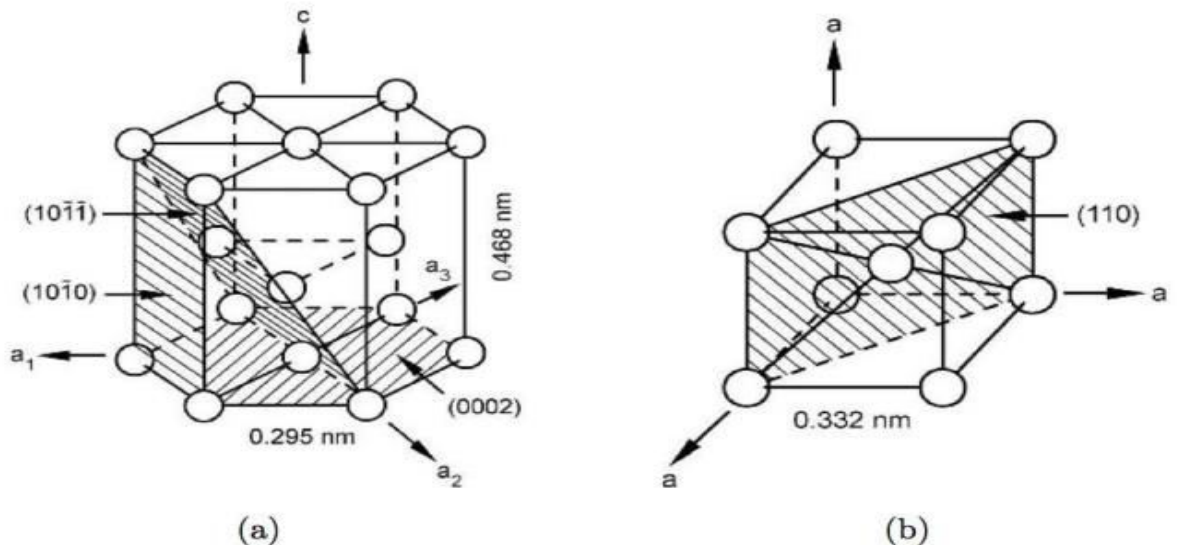


Figure 12: Représentation schématique de la maille conventionnelle de la phase α (a) et de la phase β (b) du titane pur [90].

A température ambiante et sous pression atmosphérique, le titane pur présente une structure cristalline de type hexagonale compacte (groupe d'espace n°194 P63/mmc), appelée phase α , de paramètre de maille a et c valant respectivement 0,295nm et 0,4682nm [91_92]. Ces valeurs conduisent à un rapport c/a égal à 1,587 sensiblement inférieur au rapport décompacté idéale ($\sqrt{8}/ = 1,633$). La phase α est qualifiée de ce fait d'hexagonal pseudo compact. Aussi, cette phase comporte trois types de plans denses, le plan basal (0001), les plans prismatiques $\{10\bar{1}0\}$ et pyramidaux $\{10\bar{1}1\}$. Ainsi, la plus grande multiplicité de plans de glissement ou de maclage confère au titane une plus grande ductilité par rapport à d'autres métaux hexagonaux (ex : Zn ou Mg). De plus, le caractère anisotrope intrinsèque de la structure cristallographique hexagonale de la phase α a des conséquences importantes sur les propriétés élastiques du titane et de ses alliages. Le module d'élasticité E d'un monocristal de titane pur α à température ambiante varie en fonction de la déclinaison de l'angle γ par rapport à l'axe c (fig. 13) [93].

Il peut être observé que le module d'élasticité varie entre 145 GPa (axe de contrainte parallèle à l'axe c) et 100 GPa (axe de contrainte perpendiculaire à l'axe c). Des variations aussi importantes ont été observées pour le module de cisaillement G de monocristaux oscillant entre 46 GPa et 34 GPa pour des contraintes de cisaillement appliquées dans la direction $(11\bar{2}0)$ et dans les plans (0002) ou $\{1010\}$, respectivement. Dans un titane α polycristallin possédant une forte texture cristallographique, des variations moins prononcées ont été observées sur les propriétés élastiques [90].

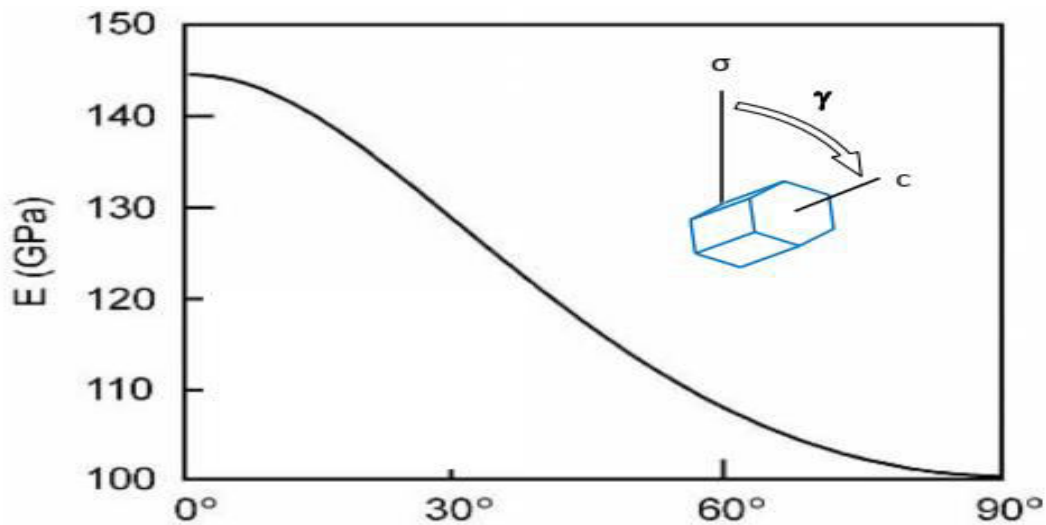


Figure 13 : Variation du module d'élasticité en fonction de la déclinaison de l'angle γ [93].

Phase α reste stable jusqu'à la température de transformation (882°C), au-delà et jusqu'à la température de fusion (1670°C), le titane pur présente une structure cubique centrée (groupe d'espace $n^\circ 229 \text{ Im}\bar{3}m$). La phase ainsi formée, de paramètre de maille $a = 0,332\text{nm}$ [94], est nommée phase β . A l'inverse de la phase α , le module d'élasticité de la phase β du titane pur ne peut pas être mesurée car cette dernière n'est pas stable à température ambiante. Cependant et de manière générale, la phase β possède un module élastique plus faible que celui de la phase α dans les alliages de titane.

I.2.3 Les alliages de titane

Le titane étant un métal de transition, il peut former des solutions solides avec un grand nombre d'éléments d'addition (en substitution ou en insertion dans le réseau selon la nature de ceux-ci) tant que ceux-ci présentent un rayon atomique de $\pm 20\%$ celui du titane [95]. L'ajout d'élément d'alliage joue un rôle fondamental sur la stabilité des phases en

présence, sur le contrôle de la microstructure et sur les propriétés mécaniques des alliages de titane.[96]

Les microstructures des alliages de titane peuvent être différentes suivant les types et les teneurs en éléments d’alliage, ainsi que suivant les traitements thermiques effectués. CES différents paramètres ont une influence sur les propriétés mécaniques et sur la mise en formes des alliages (fig. 14).

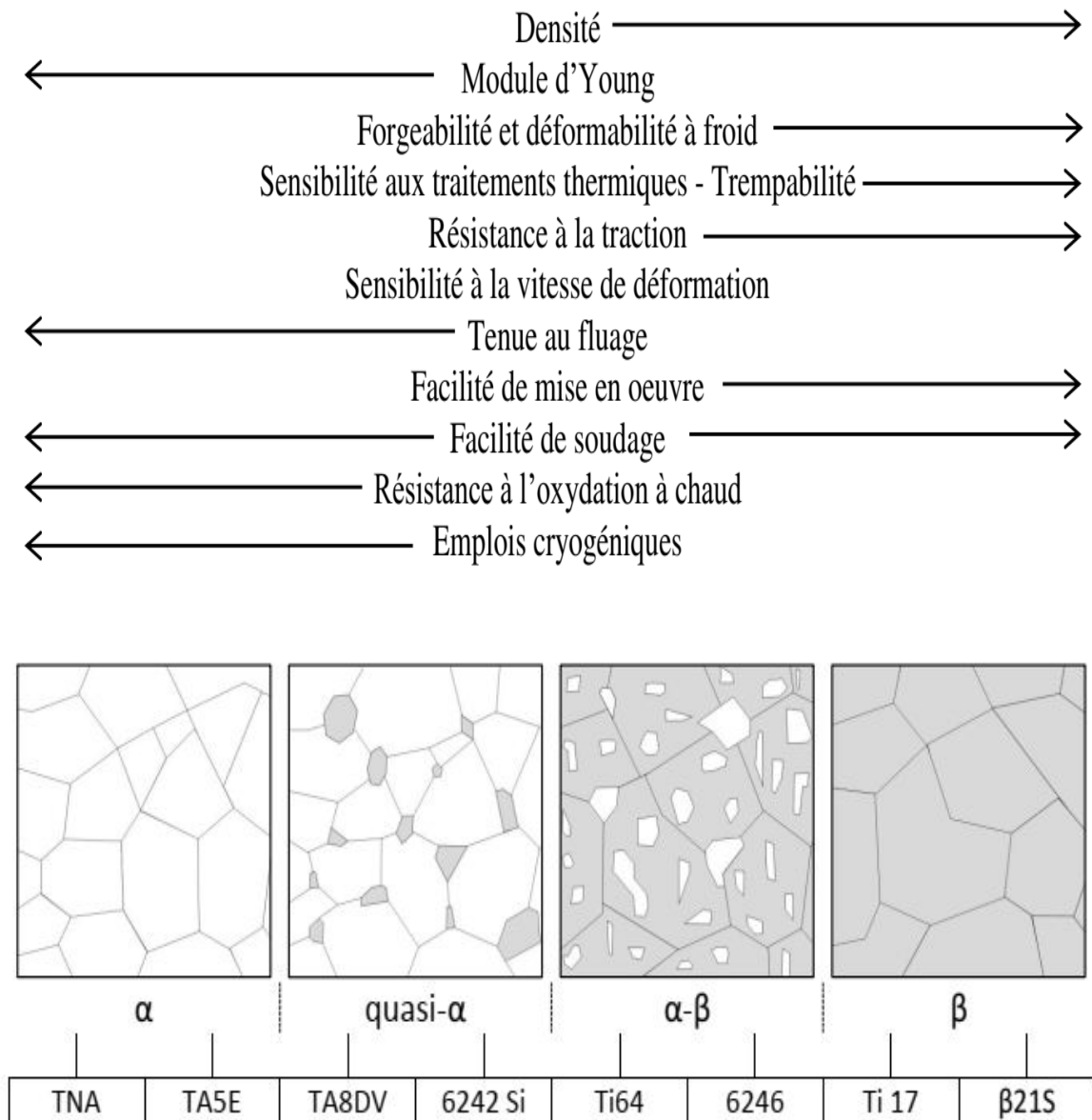


Figure 14 : Propriétés des alliages de titane en fonction de leur microstructure. [97]

Les alliages de titane sont conventionnellement répartis en trois catégories (fig.15) : les alliages peuvent être classés soit « alpha » si seule la phase α est présente, soit « alpha/bêta » si les deux phases coexistent, soit enfin β -stable si la phase β est retenue après

refroidissement lent, ou alors β -métastable si une trempe est nécessaire pour empêcher un début de transformation. Le classement des alliages de titane par leur constitution (α , $\alpha + \beta$, et β) est commode mais peut parfois être trompeur. Par exemple, tous les alliages α contiennent généralement une petite quantité de phase β [98_99]

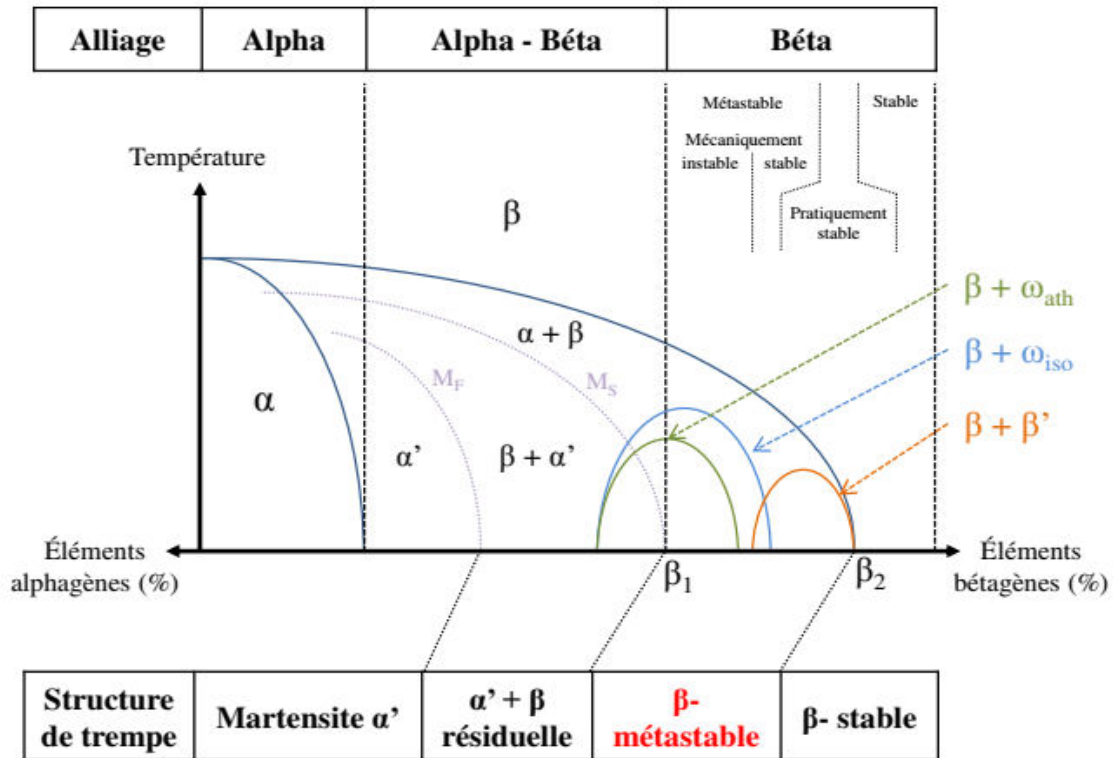


Figure 15: Classification des alliages de Ti en fonction de leur composition chimique [96].

I.2.3.1 Les alliages de type α

Tous les alliages α sont basés sur la forme allotropique hexagonale basse température du titane. On peut cependant distinguer les alliages essentiellement constitués d'éléments d'addition alpha gènes et les alliages dits « pseudo alpha » qui contiennent une faible quantité d'éléments d'ajouts bêtagènes. Les **alliages** α contenant essentiellement des éléments d'addition alphagènes possèdent une microstructure proche du 100% alpha car à température ambiante leur composition ne permet pas à la phase β d'être retenue sous forme métastable. Lors d'un refroidissement **lent** de puis le domaine β , la germination de la phase α sous forme de lattes ou plaquettes commence au niveau des joints de grains qui servent de précurseur à la germination [100]. Si la trempe est suffisamment **rapide** une structure aiguillée fine de type martensitique (α') peut être obtenue. Plus la vitesse de refroidissement est lente, plus les

aiguilles sont épaisses, donnant naissance à une structure lamellaire plus grossière appelée structure de Widmanstätten. Après un traitement de recuit dans le domaine α , des grains α' axes peuvent être obtenus. Les alliages sont dits « pseudo- α » si aux éléments alphas α une faible quantité d'environ 1% à 2% d'éléments bêtagènes est ajoutée ou s'ils contiennent entre 5% et 10% de phase β [101].

Dans ce cas, une faible proportion de phase β peut être retenue à température ambiante sous forme métastable. Après trempe, une structure martensitique peut aussi être obtenue. Mais à l'inverse des alliages fortement alphas, une structure dite « β -transformée » constituée de plaquettes α est obtenue après un traitement de recuit dans le domaine α . Néanmoins, tous les alliages traités au-dessus du transus présentent toujours une structure « β -transformée » constituée d'une faible quantité de phase β entre les plaquettes α . Les alliages α possèdent une teneur totale en éléments d'addition suffisamment faible pour ne pas être sensibles aux traitements thermiques, il n'est donc pas possible de réaliser un durcissement structural sur ces alliages. Le seul mécanisme pour augmenter la résistance mécanique est le contrôle de la taille des grains et de la texture.

Cependant, ils présentent une bonne soudabilité et une bonne tenue au fluage.

I.2.3.2. Les alliages de type $\beta+\alpha$

Cette catégorie représente la grande majorité des alliages de titane développés sur le marché (exemple : Ti-6Al-4V, Ti-6242...). Dans ces alliages, les éléments alphas α et bêtagènes β sont présents en quantité suffisante pour obtenir un large domaine ($\alpha+\beta$) et de ce fait, une grande diversité de microstructures peut être obtenue à température ambiante [101].

Cette microstructure est fortement dépendante de la composition, des conditions de refroidissement et des traitements thermiques. Dans les alliages $\alpha+\beta$, trois types de microstructures distinctes peuvent être obtenues par modification du traitement thermomécanique : les structures lamellaires, les structures équipages et les microstructures dites bimodales contenant du α primaire équipage (α_p) dans une matrice lamellaire $\alpha+\beta$ [90].

Pendant le refroidissement, la phase β peut se décomposer partiellement en phase α , en martensites α' (hexagonale compacte) ou α'' (orthorhombique) selon la composition chimique de l'alliage et le mode de refroidissement. Le passage d'une colonie ou d'une microstructure de type Widmanstätten à une structure martensitique, se produit pour des vitesses de

refroidissement supérieures à 1000°C/min, c'est à dire quand la loi de refroidissement évite le nez du diagramme TRC. Pour des raisons techniques évidentes, les microstructures martensitiques sont donc rarement présentes dans les alliages $\alpha+\beta$. Dans le cas d'un refroidissement lent, la décomposition de la phase β se fait suivant un processus de germination-croissance qui implique de la diffusion. La formation de la phase α débute au niveau des joints de grains de manière hétérogène, puis se propage à l'intérieur des grains β pour donner une structure en lattes dont la largeur dépend de la vitesse de refroidissement.

Lors d'un refroidissement rapide depuis le domaine β , la phase β peut se transformer partiellement en martensite α' . Cette phase possède la même structure cristallographique que la phase α (hexagonale compacte) avec une morphologie sous forme de plaquettes ou d'aiguilles. Pour les alliages avec une teneur en éléments β -tagènes plus élevée, la phase β est transformée en martensite α'' de structure orthorhombique. Suivant le traitement thermique, cette phase métastable peut se transformer partiellement en phase oméga athermique (ω_{ath}) après trempe et/ou en phase oméga isotherme (ω_{iso}) après recuit. Ces phases oméga servent alors de sites de nucléation de la phase α lors du recuit [102]

Cette catégorie d'alliages offre un bon compromis entre les propriétés mécaniques et une meilleure sensibilité aux traitements thermiques que les alliages composés principalement de phase α .

La présence d'éléments β -tagènes conduit à une diminution de la température de transus, facilitant la mise en forme à chaud et le contrôle des microstructures (formation de précipités plus fins, double population de taille...) conduisant à une amélioration des propriétés mécaniques. Leurs principales propriétés mécaniques sont une bonne ductilité, une bonne usinabilité et une résistance à l'oxydation à température élevée. Ces alliages sont limités par un faible allongement au fluage, la difficulté de soudage ainsi qu'une trempabilité très limitée.

I.2.3.3. Les alliages de type β

Les alliages β sont définis comme les alliages contenant une concentration en élément β -tagènes au-dessus de la valeur β_1 (fig. 15) et qui retiennent une structure entièrement

Après trempe à partir du domaine β [103]. Dans cette catégorie d'alliage, on distingue les alliages β -stables et les alliages β -métastables.

Les **alliages β -stables** sont des alliages très fortement chargés en éléments β -gènes (teneur $> 27\%$ Moeq. (fig. 15)), c'est-à-dire une teneur en éléments d'addition supérieure à 27% Moeq. Cette forte teneur confère une grande stabilité thermodynamique à la phase β et entraîne une microstructure exclusivement β à température ambiante quelles que soient les conditions de refroidissement. Les traitements thermiques n'entraînent pas sa décomposition et tout mécanisme de durcissement structural est inexistant. Ces alliages présentent donc quant à leur métallurgie un intérêt limité.

Les **alliages β -métastables**, moins chargés en éléments β -gènes, contiennent une teneur en éléments d'addition aux alentours de 10% Moeq. Ce pourcentage permet de fortement ralentir la cinétique de germination de la phase α , si bien qu'il est possible de retenir une microstructure constituée de 100% de phase β à température ambiante, à partir d'une mise en solution dans le domaine β suivie d'une trempe. Cette définition sous-entend qu'il n'y a pas de transformation martensitique lors de la trempe.

