



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



Département des Sciences de la Matière

N° de série :

Mémoire de fin d'études

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

Spécialité: Sciences de La Matière

**Option: Physique des Matériaux,
intitulé :**

*Etude des propriétés structurales d'un
alliage de titane pour des applications
biomédicales*

Réalisé par :- ZEROUAL Romaïssa
- AIOUADJ Abir Chams El Assil

Dirigé par : Mme. HAMMADI Fouzia

Membres du jury:

- MCB.FELLAH Mamoun Président
- MCA. MOULAHM Chahrazeed Examineur

Année universitaire : 2017-2018.

Remerciements:

Je tiens à remercier, plus particulièrement, les personnes et les organismes ci-après et ce, pour l'aide, l'assistance et le concours qu'ils n'ont pas lésiné à fournir et qui m'ont été précieux afin que ce travail, finalisé sous la forme du présent document, puisse voir le jour.

- 1) ma directrice de thèse Mm Fouzia Hammadi*
- 2) monsieur le docteur Mamoun Fellah*
- 3) ma professeur Chahrazed Moulahem*

*Toutes les lettres ne sauraient trouver les mots qu'il
Faut...
Tous les mots ne sauraient exprimer la gratitude,
L'amour, le respect,
La reconnaissance...
Aussi, c'est tout simplement que je dédie cette Thèse*

Dédicace:

Les travaux de conception et de recherches liées au présent mémoire de fin d'études en vue de l'obtention du diplôme de Master 2 (Physique des matériaux), ont été effectués et réalisés par les membres du binôme dont

les noms et prénoms suivent:

- 1. Romaiïssa Zeroual.*
- 2. Abir Chams Ellassil Aiouedj.*

Pour ma part,

Je dédie ce travail:

- 1) aux auteurs de mes jours: El Hadj Brahim Zeroual et Saliha Zeroual.*
- 2) à ma tante maternelle Naouel Zeroual.*
- 3) A mes très chers frères : Salah Eddine et Abderrahmene.*
- 4) A mes chères belles sœurs : Fatima et Khadidja.*
- 5) A tous les membres de ma famille maternelle et paternelle, Petits et grands*
- 6) A mes très chères amies : Issraa, Maroua, Malak wissal et Khawla*
- 8) A tous les membres de ma promotion.*

Merci à tous.

Abstract: Titanium alloys have excellent biocompatibility, and combined with their low elastic modulus, become more efficient when applied in orthopedic prostheses.

In this study, a new Ti -6Al-xFe (wt %) $\alpha + \beta$ alloy was synthesized by high-energy mechanical milling (MG). This technique made it possible to obtain homogeneous mixture although the elements used have very different melting points. After milling, a thermo-mechanical treatment was applied in order to obtain a perfectly recrystallized $\alpha + \beta$ microstructure.

The structure and microstructure of alloy was evaluated by SEM and XRD.

Keywords: Titanium, structural properties, X-ray diffraction.

Résumé: Les alliages de titane ont une excellente biocompatibilité et combinés avec leur faible module d'élasticité, ils deviennent plus efficaces une fois appliqués dans des prothèses orthopédiques. Dans cette étude, un nouvel alliage du Ti -6Al-xFe (% poids) a été synthétisé par le broyage mécanique à haute énergie (MG). Cette technique a permis d'obtenir un mélange homogène bien que les éléments utilisés aient les points de fusion très différents. Après le broyage, un traitement thermomécanique était appliqué afin d'obtenir une microstructure parfaitement recristallisée. La structure et la microstructure de l'alliage ont été évaluées par MEB et DRX.

Mots-clés : Titane, propriétés structurales, diffraction des rayons X.

Liste des figures

Figure 1 : L'articulation de la hanche.	5
Figure 2 : Coupe frontale de l'articulation coxo-fémorale.	6
Figure 3 : Eléments constituant une prothèse totale de hanche modulaire.	7
Figure 4 : Implantation d'une prothèse totale de hanche cimentée. Photos prises lors d'une opération chirurgicale.	9
Figure 5 : Radiographies X, a) prothèse cimentée, b) prothèse non cimentée.	9
Figure 6 : prothèse non cimentée.	11
Figure 7 : prothèse cimentée.	12
Figure 8 : prothèse hybride.	13
Figure 9 : Couple Polyéthylène-Métal.	15
Figure 10 : Couple céramique-polyéthylène.	16
Figure 11 : Couple Céramique-Céramique.	16
Figure 12 : Couple Métal-Métal.	17
Figure 13 : Articulation coxo-fémorale.	18
Figure 14 : Evolution du module de la force s'appliquant sur la tête fémorale au cours d'un cycle de marche.	19
Figure 15 : Schéma d'implantation d'une prothèse de hanche scellée.	22
Figure 16 : les différentes classes de nanomatériaux en fonction de leur dimensionnalité.	33
Figure 17 : Transformation allotropique $\beta \rightarrow \alpha$ du titane pur.	37
Figure 18 : Cristallographie du titane pur.	38
Figure 19 : Diagramme pseudo-binaire, influence des éléments d'addition et phases induites.	40
Figure 20 : Attriteur.	53
Figure 21 : Broyeur planétaire.	54
Figure 22 : Broyeur vibrant.	55
Figure 23 : (a) Diffractomètre en méthode des poudre Philips PW3710, (b) Schéma de principe de la diffraction des rayons X.	60
Figure 24 : Représentation de l'intensité diffractée en fonction de la position 2θ du	61
Figure 25 : Principales émissions électroniques et électromagnétiques dues aux interactions d'un faisceau d'électrons avec un échantillon.	63

Figure26 : Spectre énergétique de l'émission électronique.	64
Figure27 : Coupe d'une colonne Jeol 35CF (document CMTC) et schéma de principe du microscope électronique à balayage	64
Figure 28 : Micrographies MEB de (a) particules de poudres de Ti-6Al-4V, (c) Ti-6Al-4Fe après différents temps de broyage.	70
Figure 29 : Schémas DRX des alliages de poudres de titane broyés par rapport à: (a) 2 h et (b) 18 h de broyage.	72
Figure 30 : Taille moyenne des cristallites $\langle D \rangle$ (nm) des mélanges d'alliages de poudre de titane en fonction du temps de broyage.	73
Figure 31 : Paramètres de maille (\AA) a et c pour hcp et a pour bcc en fonction du temps de broyage pour les alliages de poudre de titane.	74

Liste des tableaux

Tableau 1 : Valeurs maximales de la force s'appliquant sur une articulation de hanche et de genou durant un cycle de marche.	20
Tableau 2 : Domaine d'applications des biomatériaux.	27
Tableau 3 : Les procédés de la fabrication des nanostructurées	34
Tableau 4 : Influence de différents éléments d'addition sur le transus β du titane	36
Tableau 5 . Quelques caractéristiques physico-chimiques du titane pur	39
Tableau 6 . Règles géométriques pour qu'il y ait diffraction	59

LISTE DES ABREVIATIONS

LISTE DES ABRÉVIATIONS

RA :	L'arthrite rhumatoïde.
AVN :	La nécrose avasculaire.
UHMWPE :	Ultra high molecular weight poly ethylene.
PMMA :	Polyméthyl méthacrylate.
PTH :	Prothèse totale de hanche.
EDS :	Energie dispersive par rayon X.
HAP :	L'hydrox apatite.
Hank :	Solution physiologique similaire au corp humain.
SEM :	Scanning Electron Microscopy.
MEB :	Microscope électronique à balayage.
DRX :	Diffraction des rayons X.
ASTM :	American society for testing materials
Ringer:	Solution physiologique similaire au corp humain.
CC :	Cubique centrée.
HCp :	Hexagonale compact

LISTE DES ABREVIATIONS

Introduction Générale

Introduction Générale

Introduction générale

La dégradation de l'articulation de la hanche ou du genou..., est à l'origine de plusieurs maladies comme l'arthrose, polyarthrite rhumatoïde, le traumatisme et la nécrose. Ces maladies provoquent respectivement à la destruction du cartilage, la destruction de la membrane synoviale, la fracture osseuse et la mort de tissu osseux.

Si la dégradation est importante alors elle nécessite un remplacement de l'articulation par une prothèse orthopédique par chirurgie médicale. Malgré les recherches scientifiques menées dans ce domaine, plusieurs points méritent d'être approfondis, dans le but d'augmenter la durée de vie des prothèses implantées.

Malgré le développement réalisé en matière de biomatériaux, Le titane et ses alliages sont les matériaux de référence et de choix pour la prothèse de la hanche.

Au-delà de toute définition formelle, un biomatériau doit être par nécessité biofonctionnel, c'est à dire remplir la fonction désirée, mais aussi biocompatible, autrement dit, interagir au mieux avec les tissus dans le corps humain. La biofonctionnalité est directement liée aux propriétés mécaniques ou physiques qui permettent l'utilisation d'un matériau donné, et la biocompatibilité permet d'assurer sa fonction aussi longtemps que nécessaire.

Pour le choix d'un biomatériau, les facteurs les plus importants sont la biocompatibilité et ses propriétés biomécaniques. Les travaux de recherche s'orientent de plus en plus vers l'amélioration des propriétés mécaniques et la réactivité d'un biomatériau.

L'objectif de ce travail est multiple. D'une part, il vise la mise au point d'une ancienne voie simplifiée de synthèse des nanopoudres, pour l'élaboration de matériaux massifs nanostructurés à partir des poudres micrométriques. En outre, il vise l'étude de l'influence du remplacement du vanadium par le fer au point sur les caractéristiques microstructurales et mécaniques des biomatériaux massifs obtenus. Le processus de consolidation choisi est le frittage dans un four sous vide poussé à 3×10^{-5} mbar pour permettre l'obtention de matériaux massifs denses nanostructurés sans une croissance exagérée des grains.

Le manuscrit comprend après une introduction générale, trois chapitres et une annexe.

Le premier chapitre dresse un aperçu bibliographique portant sur les biomatériaux, leurs différentes classes, leurs usage et s'étend en particulier sur les alliages de titane.

Les descriptions des techniques expérimentales utilisées et la synthèse par voie mécanique utilisée au cours de ce travail sont exposées ,font l'objet de la deuxième partie. Le troisième

chapitre décrit la synthèse des nanoparticules à base de titane grâce au procédé MA (Mechanical Alloying) ainsi que les caractéristiques structurales et microstructurales de ces nanoparticules.

Une attention particulière sera portée à l'influence de la méthode de synthèse sur la composition et la microstructure des massifs obtenus à différents paramètres (températures le temps, la vitesse de broyage et la nature des billes).

Partie bibliographique

**Partie
bibliographique**

CH I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

CHAPITRE I
ETUDE
BIBLIOGRAPHIQUE

Partie 1 : l'articulation de la hanche

I.1.1- Introduction

Dans cette première partie du premier chapitre, on s'intéresse à l'étude de l'articulation de la hanche dont la connaissance de l'anatomie et de la physiologie est indispensable, vu son intérêt dans la compréhension des mouvements, des charges et leur transmission.

La dégradation de cette articulation provoque des maladies très graves qui nécessitent par la suite un remplacement par une articulation artificielle qu'on appelle prothèse de hanche.

I.1.2-Pathologie des articulations

L'articulation de la hanche peut être atteinte par différentes affections, dont les plus courantes sont : l'arthrose, l'arthrite rhumatoïde, spondylose rhizomélique et la nécrose avasculaire.

Ces maladies conduisent à une reconstruction de l'articulation de la hanche (arthroplastie). Ci-dessous on discute brièvement ces graves maladies.

I.1.2.1- L'arthrose

L'arthrose est la forme la plus répandue de l'arthrite. L'arthrose est une dégénération du cartilage des articulations sans infection ni inflammation particulière, cette dégénération conduit à une destruction plus ou moins rapide du cartilage qui enrobe l'extrémité des os **[Web 1]**

Il s'ensuit une diminution de la mobilité, une déformation des extrémités osseuses en contact et une douleur au moindre mouvement articulaire. Les articulations les plus fréquemment atteintes sont le genou et la hanche.

I.1.2.2- L'arthrite rhumatoïde

L'arthrite rhumatoïde (RA) souvent appelée polyarthrite rhumatoïde, est la plus fréquente des maladies rhumatismales chroniques inflammatoires des adultes. **[Web 2]**

Elle présente un désordre immunologique de cause inconnue, provoquant le dégagement des enzymes qui peuvent détruire le cartilage articulaire et les os entourant l'articulation affectée

et plus exactement, la RA produit des changements de la composition chimique du liquide synovial.

Les symptômes associés à cette forme d'arthrite sont : la douleur, l'enflure et l'inflammation des articulations accompagnées d'une raideur articulaire et musculaire, d'une faiblesse en générale et de fatigue. Elle n'épargne aucune tranche d'âge, mais elle semble frapper le plus souvent les adultes entre 25 et 50 ans et touche trois fois plus de femmes que d'hommes. [Web 3]

Elle peut toucher n'importe quelle articulation, mais elle s'attaque le plus souvent aux articulations des pieds et des mains [Web 2]

I.1.2.3- Le spondylose rhizomélique

La spondylarthrite ankylosante est un rhumatisme inflammatoire chronique atteignant principalement la colonne vertébrale (rachis) et les articulations sacro-iliaques, mais qui peut également toucher les articulations des membres. Des épisodes d'arthrites ainsi que des inflammations des tendons et des ligaments peuvent également être liés à cette pathologie. La spondylarthrite ankylosante appartient à la famille des spondylarthropathies qui sont des rhumatismes inflammatoires chroniques. Les spondylarthropathies entraînent des douleurs et des raideurs de plusieurs articulations, la spondylarthrite ankylosante touchant presque exclusivement celles de la colonne vertébrale et du bassin. C'est une maladie chronique, évolutive et handicapante, qui frappe des individus habituellement jeunes, plutôt les hommes que les femmes. La spondylarthrite ankylosante évolue sous la forme de poussées douloureuses interrompues par des périodes où les symptômes sont absents ou tout au moins, moins prononcés. [web4]

I.1.2.4- La Nécrose avasculaire

La nécrose avasculaire (AVN) maintenant connue sous le nom d'ostéonécrose, elle peut se définir comme la mort cellulaire des différents composants de l'os, c'est-à-dire le tissu osseux mais aussi la moelle osseuse. Ce n'est pas une maladie spécifique mais c'est habituellement l'aboutissement de diverses conditions pathologiques dont la plupart ont altéré la circulation sanguine dans la tête fémorale, ce qui explique le terme fréquemment utilisé de nécrose avasculaire Les causes de cette maladie ne sont pas bien connues. [Web 5]

I.1.3- Anatomie de la hanche

L'articulation naturelle de la hanche ou l'articulation coxo-fémorale illustrée sur la figure 1, unit le bassin (os iliaque) à l'extrémité supérieure du fémur (os de la cuisse). La partie articulaire du bassin est une cavité hémisphérique qui porte le nom de cotyle ou acétabulum et celle du côté de l'os de la cuisse (l'extrémité supérieure du fémur) présente une tête grossièrement sphérique appelée tête fémorale, reliée au reste du fémur par le col du fémur.

L'ensemble de la tête du fémur et l'acétabulum sont rendus solidaires par le ligament de la tête fémorale, la capsule articulaire qui ferme l'articulation et assure son étanchéité ainsi que les muscles [1].

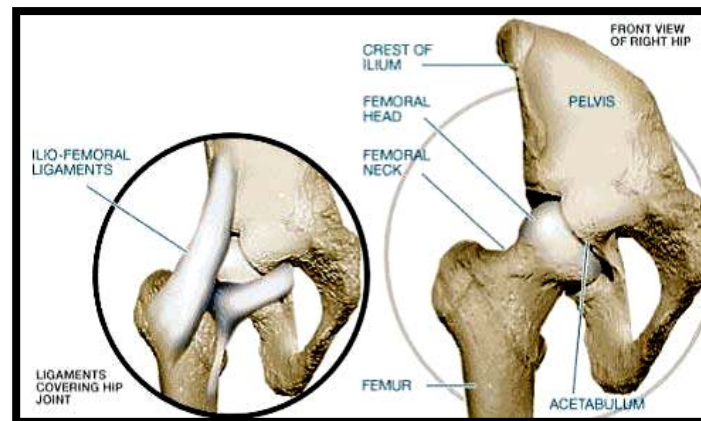


Figure 1 :L'articulation de la hanche

Les extrémités des os composant l'articulation de la hanche sont recouvertes de cartilage (figure 2), qui assure le glissement des surfaces articulaires avec un coefficient de frottement compris entre 0,015 et 0,03, la transmission et la répartition des contraintes dans la zone de contact, l'amortissement des chocs et de même la protection de l'os adjacent.

Le cartilage est le plus épais au niveau du toit acétabulaire et sur le croissant articulaire, c'est là où la pression est la plus élevée [2].

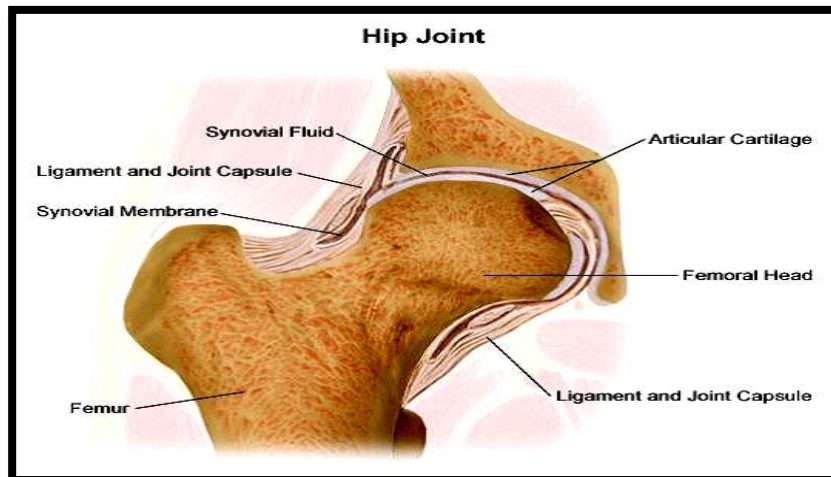


Figure 2 : Coupe frontale de l'articulation coxo-fémorale.

Le toit de l'acétabulum est considéré comme une zone de charge et de déformabilité, il permet aux cornes acétabulaires antérieure et postérieure de se rapprocher et de prendre appui sur la tête du fémur lors de la mise en charge de l'articulation, pour augmenter la congruence tête-acétabulum.[3] Ce mouvement de contact entre les deux surfaces articulaires dépend de l'âge, de l'importance de la charge et de l'orientation du col fémoral.

La mobilité des cornes est importante chez l'enfant, moindre chez l'adulte, minime chez le sujet âgé. Intermittente, elle apparaît sous charge, disparaît lorsque la charge est supprimée et évolue en fonction directe de la charge.

Contrairement aux autres tissus qui se nourrissent via la circulation sanguine, le cartilage est nourri par des substances nutritives qui se trouvent dans le liquide synovial, remplissant la capsule articulaire et assurant la lubrification des surfaces articulaires. (Figure2).

Dans une articulation normale, le liquide synovial est tellement efficace qu'il n'y a pratiquement aucune friction des surfaces articulaires. C'est un fluide non newtonien et thixotropique : sa viscosité, et donc le coefficient de frottement diminue lorsque la vitesse des mouvements augmente.

Pour le cas d'une articulation artificielle, une pseudo-capsule se reconstitue dans quelques semaines qui suivent l'intervention chirurgicale, avec apparition d'une synoviale.

Partie 2 : Prothèse de hanche et leurs problèmes

I.2.1- Définition

La définition la plus simple du terme prothèse « est une pièce ajoutée. Généralement, cette pièce est ajoutée pour suppléer un organe malade ou pour le remplacer complètement lorsqu'il est manquant ». La prothèse orthopédique en particulier remplace quasiment toujours une articulation ou un membre. Dans le premier cas, elle est dite interne ; dans le second, externe. Dans ce cas, on peut dire qu'une prothèse de hanche est un dispositif articulaire interne qui vise à remplacer l'articulation de la hanche et lui permettre un fonctionnement quasi normal, en tout cas permettant la marche. [Web 6]

I.2.2-Description des éléments composant une prothèse de hanche

Il existe plusieurs types de prothèse visant à remplacer des articulations :

La cheville, le genou, la hanche, le pouce, le poignet, le coude et l'épaule. La hanche et le genou sont les articulations qui sont le plus remplacées. Nous allons nous intéresser uniquement à la prothèse de hanche [4]. Il existe un très grand nombre de combinaisons de matériaux et d'assemblages. Nous avons choisi de présenter, en détails, une prothèse modulaire, non monobloc. Elle est constituée de quatre parties principales, figure 3, [Web 7]

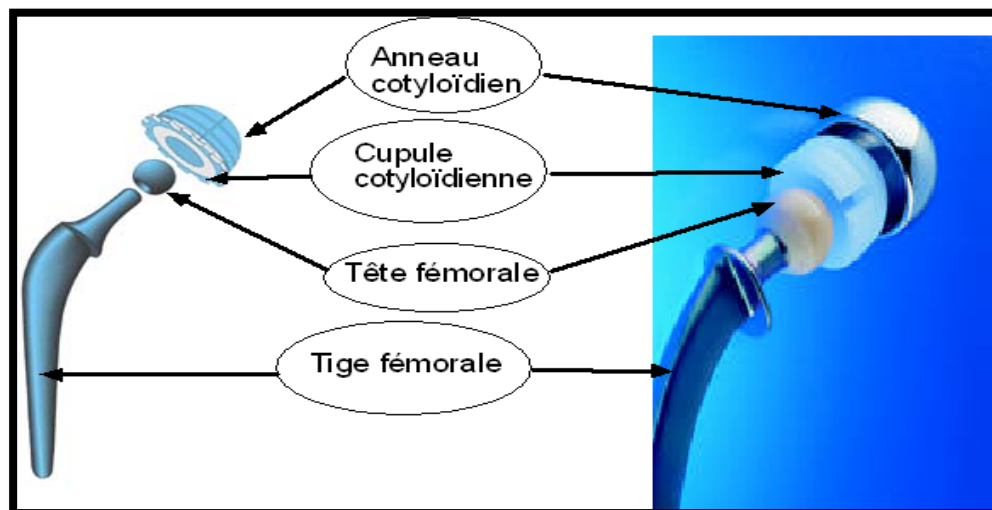


Figure 3 : Eléments constituant une prothèse totale de hanche modulaire.

-
- a) **L'anneau cotyloïdien**, en alliage métallique, est fixé dans l'os iliaque du bassin grâce à des vis. Cette fixation peut être assurée par un ajout de ciment chirurgical entre l'os et l'anneau. Il Permet l'insertion de la cupule cotyloïdienne qui remplacera l'articulation coxo-fémorale déficiente. Il peut être lisse lorsqu'il est cimenté ou encore rugueux et même strié lorsqu'il est inséré directement au contact de l'os.
 - b) **La cupule cotyloïdienne** peut être seule insérée dans l'os iliaque si elle est en métal ou en céramique. A l'heure actuelle, elle est principalement réalisée en polyéthylène à très haut poids moléculaire. Cette pièce est d'une importance capitale car elle est impliquée dans le couple de frottement le plus sollicité.
 - c) **La tête fémorale** prothétique est fixée grâce à un assemblage conique à la tige fémorale. Elle remplace la tête fémorale naturelle et joue le rôle de rotule. Elle est fabriquée en céramique ou en métal. Le principe de modularité permet d'associer une tête sphérique en céramique et une tige fémorale métallique. Etant donné que le frottement le plus important se produit entre la tête fémorale et la cupule, ce principe permet de remplacer uniquement la partie supérieure de la prothèse en cas de dégradation de cette partie. L'explantation de la tige fémorale de l'os est alors évitée. Cette action est, en effet, une opération traumatisante pour le patient.
 - d) **La tige fémorale** est insérée dans le canal médullaire du fémur. Elle est fabriquée en Métal, acier inoxydable, alliage de titane ou de cobalt-chrome. Soit elle est insérée directement dans le fémur, soit elle est insérée avec un ciment chirurgical figure 4, [5] D'après La porosité du ciment permet une bonne ostéointégration.

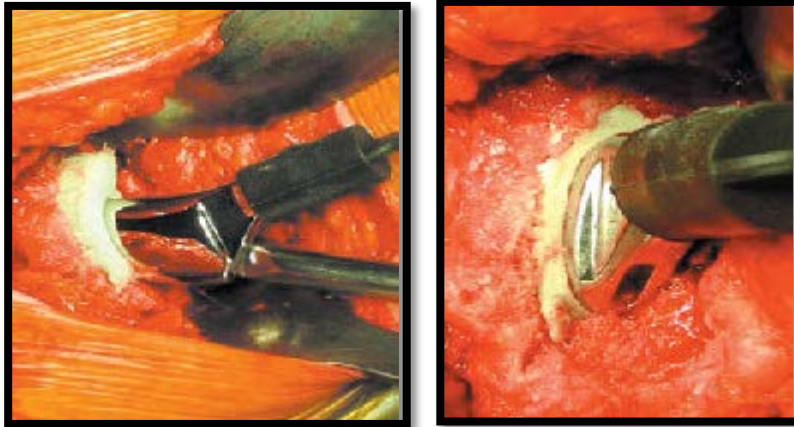


Figure 4 : Implantation d'une prothèse totale de hanche cimentée. Photos prises lors d'une opération chirurgicale.

Le suivi de la tenue et de la résistance à l'usure des matériaux s'effectue grâce aux radiographies X, figure 5, [5,6] Le chirurgien peut ainsi contrôler les endroits de descellements.

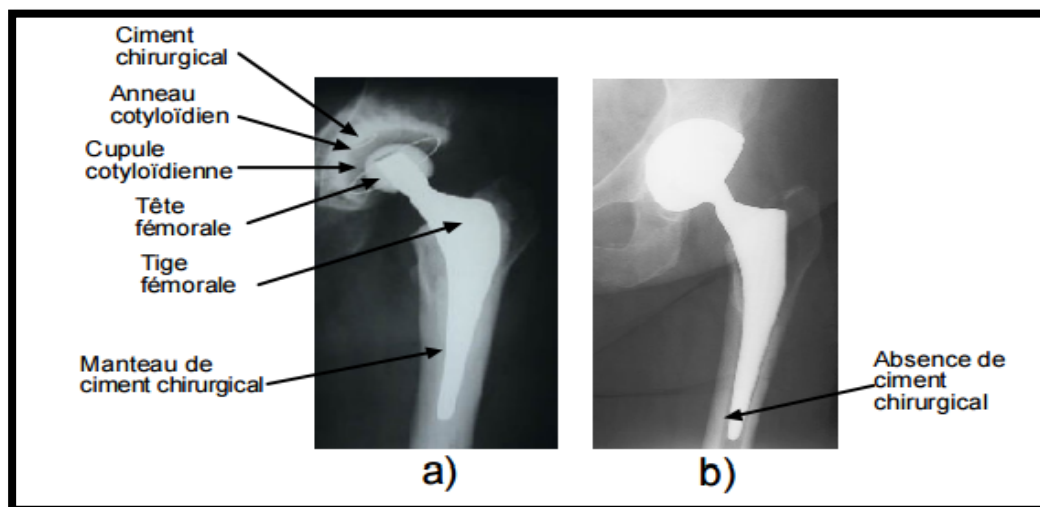


Figure 5 : Radiographies X, a) prothèse cimentée, b) prothèse non cimentée.

Nous constatons la présence de ciment sur la photo(a). Cette opacité aux rayons X est due à la présence de sels ajoutés dans le polymère constituant le ciment chirurgical. La différence avec la photo(b) s'observe le plus facilement entre la tige métallique et l'os. Nous pouvons observer un liseré sombre proche de la tige qui n'existe pas sur la photo a) et qui signale une absence de ciment.

D'après cette description, nous pouvons entrevoir plusieurs endroits de dégradation. Nous avons déjà envisagé le frottement entre la tête fémorale et la cupule. Sous l'action des pas répétés, on peut aisément imaginer, après descellement entre la tige et l'os ou le ciment, qu'un couple de frottement puisse se créer et ainsi produire des débris d'usure.

I .2.3- Fixation de la PTH

La stabilité mécanique de la prothèse totale de hanche est très importante pour assurer son bon fonctionnement, elle dépend de la méthode de fixation dans l'os. La recherche c'est orientée depuis, suivant deux axes principaux, le premier visant l'amélioration de l'ancrage des prothèses de hanche cimentées et l'autre au contraire vise l'élimination du ciment dont les particules produites par son effritement ou sa fissuration provoquent des réactions tissulaires intenses.

Le choix de la méthode de fixation cimentée ou sans ciment reste un choix du chirurgien et dépend des écoles de formation. [7]

I .2.3.1-Prothèses non cimentées

La fixation de genre de prothèses est assurée par le remplissage optimum de la cavité Osseuse par l'implant tant au niveau du cotyle que du fémur. Les prothèses (tige ou cupule) sans ciment, se stabilisent dans un délai de 6 à 12 semaines par un phénomène de repousse osseuse. Leur zone de contact avec l'os font l'objet de traitement de surface pour favoriser cette repousse osseuse (rugosité, couche de cristaux de calcium...) et l'os a des affinités plus ou moins fortes avec certains métaux (alliage de Titane). Par ailleurs les implants présentent un traitement de surface qui favorise l'ostéogénèse endos tale. Celle-ci assure une véritable fixation biologique de l'implant assurant une liaison intime avec l'os receveur. Lorsque cette ostéogénèse est imparfaite, la fixation des implants est mauvaise, les implants présentent une micro-mobilité qui entraîne des douleurs à l'appui et à la mobilisation. Parfois la prothèse serecale et finit par se fixer, parfois une reprise chirurgicale est nécessaire. A l'inverse, la qualité de cette fixation peut rendre l'ablation des pièces prothétiques difficile voire périlleuse lorsqu'une reprise est envisagée pour un autre motif que le descellement



Figure 6 : prothèse non cimentée

I .2.3.2-Prothèses cimentées

La majorité des prothèses posées sont cimentées, c'est à dire que la fixation de la Prothèse fémorale et cotyloïdienne est assurée par du ciment. Le ciment chirurgical et un polymère acrylique qui durcit en une quinzaine de minutes durant l'intervention, la fixation est immédiatement solide et permet en théorie une charge complète (notamment pour la tige).