Cependant, ces alliages peuvent tout de même contenir des phases métastables, telles que la phase ω et la phase martensitique α' , qui peuvent apparaître lors de traitements thermiques et/ou mécaniques spécifiques. Les alliages β -métastables peuvent être séparés en deux catégories : les alliages mécaniquement stables et les alliages mécaniquement instables (fig. 15). Ces derniers peuvent subir des transformations de phase sous l'effet d'une contrainte mécanique extérieure. Cette transformation de phase, appelée transformation martensitique sous contrainte, est alors responsable des propriétés de superplasticité et/ou mémoire de forme de certains alliages β -métastables. Ces alliages présentent en plus d'une bonne résistance mécanique, un faible module d'élasticité et une forte aptitude à la déformation à froid, ce qui facilite leur mise en forme.

Ainsi, selon la nature des procédés thermomécaniques entrepris, la proportion et la morphologie des phases obtenues peuvent être modulées. Cette classe d'alliages offre donc l'avantage de pouvoir générer un nombre important de microstructures à condition de maîtriser les mécanismes fondamentaux liés à la décomposition de la phase β métastable lors des recuits. Cette diversité de microstructures permet de multiples applications : aérospatiale, centrale électrique, sport, automobile, implant orthopédique [104].

I.2.4 INFLUENCE DES ÉLÉMENTS D'ADDITION

Ces éléments d'addition influent sur la température de transformation allotropique et donc agissent sur le domaine de stabilité des phases α et β . En fonction de leur influence sur cette stabilité, on distingue les éléments alphagènes, bêtagènes et les éléments neutres (Tableau4).

- Les éléments neutres ont un pouvoir alphagène ou bêtagène très faible et n'ont que peu d'effet sur la valeur des températures de transformation. Le caractère neutre ne leur est attribué que s'ils sont présents en faible proportion. On trouve essentiellement le zirconium et l'étain dans cette catégorie.

- Les éléments alphagènes tendent à étendre le domaine de stabilité de la phase α et par conséquent à augmenter la température de transition T_{β} . On trouve dans cette famille de nombreux éléments d'insertion. Les principaux éléments alphagènes sont Al, O, N, C, B. L'aluminium, un des constituants majeurs des alliages de titane commerciaux, forme une solution solide de substitution et permet ainsi un durcissement important de la phase α . Alors que les autres éléments de cette catégorie, de par leur faible rayon atomique, s'insèrent dans les sites interstitiels du réseau. Un équivalent en éléments alphagènes est proposé par la formule suivante où l'aluminium est pris comme référence pour quantifier le pouvoir alphagène [105]

$$Al_{eq} (\% \text{ mass}) = [Al] + [Sn]/3 + [Zr] /6 + 10[O+N]$$

- Les éléments bêtagènes élargissent le domaine de stabilité de la phase β et diminuent ainsi la température de transformation $\beta \leftrightarrow \alpha$. On distingue les éléments bêtagènes :

- isomorphes qui sont de structure cubique centrée et donc miscibles dans la phase β du titane (c'est le cas de Mo, V, Nb, Ta tous substitutionnels).

- eutectoïde de structures cristallographiques généralement différentes et qui ne sont que partiellement miscible dans la phase β du titane ce qui favorise la précipitation de composés intermétalliques (H pour les interstitiels et Mn, Fe, Cr, Co, W, Ni, Cu, Au, Ag, Si pour les substitutionnels). Le pouvoir bêtagène des éléments d'addition est quantifié en prenant comme référence le molybdène équivalent selon la formule suivante [105] :

$$Mo_{eq} (\% \text{ mass}) = [Mo] + [Ta]/5 + [Nb]/3,6 + [W]/2,5 + [V]/1,25 + 1,25[Cr] + 1,25[Ni] + 1,7[Mn] + 1,7[Co] + 2,5[Fe]$$

CHAPITRE I : PROTHESE DE HANCHE ET LE TITANE ET SES ALLIAGES

Outre l'action sur les équilibres thermodynamiques, les éléments alphas et bêtas conditionnent la cinétique de transformation, permettant la création d'états métastables à évolution plus ou moins lente.

Avec les formules du molybdène équivalent et aluminium équivalent, il est d'usage de classer les alliages de titane suivant plusieurs catégories

Tableau 4: Influence de différents éléments d'addition sur le transus β du titane [106]

Caractère			Insertion	Substitution
Alphagène			<i>O, N, B, C</i>	<i>Al</i>
Bêtagène	Isomorphe			<i>Mo, V, Nb, Ta</i>
	Eutectoïde		<i>H</i>	<i>Mn, Fe, Cr, Co, W, Ni, Cu, Au, Ag, Si</i>
Neutre				<i>Sn, Zr</i>

I.2.5 Biocompatibilité des alliages de titane

Par comparaison aux autres matériaux, métalliques ou non- métalliques, et au regard des différents critères de biofonctionnalité, le titane et les alliages de titane représentent des biomatériaux de choix. En effet, leurs caractéristiques, aussi bien mécaniques que

biologiques, justifient d'une part l'intérêt du monde chirurgical, et d'autre part l'engouement de nombreux scientifiques, curieux de développer de nouveaux matériaux. En relation avec les deux précédents paragraphes, nous présentons les propriétés "phares" des alliages de titane (résistance à la corrosion, caractéristiques mécaniques) en parallèle des principaux enjeux des futures recherches scientifiques.

I.2.6 Résistance à la corrosion des alliages de titane

L'extraordinaire résistance à la corrosion du titane et des alliages de titane résulte de la succession de plusieurs étapes qui confèrent à l'implant une inertie biologique idéale. Tout d'abord, possédant un potentiel normal ($E^\circ_{Ti+4/Ti}$) très négatif (Tableau I-3), le titane tend spontanément à s'oxyder à l'air, mais aussi en milieu aqueux du fait de la présence de protons issus de la dissociation de l'eau ou/et de l'oxygène dissous dans le liquide. La couche passivante TiO_2 , épaisse de quelques nanomètres, alors observée à la surface de l'alliage provoque l'arrêt brutal du processus de corrosion (Fig. 16) en réduisant à l'extrême les échanges électroniques.

Dans les conditions physiologiques, la rupture de la couche de passivation du titane n'intervenant pas (le potentiel de rupture $E_r(Ti) = 2,4$ V/ECS), la couche de TiO_2 est chimiquement stable [107] à la différence de la couche de passivation des aciers inox ($E_r(316L) = 0,2$ à $0,3$ V/ECS). De plus, après dégradation (par usure ou lors de l'implantation chirurgicale), la reconstruction de la couche est immédiate (temps de repassivation voisin de 40 ms)

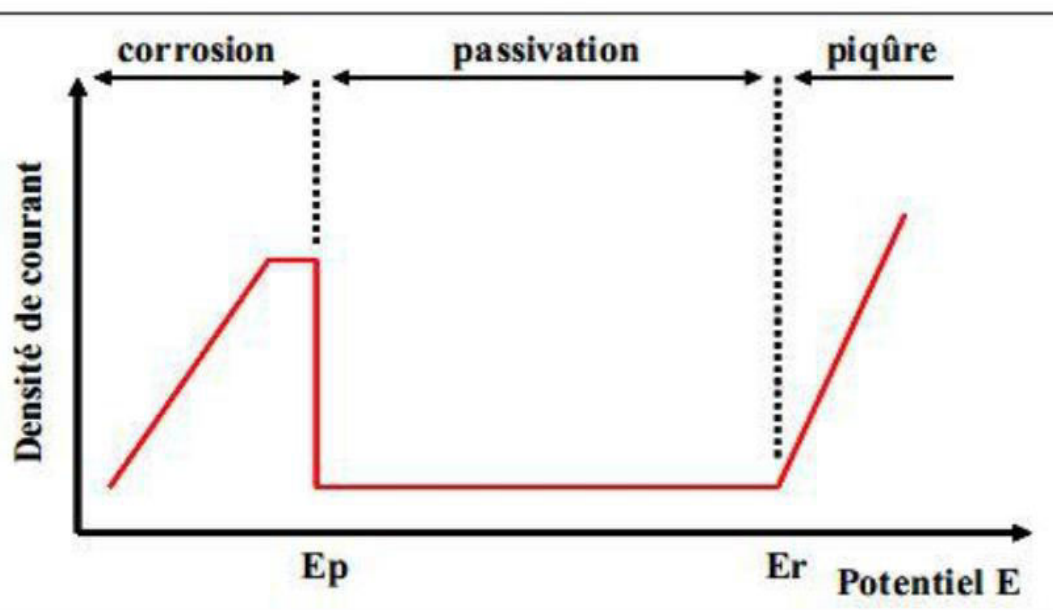


Figure-16 Caractéristique anodique d'un matériau passivable (Ti, Al, Fe...). E_p = potentiel de début

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



Références bibliographiques

Références bibliographiques

- [1] H.B. BOMBERGER, F.H. FROES, P.H. MORTON, Titanium Technology : Present Status and Future Trends, TDA, Dayton, USA, (1985) 3 .
- [2] B. GELAS, M. ARMAND, L. SERAPHIN, R. TRICOT, Titane et alliages de titane, Techniques de l'Ingénieur m557 (1976) .
- [3] M. NIINOMI, Materials Science Engineering A243 (1998) 231-236.
- [4] H.B. BOMBERGER, F.H. FROES, P.H. MORTON, Titanium Technology : Present Status and Future Trends, tda, dayton, usa, (1985) 3 .
- [5] B. GELAS, M. ARMAND, L. SERAPHIN, R. TRICOT, Titane et alliages de titane, Techniques de l'IngénieurM557 (1976) .
- [6] M. NIINOMI, Materials Science Engineering A243 (1998) 231-236.
- [7] M. GEETHA, A.K. SINGH, R. ASOKAMANI, A.K. GOGIA, Materials Science 54 (2009) 397-425
- [8] R. R. BOYER, Materials Science and Engineering A213 (1996) 103-114.
- [9] Centre Hospitalier Régional de Rouen. Les arthroplasties de la hanche : évaluation et coût. Gest Hosp 1987;269:521-5.
- [10] ALHO A, LEPISTO J, YLINEN P, PAAVILAINEN T. Cemented Lubinus and Furlog total hip end prosthesis: a 12-year follow-up study of 175 hips comparing the cementing technique. Arch Orthop Trauma Surg2000;120:276-80.
- [11] COURT C, NORDIN JY. Prothèses totales de hanche : les choix du chirurgien. In: Groupe d'Étude et de Travail en Radiologie Ostos articulaire. Imagerie de la hanche. Montpellier: Sauramps Médical; 1999. p. 311-30.
- [12] LAQUEUSE M, WITVOET J. Quelle prothèse totale de hanche choisir ? ActualRhumatol 1999;437-51.
- [13] M. SIDAHMED OULD ETHMANE prothèse totale de hanche dans le service de chirurgie orthopedique et traumatologique du chu de kati. these doctorat. 21 /02/ 2015.p4.

- [14] M. SIDAHMED OULD ETHMANE prothèse totale de hanche dans le service de chirurgie orthopedique et Traumatologique du chu de kati. thèse doctorat. 21 /02/ 2015.p5.
- [15] Prothèse Totale de Hanche | Chir-Ortho.com [Internet]. [cité 23 août 2017]. Disponible sur:<http://chir-ortho.com/informations-medicales/hanche/coxarthrose/prothese-totale-de-hanche/>
- [16] Prothèse Totale de Hanche | Chir-Ortho.com [Internet]. [cité 23 août 2017]. Disponible sur:<http://chir-ortho.com/informations-medicales/hanche/coxarthrose/prothese-totale-de-hanche/>
- [17]. PHILIPPE MP, MARTIN E, HUMMER J, GACON G, DAMBREVILLE A, RAY A. The ESOP-HA modular cementless femoral stem: a study of the results of 165 hip arthroplasties with a minimum of 10- year follow-up. Eur J OrthopSurgTraumatol. 2005;15(4):275-85.
- [18]. YU H, LIU H, JIA M, HU Y, ZHANG Y. A comparison of a short versus a conventional femoral cementless stem in total hip arthroplasty in patients 70 years and older. J Orthop Surg.2016;11:33.
- [19] SHIN Y-S, SUH D-H, PARK J-H, KIM J-L, HAN S-B. Comparison of Specific Femoral Short Stems and Conventional-Length Stems in Primary Cementless Total Hip Arthroplasty. Orthopedics. 2016;39(2):e311-317.
- [20] RIESGO AM, HOCHFELDER JP, ADLER EM, SLOVER JD, SPECHT LM, IORIO R. Survivorship and Complications of Revision Total Hip Arthroplasty with a Mid-Modular Femoral Stem. J Arthroplasty [Internet]. [cité 10 sept 2015]; Disponible sur: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0883540315005495>
- [21] SAKAI T, OHZONO K, NISHII T, MIKI H, TAKAO M, SUGANO N. A modular femoral neck and head system works well in cementless total hip replacement for patients with developmental dysplasia of the hip. J Bone Joint Surg Br. 2010;92(6):770-6.
- [22] MUKKA S, MELLNER C, KNUTSSON B, SAYED-NOOR A, SKÖLDENBERG O. Substantially higher prevalence of postoperative peri-prosthetic fractures in octogenarians with hip fractures operated with a cemented, polished tapered stem rather than an anatomic stem. ActaOrthop. 2016;87(3):257-61.

- [23] COOPER HJ, URBAN RM, WIXSON RL, MENEGHINI RM, JACOBS JJ. Adverse local tissue reaction arising from corrosion at the femoral neck-body junction in a dual-taper stem with a cobaltchromium modular neck. *J Bone Joint Surg Am.* 2013;95(10):865-72.
- [24] DAGNINO A, GRAPPIOLO G, BENAZZO FM, LEARMONTH ID, SPOTORNO L, PORTINARO N. Medium-term outcome in patients treated with total hip arthroplasty using a modular femoral stem. *Hip Int J Clin Exp Res Hip PatholTher.* 2012;22(3):274-9.
- [25] KRISHNAN H, KRISHNAN SP, BLUNN G, SKINNER JA, HART AJ. Modular neck femoral stems. *Bone Jt J.* 2013;95-B(8):1011-21.
- [26] SILVERTON CD, JACOBS JJ, DEVITT JW, COOPER HJ. Midterm Results of a Femoral Stem With a Modular Neck Design: Clinical Outcomes and Metal Ion Analysis. *J Arthroplasty.* 2014;29(9):1768-73.
- [27] MATSENKO L, CHEN AF, DEIRMENGIAN GK, HOZACK WJ, SHARKEY PF. Catastrophic Femoral HeadStem Trunnion Dissociation Secondary to Corrosion. *J Bone Joint Surg Am.* 2016;98(16):1400-4.
- [28] GIRARD J. Femoral head diameter considerations for primary total hip arthroplasty. *Orthop TraumatolSurg Res OTSR.* 2015;101(1 Suppl):S25-29.
- [29] DEL BALSIO C, TEETER MG, TAN SC, HOWARD JL, LANTING BA. Trunnionosis: Does Head Size Affect Fretting and Corrosion in Total Hip Arthroplasty? *J Arthroplasty.* 2016;31(10):2332-6.
- [30] LACHIEWICZ PF, HECKMAN DS, SOILEAU ES, MANGLA J, MARTELL JM. Femoral head size and wear of highly cross-linked polyethylene at 5 to 8 years. *ClinOrthop.* 2009;467(12):3290-6.
- [31] LACHIEWICZ PF, SOILEAU ES, MARTELL JM. Wear and Osteolysis of Highly Crosslinked Polyethylene at 10 to 14 Years: The Effect of Femoral Head Size. *ClinOrthop.* 2016;474(2):365-71.
- [32] SINGH JA, SPERLING JW, COFIELD RH. Revision surgery following Total Shoulder Arthroplasty: Analysis of 2,588 shoulders over 3 decades (1976-2008). *J Bone Joint Surg Br* [Internet]. [cité 20 oct 2014];93(11). Disponible sur:
<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC3882033/>
- [33] GELLER JA, MALCHAU H, BRAGDON C, GREENE M, HARRIS WH, FREIBERG

AA. Large diameter femoral heads on highly cross-linked polyethylene: minimum 3-year results. *ClinOrthop*. 2006;447:53-9.

[34] LEE Y-K, HA Y-C, JO W-L, KIM T-Y, JUNG W-H, KOO K-H. Could larger diameter of 4th generation ceramic bearing decrease the rate of dislocation after THA? *J OrthopSci Off J JpnOrthop Assoc*. 2016;21(3):327-31.

[35] TSUDA K, HARAGUCHI K, KOYANAGI J, TAKAHASHI S, SUGAMA R, FUJIWARA K. A forty millimeter head significantly improves range of motion compared with a twenty eight millimeter head in total hip arthroplasty using a computed tomography-based navigation system. *IntOrthop*. 2016;40(10):2031-9.

[36] CROSS MB, NAM D, MAYMAN DJ. Ideal femoral head size in total hip arthroplasty balances stability and volumetric wear. *HSS J Musculoskeletal J Hosp Spec Surg*. 2012;8(3):270-4.

[37] AST MP, LYMAN S, GORAB AH, PARKES N, BOLES J, LEE Y, ET AL. Two Year Clinical Outcomes of Total Hip Arthroplasty Are Not Dependent on Femoral Head Composition. *HSS J* ®.2015;11(2):130-5.

[38] SCHOLL L, LONGARAY J, RAJA L, LEE R, FAIZAN A, HERRERA L, ET AL. Friction in modern total hip arthroplasty bearings: Effect of material, design, and test methodology. *Proc InstMech Eng [H]*. 2016;230(1):50-7.

[39] COURT C, NORDIN JY. Prothèses totales de hanche : les choix du chirurgien. In: Groupe d'Étude et de Travail en Radiologie Ostéoarticulaire. *Imagerie de la hanche*. Montpellier: Sauramps Médical; 1999. p. 311-30.

[40] KIM Y-H, PARK J-W, KULKARNI SS, KIM Y-H. A randomised prospective evaluation of ceramic-onceramic and ceramic-on-highly cross-linked polyethylene bearings in the same patients with primary cementless total hip arthroplasty. *IntOrthop*. 2013;37(11):2131-7.

[41] AMANATULLAH DF, SUCHER MG, BONADURER GF, PEREIRA GC, TAUNTON MJ. Metal in Total Hip Arthroplasty: Wear Particles, Biology, and Diagnosis. *Orthopedics*. 2016;39(6):371-9.

[42] GILLAM MH, PRATT NL, INACIO MCS, ROUGHEAD EE, SHAKIB S, NICHOLLS SJ, ET AL. Heart failure after conventional metal-on-metal hip replacements. *ActaOrthop*. 2016;1-9.

- [43] MATHARU GS, PANDIT HG, MURRAY DW, JUDGE A. Adverse reactions to metal debris occur with all types of hip replacement not just metal-on-metal hips: a retrospective observational study of 3340 revisions for adverse reactions to metal debris from the National Joint Registry for England, Wales, Northern Ireland and the Isle of Man. *BMC Musculoskel et Disord* [Internet]. [cité 18 janv 2017];17. Disponible sur:
<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC5153685/>
- [44] SMITH AJ, DIEPPE P, VERNON K, PORTER M, BLOM AW. Failure rates of stemmed metal-on-metal hip replacements: analysis of data from the National Joint Registry of England and Wales. *The Lancet*. 2012;379(9822):1199-204.
- [45] RAJPURA A, KENDOFF D, BOARD TN. The current state of bearing surfaces in total hip replacement. *Bone Jt J*. 2014;96-B(2):147-56.
- [46] AOUDE AA, ANTONIOU J, EPURE LM, HUK OL, ZUKOR DJ, TANZER M. Midterm Outcomes of the Recently FDA Approved Ceramic on Ceramic Bearing in Total Hip Arthroplasty Patients Under 65 Years of Age. *J Arthroplasty*. 2015;30(8):1388-92.
- [47] WANG S, ZHANG S, ZHAO Y. A comparison of polyethylene wear between cobalt-chrome ball heads and alumina ball heads after total hip arthroplasty: a 10-year follow-up. *J Orthop Surg*. 2013;8:20.
- [48] WHITE PB, MEFTAH M, RANAWAT AS, RANAWAT CS. A Comparison of Blood Metal Ions in Total Hip Arthroplasty Using Metal and Ceramic Heads. *J Arthroplasty*. 2016;31(10):2215-20.
- [49] MACDONALD N, BANKES M. Ceramic on ceramic hip prostheses: a review of past and modern materials. *Arch Orthop Trauma Surg*. 2014;134(9):1325-33.
- [50] WANG W, GUO W, YUE D, SHI Z, ZHANG N, LIU Z, ET AL. Fourth-generation ceramic-on-ceramic total hip arthroplasty in patients of 55 years or younger: short-term results and complications analysis. *Chin Med J (Engl)*. 2014;127(12):2310-5.
- [51] CHEN S-Y, CHANG C-H, HU C-C, CHEN C-C, CHANG Y-H, HSIEH P-H. Metal ion concentrations and semen quality in patients undergoing hip arthroplasty: A prospective comparison between metal-on-metal and metal-on-polyethylene implants. *J Orthop Res*. 2015;n/a-n/a.

- [52] DRUMMOND J, TRAN P, FARY C. Metal-on-Metal Hip Arthroplasty: A Review of Adverse Reactions and Patient Management. *J Funct Biomater*. 2015;6(3):486-99.
- [53] DUMBLETON JH, MANLEY MT. Metal-on-Metal Total Hip Replacement: What Does the Literature Say? *J Arthroplasty*. 2005;20(2):174-88.
- [54] SUTPHEN SA, MACLAUGHLIN LH, MADSEN AA, RUSSELL JH, MCSHANE MA. Prevalence of Pseudo tumor in Patients After Metal-On-Metal Hip Arthroplasty Evaluated with Metal Ion Analysis and MARS-MRI. *J Arthroplasty* [Internet]. [cité 10 sept 2015]; Disponible sur: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0883540315006117>
- [55] AL-HAJJAR M, JENNINGS LM, BEGAND S, OBERBACH T, DELFOSSE D, FISHER J. Wear of novel ceramicon-ceramic bearings under adverse and clinically relevant hip simulator conditions. *J Biomed Mater Res B Appl Biomater*. 2013;101(8):1456-62.
- [56] Article extrait de : Rééducation de la hanche opérée. Disponible sur : www.traitement-chirurgical.wikibis.com/prothese_de_hanche.php consulté le : 23/05/2010.
- [57] Articulation de la hanche. Disponible sur : www.hanche-genou epaule.com, consulté le : 25/05/2010
- [58] Articulation de hanche ;disponible sur : www.hanche-genou epaule .com ,consulté le :25/05/2010
- [59] HUTEN D. Luxations et su luxations des prothèses totales de hanche. Conférences d'enseignement de la SOFCOT 1996, expansion scientifique française, Cahiers d'enseignement de la SOFCOT; 55, 19-46.
- [60] KERBOUL M. Traitement des descellements fémoraux aseptiques des prothèses totales de la hanche Cahiers d'enseignement de la SOFCOT, conférences d'enseignement 199-, pp. 1 à 17.
- [61] OLIVIER H. Traitement des détériorations cotyloïdiens aseptiques des prothèses totales de la hanche. Cahiers d'enseignement de la SOFCOT, conférences d'enseignement 1995, pp. 23 à 34.
- [62] M.GRENIER, Microstructure et résistance à l'usure de revêtements créés par fusion laser avec gaz réactifs sur du titane, Thèse de maitre des sciences : Université de Laval, 1998.
- [63] N.FILLOTE, Etude mécanique de l'usure- Modélisation par Eléments Discrets des débits

de troisième corps solide -, Thèse de doctorat : Institut national e des sciences appliquées de Lyon, 2004.

[64]ATTABI SELMA. étude tribologique d'un alliage de titane « Ti6Al4V » traité par nitruration ionique.juin 2016.P4

[65]N.FILLOTE, Etude mécanique de l'usure- Modélisation par Eléments Discrets des débits de troisième corps solide -, Thèse de doctorat : Institut national e des sciences appliquées de Lyon, 2004.

[66]A. MILLES, "Les biomatériaux propriétés, applications et perspectives", Mémoire d'ingénieur d'état Université de Batna. (2007).

[67]G. TEXIER, "Elaborations et caractérisations micro et nano structurales des alliages à base de titane à destination biomédicale", Thèse, INSA de Rennes. N° D 05-20 (2005).

[68]H.F. HILDEBRAND & J.C. HORNEZ, "Biological response and biocompatibility", Metals as Biomaterials. éd. Wiley and Sons. (1998), 265-290.

[69]G. NICOLAS, D. GEIGER, C. ODDOU, C. HAMONET, "Des fils d'alliages à mémoire de formes utilisés comme actionneurs d'orthèses dynamiques programmables", Procédions du Colloque Mécano-Transduction. (2000), 123-130.

[70]WILLIAM, D.F. Definition in Biomaterials. In: Progress in Biomedical Engineering. Amsterdam: Elsevier; 1987: 67

[71]WILLIAMS DF. - The Williams dictionary of biomaterials - Liverpool (United Kingdom),
Liverpool University Press, 1999.

[72]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).

[73]J.A DISEGI AND L.ESCHBACH. Stainless steel in bone surgery. Injury, International Journal of the Care of the injured, 31 : 2-6, 2000.

- [74]. AHMED BEN CHEIKH LARBI, élaboration de revêtements prothétiques : Caractérisation physico-chimique, structurale et mécanique. these doctorat. Université de Tunis. Le 30 septembre 2016P27.
- [75]E. BARRA ROSA AND P. LEHR. Caracterisation général du titane et de ses alliages. Rapport de recherche 118 ENSTA 1979
- [76]COMBRES Y., Propriétés du titane et de ses alliages, Techniques de l'Ingénieur, Traité des Matériaux Métalliques, M 557, vol. M2III (1999)
- [77]COMBRES Y. ET CHAMPIN B., Traitements thermiques des alliages de titane, Techniques de l'Ingénieur, Traité des Matériaux Métalliques, M 1 γγ5, vol. M4 (1λλ5).
- [78]COMBRES Y, CHAMPIN B. - Traitements thermiques des alliages de titane Technique de l'ingénieur, 1995, M1335, 1-24.
- [79]COMBRES Y. - Mise en forme des alliages de titane - Technique de l'ingénieur, 2010, M3160, 114.
- [80]Dorozhkin, S. V. AND M. EPPLE (2002). "Biological and medical significance of calcium phosphates." *Angewandte Chemie International Edition* 41(17): 3130-3146
- [81]HEUGHEBAERT, J. C. AND G. MONTEL (1977). "Étude de l'évolution de l'orthophosphate tricalcique non cristallin en phosphate apatitique à la faveur d'une réaction chimique, à température ordinaire." *Revue de Physique Appliquée* 12(5): 691-694.
- [82]FERNANDEZ, E., F. GIL, M. GINEBRA, F. DRIESSENS, J. PLANELL AND S. BEST (1999). "Calcium phosphate bone cements for clinical applications. Part II: precipitate formation during setting reactions." *Journal of Materials Science: Materials in Medicine* 10(3): 168-183.
- [83]WUTHIER, R. E., G. S. RICE, J. E. B. WALLACE, R. L. WEAVER, R. Z. LEGEROS AND E. DAVID EANES(1985). "In vitro precipitation of calcium phosphate under intracellular conditions: formation of brushite from an amorphous precursor in the absence of ATP." *Calcified tissue international* 37(4): 401-410.
- [84]TROMBE, J. C. (1967). Contribution à l'étude de la carbonatation des apatites par voie sèche, Institut Nationale Polytechnique de Toulouse.

- [85] FARLEY, J. R., J. E. WERGEDAL AND D. J. BAYLINK (1983). "Fluoride directly stimulates proliferation and alkaline phosphatase activity of bone-forming cells." *Science* 222(4621): 330.
- [86] YOUNG, E., A. MYERS, E. L. MUNSON and N. M. CONKLIN (1969). "geological Survey research 1969." US Geological Survey professional paper: 84.
- [88] SANDRINE AMELIO évolution microstructurale d'un alliage a base tial. institut national polytechnique de lorraine Thèse de doctorat ;Soutenue publiquement le 10 octobre 2005.P4
- [89] CECILE FIZANNE-MICHEL évaluations par nano indentation des propriétés mécaniques locales d'alliages de titane superplastiques .7/11/2014.P9.
- [90] G. LÜTJERING, J.C. WILLIAMS, *Titanium*, Springer (2007)
- [91] R. BOYER, G. WELSCH, E.W. COLLINGS, *Materials Properties Handbook : Titanium Alloys*, ASM International (1994)
- [92] C. LEYENS, M. PETERS, *Titanium and Titanium Alloys : Fundamentals and Applications*, Wiley-VCH (2005)
- [93] A. ZARKADES, F.R LARSON, *The science, Technology and Application of Titanium*, PergamonPress, Oxford, UK, (1970) 933
- [94] Y. COMBRES, *Propriétés du titane et de ses alliages*, *Technique de l'ingénieur*, traité matériaux métalliques M557 (1994)
- [95] M. LONG, H. J. RACK, *Biomaterials* 19 (1998) 1621-1639
- [96] B. CHAMPIN, B. DE GELAS, *Traitements thermiques des alliages de titane*, *Techniques de l'Ingénieur* M1335 (1983)
- [97] CECILE FIZANNE-MICHEL évaluation par nano indentation des propriétés mécaniques locales d'alliages de titane superplastiques .these de doctorat.7/11/2014. 16
- [98] R.E. CURTIS, R.R. BOYER, J.C. WILLIAMS, *Transactions of the American Society for Metals* (ASM) 62 (1969) 457-469

- [99] H. MARGOLIN, J.C. WILLIAMS, J.C. CHESNUTT, G. LÜTJERING, Titanium'80 Science & Technology, Proceedings of the 4th International Conference on Titanium (1980) 169-216
- [100] T. FURUHARA, S. TAKAGI, H. WATANABE, T. MAKI, Metallurgical and Materials Transactions A (1996) 1635-1646
- [101] M. GEETHA, A.K. SINGH, R. ASOKAMANI, A.K. GOGIA, Materials Science 54 (2009) 397-425
- [102] f. Prima, p. Vermaut, g. Texier, d. Ansel, t. Gloriant, scriptamaterilia 54 (2006) 645-648
- [103] P.J. BANIA, J. MET. 41 (1994) 16-19
- [104] I. WEISS, S.L. Semiatin, Materials Science and Engineering A243 (1998) 46-65
- [105] S. BANERJEE, P. Mukhopadhyay, Phase transformations: Examples from titanium and zirconium alloys (2007) 21-23
- [106] B. REVIL-BAUDARD, Simulation du comportement mécanique des alliages de titane pour les procédés de mise en forme à froid, Thèse de doctorat, Ecole nationale supérieure des mines de Paris (2010)
- [107] J.A. PLANELL, F.J. GIL, "Contribution of metals and alloys to the design and development of biomaterials", Anales de Química Int. E d. 93 (1997), 17-21.



CHAPITRE II

CHAPITRE II : L'ETUDE COMPARATIVE DES ALLIAGES ETUDIERS

II.1.LES ALLIAGES ETUDIERS

INTRODUCTION

Dans le domaine médical où nous devons remplacer une pièce biologique qui subit le poids des charges (dents, phalange, omoplate) ou du corps (vertèbre, hanche), le titane et ses alliages ont pris une place de plus en plus importante car ce sont des matériaux alliant la biocompatibilité à de bonnes propriétés physiques et mécaniques. La combinaison chimique des alliages titane varie selon les éléments d'addition au titane 'pur', entraînant une modification des caractéristiques chimiques et physiques de l'alliage. Le champ des applications médicales utilisant l'alliage titane est alors élargi [1]

II.1.1L'ALLIAGE DE TITANE (TA6V)

II.1.1.1COMPOSITION DE TITANE(TA6V)

La composition du titane TA6V (Ti-Al-6%-V-4%) est répertoriée dans le Tableau 1. Il est composé majoritairement de titane (Ti), d'aluminium (Al), et de vanadium (V). Les autres éléments d'addition comme l'oxygène (O) ou le carbone (C) restent en faible quantité, mais contribuent aux performances mécaniques de l'alliage TA6V. Par exemple, le TA6V ELI (Extra LowInterstitial) dont les concentrations en oxygène (0.13 %) et en fer (0.25 %) sont moindres, a une résistance mécanique inférieure au TA6V traditionnel

Tableau 1 : Composition du titane TA6V (TIMET)[2]

	MIN	MAX
Titane(TI)	88.1 %	91 %
Aluminium(AL)	5.50 %	6.75 %
Vanadium(v)	3.50 %	4.5 %
Fer(Fe)	--	0.30 %
Oxygène(O)	--	0.20 %
Carbone(C)	--	0.08 %
Azote(N)	--	0.05 %
Hydrogène(H)	--	0.015 %
Yttrium(Y)	--	%0.005

II.1.1.2. LA MORPHOLOGIE DE L'ALLIAGE (TA6V)

La température de chauffe ainsi que la vitesse de refroidissement lors de la mise en œuvre de l'alliage sont les deux facteurs agissant sur la microstructure de l'alliage. Pour la mise en œuvre d'un alliage ($\alpha + \beta$), quatre Possibilités de traitements thermiques s'offrent à l'utilisateur. [3]

Le premier traitement est le traitement de référence, le recuit + la détente ($T = 735\text{ °C}/2\text{ h} +$ refroidissement lent, l'air). Ce traitement thermique est réalisé dans le domaine α après une déformation à chaud (procédé de forgeage). Les lamelles α ont été brisées lors du forgeage et recristallisées avec ce traitement créant ainsi des nodules sphériques. La structure obtenue a une morphologie équiaxe. Cette structure est la plus stable du TA6V avec le meilleur compromis entre les différentes propriétés mécaniques (Figure 1d).

Le deuxième traitement thermique est le recuit dans le domaine β . La température de chauffe est au-dessus de la température du Transus β . Un refroidissement rapide de la phase β conduit à une structure aiguillée et lorsque la vitesse de refroidissement diminue, les aiguilles deviennent des lamelles. Un refroidissement rapide comme la trempe à l'eau, aboutit à une structure aciculaire ou aiguillée. La phase β se transforme en aiguilles martensitiques noté α' . Ces aiguilles ont la morphologie hpc mais conservent les propriétés des grains β (Figure 1a). [4]

En revanche, lors d'un refroidissement plus lent, la structure de l'alliage est lamellaire et de type Widmannstätten [5]. La recristallisation a le temps de s'opérer (Figure 1b). Ces morphologies structurales baissent la ductilité du matériau.

Le troisième traitement thermique est la mise en solution avec revenu. Le titane est chauffé dans le domaine α avec un refroidissement rapide puis un revenu est appliqué $T = [900\text{ °C} ; 970\text{ °C}]$ pendant $t = [0,1\text{ h} ; 1\text{ h}] +$ trempe à l'eau + revenu 1 $T = [480\text{ °C} ; 560\text{ °C}]$ pendant $t = [4\text{ h} ; 12\text{ h}]$ ou revenu 2 $T = [570\text{ °C} ; 700\text{ °C}]$ pendant $t = [2\text{ h} ; 4\text{ h}]$. Ce traitement aboutit à une structure duplex (Figure 1c). La limite élastique et la résistance à la rupture augmentent d'autant plus que la vitesse de refroidissement est élevée.

Le dernier traitement est le recuit de recristallisation avec un refroidissement lent ($T = 925\text{ °C}/4\text{ h} +$ refroidissement lent). La structure obtenue est la structure équiaxe, légèrement plus fine que la première (Figure 1d). La ductilité et la tenue en fatigue en sont améliorées.

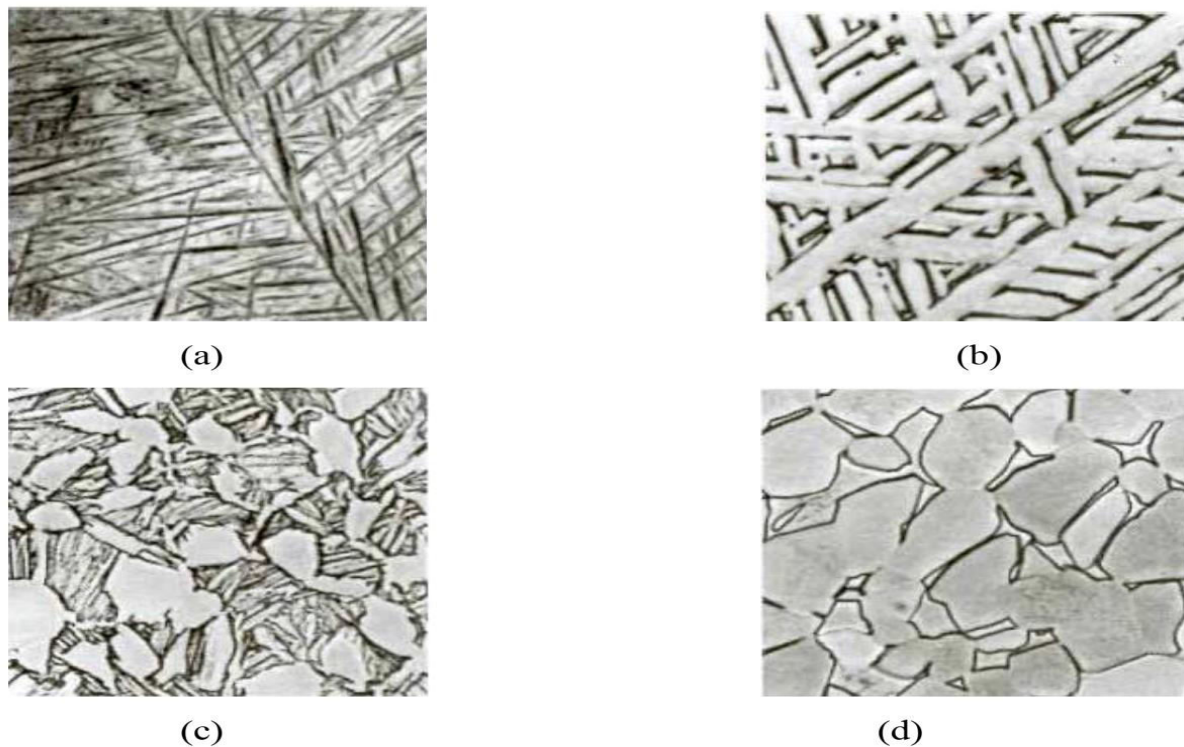


Figure 1: Microstructure du TA6V : (a) Structure aciculaire, (b) Structure lamellaire Widmannstätten, (c) Structure duplex, (d) Structure équiaxe, [6]

II.1.1.3. Les propriétés mécaniques de l'alliage TA6V

Les propriétés mécaniques de l'alliage TA6V vont dépendre des traitements thermiques appliqués lors de sa mise en œuvre. Selon la température utilisée pour la chauffe du matériau et le moyen de refroidissement adopté, sa microstructure est très différente et a posteriori ses propriétés mécaniques également. Les propriétés mécaniques et thermiques du titane TA6V ($\alpha + \beta$) recuit $T = [700\text{ °C} ; 785\text{ °C}]$ noté n°1 et du TA6V ($\alpha + \beta$) mise en solution à $T = [900\text{ °C} ; 955\text{ °C}]$ et vieilli à $T = 540\text{ °C}$ notée n°2 sont présentées dans le Tableau 2. La microstructure du TA6V n°1 est proche de la microstructure représentée en Figure 1d et la microstructure du TA6V n°2 est proche de la microstructure représentée en Figure 1a.

CHAPITRE II : L'ETUDE COMPARATIVE DES ALLIAGES ETUDIERS

Tableau 2 : Propriétés du TA6V pour deux traitements thermiques [7]

Grandeur physique	TA6V n°1	TA6V N°2	Unité
Masse volumique(ρ)	4.43	4.43	g.cm^{-3}
Module de Young(E)	113800	114000	MPa
Coefficient de poisson(ν)	0.342	0.33	--
Limite élastiques à 0.02%($R_{0,2\%}$)	880	110	MPa
Limite à la rupture(R_m)	950	1170	MPa
Allongement (A%)	14	10	--
Ténacité (k_{ic})	75	43	$\text{MPa.m}^{-1/2}$
Dureté Vickers(Hv)	349	396	H_v
Conductivité thermique(λ)	6.7	6.7	$\text{W.m}^{-1}\text{K}^{-1}$
Capacité thermique massique(C_p)	526.3	526.3	$\text{J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$
Température de fusion(T_f)	1660	1660	$^{\circ}\text{C}$
Transus β	980	980	$^{\circ}\text{C}$

D'après le Tableau 2, le TA6V a un rapport résistance/poids intéressant. Quel que soit son domaine d'utilisation (température cryogénique ou haute température), il reste performant mécaniquement (Figure 2). C'est pourquoi cela le rend indispensable dans le domaine aéronautique

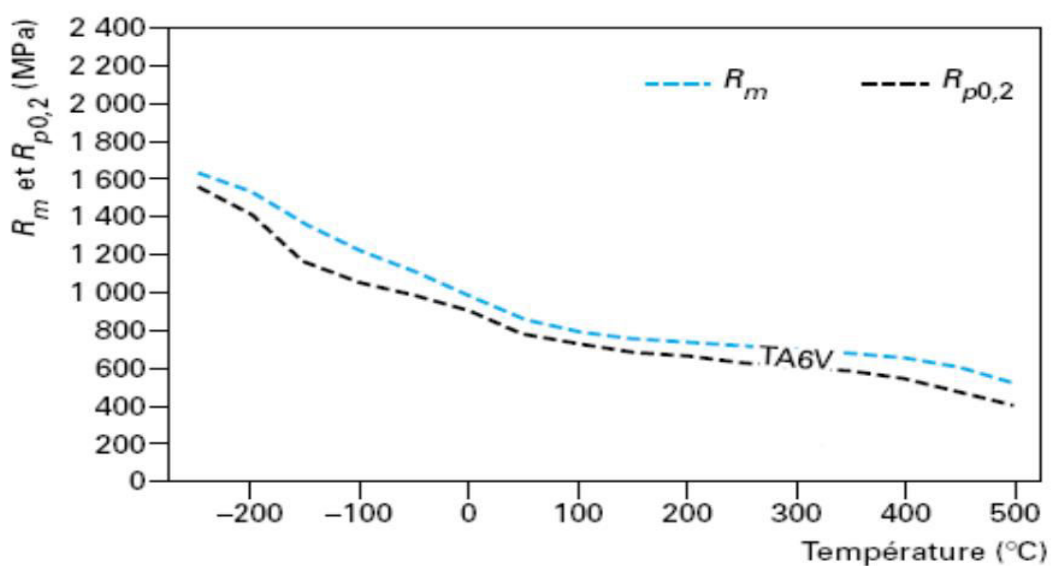


Figure 2 : Influence de la température sur les caractéristiques mécaniques du TA6V recuit.[6]

II .1.1.4. Propriétés biologiques de l'alliage (TA6V)

Le titane est un matériau bien toléré par l'organisme c'est-à-dire biocompatible. Sa grande réactivité favorise la formation d'une couche d'oxyde en surface au contact de l'air. L'épaisseur de cette couche varie en fonction du mode de préparation de la pièce et des éléments d'addition de l'alliage.