Cette technique a l'avantage d'assurer une stabilité immédiate et parfaite de l'implant, Donc de reprendre l'appui et la marche immédiatement et sans douleur. A long terme, le ciment perd ses qualités mécaniques, et les descellements peuvent apparaitre imposant une reprise chirurgicale. La reprise comporte l'ablation de la prothèse, du ciment, et la mise en place d'une nouvelle prothèse. Les prothèses cimentées sont actuellement celles qui ont le recul le plus long avec les meilleurs résultats.

La technique de cimentation est plus déterminante pour le résultat que ne l'est le choix de l'implant. Ces techniques modernes de cimentation visent à améliorer la fixation mécanique entre l'os et le ciment de façon à créer une interface durable dès le temps opératoire. L'augmentation de la profondeur de pénétration du ciment accroît la résistance de l'interface os-ciment. Cette interpénétration du ciment ne dépend pas seulement d'une préparation méticuleuse de l'os en préservant notamment du spongieux solide, mais aussi du lavage et du mode d'injection du

ciment. Une préparation rigoureuse du lit osseux par un matériel de lavage pulsé, l'utilisation d'un obturateur centromédullaire et d'une pressurisation proximale (pressurisation du ciment) réduisent chacun approximativement la probabilité de révision de 20%. Le recours à un système de lavage pulsé est considéré comme de première importance pour optimiser la pénétration osseuse du ciment, et pour réduire le risque d'embolie graisseuse. Son utilisation devrait être rendue obligatoire pour toute arthroplastie Totale de hanche. [8]



Figure 7 : prothèse cimentée.

I .2.3.3-Prothèses hybrides ou semi cimentée

Ici, la cupule est placée sans ciment et la tige avec du ciment. Quel est l'avantage de cette combinaison ?

La tige cimentée tient déjà très bien pendant plus de 30 ans. Si bien, en fait, qu'à ce jour, aucune tige non cimentée n'a fait mieux. A long terme, la tige ne pose pas de problème non plus, le problème réside dans l'usure de la cupule et dans le descellement de celle-ci.

Lors des réopérations ultérieures (les « révisions » de prothèse totale de hanche), il est souvent possible de laisser la tige en place et même si elle doit être enlevée, cette intervention n'est pas plus facile ou difficile selon que la tige est cimentée ou non. Mieux vaut donc opter pour une bonne tige dont la qualité est prouvée et qui peut être placée avec ou sans ciment. [web 8]



Figure 8 : prothèse hybride

I.2.4- Ciment chirurgicale

Les ciments à base de résine acrylique pour os actuellement utilisés en chirurgie orthopédique sont du type PMMA (polyméthylméthacrylate) auto-durcissant à polymérisation rapide. Ils sont indiqués pour le scellement de prothèses dans l'os vivant au cours d'arthroplasties partielles ou totales de la hanche, du genou ou d'autres articulations. Ces ciments n'ont pas de propriétés adhésives. Leur utilisation repose sur un verrouillage mécanique étroit entre la surface irrégulière de l'os et du ciment, de même qu'entre celle de la prothèse et du PMMA.

Le succès d'une arthroplastie dépend en grande partie de la manière dont le ciment acrylique de qualité chirurgicale PMMA est préparé et utilisé pour fixer les composants de la prothèse. La préparation du ciment est aussi importante que celle de l'os receveur ou que le choix de l'implant. [9]

I .2.5- Les couples de frottements d'une prothèse totale de hanche

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

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

un cotyle en polyéthylène entraîne des débris d'usure responsables d'un descellement ou d'une ostéolyse (destruction de l'os).

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

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

- Polyéthylène-Métal ;
- Polyéthylène-Céramique ;
- Céramique-Céramique ;
- Métal-Métal ; [10]

a) Le couple Polyéthylène-Métal

Il reste encore le plus utilisé. Le premier matériau utilisé au niveau du cotyle a été le Polyéthylène d'après **CHARNLEY**. La tête fémorale est en acier ou en alliage de Chrome-Cobalt. Actuellement une nouvelle gamme de polyéthylène dit « hautement réticulés » qui est plus résistante à l'usure d'après les tests expérimentaux et cliniques. L'expérience a montré que les grosses têtes > 28 mm de diamètre provoquent une usure et un descellement plus rapide du cotyle en polyéthylène. Elles ont été abandonnées. Les petites têtes semblent se luxer plus facilement, bien que les statistiques à ce sujet soient discordantes.

Le diamètre de 28 mm semble à l'heure actuelle le plus utilisé car il réalise un bon compromis entre usure et risque de luxation. Mécaniquement, le polyéthylène se déforme et s'use en frottement mais il est très tolérant vis à vis des chocs car il absorbe les contraintes mieux que les autres matériaux et ne casse pas (figure 9). Indications actuelles des couples comportant du polyéthylène :

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

- Aux arthroses du sujet jeune, notamment lorsqu'elles surviennent sur des maladies luxantes de hanche avec petit cotyle dysplasique .
- Aux personnes de plus de 65 ans, même tares actives, ce couple ayant l'avantage de sa fiabilité et d'une longévité qui permettra que cette prothèse soit définitive. [11]



Figure 9 : Couple Polyéthylène-Métal [11]

b) Le couple Céramique-Polyéthylène

La céramique d'alumine est utilisée depuis de nombreuses années avec d'excellents résultats. L'avantage de ce matériau est d'avoir une surface de glissement lisse, très dure et très résistante à l'abrasion, permettant une diminution de l'usure du polyéthylène. Il s'agit d'un matériau inerte, très stable chimiquement, avec une excellente résistance à la corrosion. Il s'agit cependant d'un matériau cassant et des fractures de têtes sont possibles avec ou sans choc surtout si le chirurgien utilise des têtes de diamètre $< 32\text{mm}$. Pour éviter ce risque de fracture il faut que le cône de la queue fémorale et la tête proviennent du même constructeur pour être parfaitement appareillées. Elles ont un prix plus élevé, et l'inconvénient du cimentage du polyéthylène dans l'os (risque plus élevé de liseré et descellement os-ciment). [11]



Figure 10 : Couple céramique-polyéthylène [12]

c) Le couple Céramique-Céramique

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

- La fixation du composant acétabulaire en céramique requiert un métal-back disposant d'une excellente capacité de fixation. Ce qui limite l'usage de la céramique aux arthroplasties de hanche pour lesquelles l'acétabulum est peu déformé et explique en partie les déboires de la fixation des premières générations de cupule céramique.
- Le risque de fracture d'implant (fracture de la tête ou d'insert), qui est évalué à 2/1000, mais pouvant atteindre 5% lorsque la céramique est fixée par l'intermédiaire d'un noyau de polyéthylène (figure : 11). [11]



Figure 11 : Couple Céramique-Céramique [12]

d) Le couple Métal-Métal

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

Aucune toxicité, aucun cancer n'ont été rapportés, mais un certain nombre d'interrogations persistent avec ce type de couple de frottement :

- L'importance des taux sanguins des ions métalliques dans la circulation sanguine ;
- L'existence d'ostéolyses d'origine immunologique par hypersensibilité ;
- Une action cellulaire toxique ;
- Des problèmes de fixation de l'insert métallique dans le polyéthylène du cotyle ont été décrits (figure : 12). [13]



Figure 12 : Couple Métal-Métal [12]

I.2.6- Dégradation des prothèses totales de hanche

Fonctionnement de l'articulation fémorale

L'articulation de la hanche ou articulation coxo-fémorale est schématisée, (figure 13)[14] Elle est composée de :

- l'os iliaque qui comporte une cavité hémisphérique appelée cotyle à l'intérieur de laquelle vient se positionner la tête fémorale. Le diamètre de la cotyle est de 40 à 60 mm chez l'adulte pour 25 à 30 mm de profondeur.
- la tête fémorale, supportée par le col du fémur. Elle représente les deux tiers d'une sphère de 40 à 60 mm de diamètre

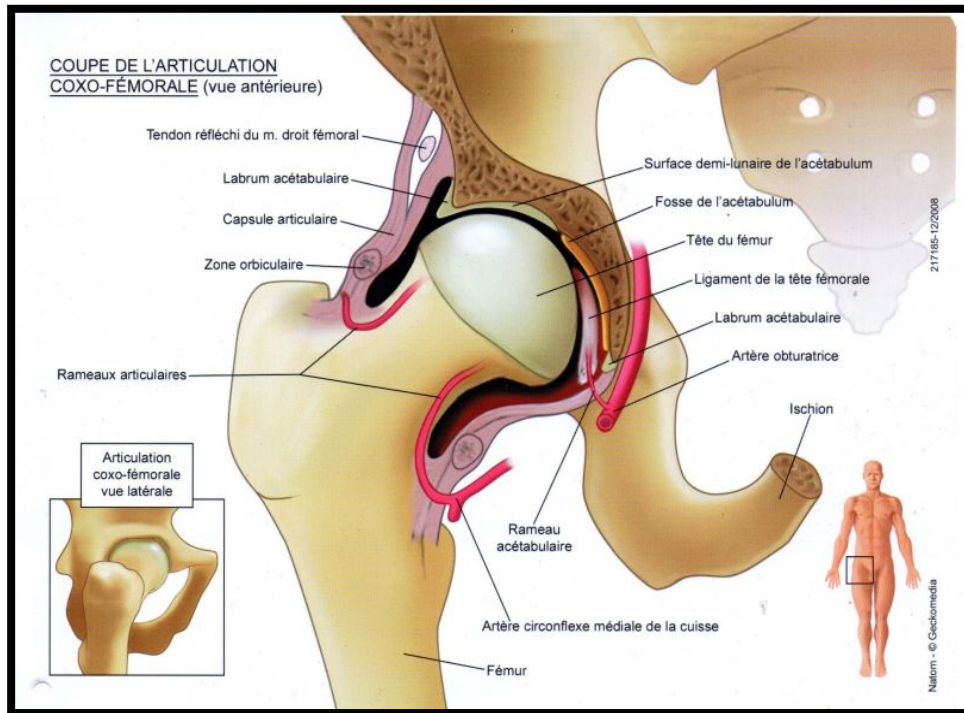


Figure 13 : Articulation coxo-fémorale.

Le col fémoral, long de 35 à 45 mm, qui fait un angle d'environ 130° par rapport à l'axe fémoral. Une prothèse totale de hanche remplace donc la tête fémorale, le grand trochanter et une partie du fémur. Elle supporte un effort lié au poids du corps et assure la liaison rotule au niveau de la cotyle. On peut alors se demander quel est le domaine de variations de la valeur de cet effort. L'évolution de la force s'appliquant sur la tête fémorale, au cours d'un cycle de marche, est représentée (figure 14), [15,16].

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

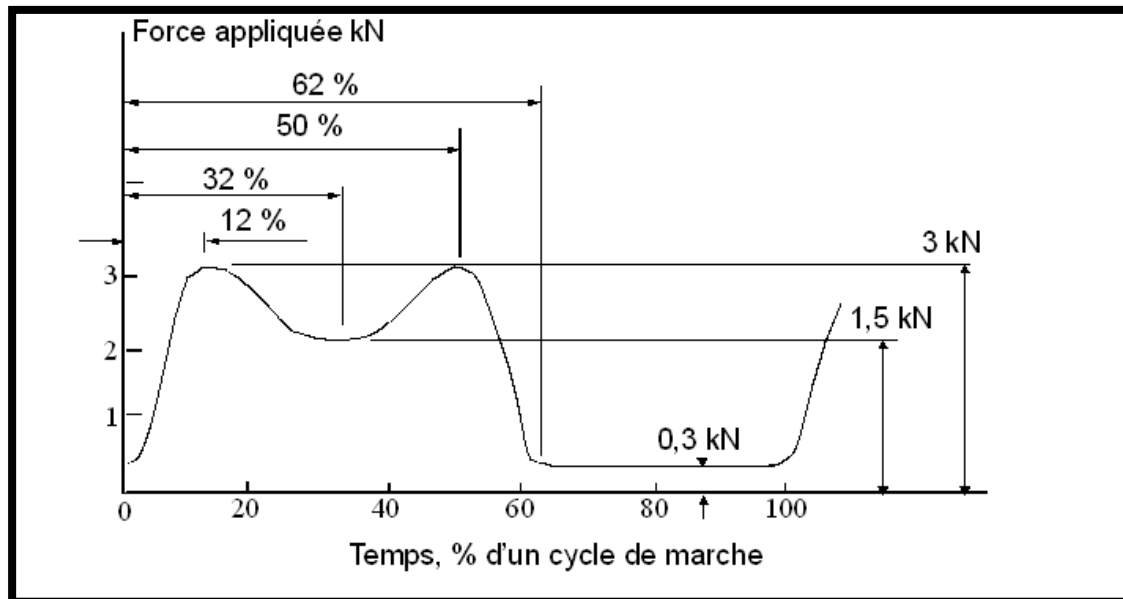


Figure 14 : Evolution du module de la force s'appliquant sur la tête fémorale au cours d'un cycle de marche

Les données de la figure 14 ont été obtenues pour une marche lente. A titre de comparaison, le tableau 1 donne les valeurs maximales de la force qui peut s'appliquer suivant différents niveaux de difficulté de marche humaine [16,17]

On constate que l'articulation de la hanche est plus sollicitée que celle du genou. Cette force appliquée est une première donnée physique intéressante puisque la tête fémorale d'une prothèse totale de hanche devra supporter cette charge.

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

Tableau 1 : Valeurs maximales de la force s'appliquant sur une articulation de hanche et de genou durant un cycle de marche.

Quel est le nombre approximatif de sollicitations de l'articulation coxo-fémorale ? Un cycle de marche dure environ 1 seconde. Si on considère qu'un patient moyen, en bonne santé, effectue 3 kilomètres par jour et qu'il parcourt 1 mètre par pas, l'articulation fémorale est donc sollicitée 3000 fois par jour soit plus d'un million de fois par an.

Quand doit-on alors remplacer l'articulation coxo-fémorale déficiente par une prothèse de hanche ? Le maillon faible de l'articulation est, la plupart du temps, le cartilage. Il est présent sur la tête fémorale et à l'intérieur de la cotyle. Il permet une autolubrification du contact, assure le glissement, la transmission, la répartition et l'amortissement des contraintes. L'altération de cette

surface frottant entraîne des douleurs importantes pour les patients et nécessite alors la pose d'une prothèse de hanche.

Bien entendu, cette dernière s'impose aussi lors de fractures du col du fémur. Cet accident survient de manière significative chez les personnes âgées et notamment les patientes féminines en raison du phénomène d'ostéoporose qui diminue la densité osseuse donc la résistance d'une articulation aussi sollicitée que celle de la hanche.