A l'interface du biomatériau et des tissus environnants, des réactions se déroulent. Elles ont des répercussions sur les cellules des tissus hôtes et peuvent être à l'origine de nombreuses irritations (inflammations, allergies) ou au contraire, avoir un effet stimulant pour la régénération des tissus environnants [8]

Les interactions entre les cellules des tissus environnants et le matériau permettent de reconstruire au contact de l'implant les tissus lésés et d'implanter activement l'implant dans le tissu hôte.

Les interactions entre l'environnement biologique tels que les tissus durs ou mous environnant l'implant, le sang et le liquide corporel, peuvent provoquer à l'interface des biomatériaux de nombreuses réactions non désirées (inflammatoires, mutagènes, carcinogènes...).

Les réactions qui se produisent à l'interface entre le biomatériau et les tissus environnant l'implant se déroulent durant les premières secondes ou minutes de mise en contact. Elles peuvent aussi durer aussi sur plusieurs mois ou même sur plusieurs années et engendrer des dommages cellulaires de grande étendue comme la lyse de tissu. Par des contraintes mécaniques à l'interface, ou l'endommagement de cellules par des ions toxiques libérés par bio corrosion. Le matériau peut ainsi être modifié au cours du temps pendant toute la durée de l'implantation.

Enfin, il est à noter que des effets à distance peuvent être provoqués par des particules détachées par des mécanismes chimiques ou tribologiques. Ces particules sont dispersées dans tout l'organisme par les fluides corporels. L'implant est alors, au mieux, toléré mais il n'est pas intégré dans le tissu hôte de l'organisme [9]

Le Ti-6Al-4V répond bien aux définitions données par la société européenne des biomatériaux en 1986 à Chester. Le Ti-6Al-4V n'est pas reconnu comme corps étranger par l'organisme grâce aux propriétés isolantes de la couche d'oxyde TiO₂ qui limite les échanges électroniques et ioniques [10]

CHAPITRE II : L'ETUDE COMPARATIVE DES ALLIAGES ETUDIERS

II.1.2. L'ALLIAGE DE TITANE Ti-6Al-7Nb

II.1.2.1. Production du Ti-6Al-7Nb

L'alliage Ti-6Al-7Nb est produit par des méthodes de métallurgie des poudres. Les méthodes les plus courantes sont le pressage à chaud, l'injection de métal, le mélange et le pressage. Dans la production de Ti-6Al-7Nb, on utilise habituellement une température de frittage comprise entre 900 et 1400 ° C. La modification de la température de frittage confère au Ti-6Al-7Nb des propriétés différentes telles qu'une porosité et une microstructure différentes. Il donne également une composition différente entre les phases alpha, bêta et alpha + bêta. Au cours des dernières années, les alliages Ti-6Al-7Nb pourraient également être fabriqués par différentes techniques d'impression 3D telles que SLM et EBM. [11]

L'alliage est caractérisé par des propriétés mécaniques avantageuses ajoutées, il a une résistance à la corrosion et une bio tolérance supérieures par rapport aux alliages Ti-6Al-4V. Les propriétés mécaniques de l'alliage dépendent principalement de la morphologie et du volume des fractions de la présence des phases à partir des paramètres obtenus à partir du processus de fabrication, tableau 3.

Tableau 3: Propriétés physiques du Ti-6Al-7Nb

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

II.1.2.2 Procédé de préparation des poudres à application biomédicale

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

a) **Premier broyage** : Les poudres sèches d'HAP et du β -TCP sont mises en suspension dans l'éthanol comme solvant et avec des billes d'agate comme aide au broyage. Les mélanges sont placés dans des jarres en agate à compter un volume utile de 80%, dont 25% est occupé par la poudre, 25% par de l'éthanol et 50% par les billes de broyage. Ce broyage est effectué dans un broyeur planétaire pendant une durée de 3 heures à une vitesse de 200tr/min. Après broyage nous avons procédé à l'étuvage, le tamisage et la calcination des poudres. **Etuvage** : Cette étape consiste à sécher les poudres broyées à une température de 120°C pendant 12h afin d'évaporer l'éthanol.

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

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

Une augmentation de la température avec une vitesse de 2°C/min jusqu'à 900°C. Cette température est inférieure à la température de frittage pour éviter une densification prématurée. Un palier de température à 900°C est maintenu pendant 3 heures.

La diminution de la température est contrôlée jusqu'à l'ambiante, avec une vitesse de 5°C/min. Cette étape a été réalisée dans un four électrique 'AET-TECHNOLOGIE', avec des éléments chauffants du type MoSi₂, et une température réglable jusqu'à 1800°C.

b. Deuxième broyage

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

II.2. TECHNIQUES ET CARACTERISATIONS

INTRODUCTION

Différentes techniques ont été utilisées pour caractérisations microstructurale, électrochimiques telles que : La caractérisation structurale a été effectuée par microscopie optique, microscopie électronique à balayage et par microscopie à force atomique ; La diffraction des rayons X et l'EDS ont été employés respectivement pour identifier la nature des phases et vérifier la composition chimique.

II.2.1 Analyse microstructurale et chimique

II.2.1.1- Analyse chimique

Ti-6Al-4V est un alliage modèle dont la composition chimique est indiquée dans le **tableau 4**. Chaque élément d'alliage a son rôle spécifique. L'aluminium et le vanadium sont les éléments de substitution les plus importants, jouant le rôle de stabilisants de la phase α et de la phase β respectivement. Le carbone, l'oxygène et l'azote ont le même effet, qui rend le métal moins ductile à basse température. Le fer et l'hydrogène sont des stabilisants de la phase β .

Le premier améliore le compromis résistance-ductilité-fluage à moyenne température et abaisse considérablement la température de transus T_{β} , ce qui permet de travailler à température plus basse. Quant à l'hydrogène, sa teneur est maintenue toutefois faible afin d'éviter la fragilisation de l'alliage [12]

Tableau 4: Compositions chimiques de l'alliage de titane Ti-6Al-4V . [13]

Elément	C	O	Fe	Al	V	H	N	Ti
Pourcentage massique %	0,08	0,13	0,25	6	4	0,02	0,05	SOLIDE

II.2.1.2 Analyse par diffraction des rayons

La diffraction des rayons X (DRX) est une des techniques communément utilisées pour identifier les différentes phases présentes au sein d'un matériau ainsi que leurs paramètres de mailles. Elle peut aussi être utilisée pour accéder à des informations quantitatives comme la proportion relative de chacune des phases dans un alliage multi phase

CHAPITRE II : L'ETUDE COMPARATIVE DES ALLIAGES ETUDIERS

par exemple. Elle peut également nous renseigner sur d'éventuels états de contrainte et de textures cristallographiques.

Le diffractomètre utilisé est un Philips PW3710 en configuration de type Bragg-Brentano (montage θ - 2θ) : la source de rayons X est fixe, l'échantillon parcourt un angle θ tandis que le détecteur se déplace d'un angle 2θ (fig. 3). Le rayonnement X est produit par une anode en cuivre dont les raies $K\alpha_1$ (0,15406nm) et $K\alpha_2$ sont isolées par utilisation d'un monochromateur « arrière » en graphite. Les caractéristiques d'alimentation du tube sont une tension de 30 kV et une intensité de 20 mA.

Le faisceau monochromatique de rayons X utilisé en cristallographie a une longueur d'onde de même ordre de grandeur que la distance inter-réticulaire notée d_{hkl} . La diffraction de ce faisceau n'est obtenue que si la famille de plans d'indices de Miller (h k l) est en position de diffraction définie par l'angle de Bragg (fig. 3b). Cette loi de Bragg est traduite par la formule suivante :

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

Avec,

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

L'intensité diffractée par une famille de plans dépend de la valeur du facteur de structure (h,k,l). Ce facteur prend en compte la position et la nature des atomes dans la maille ce qui se traduit par des réflexions d'intensités différentes voire des extinctions. (Le tableau 5) permet de répertorier les règles géométriques pour quelques symétries cristallines.

CHAPITRE II : L'ETUDE COMPARATIVE DES ALLIAGES ETUDIERS

Tableau 5: Règles géométriques pour qu'il y ait diffraction [14].

Structure de cristal	Condition de réflexion
Primitif	Tous les $h k l$
Cubique centré	$(h + k + l)$ pair
Cubique à face centrées	h, k, l tous pairs ou impairs
Hexagonal compact	$h + 2k = 3n, l$ pair $h + 2k = 3n \pm 1, l$ impair $h + 2k = 3n \pm 1, l$ pair

Cette méthode peut être appliquée à un échantillon massif polycristallin formé de petits grains. Les grains de nos échantillons étant orientés au hasard, il existe toujours une famille de plans $\{hkl\}$ donnant lieu à diffraction [15].

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

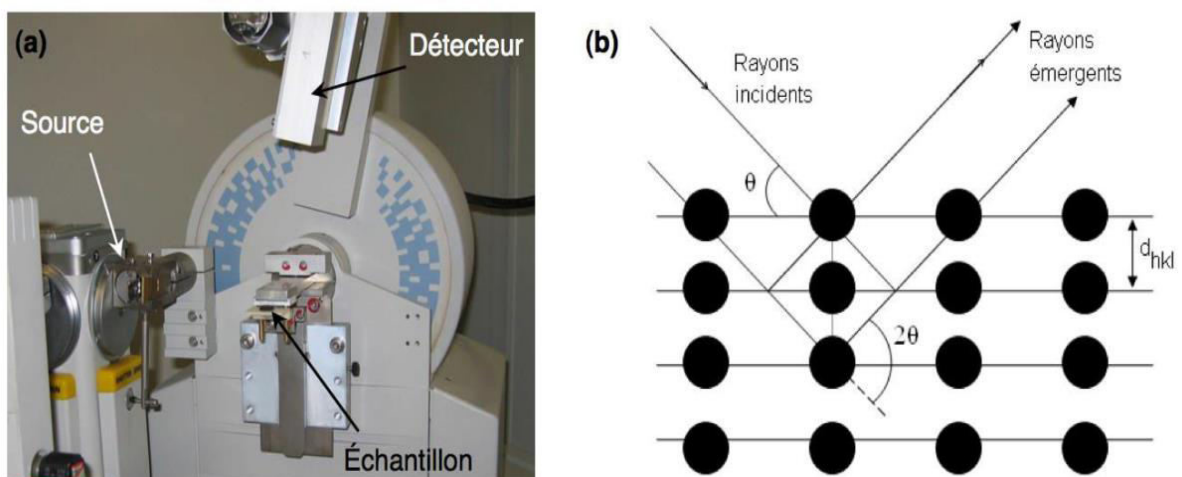


Figure 3 : (a) Diffractomètre en méthode des poudre Philips PW3710, (b) schéma de principe de la diffraction des rayons X [16]

II.2.1.3. Analyse par spectroscopie des rayons X dispersive en énergie (EDS)

Le MEB utilisé est équipé d'un spectromètre à dispersion d'énergie permettant l'analyse chimique des échantillons par microanalyse de l'émission des rayons X. Ces analyses EDS permettent de contrôler la répartition des éléments chimiques en surface de l'échantillon vérifiant ainsi leur état d'homogénéité.

Lors de l'interaction entre le faisceau d'électrons incidents et la surface de la matière, un spectre d'émission X est obtenu. Le spectromètre EDS analyse globalement l'ensemble du spectre de rayons X et la distinction entre les divers rayonnements se fait ultérieurement par une sélection énergétique dans la chaîne électronique. Néanmoins,

l'efficacité (ou rendement) de détection est limitée par l'absorption de la fenêtre de séparation aux faibles énergies et par la non-absorption dans la diode du détecteur aux hautes énergies (fig. 4).

Les analyses qualitatives et quantitatives sont obtenues par le traitement du spectre.

L'analyse qualitative de l'échantillon, permettant d'identifier les éléments présents, est donnée par la position en énergie (ou en longueur d'onde) des raies caractéristiques du spectre X. L'intensité des raies caractéristiques dépend de la teneur massique des éléments constituant l'échantillon [17].

Le spectre global d'une zone montre les éléments présents.

Cependant, cela ne montre pas leur localisation exacte, des pointés d'analyse le permettent.

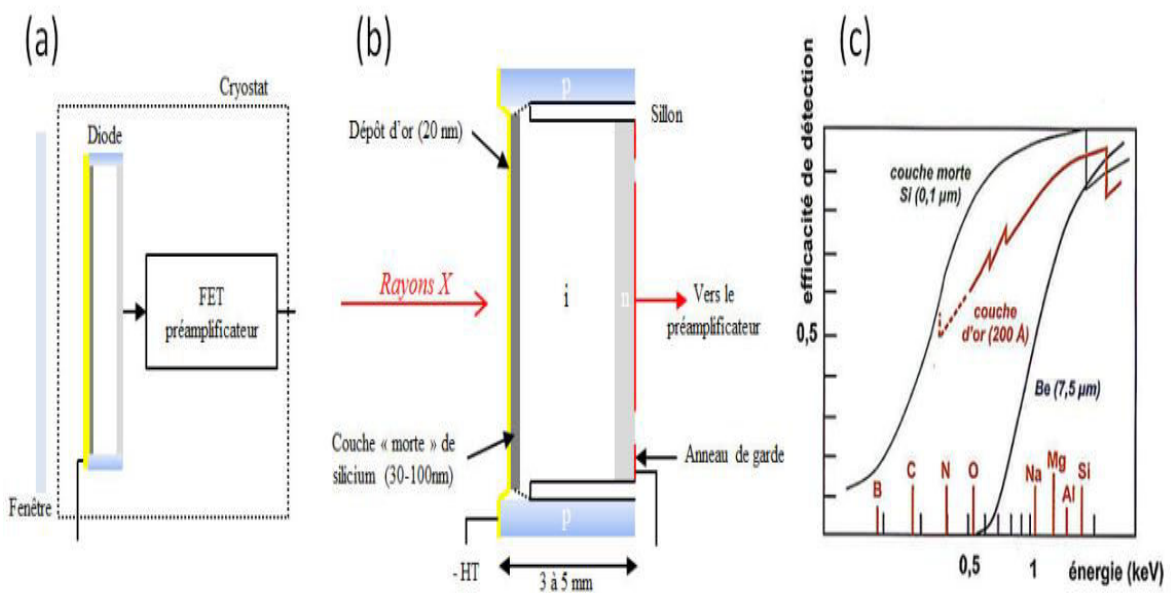


Figure 4: (a) Schéma du détecteur d'un spectromètre à sélection d'énergie, (b) structure d'une diode Si(Li), (c) courbe d'efficacité de détection de la diode [18]

Les conditions opératoires sont importantes pour la fiabilité et la reproductibilité des analyses qualitatives et quantitatives en EDS. Tout d'abord, l'échantillon doit être conducteur, plan et poli dans la mesure du possible. En effet, une surface rugueuse (au sens microscopique, avec des défauts de planéité de l'ordre du micron) entraîne des modifications importantes de l'émission X primaire et donc des erreurs sur les concentrations calculées.

La tension d'accélération est définie avant les analyses en fonction des échantillons à étudier. Pour les échantillons massifs, on utilise systématiquement 20 kV afin de pouvoir détecter tous les éléments du tableau périodique du bore (B) jusqu'à l'uranium (U). La distance de travail (WD: Working Distance), dépend du microscope utilisé et de la géométrie du détecteur EDS dans la chambre. Dans notre cas, le JEOL JSM6400 présente un montage horizontal de l'échantillon et du détecteur (fig. 5), avec une distance de travail fixée à 15mm.

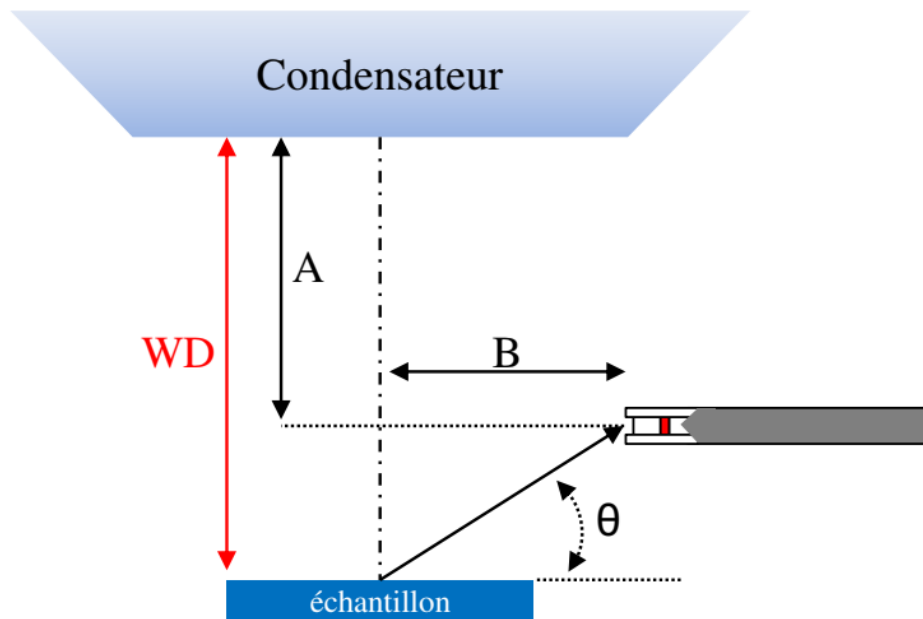


Figure 5: Positionnement géométrique d'un spectromètre EDS [18]

II.2.1.4_Analyse microstructurale par microscope optique:

La microscopie optique est une technique de base utilisée pour contrôler et suivre l'évolution de la microstructure au cours des différents traitements thermiques et mécaniques, comme par exemple vérifier la dimension et la forme des grains. Elle se révèle aussi d'une grande importance pour contrôler l'état de surface du matériau durant la préparation métallographique. Les micrographies ont été effectuées sur un microscope optique LEICA DMRM équipé d'une caméra CCD pour des grossissements allant de x50 à x1000. De plus, ce microscope offre la possibilité d'utiliser le contraste interférentiel pour mettre en évidence de faibles variations de relief [19]

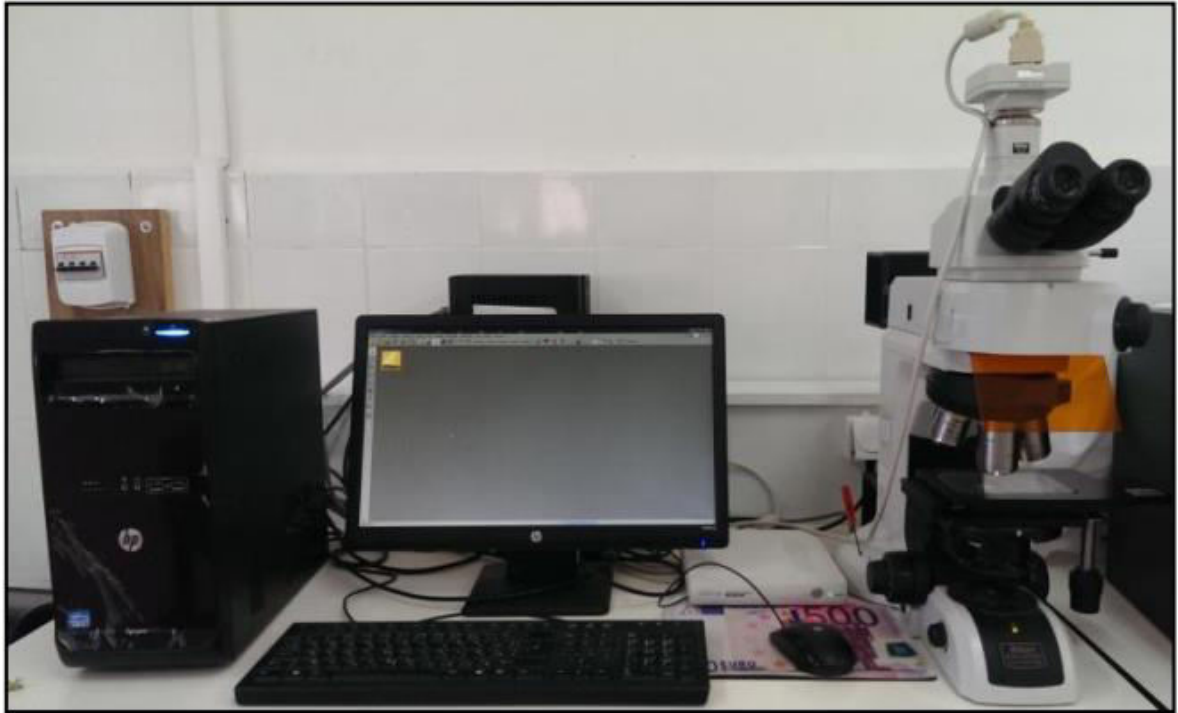


Figure 6 : Vue microscope optique utilisé

II.2.1.5_Microscope électronique à balayage MEB

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique d'imagerie basée sur le principe d'interaction électrons-matière. Différents aspects peuvent être étudiés selon la nature du signal analysé émis par l'échantillon tel que le contraste topographique (électrons secondaires), le contraste chimique et cristallographique (électrons rétrodiffusés) et la composition chimique (rayonnement X) (fig. 7).

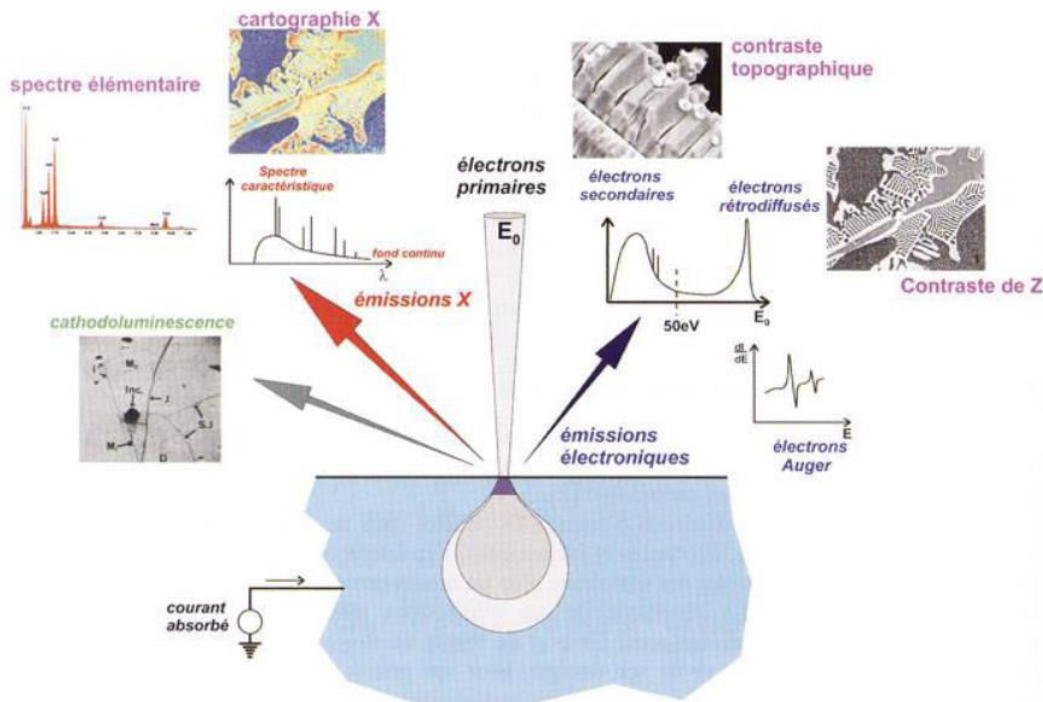


Figure 7 : Principales émissions électroniques et électromagnétiques dues aux interactions d'un faisceau d'électrons avec un échantillon[18].

Les observations sont effectuées avec les microscopes électroniques à balayage de marque JEOL du CMEBA (Centre de Microscopie Electronique à Balayage et microanalyse) de l'université de Rennes 1 [20] :

- un MEB-FEG à effet de champ JSM 6301F, destiné à l'observation d'échantillons secs, conducteurs ou faiblement isolants, avec une excellente résolution, en particulier à basse tension.
- un MEB conventionnel JSM 6400, destiné à l'observation d'échantillons secs et conducteurs et à l'analyse chimique par un spectromètre de dispersion d'énergie OXFORD Link Isis. Il est aussi équipé d'un dispositif EBSD (Electron Backscattered Diffraction) de Lamarque TSL pour l'étude cristallographique de nos alliages.

Au-delà d'une très bonne résolution spatiale de l'ordre du nanomètre, le microscope électronique à balayage permet d'accéder aisément à une très large gamme de grandissement de $\times 10$ à $\times 100000$, voire plus, tout en ayant une profondeur de champs très importante en comparaison de la microscopie optique. Néanmoins elle nécessite une préparation de surface tout aussi importante voire même plus méticuleuse que pour la microscopie optique .

II.2.1.6_ Microscopie à force atomique

Le microscope à force atomique (AFM pour atomique force microscope) est un type de microscope à sonde locale permettant de visualiser la topographie de la surface d'un échantillon [21, 22]. Le principe de l'AFM est de mesurer les différentes forces d'interaction entre une pointe et les atomes de la surface d'un matériau (forces de répulsion ionique, forces de van der Waals, forces électrostatiques, forces de friction, forces Magnétiques...).

La pointe silicium de rayon 10nm est fixée à l'extrémité d'un bras de levier, aussi appelé cantilever.

L'ensemble pointe-levier, appelé micro levier, est solidaire d'un tube piézoélectrique qui assure le mouvement de l'ensemble dans les trois directions de l'espace. Le détecteur utilisé pour mesurer la déflexion du cantilever est un interféromètre à fibre optique. L'extrémité de la fibre optique est positionnée à une distance $d=50\text{nm}$ environ au-dessus du micro levier.

La lumière réfléchie est détectée par une photodiode et traitée comme un signal interférométrique (fig. 8).

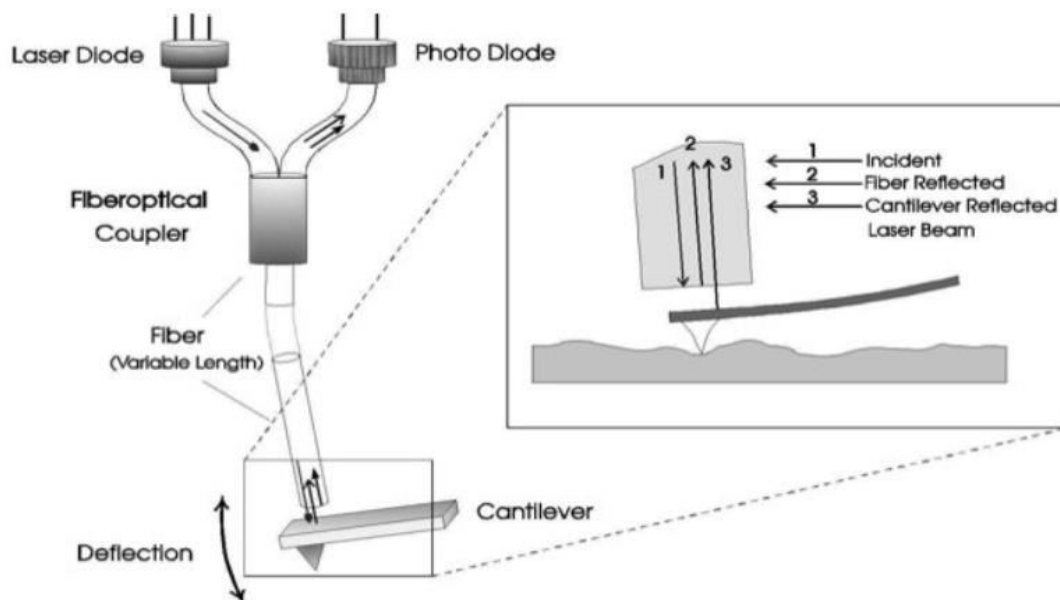


Figure 8 : Schéma de principe de détection de la déflexion du micro levier par interférométrie.[21]

CHAPITRE II : L'ETUDE COMPARATIVE DES ALLIAGES ETUDIERS

Différents modes d'acquisition existent en AFM : le mode contact, le mode non contact et le mode de contact intermittent ou mode Taiping[23].

Les images AFM présentées ici ont uniquement été réalisées en mode Taiping.

- En mode contact, la pointe entre physiquement en contact avec la surface comme dans un dispositif palpeur. Ce mode consiste à sonder les forces de répulsion de courtes portées (quelques nm au maximum), et c'est avec ce mode qu'est obtenue la meilleure résolution. Néanmoins, sur certains échantillons, l'usure et les déformations engendrées par la pointe perturbent la qualité des images (fig. 9a).

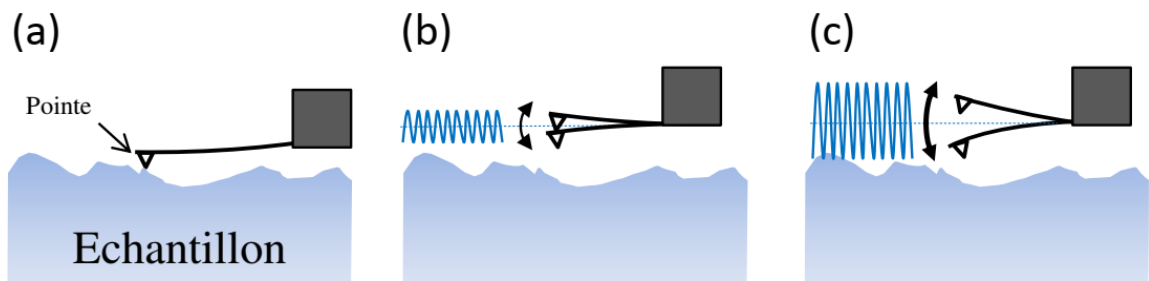


Figure 9 : Schéma de principe de fonctionnement d'un AFM en mode (a) contact, (b) non-contact, et (c) Taiping.[23]

II.2.2_ CARACTERISATIONS ELECTROCHIMIQUES

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

II.2.2.1_ Description de la cellule électrochimique

Les mesures de polarisation Potentiel dynamique et d'impédance peuvent être effectuées dans une cellule en verre, à trois électrodes : une électrode de travail, une contre électrode en platinée une électrode de référence au calomel saturée (SCE). Cette cellule, présentée dans la figure 10, est conçue de façon à maintenir une distance fixe entre les trois électrodes. Le passage du courant dans la cellule est réalisé à travers la contre électrode.

Les mesures électrochimiques ont été conduites en utilisant un potentiel, piloté par un ordinateur. Les courbes de polarisation ont été réalisées à l'aide du logiciel, sur un large domaine de potentiel [-0.7 à 2 V] et une gamme de fréquences comprise entre 10⁻² et 10⁵ Hz. Pour satisfaire la condition de linéarité de la réponse du système électrochimique étudié, l'amplitude de la tension perturbatrice (ΔE) doit être assez faible

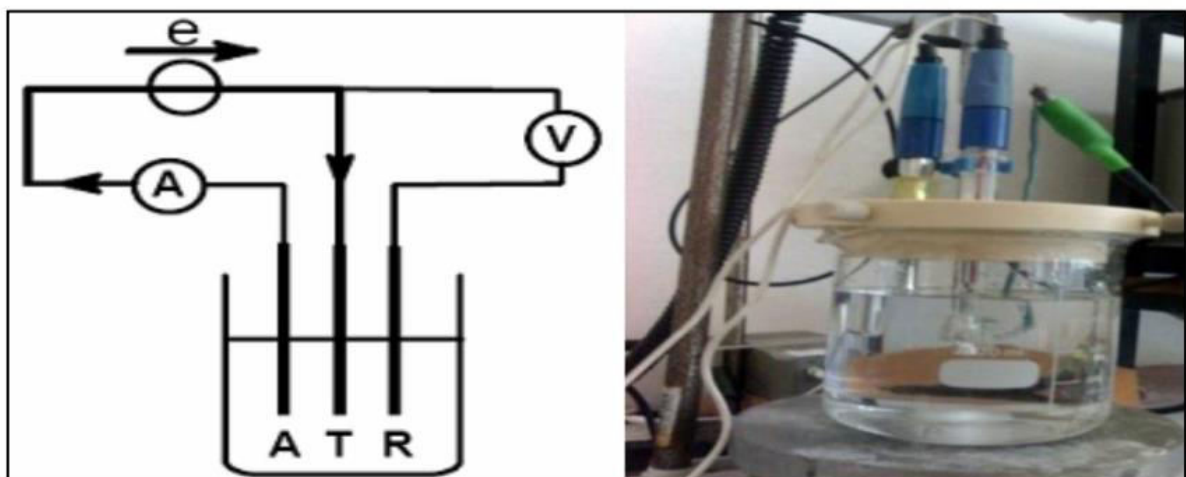


figure 10: Schéma de principe du montage à trois électrodes (à gauche), et une cellule électrochimique à droite.

II.2.2.2_ Choix des paramètres expérimentaux

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

II.2.2.3_ Précautions à prendre

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

- Les dimensions des échantillons doivent être précises et la surface doit être définie et reproductible ;
- La solution doit posséder une composition déterminée invariable au cours de l'essai ;
- L'utilisation d'une cellule à grande capacité s'impose afin de diluer les produits de réaction qui peuvent passer en solution ; La température doit être maintenue constante ;
- L'électrode de référence doit être la plus proche possible de la surface de l'échantillon afin de réduire au maximum l'effet de la résistance de l'électrolyte ;
- Afin de s'assurer d'une reproductibilité acceptable des résultats, les essais sont répétés plus de trois fois pour chaque expérience.

II.2.3- CARACTERISATIONS TRIBOLOGIQUES

II.2.3.1. Définition de la tribologie

La tribologie est la science du frottement, d'usure et de lubrification. Le mot tribologie a été créé en 1966. Il vient du mot grec tribus, le frottement. C'est la science qui étudie les phénomènes susceptibles de se produire lorsque deux corps en contact sont soumis à des mouvements relatifs.

La tribologie s'intéresse à la recherche des méthodes qui permettent de décrire le comportement mécanique des contacts. On s'intéresse donc à l'étude des propriétés des surfaces des corps en contact plutôt qu'à leurs volumes. Quatre éléments interviennent au cours des processus tribologiques : les deux corps frottant, le corps créé dans l'interface (3^{ème} corps) et l'environnement. Des interactions entre ces éléments contribuent à dissiper l'énergie de frottement qui correspond à divers phénomènes : la chaleur générée au niveau des surfaces frottant, l'énergie stockée par déformation plastique, les défauts cristallographiques, l'énergie de surface, vibrations et bruits. Ainsi, la tribologie est une science pluridisciplinaire. L'analyse et l'étude d'un problème tribologique nécessite donc de faire appel à divers domaines scientifiques :

CHAPITRE II : L'ETUDE COMPARATIVE DES ALLIAGES ETUDIERS

- la science des matériaux,
- la cristallographie, parce qu'il faut étudier les propriétés des cristaux et leurs arrangements pour la formation des couches superficielles des pièces,
- la physico-chimie des surfaces, car il faut considérer les propriétés et la composition des couches superficielles,
- la thermodynamique, pour ce qui concerne l'influence des phénomènes thermiques et des hautes températures atteintes lors des chocs d'aspérités sur les comportements des surfaces et sur l'usure,
- la thermochimie, car ces hautes températures engendrent de nombreuses réactions chimiques dans les interfaces.

II.2.3.2. Mécanismes généraux de la tribologie

II.2.3.2.1. Frottement

La force de frottement est la force qui s'oppose au mouvement relatif de deux corps. C'est donc la résistance qui freine ce mouvement. On parle du frottement sec lorsque les deux surfaces frottent sans présence d'un lubrifiant. Si le contact entre les deux solides s'effectue en présence des lubrifiants liquides ou visqueux (huiles, graisses) ou des lubrifiants solides (graphite, MoS₂, revêtements métalliques...), le frottement est dit lubrifié.

On définit le coefficient de frottement μ comme le rapport de la force tangentielle F_x sur la force normale F_z :

$$\mu = \frac{F_x}{F_z}$$

Le coefficient de frottement varie entre 0 et 10, des valeurs supérieures à 1 ne sont en général rencontrées que dans des conditions très particulières comme sous vide. La figure 11 montre les valeurs de coefficient de frottement que l'on peut classiquement obtenir dans diverses situations de frottement. Le tableau 6 présente quelques valeurs de coefficient de frottement attribuées à plusieurs matériaux [24]

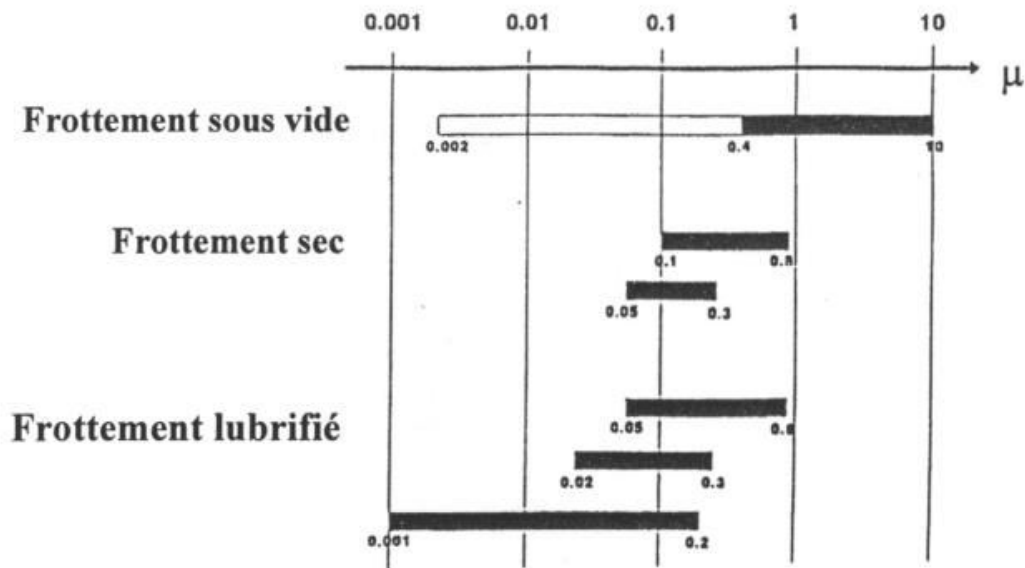


Figure 11: Valeurs de coefficient de frottement associées à plusieurs situations d'après [24]

Tableau 6 : Exemples des -valeurs de coefficient de frottement obtenues pour différents matériaux [24]

Polyéthylène / acier	0,65
Acier inoxydable ferritique / acier	0,53
Carbure de tungstène / carbure de tungstène	0,35
Laiton /laiton	0,24
PTFE /acier	0,18

II.2.3.2.2. Usure

L'usure est le processus de détérioration et d'endommagement des surfaces en contact sous l'effet du frottement. L'usure est générée par plusieurs mécanismes physiques et chimiques. Les principaux mécanismes d'usure connus sont les suivants :

- usure par adhésion : elle se produit par un transfert de matière de l'un des solides sur l'autre. Elle résulte de la formation des micro-jonctions entre les surfaces et la création des micro-ruptures [25].

CHAPITRE II : L'ETUDE COMPARATIVE DES ALLIAGES ETUDIERS

Les aspérités des surfaces en contact sont soumises à des contraintes locales élevées et subissent des déformations élastiques et plastiques qui provoquent un rapprochement des atomes et la création des liaisons interraciales. Ces dernières peuvent être de nature adhésive lorsque l'interface est maintenue (matériaux non métalliques) ou cohésive lorsque l'interface disparaît suite aux mécanismes de fusionnels qui résultent de l'absence ou de la rupture des films superficiels. Le grippage peut avoir lieu si les aspérités de contact ne peuvent plus être cisailées [24].

- usure par abrasion : elle est définie comme le déplacement de matière qui se produit lors du glissement des particules dures contre une surface solide. La perte de matière s'effectue par cisaillement et formation de micro-copeaux ou par déformation plastique. L'usure abrasive se manifeste par la création des rayures, de griffures ou par un effet de polissage [26].

- usure par érosion : elle est produite par l'impact de particules solides contenues dans un fluide en mouvement ou par des particules liquides en milieu gazeux. Celles-ci provoquent une perte de matière. L'usure érosive se manifeste par des fissures et des éclats microscopiques dans le cas des matériaux fragiles et par des piqûres ou des rayures dans le cas des matériaux ductiles ou alors par du polissage [26].