Grâce à la description de l'articulation coxo-fémorale, nous avons pu dégager deux paramètres physiques déterminants : une fréquence de sollicitation égale à 1 Hz et une force appliquée égale à environ 3 kN. Maintenant qu'une prothèse de hanche est posée, on peut se demander quelles sont les zones qui vont se dégrader. Nous allons nous intéresser à l'étude des phénomènes de dégradation par frottement d'une prothèse de hanche cimentée.

I.2.7-Problèmes liés à l'usure mécanique des surfaces articulaires

Les prothèses de hanche actuellement implantées ont une durée de vie limitée. Le remplacement de ces implants nécessite évidemment une ré-intervention coûteuse pour le patient et pour les collectivités. Les causes de ces ré-interventions sont diverses. Nous exposons dans ce paragraphe le cas de la luxation, du descellement et enfin de l'usure des pièces en contact.

I.2.7.1- Luxation

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

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

I.2.7.2-Descellement

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

I.2.7.3-Usure

Le problème des arthroplasties est l'usure des pièces en frottement, or une prothèse de hanche est implantée pour être utilisée ... donc usée. La figure 15. Illustre également les conséquences mécaniques des dégradations aux interfaces sphère / cupule, sphère / tige et tige/ciment. Nous parlerons essentiellement du couple de frottement métal-polyéthylène le plus répandu qui fait l'objet de notre étude. Sous l'action des sollicitations mécaniques et de l'environnement, la dégradation du polyéthylène (par adhésion, par abrasion, par fatigue ou par trio-corrosion) se traduit par des endommagements de type fluage (déformation viscoplastique par écoulement), enlèvement de matière avec production de débris, et de fissurations. Ces mécanismes interagissent souvent simultanément. [Web 9]

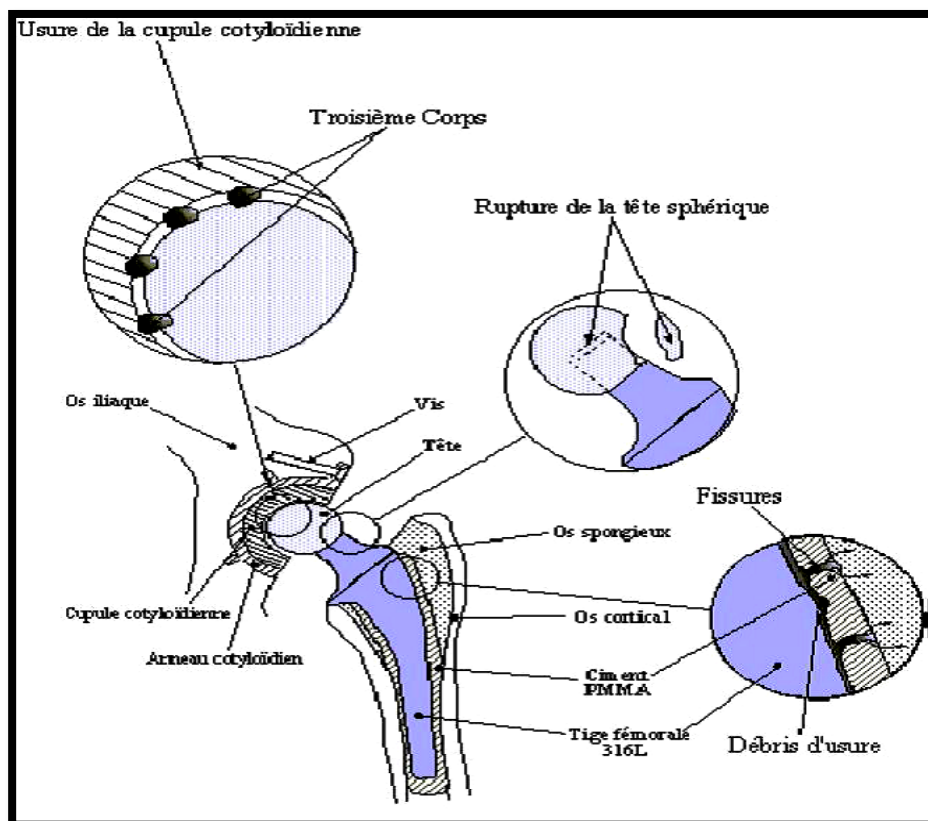


Figure 15 : Schéma d'implantation d'une prothèse de hanche scellée

I.2.8- Notion de biocompatibilité

I.2.8.1- Introduction

Par biocompatibilité, on entend la compatibilité entre un système technique et un système biologique [18] En 1986, Williams a proposé la définition suivante : "biocompatibilité est la capacité d'un matériau à jouer avec une réponse de l'hôte appropriée dans une application spécifique". Cette définition met en évidence les trois rôles qu'un matériau doit jouer : le matériau doit agir et ne pas simplement être présent dans les tissus ; la réponse doit correspondre au but recherché. Considérant la diversité croissante des matériaux disponibles, des applications envisagées et des mécanismes d'interactions relevant aussi bien de la science des matériaux que de la biologie, Williams propose en 2008 une définition plus complète : "biocompatibilité se réfère à la capacité d'un biomatériau à remplir ses fonctions souhaitées par rapport à un traitement médical, sans provoquer aucun effet indésirable local ou systémique chez le receveur ou le bénéficiaire de ce traitement, mais générant la plus appropriée réponse bénéfique tissu cellulaire ou dans cette situation spécifique, et l'optimisation de la performance clinique de ce traitement." [19,20,21]

La biocompatibilité d'un matériau est régie par deux mécanismes : à la fois les effets du matériau sur le milieu, et les effets du milieu sur le matériau. Il faut suivre l'évolution de l'un et l'autre, sans oublier leur interface. Ces interactions se manifestent non seulement autour du matériau mais également à distance, suivant les éléments relègues. Elles se manifestent à court, moyen ou long terme suivant le type de matériau. Ces interactions peuvent être intenses ou modérées, brèves ou permanentes ou bien apportant soit une cicatrisation complète soit une nuisance chronique [18,22]

I.2.8.2- Les différents types de biocompatibilité

a) La biocompatibilité structurale

Résulte d'une adaptation de toutes les propriétés de la structure des matériaux aux systèmes biologiques, comme par exemple les caractéristiques biomécaniques, et la forme d'un élément de construction. Les propriétés mécaniques influencent directement le type de matériau qui sera sélectionné pour une application spécifique. Parmi les propriétés d'importance majeure on énumère la dureté, la résistance à la traction, le module d'Young et l'élongation. La réponse du matériau à des charges cycliques est déterminée par la résistance à la fatigue, et cette propriété-ci détermine le succès à long terme d'un implant soumis à des efforts répétés. Si la fracture de

l'implant intervient suite à une résistance mécanique inadéquate ou à la différence des propriétés mécaniques entre l'implant et l'os, alors ce fait est défini comme l'incompatibilité biomécanique. Le matériau qui prend la place de l'os doit avoir un module d'Young équivalent à celui de l'os. Le module de l'os varie entre 4 et 30 GPa, selon le type d'os et la direction appliquée pour la mesure. Si le module d'Young est trop différent il y aura un mauvais transfert de contraintes entre l'os et la prothèse d'où une résorption de l'os [23] Les matériaux qui présentent une rigidité plus grande que l'os empêchent le transfert des contraintes mécaniques à l'os adjacent, fait qui détermine la résorption du tissu osseux autour de l'implant et, par conséquent, l'affaiblissement de la fixation de l'implant. Cette incompatibilité biomécanique qui conduit à la disparition des cellules osseuses est dénommée « stress shielding effect » « effet de stress shielding » [18,24, 25,26]

b) La 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. Cette notion d'adhésion, condition sine qua none de l'ostéo-intégration, recouvre différents phénomènes qui demeurent le sujet de nombreuses recherches. Du point de vue du biomatériau, l'expérience a révélé que le développement cellulaire était influencé, outre les caractéristiques biomécaniques déjà développées, par différents paramètres physico-chimiques comme : composition chimique et les propriétés physiques du matériau, la résistance à l'usure, et la résistance à la corrosion. [18]

Les constituants d'un matériau influencent sa biocompatibilité, soit directement s'ils sont présents en surface, soit secondairement s'ils sont relègues. Ainsi la composition d'un biomatériau doit être connue pour tenter d'identifier le ou les éléments responsables des effets biologiques observés au niveau cellulaire [27] Alors, ils ne doivent 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 réagi avec les molécules organiques (cas des ions métalliques V^{4+} ou Ni^{2+}). Au contraire, la présence d'ions Ca^{2+} ou P^{5+} par l'intermédiaire de revêtement céramique (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. Aussi, afin de durcir la surface des biomatériaux métalliques, il est procédé à un grenailage de la surface ou encore à un revêtement d'un composé plus dur [18] Les

caractéristiques physiques influençant la biocompatibilité sont nombreuses, la principale est la topographie du matériau. L'architecture superficielle conditionne la relation des cellules avec la surface du matériau. Elle peut être lisse ou rugueuse afin d'augmenter la surface de contact et créer des zones d'ancrage biologique. Mais dans tous les cas, la topographie du matériau a une influence directe positive ou négative, *in vivo* et *in vitro*, sur l'adhésion, la migration, l'orientation, la morphologie des cellules et la synthèse des protéines matricielles. Les matériaux sont rarement utilisés dans leur état brut, c'est-à-dire dans leur état de filetage à la sortie de l'usinage. Ils subissent des traitements de surface additifs (recouvrement par hydrox apatite) ou soustractifs (attaque par sablage d'alumine, par acide ou polissage mécanique). Ces différences de traitements et de rugosité de surface jouent un rôle très important dans la réponse cellulaire [27] Dans l'eau ou les liquides physiologiques, la corrosion intervient comme un processus électrochimique où une oxydation, cette dégradation peut entraîner la destruction de l'implant et provoquant des réactions biologiques néfastes. La corrosion est une réaction d'oxydoréduction qui provoque le relargage des débris ou d'ions métalliques et laisse une charge négative au métal, connue sous le nom de potentiel. Les métaux employés comme biomatériaux ont la particularité de posséder une barrière cinétique à la corrosion grâce la constitution d'une couche d'oxyde métallique en surface. Cette couche de passivation empêche la migration d'ions et d'électrons à l'interface implant milieu biologique .[18, 24, 28,29]

La bio corrosion est une notion développée beaucoup plus récemment dans le domaine des biomatériaux. Gelin et Niot de l'Institut Universitaire de Chimie de Besançon publient une plaquette. [29]

Partie 3 : les biomatériaux

I.3.1- Généralités sur les biomatériaux

Les biomatériaux ont été développés pour préserver l'intégrité et le confort de vie des personnes souffrant de déficiences fonctionnelles graves ou victimes de blessures ou de brûlures. L'objectif de leur développement est de permettre la fabrication de dispositifs d'assistance corporelle capables de suppléer les fonctions des organes lésés.

I.3.2- Définition

Les matériaux synthétiques et naturels en contact permanent ou provisoire avec les systèmes biologiques sont nommés biomatériaux. De nombreuses définitions ont été développées pour le terme de biomatériau. Une définition qui a l'assentiment de l'ensemble des experts est la suivante : "*un biomatériau est un matériau non viables utilisé dans un dispositif médical destiné à interagir avec les systèmes biologiques*" [30].

Un peu plus tard, Williams compléta cette définition par : "*dans le domaine médical et dentaire, les biomatériaux sont utilisés pour évaluer, traiter, améliorer ou remplacer tissus ou d'organes endommagés*" [30,27]

L'évolution des biomatériaux dans le dernier siècle fait apparaître, d'après Jandt quatre catégories de matériaux qui se distinguent par le degré de complexité et la capacité d'interagir avec l'environnement biologique. [31]

a) Les matériaux bio-incompatibles : qui libèrent des ions à des concentrations toxiques, provoquant une réaction immunitaire (allergie, inflammation, nécrose, rejet) : c'est le cas des ions du vanadium ou nickel présents dans certains alliages. [32]

b) Les matériaux bios-inertes : leur introduction dans l'organisme n'induit pas de réactions inflammatoires, mais aucune liaison avec les tissus hôtes ne se développe. Ces matériaux sont ostéo intégrés, ils se caractérisent par une interface fonctionnelle entre le matériau et le tissu hôte. Cette interface peut se caractériser par une fixation morphologique : la matrice osseuse « s'accroche » aux irrégularités de surface du matériau. On peut retrouver dans cette classe des métaux, des alliages à base de titane, d'aluminium pour des prothèses orthopédiques. [32,24]

c) Les matériaux bios actifs : ces matériaux ont la propriété d'accélérer la réparation tissulaire. Le contact avec l'organisme est intime, l'interface est également fonctionnelle, la fixation est

bioactive. Ces matériaux se caractérisent par des interactions chimiques entre le biomatériau et la matrice. [33]

d) Les matériaux biocompatibles ou bio-tolérés : ces matériaux jouent essentiellement un rôle fonctionnel. Ils sont biocompatibles et n'induisent pas de réactions inflammatoires. Une capsule fibreuse les sépare des tissus environnants et limite les échanges de la matrice biologique vers l'implant. Ces matériaux sont utilisés dans les domaines dentaires et orthopédiques (inlays chrome cobalt, ciments polyacryliques, prothèses en carbone vitreux, zircone, alumine dense). [24,18]

Il s'agit de matériaux qui interagissent en profondeur sur les systèmes biologiques, régulation de processus biologiques, intégration véritable dans l'organisme, capacité de se dégrader ou de lutter contre les infections après l'implantation. Dans cette catégorie entrent aussi les biomatériaux intelligents qui adaptent leurs propriétés en fonction de stimulus extérieurs ou qui contiennent des capteurs pour surveiller les fonctions et interagir avec les systèmes biologiques [31,19]

I.3.3- Les champs d'application des biomatériaux

Ce tableau rassemble un échantillonnage significatif des domaines médicaux où l'usage des biomatériaux s'est révélé pertinent. Pour chaque domaine, les types de produits nécessaires sont désignés [34]

Domaines médicaux	Produits nécessaires
OPHTALMOLOGIE	-lentilles (souvent exclues du domaine pour cause de brièveté du contact) -implants
ODONTOLOGIE - STOMATOLOGIE	-matériaux de restauration et comblement dentaire et osseux -implants -reconstruction maxillo-faciale
CHIRURGIE ORTHOPEDIQUE	-prothèses articulaires (hanche, coude, genou, poignet,...) -ligaments et tendons artificiels -cartilage -remplacement osseux pour tumeur ou traumatisme -chirurgie du rachis -réparation de fractures (vis, plaques, clous, broches) -matériaux de comblement osseux injectable

CARDIOVASCULAIRE	-valves cardiaques -matériel pour circulation extracorporelle (oxygénateurs, tubulures, pompes, ...) -cœur artificiel -assistance ventriculaire -stimulateurs cardiaque
UROLOGIE/ NEPHROLOGIE	-dialyseurs -poches, cathéters et tubulures pour dialyse péritonéale -rein artificiel portable
ENDOCRINOLOGIE- CHRONOTHERAPIE	-pancréas artificiel -pompes portables et implantables -systèmes de libération contrôlée de médicaments -biocapteurs
CHIRURGIE ESTHETIQUE	matériaux et implants pour chirurgie esthétique
CHIRURGIE GENERALE ET DIVERS	-drains de chirurgie -colles tissulaires -peau artificielle -produits de contraste -produits pour embolisation -produits pour radiologie interventionnelles

Tableau 2 : Domaine d'applications des biomatériaux.

I.3.4- Différents classes des biomatériaux

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

- les métaux et alliages métalliques,
- les céramiques
- les polymères
- les matériaux d'origine naturelle.

a) Les métaux et alliages métalliques

Ce sont en quelque sorte les "ancêtres" des biomatériaux puisque ce sont les premiers à avoir été utilisés pour faire des implants. Le plus important par les volumes est sans doute l'acier inoxydable, encore largement utilisé en chirurgie orthopédique. L'intérêt de l'acier inoxydable dans ce domaine réside dans ses propriétés mécaniques. Il faut également mentionner particulièrement le titane, qui est utilisé principalement en chirurgie orthopédique et pour réaliser des implants dentaires. On le trouve également dans les stimulateurs cardiaques et les pompes implantables. L'un des avantages principaux du titane est sa bonne biocompatibilité : l'os adhère spontanément au titane. Les alliages à mémoire de forme sont une variante intéressante de cette catégorie. On utilise également des alliages cobalt, chrome, molybdène, du tantale, etc.

b) Les céramiques

Les céramiques se caractérisent par une température de fusion élevée et un comportement fragile, qui déterminent leurs domaines d'application. Elles incluent des oxydes, des sulfures, des borures, des nitrures, des carbures, des composés intermétalliques..., Dans le domaine des biomatériaux, on rencontre principalement l'alumine et la zircone utilisées dans les têtes de prothèses de hanche, ainsi qu'en odontologie pour les implants dentaires. Il faut signaler tout particulièrement les utilisations et les développements de deux céramiques à base de phosphate de calcium : l'hydrox apatite(HAP) et le phosphate tricalcique(TCP) .En effet, ces matériaux présentent l'avantage d'être ostéo conducteurs, c'est-à-dire de favoriser la repousse osseuse au contact et la colonisation par l'os ; 65 % de la matière constituant le tissu osseux est d'ailleurs une forme de phosphate tricalcique encore assez mal connue dont la formule chimique s'apparente à l'hydrox apatite, mais dont l'agencement spatial en diffère notablement puisque des cristaux d'hydrox apatite y sont accolés à des fibres de collagène. En outre, l'HAP poreuse et les céramiques à base de TCP sont bio résorbables. Le principal problème avec l'HAP est d'arriver à synthétiser une HAP ayant juste la bonne taille de pores pour que la colonisation se fasse bien. On trouve donc des utilisations de l'HAP dans les implants et matériaux de comblement dentaires et dans la chirurgie orthopédique. Des vaisseaux artificiels à base d'HAP frittées ont même été élaborés. On peut ajouter à cette catégorie de matériaux, bien qu'ils s'en distinguent par maints aspects, les verres au phosphate, ou bio verres de Hench, qui assurent un accrochage de type quasi chimique avec le tissu osseux.

Les principaux problèmes mal résolus avec les céramiques sont :

- les mécanismes de dégradation,
- la durabilité,
- la résistance à la fracture.

c) Les polymères et autre matière molle

Les utilisations des polymères dans le domaine des biomatériaux sont extrêmement nombreuses. Les deux grandes tendances de l'usage des polymères concernent :

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

La recherche de polymères résorbables tels que les copolymères d'acide lactique et d'acide glycolique qui sont utilisables en chirurgie orthopédique traumatologique, ou les poly anhydrides et/ou poly aminoacides qui sont utilisés dans les formes retard de médicaments.

d) Les matériaux d'origine naturelle

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

- les greffes en général (autogreffes, allogreffes, hétérogreffes) ;
- la chitine, polysaccharide extrait des coquilles de crabe, qui est susceptible d'application pour les fils de suture, la chirurgie reconstructive et la peau artificielle ;
- les fucanes, polysaccharides extraits des algues marines (anticoagulants - anti complémentaires, etc...)

- les dextrines et autres polysaccharides fonctionnalisés (la dextrine est préparée par transformation de saccharose par des bactéries) ;
- la cellulose, traditionnellement utilisée pour les membranes de dialyse, mais dont d'autres applications sont à l'étude, notamment comme ciment de prothèse de hanche ;
- le corail, qui pourrait être utilisé en chirurgie orthopédique et/ou maxillo-faciale, grâce à la possibilité de recolonisation de ce matériau par les cellules osseuses ;
- le collagène, d'origine animale (extrait de la peau) ou humaine (extrait du placenta humain) et dont les applications existantes ou envisageables sont très nombreuses :
 - cosmétologie et chirurgie esthétique,
 - pansements et éponges hémostatiques,
 - implants oculaires et pansements ophtalmologiques,
 - reconstitution de tissus mous et durs à l'aide de mélanges collagène-facteurs de croissance hydrox apatite,
 - peau artificielle (derme).
 - L'avantage du collagène réside dans le fait que :
 - c'est un produit hémostatique,
 - il a certaines propriétés mécaniques qui permettent de le manipuler,
 - il est indispensable au développement cellulaire, [35]

I .3.5-Les nanostructurés

I .3.5.1-Introduction

Depuis les années 1980, de nombreux travaux ont montré que les matériaux nanostructurés présentent des caractéristiques physico-chimiques distinctes de leurs homologues microstructurés.[36]

Les nanomatériaux, sous forme de poudres, de revêtements ou encore de pièces massives, sont constitués de cristallites dont la dimension est inférieure à 100 nm. Par rapport aux matériaux conventionnels, ils présentent une fraction non négligeable de joints de grains. Cette fraction volumique peut atteindre par exemple 20 % pour des cristallites de 10 nm et une épaisseur de joints de grain de 0.7 nm.

Les matériaux nanostructurés sont obtenus par une très large palette de méthodes physiques, chimiques et mécaniques. Pour ces dernières, il s'agit essentiellement de la mécanosynthèse (mechanical alloying, ball milling, mechanochemistry).

Au cours de cette conférence, les différentes méthodes permettant d'obtenir ces nanomatériaux sous les formes pulvérulente et/ou massive seront discutées. Les propriétés

spécifiques induites par cette échelle nanométrique seront présentées. Le marché des nanomatériaux et leurs applications seront également abordés.

I .3.5.2- Spécificités des nanomatériaux

Si l'on veut distinguer les nanomatériaux des matériaux dits classiques, l'on considérera un nanomatériau, un objet pour lequel l'une ou l'autre de ses caractéristiques physico chimiques présentent une brutale variation pour une décroissance de la taille de ses cristallites. Typiquement, cette dimension critique des cristallites se situe dans la gamme 10 – 100 nm. Elle est très liée à la caractéristique visée mais également pour une propriété spécifique à la nature du matériau lui-même (inorganique, organique, semi – conducteur, métallique) Il convient de distinguer 4 grandes classes de nanomatériaux (Figure 16) en fonction de la dimensionnalité :

a) Dimension 0 : cette classe de nanomatériaux recouvre les nanoparticules de dimension inférieures à la centaine de nanomètres.

b) Dimension 1 : Nous retrouvons les fibres ultrafines, les nanotubes. Le diamètre de ces objets est de quelques dizaines de nanomètres pour une longueur atteignant désormais quelques millimètres.

c) Dimension 2 : Ce sont les dépôts en couches minces. Nous retrouvons dans cette catégorie les multicouches pour applications électroniques mais également depuis une dizaine d'années, les revêtements « hyperdurs » pour applications mécaniques (Résistance au frottement et/ou à l'abrasion).

d) Dimension 3 : Les nanomatériaux massifs constituent cette classe. Nous y ajouterons également les poudres microniques nanostructurées essentiellement produites par des procédés mécaniques de type mécanosynthèse. Nous pourrions introduire dans cette classe tous les revêtements épais (de quelques dizaines de micromètres à quelques millimètres). Ces revêtements peuvent être élaborés par voie électrochimique ou par déposition par voie plasma. [36]

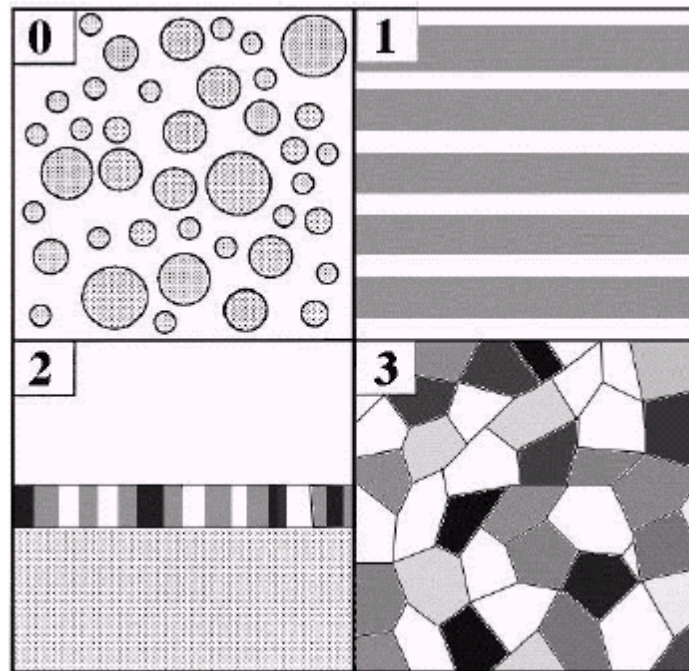


Figure 16 : les différentes classes de nanomatériaux en fonction de leur dimensionnalité [37]

I.3.5.3-Fabrication

Pour fabriquer ces nano-objets deux méthodes existent :

1. Une méthode dite « ascendante » (ou bottom up) :

Cette méthode permet l'assemblage ou le positionnement d'atome ou de molécules de façon précise permettant ainsi la fabrication de matériaux dont la structure est parfaitement maîtrisée. Cette méthode fait appel à des procédés d'élaboration principalement physiques et chimiques.

2. Une méthode dite « descendante » (ou top down) :

Cette méthode consiste à miniaturiser les systèmes actuels. Les structures sont ainsi graduellement sous dimensionnées jusqu'à atteindre des proportions nanométriques. Cette méthode fait appel à des procédés principalement mécaniques.

I.3.5.4-Procédés d'élaboration des nanomatériaux

<p>Procédés physiques</p>	<ul style="list-style-type: none"> - Par évaporation/condensation - Par ablation au laser - Par décharge électrique - Par les flammes de la combustion - Par pyrolyse au laser - Par des micro-ondes - Par irradiation ionique ou électronique - Par décomposition catalytique - Par dépôts physiques en phase vapeur
<p>Procédés chimiques</p>	<ul style="list-style-type: none"> - Par réaction en phase vapeur - Par réaction en milieu liquide/solide - Par technique « sol-gel » à base de silice, alkoxyde métal, etc.
<p>Procédés mécaniques</p>	<ul style="list-style-type: none"> - Par broyage à haute énergie ou mécano-synthèse - Par consolidation et densification - Par les techniques de fortes déformations : torsion/friction/laminage

Tableau 3 : Les procédés de la fabrication des nanostructurées [38]

Partie 4 : Généralité sur les matériaux étudiés

I.4.1-Le titane et ces alliages

I.4.1.1- Influence des éléments d'addition

Ces éléments d'addition influent sur la température de transformation allotropique et donc n'agissent sur le domaine de stabilité des phases α et β . En fonction de leur influence sur cette stabilité, on distingue les éléments alpha gènes, bêta gènes et les éléments neutres (Tableau 4).

- a) **Les éléments neutres** ; ont un pouvoir alpha gène ou bêta gène très faible et n'ont que peu d'effet sur la valeur des températures de transformation. On trouve essentiellement le zirconium et l'étain dans cette catégorie.
- b) **Les éléments alpha gènes** ; 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 alpha gènes 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. [39]
- c) **Les éléments bêta gènes** ; élargissent le domaine de stabilité de la phase β et diminuent ainsi la température de transformation $\beta \leftrightarrow \alpha$. On distingue les éléments bêta gènes :
 - **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).
 - **Eutectoides** de structures cristallographiques généralement différentes et qui ne sont que partiellement miscibles 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).[39]

On peut classer les alliages de titane suivant plusieurs catégories.

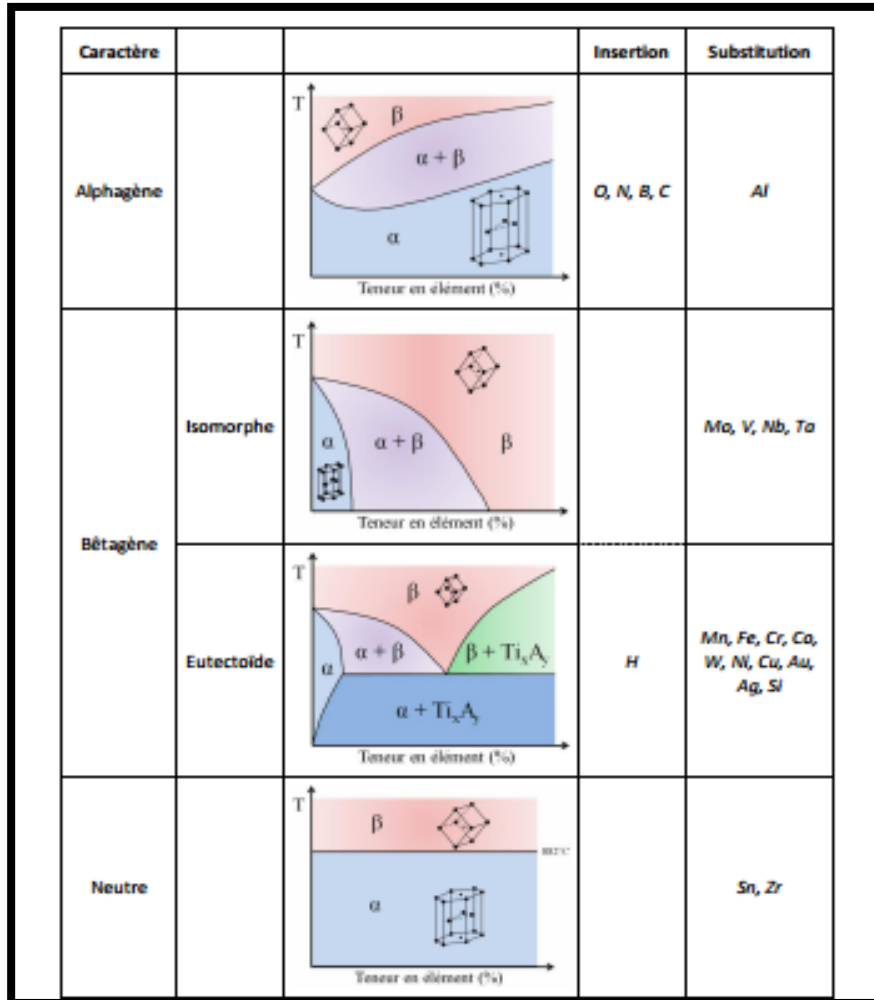


Tableau 4 : Influence de différents éléments d'addition sur le transus β du titane [40].