- usure par fatigue : elle se produit lorsque des contraintes cycliques auxquelles sont soumises les aspérités de contact conduisent à plusieurs types d'endommagements. Les causes de ces endommagements peuvent être attribuées à une fatigue mécanique ou thermique. L'usure par fatigue se traduit par des fissures en surface qui peuvent aboutir à des piqûres ou écaillages jusqu'à la rupture [26].

- usure par corrosion : lorsque le frottement se produit dans un environnement réactif (atmosphère, lubrifiant), l'énergie dissipée dans l'interface peut entraîner une réaction chimique particulière entre l'environnement et les surfaces flottantes. Ces réactions tribo-chimiques conduisent à la formation d'une couche superficielle solide, non soluble dans l'environnement, de faible épaisseur, adhérentes aux surfaces flottantes, qui protège contre l'usure adhésive. Le glissement sollicite ensuite ces couches et les particules d'usure formées sont alors des morceaux de cette couche. Ces réactions sont généralement produites lorsque des pressions et températures élevées sont imposées au contact [26].

II.3. CARACTERISATIONS ET DISCUSSIONS

INTRODUCTION

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

II.3.1. CARACTERISATIONS ELECTROCHIMIQUES ET DISCUSSION

II.3.1.1 Résistance de la polarisation (Polarisation potentiel-dynamique)

Les figures II-12 à 14 présentent les courbes de polarisation anodique pour le titane pur, pour l'alliage Ti-6Al-4V et pour l'alliage Ti-6Al-7Nb, respectivement. L'évolution de l'intensité du courant en fonction du potentiel (par rapport à l'électrode au calomel saturée) peut être utilisée dans l'évaluation de la résistance à la corrosion d'un matériau donné dans un milieu corrosif. Comme procédure courante, tous les tests de polarisation ont démarré avec un potentiel négatif de -1,0 V vs. ECS, augmentant jusqu'à des valeurs plus positives. La partie initiale des courbes de polarisation anodique est liée au début du processus de corrosion, où le métal interagit directement avec le milieu, conduisant à une corrosion active. Dans l'étape suivante, une couche de passivation est formée, puis la densité de courant devient constante. Cette couche est constituée d'oxydes métalliques qui protègent le métal contre la corrosion et la cinétique de leur nucléation et de leur croissance a été étudiée (Rosa et al.1996). En tant que caractéristique commune, Les figures II-12 à 14 montrent que dans une troisième étape, le déplacement du potentiel vers une valeur plus positive conduit à une densité de courant croissante. Ce comportement peut être attribué à la rupture de la couche de passivation, et donc à la cessation de la protection du métal donnant naissance à la corrosion par piqûres. Cependant, cette hypothèse n'est pas confirmée lors du balayage inverse du potentiel. Les courbes de polarisation obtenues lors des balayages avant et arrière du potentiel sont superposées et aucun potentiel de piqûre n'est observé. Dans la littérature, il a été démontré que le potentiel de piqûration se produit à des potentiels supérieurs à 6,0 V par rapport à ECS dans les alliages de titane (Aragon et al.1972). De plus, il est possible que la partie des courbes où une densité de courant croissante est observée indique une oxydation du milieu aqueux avec un dégagement d'oxygène conséquent. En considérant les courbes **Des figures**

CHAPITRE II : L'ETUDE COMPARATIVE DES ALLIAGES ETUDIERS

II-12 à 14 cet événement est observé dans une valeur potentielle de $1,35 \pm 0,05$ V par rapport au ECS, et on sait que le potentiel d'équilibre formel pour cette réaction est de 1,48 V par rapport au SCE (Bard et al.1988). [27]

En utilisant la partie anodique de la courbe de polarisation, il est possible d'estimer le comportement à la corrosion d'un métal donné dans un milieu électrolytique, ce qui peut être réalisé en mesurant l'extension de la gamme de potentiels dans laquelle se trouve la couche de passivation. En déterminant l'intensité actuelle de la passivation.

Une comparaison des courbes de polarisation anodique montrées aux **figures II 12a 14** conduit à l'observation que la couche de passivation du titane pur est formée à -0,25 V et que la densité de courant à l'état passif était supérieure à 10^{-6} A / cm². D'autre part, la courbe de polarisation pour l'alliage Ti-6Al-4V montre la formation de la couche de passivation à -0,25 V et la densité de courant dans la région des potentiels sur laquelle l'alliage reste à l'état passif était inférieure à 10^{-7} A / cm². Enfin, l'observation du voltammogramme Ti-6Al-7Nb montre que la couche de passivation est obtenue à -0,4 V, avec une densité de passivation de courant également inférieure à 10^{-7} A / cm². Comme caractéristique commune, la gamme de potentiel dans laquelle les matériaux étudiés restent à l'état passif s'étend sur plus de 1,0 V, alors que seulement 0,5 V au-dessus de -0,25 V par rapport à SCE est suffisant pour qu'un matériau métallique présente une performance adéquate en tant que implant orthopédique (Semlitsch et al.1992). [28]

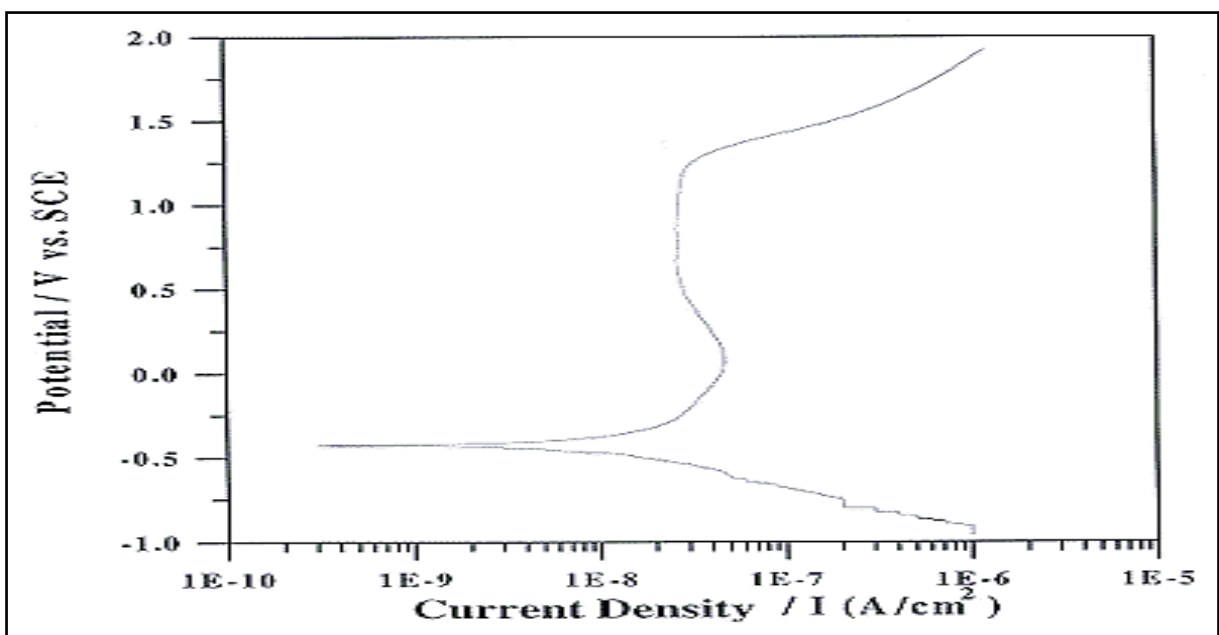


Figure 12: The polarization curve for the pure titanium. Scan rate of 0.1mV/s.

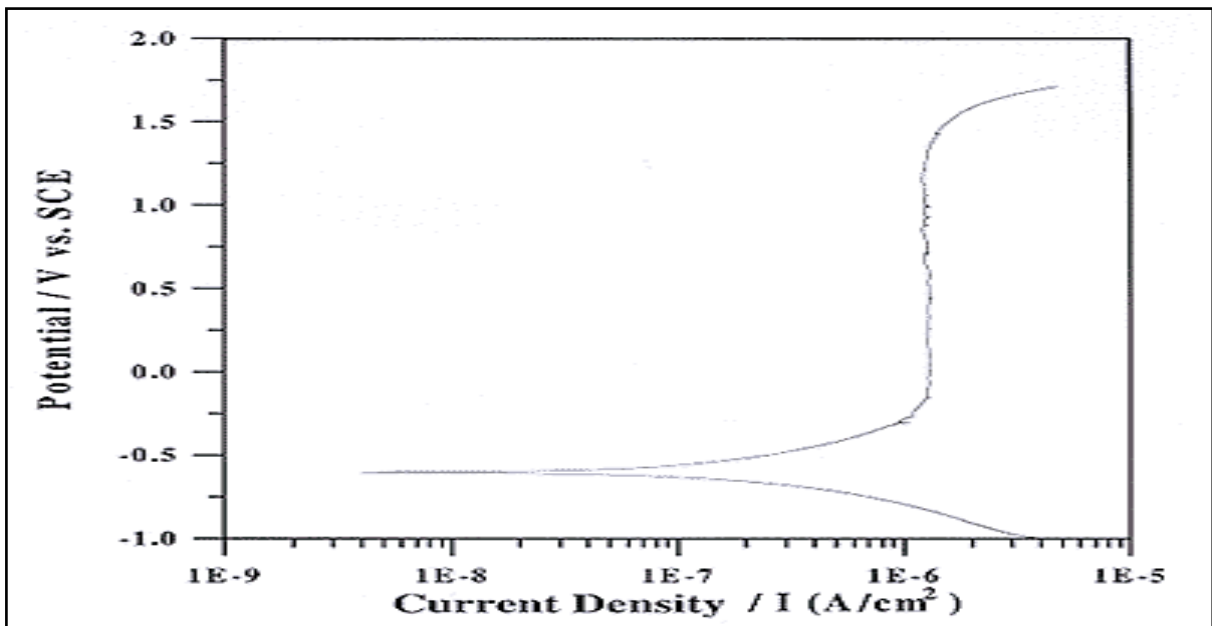


Figure 13: The polarization curve for the Ti-6Al-4V alloy. Scan rate of 0.1mV/s

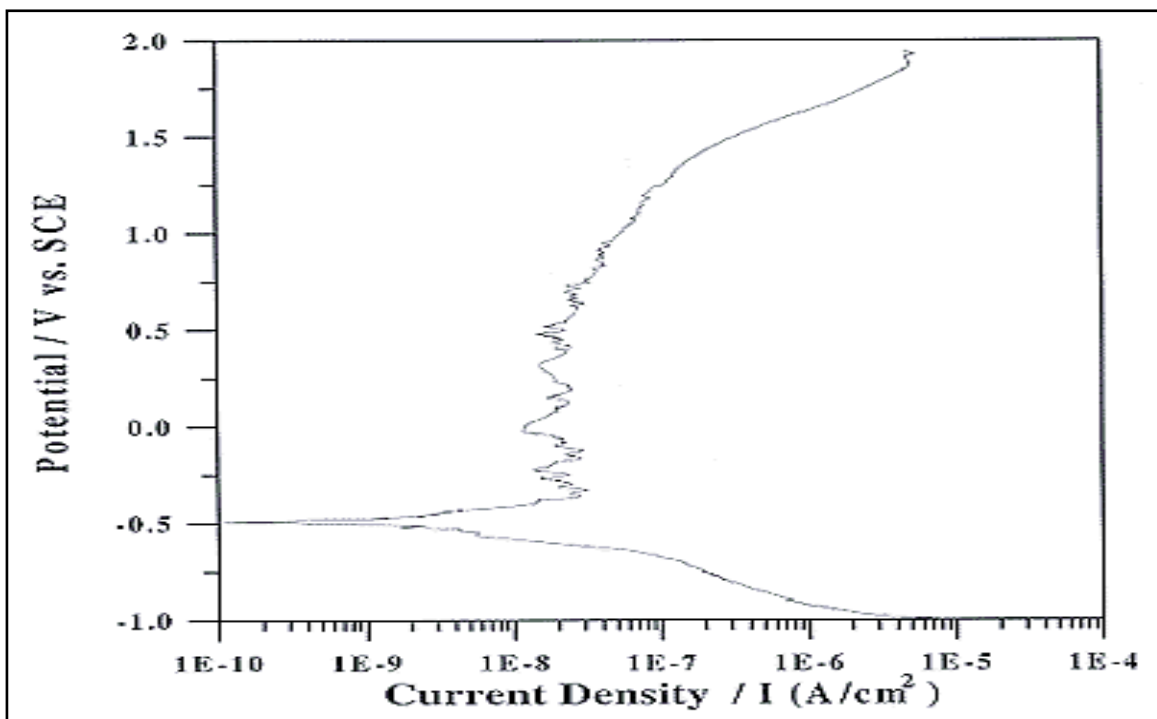


Figure 14: The polarization curve for the Ti-6Al-7Nb alloy. Scan rate of 0.1mV/s

De plus, dans le cas de l'alliage Ti-6Al-7Nb, un phénomène intéressant a été observé. La couche de passivation subit apparemment un processus continu de rupture partielle et de régénération. Cet événement est probablement lié à la présence de niobium dans l'alliage, qui

CHAPITRE II : L'ETUDE COMPARATIVE DES ALLIAGES ETUDIERS

se caractérise par son comportement en tant que métal de valve (Gatti, 1991) probablement catalysé par la présence d'ions chlorure dans l'électrolyte support.

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

Conclusion

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

II.3.2. Spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS)

Les études relatives ont été effectuées à un potentiel de circuit ouvert à l'aide d'un système électrochimique analyseur de fréquence de réponse (FRA). Des échantillons de titane ayant une surface exposée de 1 cm² ont été utilisés comme électrode de travail. Les spectres d'impédance ont été acquis dans la gamme de fréquences de 10⁴ à 10⁻² Hz avec une onde sinusoïdale d'amplitude de 10mV générée par un analyseur de réponse en fréquence. Les

CHAPITRE II : L'ETUDE COMPARATIVE DES ALLIAGES ETUDIERS

parcelles de Nyquist et de Bode ont été obtenues après immersion des spécimens dans la solution d'essai pendant des heures différentes (0, 120, 240 et 360 h). Généralement, trois régions de fréquence se référant aux valeurs de haute, moyenne et basse fréquence sont obtenues à partir des spectres d'impédance.

Ce plateau à haute fréquence du $|Z|$ les valeurs à $f > 10^4$ Hz, avec l'angle de phase approchant 0, donne la valeur de la résistance ohmique ou de la solution, R_s , qui inclut les paramètres suivants: résistance

II.3.2. Spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS)

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

Ce plateau à haute fréquence du $|Z|$ les valeurs à $f > 10^4$ Hz, avec l'angle de phase approchant 0, donne la valeur de la résistance ohmique ou de la solution, R_s , qui inclut les paramètres suivants: résistance

D'électrolyte, géométrie de cellule, impédance des conducteurs et électrode de référence. La région de fréquence intermédiaire (10^3 à 10 Hz) a l'angle de phase maximum et le $\log |Z|$ par rapport à $\log f$ pente approchant -1. Ces réponses d'impédance correspondent au comportement capacitif de l'électrode et décrivent les propriétés diélectriques du film de surface conducteur électronique. La région basse fréquence ($f < 10$ Hz) détecte le processus de transfert de charge électronique, le processus de transfert de masse (diffusion ou migration) ou d'autres processus de relaxation à l'interface film-électrolyte ou dans les pores du film de surface.

Les substrats ont été trempés dans une solution SBF pendant 360 h à 37°C , puis enlevés, lavés à l'acétone et séchés dans un banc propre. La morphologie de surface de l'alliage et sa composition avant et après immersion pendant 360 h ont été réalisées en JSM-

840A microscope électronique à balayage (MEB) en conjugaison avec une analyse par rayons X à dispersion d'énergie (EDS).

II.3.2.1. Résultats d'impédance pour l'alliage Ti-6Al-7Nb dans une solution (SBF)

Les spectres d'impédance pour l'alliage Ti-6Al-7Nb à différentes heures d'immersion (0, 120, 240 et 360 h) dans une solution de SBF sont représentés sous forme de diagrammes de Bode et sont représentés sur les **figures II.15a et b**. **Figure II-15a** montrant le $|Z|$ Le diagramme de Bode présentait une valeur d'impédance élevée à 0 h d'immersion, tandis que les valeurs d'impédance diminuaient avec l'augmentation du temps d'immersion jusqu'à 240 h. Cependant, après 240 h, il n'y a pas eu de changement significatif des valeurs d'impédance. A partir de **la figure II-15b**, l'angle de phase observé à basse fréquence pour une immersion immédiate était proche de -40° . Cependant, à une fréquence intermédiaire, l'angle de phase s'est déplacé à -90° et est resté constant sur une large plage de fréquences, indiquant une réponse quasi capacitive pour l'alliage. Cependant, avec l'augmentation du temps à 240 h d'immersion, l'alliage présentait deux comportements capacitifs distincts. En outre, à basse fréquence, les valeurs d'angle de phase ont été décalées à -60° . A 360 h d'immersion, la nature des parcelles de Bode était similaire à celle de 240 h d'immersion. Les diagrammes Bode plots correspondant pour Ti-6Al-7Nb à 0 et 360 h sont visibles sur la **figure II16**. Les valeurs d'impédance élevée et l'angle de phase de -90° sont indicatifs d'un seul film d'oxyde passif mince présent sur la surface à 0 h d'immersion.

La diminution de la valeur d'impédance observée pendant 240 et 360 h d'immersion indique une diminution de la résistance à la corrosion du film. Les deux comportements capacitifs distincts peuvent être attribués à la formation d'une nouvelle couche en plus de la couche barrière. Les diagrammes de Bode inchangés à 240 et 360 h d'immersion n'ont indiqué aucun autre changement avec une augmentation du temps d'immersion après 240 h. Ce comportement peut être dû à la couverture de surface complète de la nouvelle couche sur la couche barrière. Preuves substantielles de la littérature [\[29,31\]](#) que le film formé en surface, après immersion prolongée dans une solution de SBF, présente une structure à deux couches composée d'une couche intérieure dense et d'une couche externe poreuse.

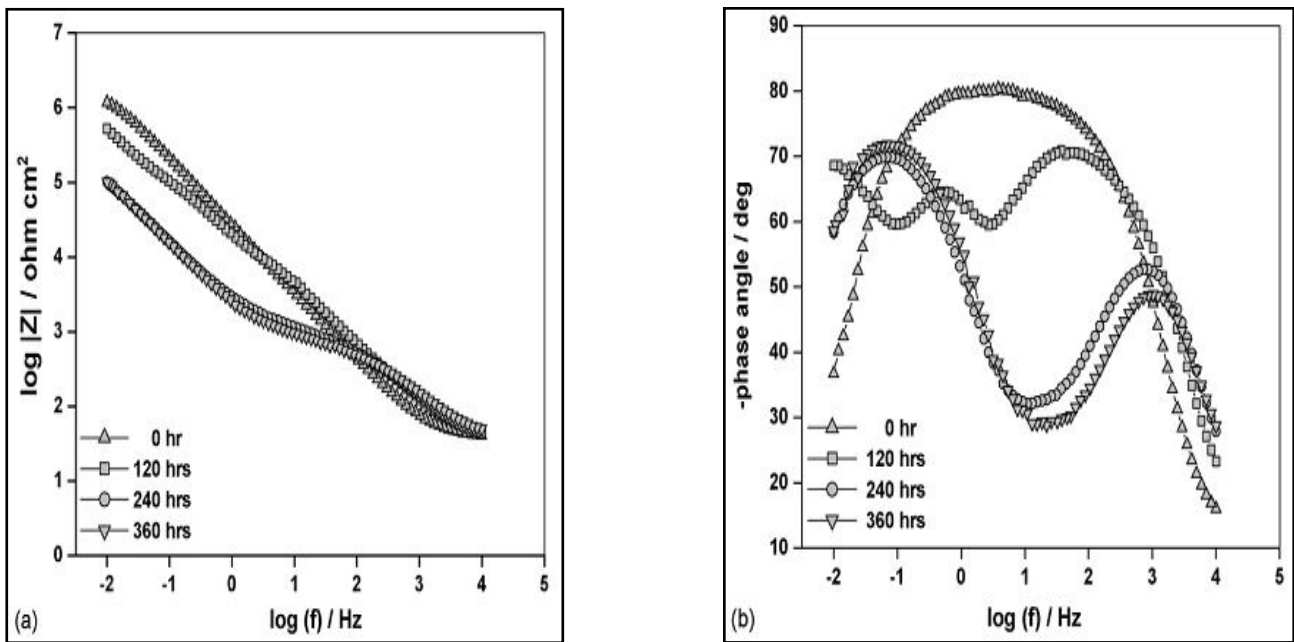


Figure.15 : Courbes d'impédance de l'alliage Ti-6Al-7Nb à différentes heures d'immersion Solution SBF: (a) diagramme de Bode ($\log |Z|$ vs $\log f$) et (b) diagramme de Bode (angle de phase vs. $\log f$).

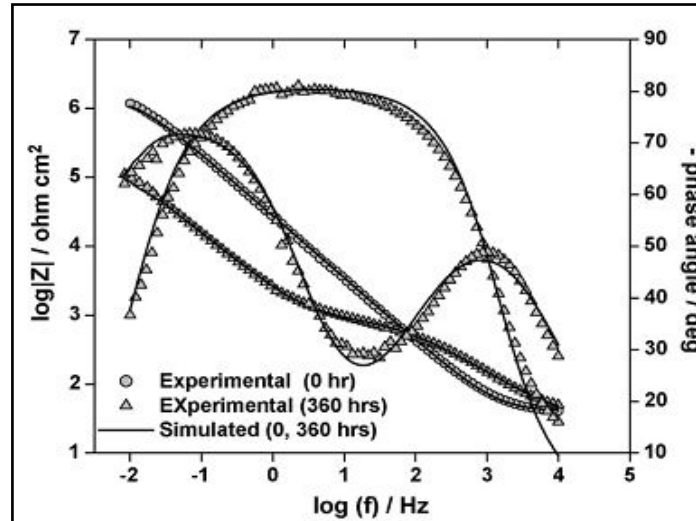


Figure 16 : Courbe d'impédance de Bode de l'alliage Ti-6Al-7Nb immergé dans une solution SBF pendant 0 et 360 h.

II.4.2.2. Résultats d'impédance pour l'alliage Ti-6Al-4V dans une solution (SBF)

Les diagrammes de Bode pour l'alliage Ti-6Al-4V à différentes heures d'immersion (0, 120, 240 et 360 h) dans une solution de SBF sont représentés sur **les figures 17a et b**. Le diagramme de Bode montré sur **la Fig. 17a** révèle une diminution de l'impédance avec un temps croissant montrant des valeurs concordantes après 240 h d'immersion. **La figure 17b** présente une réponse presque capacitive illustrée par un angle de phase proche de -90° sur une large plage de fréquences, indiquant un film passif compact. Au fur et à mesure que l'heure d'immersion augmentait (120 h), l'angle de phase diminuait à près de -65° et il y avait des différences dans les profils haute et moyenne, mais il existait une différence significative dans la réponse aux basses fréquences.

Les courbes de Bode mises en place pour 0 et 360 h sont représentées sur la **figure 18**.

Comme dans le cas de l'alliage Ti-6Al-7Nb, un comportement similaire a été observé pour l'alliage Ti-6Al-4V. Cependant, l'angle de phase observé pour l'alliage Ti-6Al-4V avec une augmentation du temps d'immersion à la région de fréquence inférieure a été supprimé par rapport à l'alliage Ti-6Al-7Nb. De plus, à haute fréquence, l'angle de phase a été amélioré dans le cas de Ti-6Al-4V. Il est évident que les valeurs d'impédance pour l'alliage Ti-6Al-4V étaient moins que l'alliage Ti-6Al-7Nb.

Les changements dans la résistance du film passif des matériaux peuvent être attribués à des changements structurels dans les changements de volume dans la conductivité ionique ou électrique du film. Dans le cas de l'alliage Ti-6Al-4V, il a été rapporté que l'oxyde de vanadium formé à la surface de l'alliage Ti-6Al-4V se dissout et ceci la dissolution de l'oxyde de vanadium est encore renforcée par la présence d'ions Cl^- . [32]

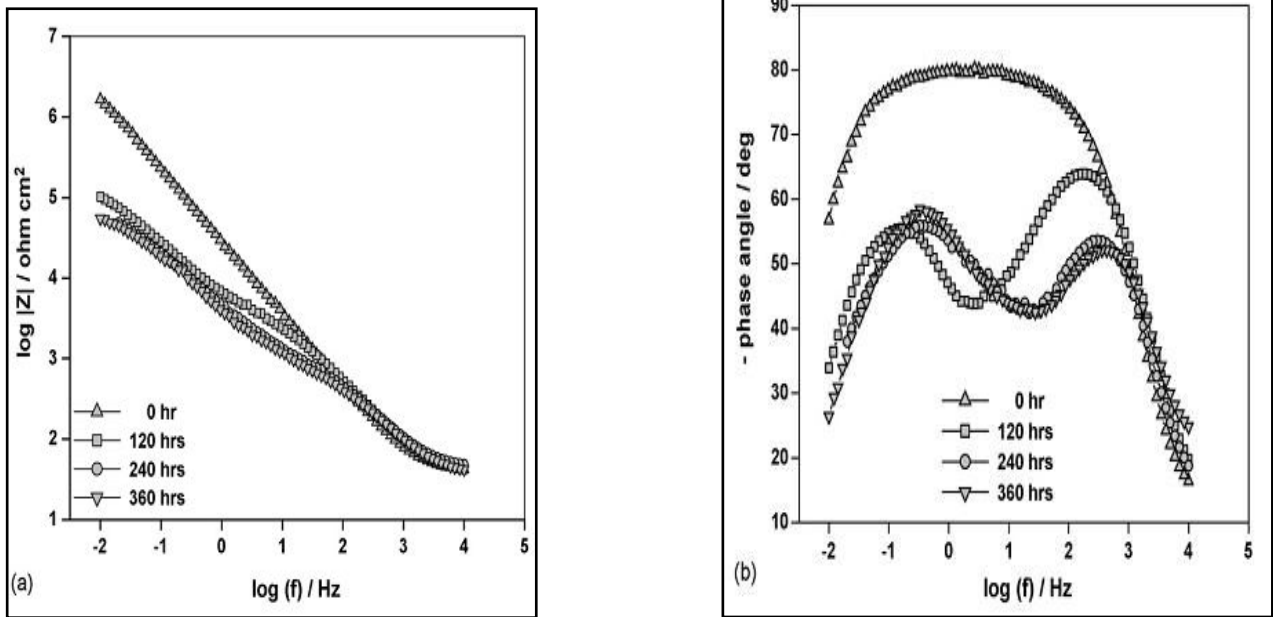


Figure-17: Courbe d'impédance de l'alliage Ti-6Al-4V à différentes heures d'immersion dans une solution SBF: (a) diagramme de Bode ($\log |Z| = f(\log f)$) et (b) diagramme de Bode (angle de phase = $f(\log f)$).

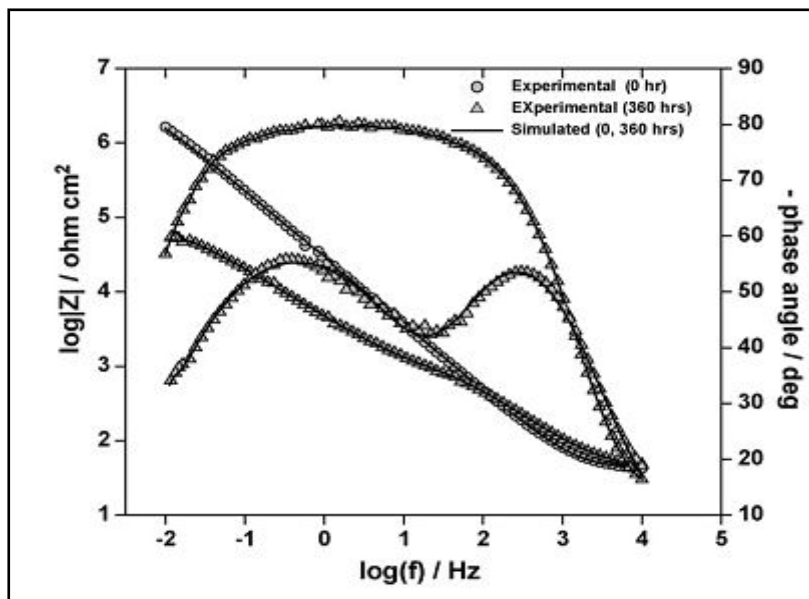


Figure-18 Courbe d'impédance de Bode de l'alliage Ti-6Al-4V immergé dans une solution de SBF pendant 0 et 360 h.

Conclusion

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

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

Les résultats du SIE ont indiqué la présence d'une seule couche passive immédiatement après l'immersion pour les deux alliages. Cependant, l'alliage immergé pendant 360 h dans une solution de SBF présentait la présence d'une surface bicouche correspondant à une couche interne et une couche externe. En outre, les films formés sur les alliages ont été confirmés par une analyse MEB et EDS, car le calcium et le phosphate peuvent être dus à la formation d'apatite. [33]

II.4.2. CARACTERISATIONS MICRO-STRUCTURALE ET DISCUSSION

II.4.2.1. PREPARATION DE SURFACE

Des échantillons polis mécaniquement ont été préparés en utilisant du papier abrasif (granulométrie finale de 600 à 15 μm de diamètre), polis ultérieurement avec une pâte diamantée de 10 μm dans l'huile et enfin avec une suspension de SiO_2 de 0,06 μm . Immédiatement après le polissage, on a utilisé le procédé de nettoyage de surface suivant: dégraissage dans l'éthanol, rinçage dans de l'eau dé-ionisée courante, immersion dans une solution de HNO_3 à 30% pendant 1 min avec agitation ultrasonique, neutralisation et rinçage dans de l'eau dé-ionisée courante et séchage final avec Les échantillons passivés ont été polis, puis incubés dans de l' HNO_3 à 30% en volume pendant 15 min à température ambiante et rincés à l'eau déminéralisée et séchés à l'air chaud. Pour étudier l'effet du décapage, échantillons avec quatre surfaces de départ différentes (polies, travaillées à froid et recuites, tourné, coupé) ont été décapés. Avant le traitement, les échantillons ont été dégraissés pendant 3 min à pH 12 dans une solution nettoyante couramment utilisée avec une agitation ultrasonique, puis rincés à l'eau courante chaude et à l'eau courante déminéralisée.

Le décapage a été effectué dans une solution de HF 0,18 M et de HNO_3 1,88 M dans de l'eau dé-ionisée à 20 ° C, en utilisant des temps différents, avec et sans agitation par ultrasons. Les échantillons ont ensuite été rincés et neutralisés dans de l'eau dé-ionisée et séchés à l'air chaud. Tous les échantillons ont été enveloppés dans une feuille d'aluminium pour être stockés jusqu'à ce qu'ils soient introduits dans le système à ultravide (UHV) de l'instrument XPS.

II.4.2.2. CHARACTERIZATION DE SURFACE

Des techniques de métallographie standard ont été utilisées pour caractériser la microstructure des trois matériaux utilisés dans cette étude. La topographie des surfaces des échantillons après différents prétraitements a été étudiée par MEB en utilisant un Jeol 840 A. Sur les surfaces des alliages, des zones de composition élémentaire différente ont été détectées en mode de contraste de composition (électrons rétrodiffusés) et analysées spécifiquement à l'aide de rayons X dispersifs. Analyse (EDX) (TracorNorthern TN 5400). Les valeurs de rugosité ont été mesurées avec un profil mètre laser sans contact développé par UBM. La résolution latérale de cette méthode est donnée par la taille du faisceau laser focalisé, qui est d'environ 1 μm pour l'instrument utilisé, et la résolution z est d'environ 0,01

CHAPITRE II : L'ETUDE COMPARATIVE DES ALLIAGES ETUDIERS

μm . Les lignes de balayage ont été prises sur une longueur de 1,75 mm avec 1400 points mm^{-1} pour les surfaces polies et 5,6 mm avec 500 points mm^{-1} pour les surfaces décapées. La valeur de rugosité, R_a (moyenne arithmétique des valeurs absolues de tous les points du profil), Rz_{iso} (moyenne arithmétique des cinq pics de profil les plus élevés et cinq vallées de profil les plus basses sur toute la trace mesurée) et N_r (pics normalisés sur une longueur de profil de 10 mm) ont été calculées en utilisant le logiciel fourni par UBM. Dans le calcul des valeurs de rugosité, la limite de coupure a été fixée à 0,25 mm pour les surfaces polies et à 0,8 mm pour les surfaces décapées.

Les spectres XPS ont été enregistrés en utilisant un rayonnement MgK_α non monochromatisé à 300 W (12 kV). Le vide instrumental était de $(2,5) \cdot 10^{-8}$ mbar. Les mesures ont été faites à un angle de décollage de 90° par rapport à la surface de l'échantillon. La zone d'information est typiquement $9 \times 9 \text{ mm}^2$ et les résultats représentent donc une moyenne latérale de composition chimique. Des balayages sur une plage d'énergie de liaison de 0 - 1150 eV ont été effectués pour chaque échantillon avec une énergie de passage du détecteur constante de 50 eV, suivie de spectres à haute résolution avec une énergie de passage du détecteur de 14 eV. La largeur de ligne du signal Ag ($3d_{5/2}$) dans le mode haute résolution est typiquement <1 eV avec une hauteur de 120 000 comptes s^{-1} . [34]

II.4.2.3. MICROSTRUCTURE ET TOPOGRAPHIE DE SURFACE

La métallographie (figure 19) et les images MEB des alliages polis (figure 20) montrent clairement la microstructure duplex attendue. Al stabilise la phase α à basse température (hexagonal serré), tandis que Nb (ou V) stabilise une petite quantité de la phase β à haute température (cubique centré). Cette dernière phase contient donc une concentration plus élevée de Nb (ou V), tandis que Al est enrichi en phase α . La microstructure résultante de ces alliages peut être décrite comme des grains constitués d'une phase pure entourée d'un mélange de α et de petites quantités de β . Les grains α sont un peu plus gros pour le Ti-6Al-7Nb que pour le Ti-6Al-4V Alliage..

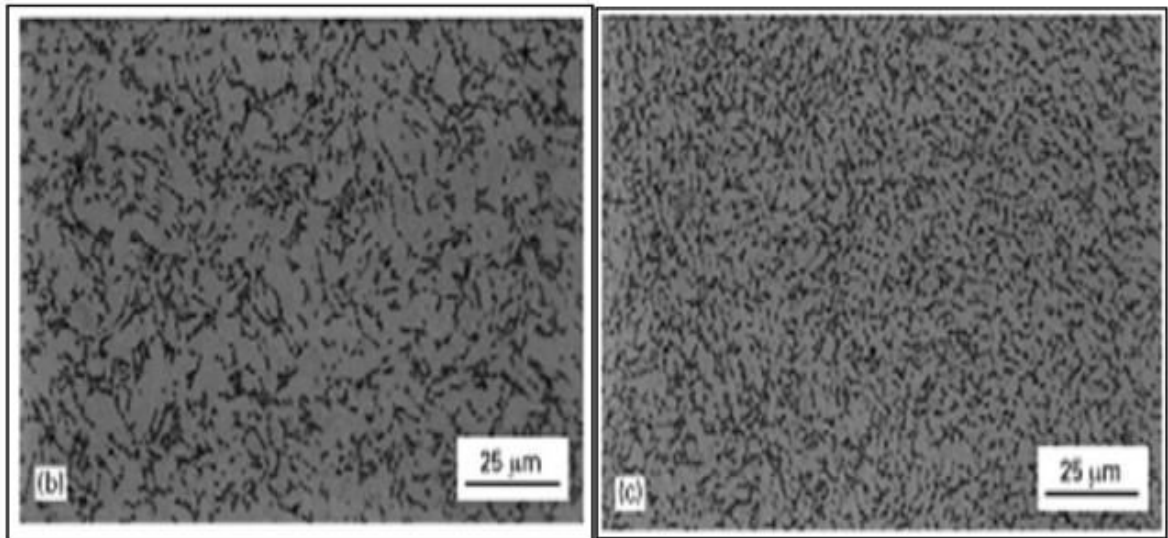


Figure 19 : Analyse métallographique de (b) Ti-6Al-7Nb et (c) Ti-6Al-4V

Les surfaces découpées étudiées par MEB montrent des structures de surface spécifiques au matériau (figure 20). Ti est découpé de façon irrégulière. La vitesse de découpage dépend de l'orientation des grains, ce qui conduit à une topographie rugueuse de la surface et à la formation des puits (figure-20a).

Le Ti-6Al-7Nb est sélectivement découpé avec la dissolution en phase α à un taux plus élevé. Par conséquent, les phases β provenant des crêtes comme illustré sur la (figure 20b) avec la phase β apparaissant plus brillante en raison de l'émission d'électrons secondaires supérieure.

L'alliage Ti-6Al-4V découpé montre également une topographie reflétant sa microstructure (figure c). Comparée à Ti-6Al-7Nb, une topographie plus fine est développée en raison de la microstructure fine et peut-être aussi du taux de découpage des phases α et β correspondant plus étroitement que dans le cas de l'alliage contenant du Nb. Ra, Rz ISO et Nr ont été déterminés par profilométrie laser sans contact sur les différentes surfaces (Tableau-7).

Comme prévu, les surfaces polies sont beaucoup plus lisses que les surfaces découpées pour les trois matériaux. Pour étudier spécifiquement l'influence du type de matériau sur la rugosité de surface, des échantillons polis de chaque matériau ont été découpés dans les mêmes conditions (par ultrasons pendant 10 min).

Les résultats montrent que les surfaces découpées de Ti-6Al-4V sont plus lisses que les surfaces Ti (CP) ou Ti-6Al-7Nb surfaces. L'état de surface avant le découpage influence

CHAPITRE II : L'ETUDE COMPARATIVE DES ALLIAGES ETUDIERS

également les valeurs de rugosité, comme on peut le voir des différences se produisant entre poli et traité à froid et recuit (pour Ti (CP)), poli par rapport à retourné (Ti-6Al-7Nb) et poli par rapport à coupé (pour Ti-6Al-4V). En outre, l'agitation ultrasonique influence également la rugosité de surfaces de Ti (CP), mais seulement lorsque les échantillons ont été polis avant le décapage.

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

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

* With ultrasonic agitation during pickling.

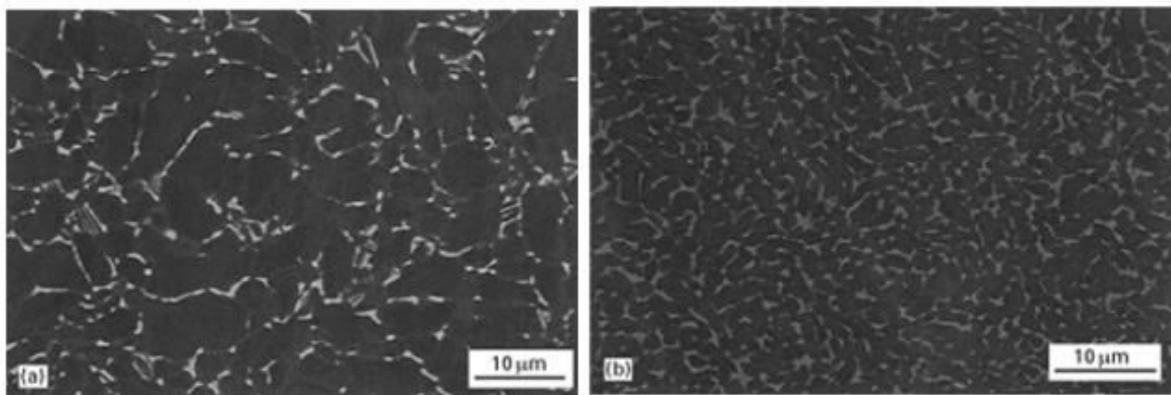


Figure 20 : images MEB (mode de contraste de composition) des alliages polis, Ti-6Al-7Nb (a), et Ti-6Al-4V (b)

II.4.2.4. Composition chimique de la surface par XPS

(Spectroscopie photo électronique par rayons X)

La composition de surface telle que déterminée par XPS quantitatif et les énergies de liaisons mesurées pour Ti, Al, Nb et V sont données dans les tableaux 8 et 9, respectivement.