I.4.1.2-Le titane pur

Le titane pur appartient à la colonne IV-B du tableau de Mendeleïev. C'est un métal de transition, il peut former des solutions solides avec de nombreux éléments d'addition, ce qui suscite l'existence de nombreux alliages de titane aux propriétés mécaniques et microstructurales variées [41]. Le titane possède deux phases thermodynamiquement stables que sont la phase α (phase basse température) et la phase β (phase haute température).

Il présente une transformation allotropique de type martensitique aux environs de 882°C. Cette température correspond à la température de transition $\alpha \rightarrow \beta$ que l'on appelle également température de transus β , notée T_α . Sa valeur dépend des éléments d'addition présents (en insertion ou en substitution), et donc de la pureté du métal. La transformation $\beta \rightarrow \alpha$ est une

transformation qui présente des caractéristiques de type martensitique, sans diffusion, selon le mécanisme proposé par Burgers [42].

Ainsi, pour passer d'une structure cubique centrée à une structure hexagonale compacte, cela nécessite un faible déplacement des atomes (inférieur à une distance interatomique) et d'un léger réarrangement de ces atomes (voir figure 17).

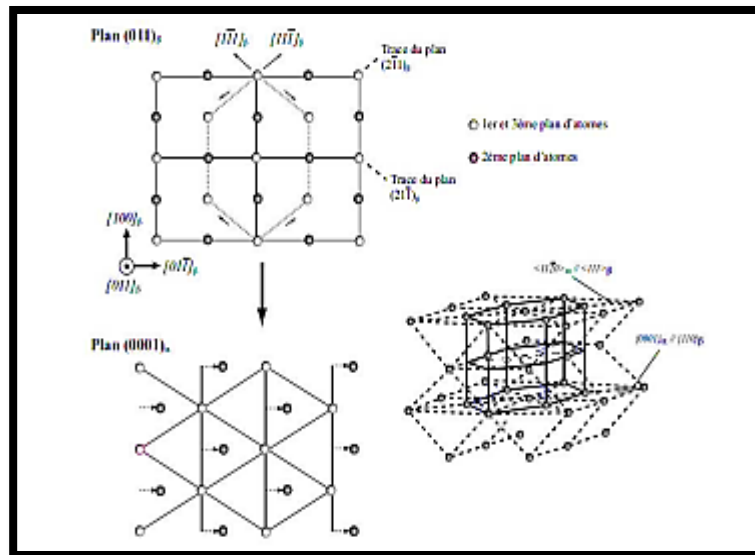


Figure 17. Transformation allotropique $\beta \rightarrow \alpha$ du titane pur [42, 43]

Les phases α et β ont des relations d'orientations mutuelles mises en évidence par les relations de Burgers :

Plans: $(0\ 0\ 0\ 1)\ \alpha // (1\ 1\ 0)\ \beta$

Directions: $\langle 1\ 1\ -2\ 0 \rangle \alpha / \langle 1\ 1\ 1 \rangle \beta$ [44, 45], En-dessous de 882°C, la phase α est stable aux basses températures. Sa structure cristallographique est hexagonale pseudo-compacte avec les paramètres de maille :

$a = b = 2.9505\text{Å}$ et $c = 4.6826\text{Å}$, [46].

La phase β est stable aux hautes températures (au-dessus de 882°C et jusqu'à sa température de fusion 1670°C). Elle possède une structure cristallographique cubique centrée avec les paramètres de maille : $a = b = c = 3,3065\text{Å}$.

La cristallographie du titane pur peut être représentée comme le schéma de la figure 18.

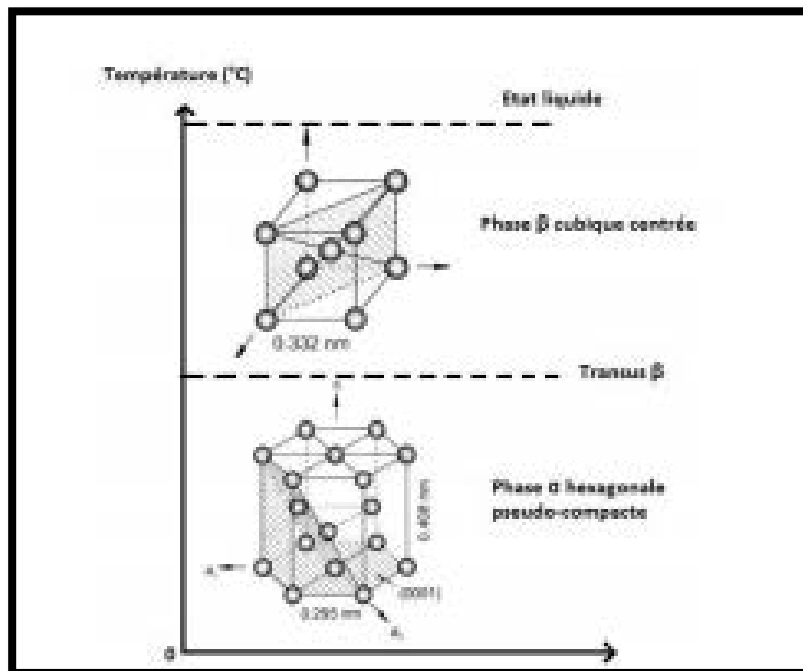


Figure 18. Cristallographie du titane pur [47],

Certaines des propriétés physico-chimiques du titane pur sont présentées dans le tableau 6.

Propriétés	Valeurs correspondantes
Masse atomique	47.867 +/- 0.001 u.m.a
Masse volumique	4.51 g.cm ⁻³
Etats d'oxydation	2 ; 3 ; 4
Température de fusion	1670 °C
Température de transformation allotropique (transus β noté T β)	882 °C
Module d'élasticité	110 GPa
Coefficient de poisson	0.33

Limite d'élasticité à 0.2 % de déformation plastique	260 MPa
Allongement à la rupture	40%
Conductivité thermique à 20 °C	16.7 j /m.s. °C
Résistivité électrique	$47.8 \cdot 10^{-8} \Omega\text{m}$
Coefficient de dilatation	$8.5 \cdot 10^{-6} \text{ m}/^\circ\text{C}$
Magnétisme	Non
Résistance maximale à la Traction	350 MPa

Tableau 5 : Quelques caractéristiques physico-chimiques du titane pur [48,49]

La température du transus β et la température de fusion d'un alliage de titane dépend des éléments d'addition dans l'alliage. Chaque alliage de titane possède ainsi une température de transus β et une température de fusion qui lui est propre.

I .4.1.3- les alliages de titane

Les alliages de titane sont conventionnellement répartis en trois catégories (figure 19) : 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 [50,51]

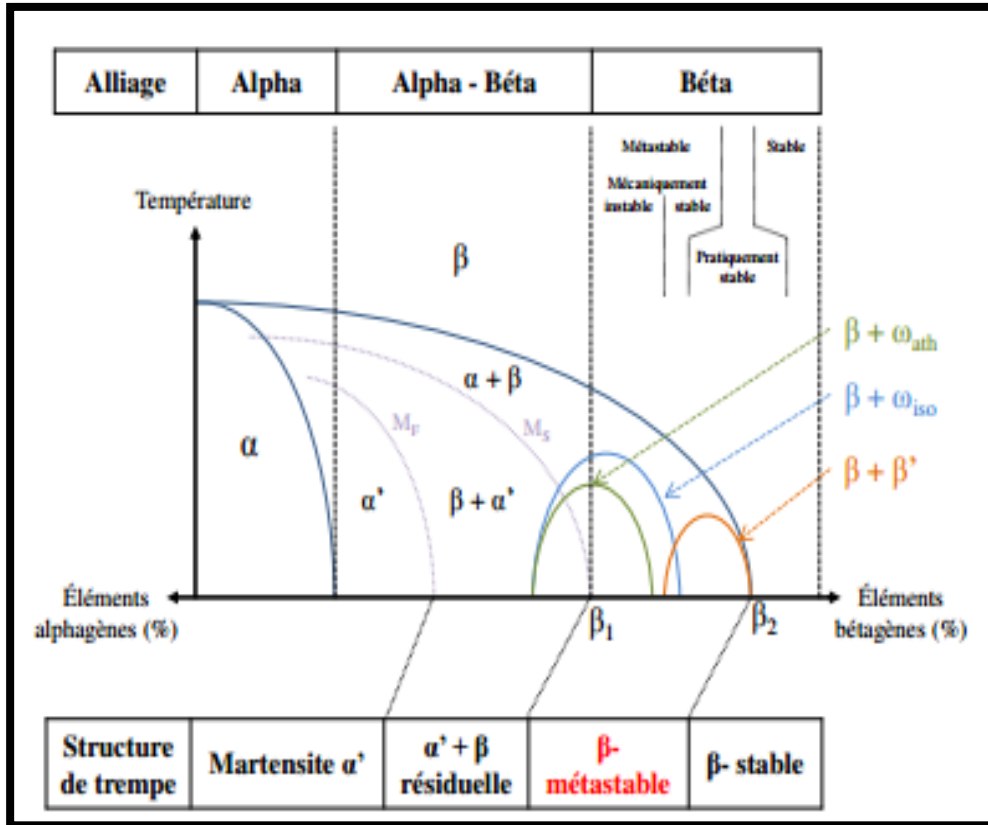


Figure 19 : diagramme pseudo-binaire, influence des éléments d'addition et phases induites [52]

a) Les alliages de type α

Les alliages α sont des alliages 100% α à température ambiante. Ils contiennent principalement des éléments d'addition de type α -gène ou neutre avec une teneur inférieure à 9%. Ils ne permettent pas le durcissement structural. Ils sont peu sensibles aux traitements thermiques et leur mise en forme est difficile. Les principaux avantages de ces alliages sont leur faible densité, une bonne tenue au fluage et une bonne soudabilité. L'ajout d'une faible proportion d'éléments bêta-gènes (alliages dits «pseudo-alpha») peut permettre de retenir une faible proportion de phase β sous forme métastable à température ambiante.

b) Les alliages de type $\beta + \alpha$

Les alliages $\alpha + \beta$ sont des alliages qui contiennent à la fois de la phase α et de la phase β . On distingue trois catégories parmi ces alliages :

- les alliages quasi- α qui ont peu de phase β stable et qui sont proches des alliages α . De faibles quantités d'éléments β -gènes (environ 2%) sont ajoutées aux alliages monophasés

α . D'où la stabilité possible de la phase β . Ceci améliore la forgeabilité à froid de l'alliage [53].

- les alliages $\alpha+\beta$ (alliages biphasés) qui contiennent entre 5 et 20% de phase β . Une grande variété de microstructures peut être obtenue pour ces alliages, leur conférant ainsi des propriétés mécaniques variées. Cela dépend des éléments d'addition et de leur quantité, des traitements thermiques ainsi que des vitesses de refroidissement définis. Un des plus connus est l'alliage Ti-6Al-4V, très utilisé dans l'aéronautique, puisqu'il possède un bon rapport résistance mécanique/ductilité. Une microstructure de trempe constituée de la phase martensitique α (phase hexagonale similaire à la phase α) peut également être observée selon les compositions.
- Les alliages quasi- β qui en peu de phase α stable et qui sont proches des alliages β . De faibles quantités d'éléments α -gènes ce type d'alliage à des bonnes propriétés mécanique a l'ambiante

c) Les alliages de type β

les alliages β métastables ont une capacité à retenir 100% de la phase β métastable à température ambiante à l'issue d'un traitement thermique de mise en solution, effectué à une température supérieure à la température du transus β , suivi d'une trempe. La phase β métastable se transforme alors en phases α et β stables avec 25 à 35% de phase β . Ces alliages peuvent posséder une résistance mécanique très élevée (au-delà de 1300MPa), selon la morphologie de la phase α formée lors d'un revenu. Cependant, au-delà de 1300MPa, on observe une ductilité réduite, ce qui limite les applications industrielles [54]. Les alliages β ne possèdent que de la phase β à température ambiante et sont complètement stabilisés par la présence d'une quantité importante en éléments β -gènes. Ces alliages ont une bonne formabilité à froid et ont une bonne soudabilité [55].

Synthèse bibliographique

- Dans un travail réalisé par *A. Choubey et al* , Le comportement électrochimique de corrosion des alliages de Ti-6Al-4V, de Ti-6Al-4Nb, de Ti-6Al-4Fe et de Ti-5Al-2.5Fe, a été évalué par solution de Hanku
- à 37°C. L'effet de substituer le vanadium en alliage de Ti-6Al-4V a été spécifiquement adressé. Les taux de corrosion ont été estimés par la méthode d'extrapolation de Tafel. Tous les alliages se sont avérés pour être passivés immédiatement sur l'immersion. Les propriétés de passivation étaient comparables pour les alliages. Les taux de corrosion prévus des alliages étaient également comparables. Les microstructures de l'alliage ont été discutées. Le comportement électrochimique et de corrosion de Ti-6Al-4V n'est pas affecté sensiblement sur substituer le vanadium avec du niobium et le fer. [56]

- Dans une étude réalisée par *R.P. Siqueira et al*, L'alpha-bêta alliage de Ti-5Al-2.5Fe (wt. %) a été traité par métallurgie des poudres utilisant la technique élémentaire mélangée. Les échantillons de cet alliage ont préparé par le pressing froid suivi du vide agglomérant entre. 973 et 1673 K. Le temps d'entreposage à chaque température était 2h. Le comportement d'agglomération (Ti + Fe₂Al₅ + TiAl₃) des mélanges élémentaires (Ti +Al + Fe) et intermétalliques de poudre et de leur évolution microstructurale correspondante ont été étudiés. La microscopie électronique à balayage (MEB) en mode rétrodiffusé a été utilisée pour imager les échantillons. La composition chimique des différentes phases sont déterminée par la spectrométrie Energie dispersive par rayon X. (EDS) dans SEM. Des densités agglomérées ont été déterminées par la méthode gravimétrique conventionnelle. Le but du travail actuel est de comparer le comportement d'agglomération et la nature des phases en évolution pendant l'agglomération de l'alliage de BE-Ti-5Al-2.5Fe utilisant les poudres élémentaires et intermétalliques.[57]

- L'objectif d'une étude réalisée par *J.E.G. Gonzalez et al.* était d'étudier L'influence des éléments d'alliage et du potentiel sur la résistance à la corrosion du Ti et d'autres alliages biomédicaux basés sur Ti d'implant dans des conditions physiologiques simulées est présentée. Ti et ses alliages suivants : Ti₁₀Mo, Ti₁₀Mo₁₀Al, Ti₇Al_{4.5}V et Ti₅Al_{4.5}V et Ti₅Al_{2.5}Fe ont été étudiés. La spectroscopie électrochimique d'impédance a été employée et les résultats expérimentaux ont été comparés à ceux

obtenus par des techniques potentiostatiques et potentiodynamiques. Toutes les mesures ont été prises dans la solution de Ringer à pH 7,8 et à différents potentiels. Dans ces conditions, tous les alliages basés sur Ti ont montré la passivité spontanée. Il était évident que le Mo, V et le Fe avaient amélioré la passivité et limité la corrosion active de la phase β du Ti tandis que l'enrichissement en Al de la phase- α s'était avéré préjudiciable à la passivité et à la résistance à la corrosion du Ti. [58]