Tableau 8 : Analyse XPS: composition de surface quantitative (en %) et épaisseur de couche d'oxyde (nm), de Ti-6Al-7Nb et Ti-6Al-4V après différents traitements de surface [35]

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

Tableau 9: Energies de liaison mesurées avec XPS pour Ti, Al, Nb et V

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

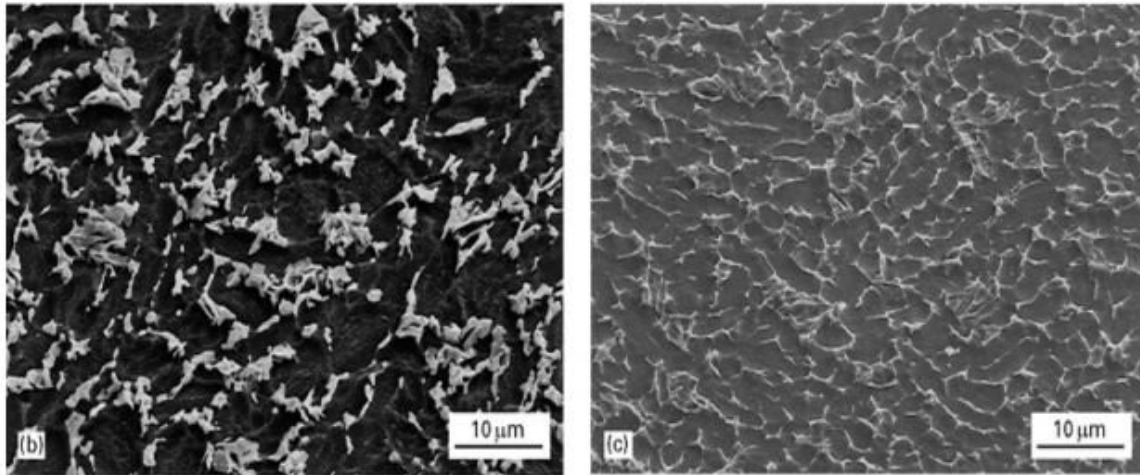


Figure 21: Surfaces décapées par HNO₃-HF (10 min, avec agitation par ultrasons) de (b) Ti-6Al-7Nb et (c) Ti-6Al-4V étudiées par MEB

II.4.2.5 Décapage sur des alliages de titane

L'effet de la microstructure de l'alliage sur la topographie de surface après décapage doit être souligné. Bien que Ti-6Al-7Nb montre les mêmes Ra et Rz ISO valeurs que Ti (cp) après 10 min de décapage sur des surfaces polies, une grande différence dans les valeurs Nr (nombre de pics) est observée, suggérant des structures de surface très différentes dans les deux cas. MEB démontre que les deux alliages développent une topographie de surface lors du décapage en fonction de leur microstructure spécifique et de la réactivité de la phase métallurgique. Dans les deux alliages, la phase β est moins rapidement attaquée par le bain d'acide HNO₃-HF et, au cours du processus de décapage, forme des crêtes.

D'autre part, la phase α est attaquée préférentiellement, en particulier dans les zones proches de la ségrégation β .

Ceci est considéré comme un effet des différences de potentiel électrochimique, la phase étant plus anodique par rapport à la phase β . La rugosité qui se développe au cours du décapage dépend de la vitesse de dissolution relative des deux phases métallurgiques présentes et de la taille moyenne de la phase β . Cependant, les deux alliages montrent des différences subtiles dans leur réponse au décapage.

La phase β contenant du Nb a clairement une très faible solubilité dans la solution de décapage et reste presque non attaquée sur la surface, formant des crêtes très pointues. D'autre part, la phase β contenant V contient un taux de dissolution plus comparable à celui de la

CHAPITRE II : L'ETUDE COMPARATIVE DES ALLIAGES ETUDIERS

phase α . Conjointement au fait que la microstructure est plus fine pour l'alliage V, il est donc compréhensible que le niveau de rugosité qui se développe sur l'alliage V soit inférieur à celui de l'alliage Nb. Afin de relier les observations MEB aux résultats XPS, les images MEB ont été évaluées quantitativement en utilisant un analyseur d'image.

Le (tableau-10) montre comparaison des rapports relatifs de la phase β à la surface totale et des rapports XPS correspondants. Bien qu'on ne puisse pas s'attendre à une relation quantitative, les deux méthodes montrent la même tendance, c'est-à-dire une augmentation relative de la proportion de la phase β à la surface après le décapage HNO₃-HF.

Tableau 10: Rapport de Nb / Ti ou V / Ti à partir de XPS et fraction relative de phase $\beta / (\alpha + \beta)$ (analyseur d'image) sur des surfaces polies et décapées (10 min avec traitement par ultrasons), respectivement [36]

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

II.4.2.6. Compositions chimique de Surface

•Ti-6Al-7Nb

Comme dans le cas de Ti (CP), la surface se compose principalement d'oxyde de titane, mais en plus les éléments d'alliage sont incorporés dans le film d'oxyde dans leurs états

CHAPITRE II : L'ETUDE COMPARATIVE DES ALLIAGES ETUDIERS

d'oxydation les plus stables, à savoir Al_2O_3 et Nb_2O_5 . Traces de Ca, Si, Zn, Cu, P, Na, Pb et F ont été détectés sur les échantillons polis, alors que seuls les échantillons Si, Ca et P ont été trouvés sur les échantillons passivés.

On peut conclure que la passivation par HNO_3 a efficacement éliminé les contaminants Zn, Cu et Pb. Sur les échantillons marinés, seules des traces de F, Na et Si ont été détectées. (La figure-22) compare les concentrations de surface XPS (% en poids) de Ti, Al, Nb avec la composition en masse. Sur les échantillons polis et passivés, la concentration d'Al est augmentée à la surface, tandis que la concentration de Nb à la surface est similaire à celle de la masse.

Les échantillons de Ti-6Al-7Nb décapés montrent, en revanche, une quantité significativement plus élevée de Nb à la surface. La stérilisation n'a pas conduit à un changement significatif de la composition de surface.

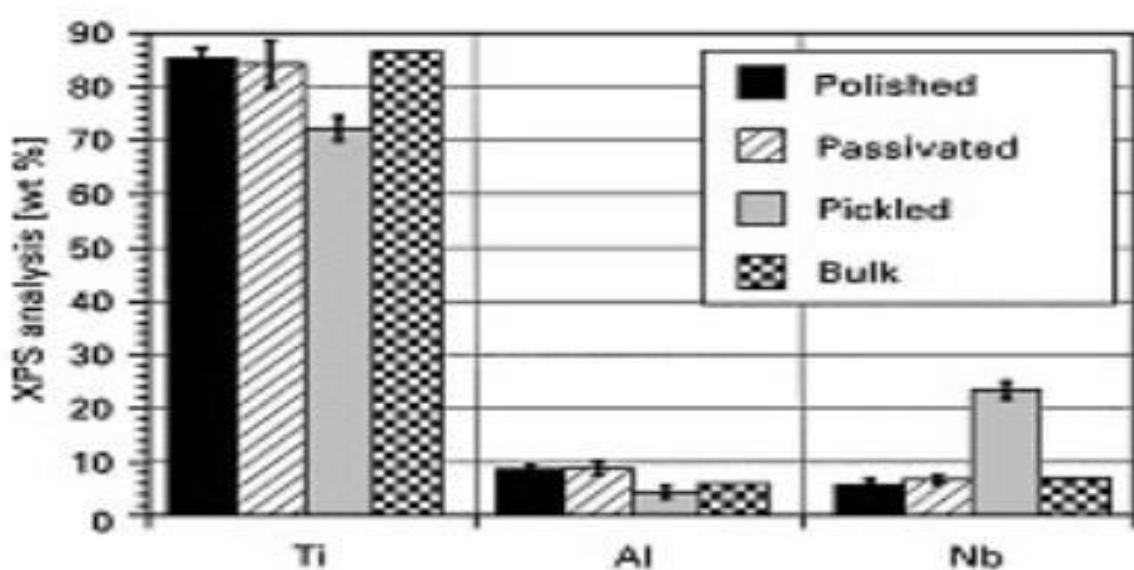


Figure 22: Rapport de Nb / Ti ou V / Ti à partir de XPS et fraction relative de phase β / ($\alpha + \beta$) (analyseur d'image) sur des surfaces polies et décapées (10 min avec traitement par ultrasons), respectivement. [36]

•Ti-6Al-4V

Ti, Al, O, C et N sont présents sur les surfaces de tous les échantillons. V n'a été détecté que lors de l'utilisation d'un rayonnement d'excitation monochrome (λ 5700). La surface est composée principalement d'oxyde de titane (TiO_2), avec l'addition des éléments

CHAPITRE II : L'ETUDE COMPARATIVE DES ALLIAGES ETUDIERS

d'alliage sous forme oxydée. Al est présent sous forme d' Al_2O_3 , où la situation avec V est moins claire:

l'énergie de liaison expérimentale est dans une gamme où différents états d'oxydation [V (III), V(IV) et V (V)] ont été rapportés dans la littérature. La concentration en surface d'Al est plus élevée tandis que la concentration en V est plus faible à la surface par rapport à la masse (figure 23). Le décapage augmente la concentration superficielle de V au-dessus de celle de l'échantillon poli.

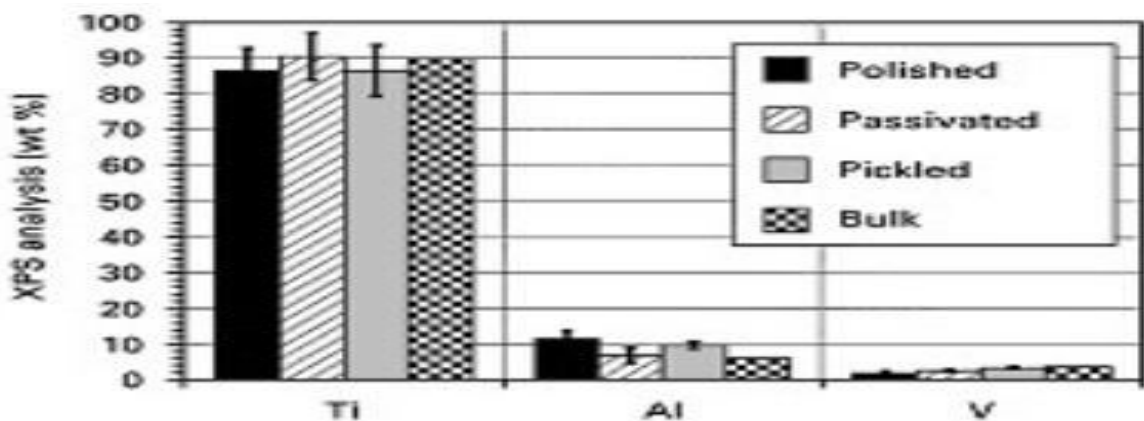


Figure 23: Composition d'alliage Ti-6Al-4V à la surface (données XPS converties en pourcentage en poids, normalisées à Ti + Al + V "100% en poids) par rapport à la composition en masse. [36]

Conclusions

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

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



Références bibliographiques

Référence Bibliographique

- [1] ANDRE MARLOT. synthèse par pulvérisation cathodique magnétron et caractérisation de revêtements d'oxydes biocompatibles pour application aux implants dentaires en alliage de titane .école Doctorale Energie Mécanique Matériaux (EMMA) .Institut Jean Lamour . l'Université de Lorraine. Soutenue publiquement le 4 décembre 2012.P58.
- [2] ADRIEN CELLIER .Etude du fraisage de l'alliage de titane Ti-6Al-4V Influence des angles de coupe et des rayons de bec sur l'intégrité de surface et la limite d'endurance des pièces .thèse doctorat. L'université François – Rabelais de tours .soutenue le : 23 octobre 2013.P31
- [3] GUEDOU J.Y.. Optimisation des traitements thermiques dans les alliages de titane et de nickel pour pièces structurales de nickel pour pièces structurales de turboréacteurs aéronautiques. SNECMA, 2010
- [4] .MOUSTAFAHFID H., GEY M., HUMBERT M., PHILIPPE M.J.. Study of β - α phase transformations of Ti-64 sheet induced from a high temperature β state and a high temperature $\alpha + \beta$ state. Metallurgical and materials transactions, 1997, Vol.28, p.51-61
- [5] SRIDHAR G., GOPALAN R. SARMAD.S.. A micro structural characterization of solution treated titanium alloy Ti-6Al-4V. Métallographie, 1987, Vol.20, p.291-310
- [6] COMBRES Y.. Propriétés du titane et de ses alliages, Techniques de l'ingénieur, M557, 1999
- [7] ADRIEN CELLIER .Etude du fraisage de l'alliage de titane Ti-6Al-4V Influence des angles de coupe et des rayons de bec sur l'intégrité de surface et la limite d'endurance des pièces .thèse doctorat. L'université François – Rabelais de tours .soutenue le : 23 octobre 2013.P33.
- [8] PHILIP KASTEN, JULIA VOGEL, RETO LUGINBÜHL, PHILIP NIEMEYER, MARCUS TONAK, HELGA LORENZ, LARS HELBIG, STEFAN WEISS, JÖRGFELLENBERG, ALBRECHT LEO ET AL. Ectopic bone formation associated with mesenchymal stem cells in a restorable calcium deficient hydroxyapatite carrier. Biomaterials, (2005). 26, 5879-5889

- [9] A. BOYDE, A. CORSI, R. QUARTO, R. CANCEDDA AND P. BIANCO, Osteoconduction in Large Macro porous Hydroxyapatite Ceramic Implants: Evidence for a Complementary Integration
- [10] O.S. YILDIRIM, B. AKSAKAL, H. CELIK, Y. VANGOLU, A. OKUR, An investigation of the effects of hydroxyapatite coatings on the fixation strength of cortical screws. *Medical Engineering & Physics*, (2005). 27, 221–228.
- [11] BOLZONI, LEANDRO, ET AL. "Comparison of Microstructure and Properties of Ti-6Al-7Nb Alloy Processed by Different Powder Metallurgy Routes." *Key Engineering Materials*. Vol. 551. 2013
- [12] M. PETERS, J. HEMPTENMACHER, J. KUMPFERT ET AL. Structure and Properties of Titanium and Titanium Alloys. In: C.Leyens , M.Peters. *Titanium and Titanium alloys*. Weinheim: WILEY-VCH, 2003.
- [13] M. PETERS, J. HEMPTENMACHER, J. KUMPFERT ET AL. Structure and Properties of Titanium and Titanium Alloys. In: C.Leyens, M.Peters. *Titanium and Titanium alloys*. Weinheim: WILEY-VCH, 2003.
- [14] <http://economie.u-bourgogne.fr/elearning/ressources-elearning.html>.
- [15] J. BARRALIS, G. MAEDER, *Précis Métallurgie, Elaboration, structures-propriétés, normalisation*, Afnor-Nathan (2005)
- [16] . M. BESSE, *Elaboration et caractérisation d'alliages à base de titane de type Goum Métal en vue d'adapter leurs propriétés super élastiques aux applications biomédicales*, Thèse de doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Rennes (2010)
- [17] F. CHARLOT, A. CRISCI, L. MANIGUET, F. ROBAUT, F. ROUSSEL-DHERBEY, Le point sur la microanalyse X, *Spectral Analyse* 256 (2007) 22-43.
- [18] F. BRISSET, *Microscopie électronique à balayage et Microanalyses*, EDP Sciences (2008)
- [19] CECILE FIZANNE-MICHAE évaluation par nanoindentation des propriétés mécaniques locales d'alliages de titane super élastiques et a mémoire de forme. these doctorat. soutenue le 07.11.2014.p67

- [20] <http://www.cmeba.univ-rennes1.fr>
- [21] G. BINNIG, C. QUATE, C. GERBER, *Physical Review Letters* 56 (1986) 930-933.
- [22] C. QUATE, *Surface Science* 299 (1994) 980-995
- [23] J-C. RIVOAL, C. FRETIGNY, *Microscopie à Force Atomique (AFM)*, *Techniques de l'ingénieur R1394* (2005)
- [24] J.M GEORGES, « Frottement, Usure et purification », Edition Eyrolles (1998)
- [25] F.P. BOWDEN and D. TABOR, « The friction and lubrication of solids », éd. Oxford, Clarendon Press (1954) 28-31
- [26] J.M. GEORGES, "Frottement, usure et lubrification : tribologie ou science des surfaces", *Collection Sciences et techniques de l'ingénieur* (2000)
- [27] BARD, A.J.; PARSONS, R.; JORDAN, J., *Standard Potentials in Aqueous Solutions*. Marcel Decker ed., New York (1988)
- [28] SEMLITSCH, M.F.; WEBER, H.; STREICHER, R.M. AND SCHÖN, R., *Joint Replacement Components Made of Hot-forged and Surface-treated Ti-6Al-7Nb*, *Biomaterials*, Vol. 13, p. 781 (1992).
http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S010466321998000400002#figure3
- [29] N.D. TOMASHOW, G.P. CHERNOVA, Y.S. RUSCOL, G.A. AYUYAN, *Electrochim Acta* 19 (1974) 159.
- [30] M.M. HEFNY, A.A. MAZHAR, M.S. EL-BASIOUNY, *BR. Corros. J.* 17 (1982) 38.
- [31] M.S. EL-BASIOUNY, A.A. MAZHAR, *Corrosion* 38 (1992) 237.
- [32] M. METIKOS-HUKOVIC, A. KWOKAL, J. PILJAC, *Biomaterials* 24 (2003) 3765.
- [33] S. TAMILSELVI, V. RAMAN, N. RAJENDRAN *Corrosion behaviour of Ti-6Al-7Nb and Ti-6Al-4V ELI alloys in the simulated body fluid solution by electrochemical impedance spectroscopy.*
- [34] S. EVANS, R. G. PRITCHARD AND J. M. THOMAS, *J. Electron spectrosc. Relat. Phenom* 14 (1978) 341.
- [35] J. F. MOULDER, W. F. STICKLE, P. E. SOBOL, K. D. BOMBEN AND J. CHASTAIN *Handbook of X-ray photo-electron spectroscopy* (Perkin-Elmer Corporation, Physical Electronics Division, MN, 1992) p. 240.
- [36] C. SITTIG, M. TEXTOR, N. D. SPENCER* M., WIELAND P. -H. VALLOTTON *Surface characterization of implant materials c.p.Ti, Ti+6Al+7Nb and Ti+6Al+4V with different pretreatments.*



CONCLUSION GENERALE

Conclusion Générale

Au cours de ce travail que nous avons réalisés, en premier lieu une synthèse bibliographique dans laquelle est d'abord décrit la structure d'une prothèse de hanche ainsi que les biomatériaux. Nous avons aussi exposés les différents problèmes engendrés par l'usure mécanique des surfaces articulaires. Ces problèmes mènent inévitablement, à long terme, à l'échec de l'implantation de la prothèse.

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

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

- L'évaluation de la performance électrochimique a permis de conclure que l'alliage Ti-6Al-7Nb a un comportement de corrosion aussi bon que le comportement de l'alliage Ti-6Al-4V. Car les résultats montrent la présence du processus de corrosion pour les deux alliages ou le métal interagit directement avec le milieu jusqu'à la formation d'une couche de passivation d'oxydes métalliques qui protègent le métal contre la corrosion.
- Une densité de courant très faible a été obtenue pour l'alliage Ti-6Al-7Nb par rapport à l'alliage Ti-6Al-4V à 360 h dans la solution SBF en raison du film passif stable formé sur la surface de l'alliage Ti-6Al-7Nb.

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

Résumé

Les alliages de titane possèdent des caractéristiques mécaniques élevées pour une faible masse volumique, ce qui les place avant les alliages d'aluminium et les aciers en termes de propriétés spécifiques. Ceci explique pourquoi, malgré leur prix relativement élevé, ils sont particulièrement utilisés dans l'aéronautique. De nos jours, ils voient leurs applications se diversifier, en particulier dans le domaine de la chimie, ainsi que dans le biomédical pour la fabrication de prothèses de hanche ou de genou, grâce à leur propriété de biocompatibilité élevée.

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

A cause de ce problème il faut remplacer le vanadium par le niobium. Ce travail compare les différentes caractéristiques microstructurales, électrochimiques des deux alliages Ti-6Al-4V et Ti-6Al-7Nb, et d'affirmer que le Niobium est le candidat potentiel en alliage pour remplacer l'alliage traditionnel Ti-6Al-4V dans les implants orthopédiques.

ABSTRACT

Titanium alloys have high mechanical properties for low density, placing them before aluminum alloys and steels in terms of specific properties. This explains why, despite their relatively high price, they are particularly used in aeronautics. Nowadays, they see their applications diversify, especially in the field of chemistry, as well as in the biomedical for the manufacture of hip or knee prostheses, thanks to their high biocompatibility property.

Of the commercial titanium alloys, the Ti-6Al-4V alloy is the most used titanium alloy because it combines high strength, maneuverability and good fatigue resistance, good corrosion resistance and high biocompatibility. Recent research has led to the conclusion that vanadium is toxic to the human body, it can accumulate in parts of the human body, such as bones, kidneys and liver.

An interesting alternative to solve this problem is the replacement of vanadium by niobium in $\alpha + \beta$ titanium alloy.

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

ملخص

سبائك التيتانيوم لها خواص ميكانيكية عالية للكثافة المنخفضة ، وتضعها أمام سبائك الألمونيوم والفولاذ من حيث خصائصها المحددة. هذا ما يفسر لماذا ، على الرغم من سعرها المرتفع نسبيا ، فهي تستخدم بشكل خاص في صناعة الطيران. في الوقت الحاضر ، يرون أن تطبيقاتهم تتوسع ، خاصة في مجال الكيمياء ، وكذلك في الطب الحيوي لصناعة الأطراف الاصطناعية في الورك أو الركبة ، وذلك بفضل خاصية التوافق الحيوي العالية لديهم.

تعتبر سبائك Ti-6Al-4V من سبائك التيتانيوم التجارية ، وهي سبائك التيتانيوم الأكثر استخدامًا لأنها تجمع بين القوة العالية والقدرة على المناورة ومقاومة التعب الجيدة ومقاومة التآكل الجيدة والتوافق الحيوي العالي. أدت الأبحاث الحديثة إلى استنتاج أن الفاناديوم سام للجسم البشري ، ويمكن أن يتراكم في أجزاء من الجسم البشري ، مثل العظام والكلى والكبد.

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