- *Seong-Woong Kim et al* ont étudié Le comportement de déformation des alliages de Ti-6Al-4Fe avec la haute résistance et le formabilité a été étudié en effectuant l'essai de tension à hautes températures. Dans l'essai de tension à la température ambiante, la force des alliages de Ti-6Al-4Fe était plus haute que celle d'un alliage commercial de Ti-6Al-4V avec un niveau semblable de l'élongation. En particulier, l'élongation (700 1C) à hautes températures a été considérablement augmentée en alliages de Ti-6Al-4Fe montrant la superplasticité du $\sim 800\%$. Le glissement du joint de grain et la suppression de la formation de cavité (c.-à-d., un logement plus facile) pendant le glissement de gigaoctet dû à la β phase se sont avéré les mécanismes possibles pour la superplasticité des alliages de Ti-6Al-4Fe [59]

- Dans un travail réalisé par *Natalia V et al* , Le comportement électrochimique et de corrosion des alliages à base de Ti ont été étudié. La technique directe de dépôt en métal a été employée pour fabriquer 21 alliages avec différent pourcentage des métaux ($0 \leq \text{Al} \leq 27$ wt.%, $0 \leq \text{Fe} \leq 25$ wt. %). La résistance à la corrosion de chacun des alliages a évalué qualitativement et quantitativement par des mesures voltamétriques en conditions simulées de liquide corporel du corps humain (la solution de Hank). Les taux de corrosion des matériaux ont été comparés en solution de Hank ; suivre la méthode d'extrapolation de Tafel. Parmi les alliages de Ti-xAl-yFe l'alliage de Ti-7Al-4Fe a montré le taux de corrosion le plus lent de 7.7×10^{-4} mm/an et la moindre valeur de la densité de courant passive (3h du matin 6.3×10^{-3} A/m²). L'alliage est résistant à la corrosion piquetée aussi bien [60]

Conclusion

Les nanoparticules représentent un réel espoir pour la médecine. Elles peuvent en effet favoriser la délivrance d'agents thérapeutiques au sein même de la zone à traiter en limitant leur capture par d'autres tissus.

L'ensemble de l'étude bibliographique permet de comprendre les propriétés physicochimiques des biomatériaux ainsi que leurs différentes techniques de synthèses. De plus, les intérêts et les applications de ce dernier sont détaillés.

La microstructure et les propriétés des biomatériaux nanocristallins sont fortement dépendantes des méthodes d'élaboration. L'amélioration des propriétés mécaniques peuvent être atteinte grâce à l'affinement de la taille des grains de l'échelle micrométrique au domaine du nanomètre.

Nous nous sommes intéressés ensuite à la notion des nanomatériaux et leurs procédés de la fabrication.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

Référence bibliographique

[Web 1] www.paris-nord-sftg.com/patients.arthrose.0301.php3 consulté en 12/06/2018.

[Web 2] www.medicms.be/medi/arthite.htm consulté en 15/05/2018.

[Web 3] www.sercevie.com/02sante/cle_des_maux/A/maux21e.htm consulté en 02/06/2018.

[Web4] <https://sante-medecine.journaldesfemmes.fr/faq/4528-spondylarthrite-ankylosante-symptomes-et-traitement> consulté en 05/06/2018.

[Web5] <http://ao.um5s.ac.ma/xmlui/bitstream/handle/123456789/1059/M1422009.pdf?sequence=1&isAllowed=y> consulté en 14/06/2018.

[Web 6] http://www.orthopedieprovence.com/telechargement/Protheses_hanche_experience.pdf consulté en 12/06/2018.

[Web 7] L. Lhotellier, <http://www.hopital-dcss.org/actes/pth.htm> consulté en 16/06/2018.

[Web 8]. <http://www.orthopedie-yperman.be/index2.php?lang=french&id=55>.

Consulté le : 24/05/2018.

[Web 9] M. Harroug « Analyse de phénomène tribologique des prothèses par l’approche numérique » Mémoire de Magistère, Université de Batna ,2012

Références bibliographique

- [1] **Ficat P., Ficat J.J.**, A Biomécanique de la hanche en biomécanique orthopédique. Masson, 1987:468-480.
- [2]. **Kapandji I. A.**, Physiologie articulaire. Schémas commentés de mécanique humaine. Maloine, Paris, 2002, Fascicule II, 5^{ème} édition : 26-27.
- [3] **Teinturier P., Terver S., Jaramillo V., Besse J.P.**, La biomécanique du cotyle. SOFCOT Réunion annuelle, nov. 1983. Revue du chirurgien Orthopédique, 1984; Suppl.II:70.
- [4] Caisse nationale d'assurance maladie des professions indépendantes, Contrôle d'un acte de spécialité réalisé en cliniques privées : la chirurgie de la prothèse de hanche, 29-32 (2002) pp. 5-8, <http://www.canam.fr/docs/2f0--er-hanche PHP>].
- [5] S. Breusch, Les conditions de la cimentation pour les PTH, Maîtrise orthopédique 126 (2003), http://www.maitrise-orthop.com/corpusmaitri/orthopaedic/126_breusch/index.php].
- [6] J.L. Cartier, La cupule à double mobilité, principes de fonctionnement et conditions opératoires, Maîtrise orthopédique 121 (2003), http://www.maitrise-orthop.com/corpusmaitri/orthopaedic/121_cartier/cartier.shtml]
- [7] **Harkess J. W.**, Arthroplasty of hip *in* Campbell's Operative Orthopaedics. Mosby Year Book, St Louis, 8th edition, 1992, Vol. 1:445-626.].
- [8] **La prothèse totale de hanche dans les nécroses aseptiques de la tête fémorale** Ameziane L., Ouazzani N., Berrada M.S., El Yaacoubi M., Wahbi S., El Bardouni Mahfoud M., Hermas M., El Manouar M.
- [9] **Les conditions de la bonne cimentation pour les PTH.** Le journal français de l'orthopédie. Steffen Breusch]
- [10] Jean PUGET, prothèse totale de hanche les choix : couples de frottement dans les prothèses totales de hanche : comment les choisir ? 2008 : 132-145

- [11] Dr Alain CAZENAVE, prothèse de hanche disponible sur www.orthopal.com, consulté le : 12/11/2010.
- [12] Docteur François prigent PROTHESE TOTAL DE HANCHE LE COUPLE www.prothese-hanche.com
- [13] Jean PUGET, prothèse totale de hanche les choix : couple métal-métal., 2008 :142.
- [14] A. Lopez, Etude des phénomènes physico-chimiques d'un contact céramique-métal soumis à des sollicitations mécaniques en environnement corrosif, Thèse Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne et de Paris, 1992, n°63TD
- [15] Norme ISO 14242-1, Implants for surgery - Wear of total prostheses Part 1 : Loading and displacements parameters for wear-testing machines and corresponding environmental conditions for test (2002)
- [16] J.P. Paul, Loading on normal hip and knee joints and joint replacements, in : M. Schaldach and D.Hohmann (eds.), Advances in hip and knee joint technology, Springer-Verlag, Berlin, pp. 53-70, 1976
- [17] T. Gruen, G.M. Mc Neice, H.C. Amstutz, Modes of failures of cemented stem type femoral components: a radiographic analysis of loosening, Clin. Orthop. 141 (1979) 17-27]
- [18] Rainer Schmidt. Comportement des matériaux dans les milieux biologique. Application en médecine et biotechnologie .Page :279-281.
- [19] Thèse : Films minces de dioxyde de titane déposés sur titane MOCVD : Microstructure et biocompatibilité. Présentée et soutenue par Simona Andreia JACOTA POPESCU Le 14 novembre 2008.
- [20] D.F. Williams, Definitions in biomaterials, Amsterdam: Elsevier, 1987.
- [21] D.F. Williams, the Williams dictionary of biomaterials. . Liverpool: Liverpool University Press, 1999.
- [22] Mémoire du diplôme de l'Ecole Pratique des Hautes Etudes «étude in vitro de fibroblastes gingivaux sur l'alliage nickel-titane : influence des états de surfaces ». Par Vincent COMTE. 2003.
- [23] Article (Version PDF) Prothèses biocompatibles : Le titane devient incontournable.

[24] Thèse présentée devant l'Institut National des Sciences Appliquées de Rennes en vue de l'obtention du Doctorat de Sciences des Matériaux – option Métallurgie Par Erwann DELVAT 2006.

[25] G. Nicolas, D. Geiger, C. Oddou et C. Hamont, Des fils d'alliages à mémoire de formes utilisés comme actionneurs d'orthèses dynamiques programmables. Proceedings du Colloque Mécano-Transduction 2000 (2000), p.123

[26]Thèse présentée pour obtenir le titre de docteur de l'université de Strasbourg . Discipline: Physique et Chimie-Physique par Sorin George GRIGORESCU.

[27] Mémoire du diplôme de l'Ecole Pratique des Hautes Etudes «étude in vitro de fibroblastes gingivaux sur l'alliage nickel-titane : influence des états de surfaces ». Par Vincent COMTE. 2003.

[28] Thèse : Effets de la présence d'un grillage métallique au sein du ciment de scellement des cupules des prothèses totales de hanche. Etude mécanique et thermique. Par Dominique FOUCAT.

[29] Université de Bordeaux II, mémoire de l'Attestation d'Etude et de Recherche Approfondies en Implantologie Orale Année 2005/2006 Présenté et soutenu par le Dr Pascal EPPE. Allergies et intolérances en implantologie.

[30] D.F. Williams, Proc. of a Consensus Conf. of the Eur. Soc. for Biomater. . Elsevier, New York, March 3-5, 1986. 4.

[31] K.D. Jandt, Evolutions, Revolutions and Trends in Biomaterials Science – A Perspective. Advanced Engineering Materials, 2007. 9(12)].

[32] Thèse présenté pour obtenir le Diplôme de Magister en Physique Spécialité: Sciences des Matériaux, Option : Métallurgie. Thème par HERZI Abdelkarim. Page : 13-16.

[33] L. L. Hench, R. J. Splinter, W. C. Allen, T. K. Greenee, J. Biomed. Res. (2), (1972) p 117

[34] Natali AN, Pavan PG. A comparative analysis based on different strength criteria for evaluation of risk factor for dental implants. Comput Methods Biomech Eng 2002; 5:127–33.]

- [35] Rapport rédigé sous la co-responsabilité de **Laurent SEDEL**, Président de l'Intercommission n° 1 de l'INSERM - Faculté de Médecine Lariboisière – Paris Et **Christian JANOT**, Professeur à l'Université Joseph Fourier - ILL – Grenoble
- [36] E. Gaffet, S. Begin - Colin, O. Tillement - Rapport d'Expertise - Editeur Innovation 128 (1998) - 185 pages
- [37] H. Gleiter - Acta Mater. 48 (2000) 1 – 29
- [38] R.W Siegel.Nanostructuct.Mater., 3 :1993
- [39] S. Banerjee, P. Mukhopadhyay, Phase transformations: Examples from titanium and zirconium alloys (2007) 21-23
- [40] 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
- [41] **Besse M.**, Elaboration et caractérisation d'alliages à base de titane de type Gum Metals en vue d'adapter leurs propriétés superélastiques aux applications biomédicales, PhD Thesis, INSA Rennes, France, 2010
- [42] **Burgers W.G.**, The process of transition of the cubic body-centered modification into the hexagonal close-packed modification of zirconium, Metallwirtschaft (D), 13, 1934, p.785 et Physica (NL), 1, p.561, 1934.
- [43] **Settefrati A.**, Etude expérimentale et modélisation par champ de phase de la formation de α dans les alliages de titane β -métastable, PhD thesis, Université de Lorraine, 2012.].
- [44] **Newkirk J. B., Geisler A. H.**, Crystallographic Aspects of the Beta to Alpha Transformation in Titanium, Acta Metallurgica, Volume 1, p. 370-371, 373-374, 1953.]
- [45] **Lütjering G.**, Influence of processing on microstructure and mechanical properties of (α + β) Titanium Alloys, Materials Sciences and Engineering: A, Volume 243, p. 32-45, 1998A.].
- [46] **Leyens C., Peters M.**, Titanium and Titanium Alloys-Fundamentals and Applications, 2008.

[47] **Combres Y.**, Traitements thermiques des alliages de titane, Techniques de l'Ingénieur, m1335,2013..

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

[49] **Robert Y.**, Simulation numérique du soudage du TA6V par laser YAG impulsif : caractérisation expérimentale et modélisation des aspects thermomécaniques associées à ce procédé, PhD thesis, Ecole des Mines de Paris, 2007

[50] R.E. Curtis, R.R. Boyer, J.C. Williams, Transactions of the American Society for Metals (ASM) 62 (1969) 457-469,

[51] 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]

[52] B. Champin, B. De Gélas, Traitements thermiques des alliages de titane, Techniques del'Ingénieur M1335 (1983)

[53]**Pionnier D.**, Etude de la transformation de phases $\beta \rightarrow \alpha'$ induite sous contrainte dans l'alliage de titane β -CEZ, PhD Thesis, Université de Metz, 1997.

[54]**Ivasishin O. M., Markovsky P. E., Semiatin S. L., Ward C. H.**, Aging response of coarse and fine-grained β titanium alloys, Material Sciences and Engineering: A, Volume 405, p. 196- 305, 2005

[55]**Dehghan-Manshadi A., Dippenaar R. J.**, Development of α -phase morphologies during low temperature isothermal heat treatment of a Ti-5Al-5Mo-5V-3Cr alloy, Materials Science and Engineering: A, Volume 528, p. 1833-1839, 2011.

[56].A. Choubey, R. Balasubramaniam, B. Basu Effect of replacement of V by Nb and Fe on the electrochemical and corrosion behavior of Ti-6Al-4V in simulated physiological environment india 2004

[57]. R.P. Siqueiraa, H.R.Z. Sandima,*, A.O.F. Hayamaa, V.A.R. Henriquesb Microstructural evolution during sintering of the blended elemental Ti-5Al-2.5Fe alloy brazil 2009

[58]. J.E.G. Gonzalez, J.C. Mirza-Rosca. Study of the corrosion behavior of titanium and some of its alloys for biomedical and dental implant applications 1999 Spain

[59]. Seong-Woong Kim, JeoungHanKim, YongHwanSong, JaeKeunHong, YongTaekHyun, Jong-Taek Yeom Deformation characteristics of Ti-6Al-4Fe alloys with enhanced high temperature ductility Korea

[60]. Natalia V. Pimenova, Thomas L. Starr. Electrochemical and corrosion behavior of Ti-xAl-yFe alloys prepared by direct metal deposition method USA 2006

CH II : TECHNIQUES EXPERIMENTALES

CHAPITRE II
TECHNIQUES
EXPERIMENTALES

Introduction

Ce chapitre est dédié aux méthodes expérimentales utilisées pour la caractérisation des poudres broyées. Dans la première partie, la technique du broyage mécanique est décrite, avec les paramètres impliqués dans le processus. Puis les modalités de calcul de la taille de grains à partir des diffractogrammes de rayons X et MEB sont présentées.

II.1- Caractérisations Métallurgiques

II.1.1- Matériaux étudié

II.1.1.1- Caractéristiques chimiques et mécaniques des alliages de titane et de la nuance

Ti-6Al-4Fe

Les nuances dites à hautes caractéristiques mécaniques telles que le Ti-6Al-4Fe contiennent un certain pourcentage d'éléments d'addition (jusqu'à 25%). Ce sont ces éléments qui leur confèrent leur bonne résistance à la rupture, leur tenue en fatigue, et leur ténacité à la rupture. Dans l'alliage de nuance Ti-6Al-4Fe, les éléments de substitution sont :

- le vanadium : bêta gène, il augmente la ductilité mais diminue la tenue à la corrosion
- le fer : bêta gène, il améliore le compromis résistance-ductilité-fluage à moyenne température ;
- l'aluminium : alpha gène, il durcit la phase α , augmente la résistance et la tenue au fluage mais diminue la ductilité. Si sa teneur dépasse les 7% m dans un alliage de titane, il engendre une précipitation locale de phase α_2 fragilisant (composé intermétallique Ti_3Al). [1]

II.1.1.2- Méthode d'élaboration broyage mécaniques

Introduction

Parmi les techniques d'élaboration des matériaux nanostructurés, la technique dite de mécanosynthèse consiste généralement à broyer des poudres micrométriques de métal pur, intermétallique, alliages de composition stœchiométrique pour obtenir un matériau nanostructuré. Elle permet l'obtention de nano précipités ou nano-objets dispersés de façon homogène au sein de la matrice.

II.1.1.2.1- Définition

La mécano synthèse (MA, mechanical alloying en anglais) est une technique d'élaboration des matériaux homogènes en poudre par des moyens mécaniques, ayant comme départ des mélanges de poudres des éléments [2,3].

II.1.1.2.2- Appareillage

L'équipement typique pour réaliser la mécanosynthèse est le broyeur de haute énergie. Tous types de broyeurs sont constitués d'une ou plusieurs jarres dans lesquelles sont contenues des billes ou des barres qui agissent sur les matériaux mis dans la jarre sous forme de poudre. Les jarres et les billes ou barres sont construits en général en matériaux qui manifestent une forte résistance à l'usure et pour éviter la contamination.

Les broyeurs peuvent être classés selon la modalité d'action sur le jarre/bille :

- attriteur ;
- broyeur planétaire ;
- broyeur vibreur ;

a) **L'attriteur** : est constitué d'une enceinte dans laquelle un pilon vertical, sur lequel sont fixées perpendiculairement des barres à 90° les unes par rapport aux autres, entraîne en mouvement des billes [2,3]

Une représentation schématique de ce type de broyeur est montrée dans la figure 20.

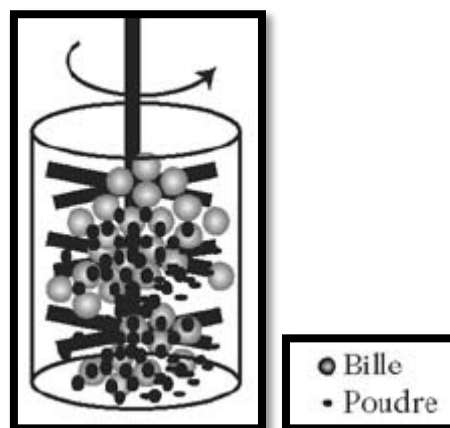


Figure 20 : attriteur

La capacité d'un attriteur est comprise entre 0.5 et 40 kg de poudre, mais l'énergie fournie à cette poudre est faible ; l'attriteur est un broyeur de faible énergie

- a) **broyeur planétaire** : est composé d'un disque sur lequel sont fixées les jarres ; le disque tourne dans une direction et les jarres dans la direction opposée [2-4]

Un schéma de ce type de broyeur est montré dans la figure 21.

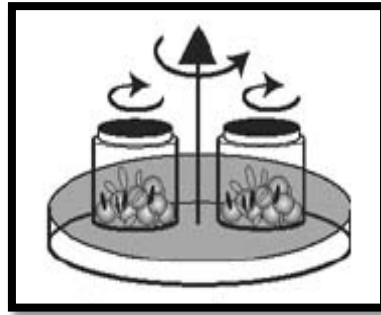


Figure 21 :.broyeur planétaire

Comme la jarre et le disque tourne dans des directions opposées, la force centrifuge générée par le disque et la jarre une fois s'ajoute et une autre fois se retranche, (forces opposées en direction). Ceci fait que à la fois les billes restent sur la paroi (effet de friction sur la poudre) et après elles volent vers l'autre côté de la jarre frappant la poudre (effet d'impact) [2,3].

La capacité typique des broyeurs planétaires est de l'ordre des 102 g de poudre par jarre. L'énergie fournie est beaucoup plus grande que dans le cas d'un attriteur ; le broyeur planétaire est un broyeur de haute énergie.

- b) **Le broyeur vibrant** : est composé d'une jarre dans laquelle sont contenues des billes. La jarre est déplacée horizontalement en avant, en arrière et latéralement avec une fréquence d'environ 20 Hz (modèle Spex 8000) [2, 3,5]

Une représentation schématique de ce type de broyeur est montrée dans la figure 22.

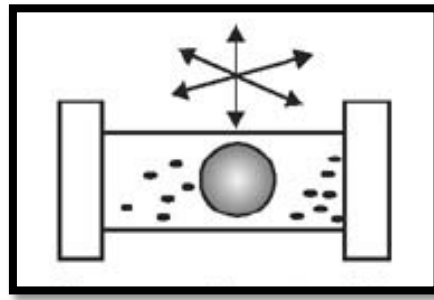


Figure 22 : broyeur vibrant

La capacité de ce type de broyeur est de quelques dizaines de grammes de poudre, mais la vitesse d'impact des billes est de l'ordre du m/s et la fréquence de choc de l'ordre de cents de Hz [2, 3,5] le broyeur vibrant a la plus haute énergie parmi les broyeurs utilisés dans le mécano synthèse.

II.1.1.2.3- Les paramètres impliqués dans la mécanosynthèse

- a) **L'énergie du broyeur** : dépend de chaque type de broyeur. En principe une énergie élevée conduit à une obtention plus rapide du produit final [6]
L'énergie du broyeur nous donne un autre paramètre important : la vitesse de broyage. Une vitesse trop grande fait que les billes restent collées sur les parois sans agir sur la poudre et fait croître la température de la jarre, avec des effets négatifs sur le produit final (par exemple oxydation) [2,3]
- b) **La nature des billes et des jarres** : considère le type d'acier des billes, leur dimension et leur nombre qui ont des influences sur l'efficacité du broyage [2, 3,5]
- c) **Le rapport masse bille/masse poudre** : influence la formation des phases dans les poudres broyées. Il peut varier entre 1/1 jusqu'à 220/1, avec la croissance de ce rapport il est possible de réduire le temps nécessaire pour obtenir le produit final [2, 3,5].
- d) **Le degré de remplissage** : de la jarre avec les billes est un autre facteur important dans le broyage mécanique. Un remplissage trop faible ou trop grand diminue l'efficacité du processus ; un taux optimal de remplissage est trouvé à 50 – 60 % du volume du jarre. Le produit final peut dépendre du taux de remplissage de la jarre avec les billes [2, 3,5].
- e) **L'atmosphère** : dans laquelle se poursuit le broyage peut influencer la nature du produit final, mais aussi sa taille. En général, des gaz inertes sont utilisés (Ar, He)

pour éviter la contamination, mais aussi l'air, N₂ ou H₂ pour produire des nitrures, hydrures, oxydes, etc. [2,3].

Il a été trouvé que les gaz inertes peuvent créer des défauts dans la poudre finale, mais aussi qu'ils peuvent être « emprisonnés » dans le composé final [7].

En fonction de la nature de l'atmosphère de broyage la mécano synthèse peut être réalisée en environnement sec (air, Ar, He, N₂ ou H₂) ou humide (des composés organiques peuvent être introduits par exemple dans l'atmosphère de gaz inerte).

f) Temps de broyage : c'est le paramètre qui décrit l'intervalle de temps nécessaire pour obtenir le produit final. Il dépend du type de broyeur utilisé, du mode d'action des billes sur la poudre (collisions élastiques ou frottements) et de la température de broyage [5].

g) Broyage continu ou séquentiel : le broyage continu peut conduire à l'obtention d'un produit différent de celui obtenu pour un broyage avec des pauses [8].

L'utilisation des agents de contrôle du processus peut conduire à une taille de cristallite déterminée, par la régulation des processus de soudage à froid, mais avec des effets contaminants sur la poudre finale [2,3].

h) La température : de broyage a aussi une influence sur la formation de l'état final du produit. Une température élevée fait que la taille des cristallites augmente mais réduit leurs contraintes et la solubilité dans l'état solide [2,3]

La température varie pendant le processus de broyage ; une température plus haute pendant la période de formation du produit final est observée. Il est constaté l'existence d'une différence entre la température des billes et celle de la paroi et entre différents types des poudres broyées (ductiles, fragiles) [9].

i) La contamination est le grand défi du mécanosynthèse, parce qu'elle est toujours présente. Parmi les facteurs qui contribuent à la contamination des poudres citons :

- les billes et les jarres – contamination en fer, dépendante de l'énergie du broyeur, du temps de broyage et de la température qui est atteinte dans la jarre [2,3]
- les poudres broyées – la nature de ces poudres, la dimension des particules, le type de poudre (fragile, ductile) [10]
- l'atmosphère de broyage – réaction avec la poudre broyée et obtention des produits in désirés ;

- agents de contrôle du processus – généralement des produits organiques ajoutés en proportion de 1 – 5 % massique aux poudres broyées qui forment des produits incorporés dans le composé final [2,3]
- température de broyage ;
- temps de broyage. .

Mécanisme de broyage mécanique haut énergie

Suivant la morphologie des particules de la poudre broyée, le processus de broyage a été divisé en trois stades différents :

1) Stade primaire

Durant les premières heures de broyage, les particules de poudres sont constituées de lamelles alternées des éléments de départ, la taille des particules peut varier de quelque micron à 100 μm . Comme le phénomène de fracture est dominant à ce stade, les éléments de départ peuvent être identifiés dans le composé formé. La composition chimique des particules de poudre de ce dernier, varie de façon significative à l'intérieur de la particule et aussi d'une particule à l'autre

2) Stade intermédiaire

Avec l'avancement de processus de broyage, les phénomènes de fracture et de soudage deviennent importants et les particules de poudre sont de plus en plus fines. Ce stade est caractérisé par le début de la dissolution des éléments solutés dans la matrice. La formation de régions de la solution solide est facilitée par l'augmentation de la densité de défauts dans le réseau cristallin et de la température à travers le transfert de l'énergie cinétique des billes aux particules de poudres

3) Stade finale

Au cours de ce stade, la microstructure des particules paraît plus au moins homogène à l'échelle macroscopique. Aucune structure lamellaire n'est observée. Une homogénéité de la composition chimique de toutes les particules peut être atteinte, ce qui conduit à la formation d'un alliage ayant une composition proche de celle du mélange initial. Aussi, la dureté des particules de poudres atteint l'état de saturation [11]

II.1.2- Techniques de caractérisation

II.1.2.1- Analyse par diffraction des rayons X

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 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 (figure 23). 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 rayon 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 (figure 23). Cette loi de Bragg est traduite par la formule suivante :

$$2d \sin\theta = \lambda n$$

Avec,

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

L'intensité diffractée par une famille de plans dépend de la valeur du facteur de structure, F (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 7 permet de répertorier les règles géométriques pour quelques symétries cristallines.

Structure du cristal	Condition de réflexion
Primitif	Tous les h, k, l
Cubique centré	$(h^2 + k^2 + l^2)$ pair
Cubique à faces 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

Tableau 6: Règles géométriques pour qu'il y ait diffraction [12].

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 $\{d_{hkl}\}$ donnant lieu à diffraction [13].

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

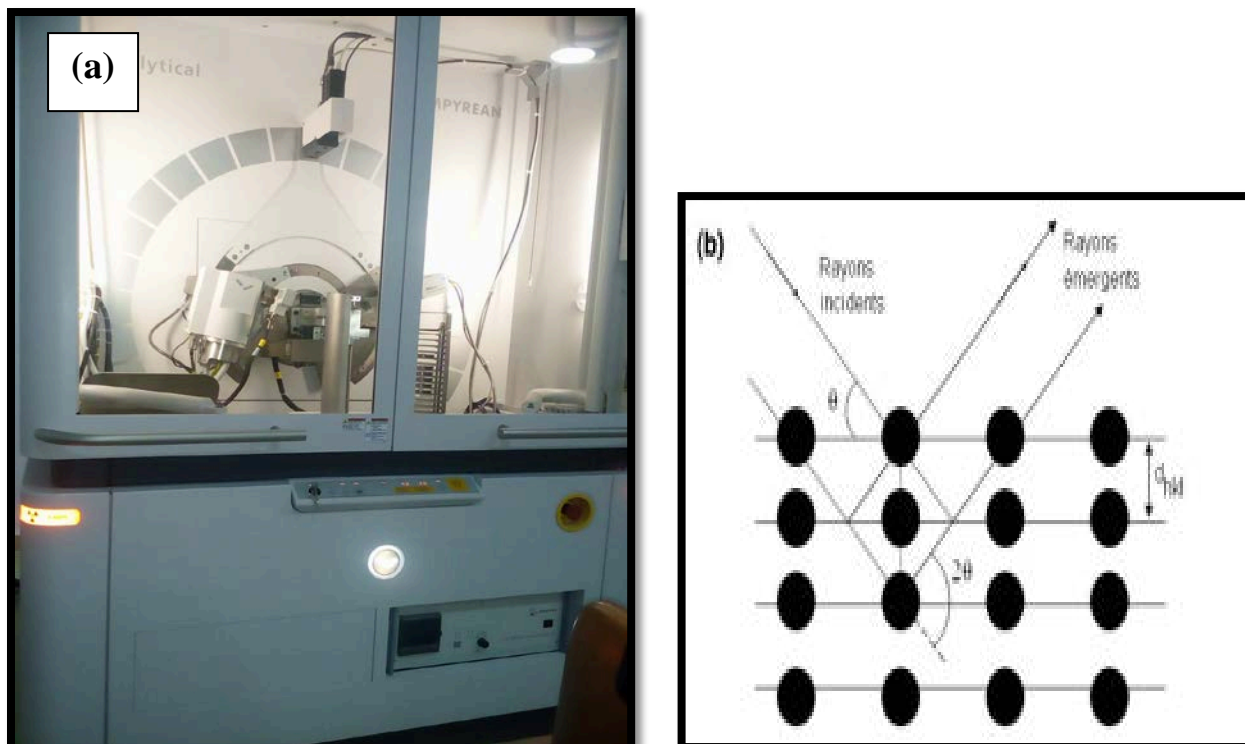


Figure 23 : (a) Diffractomètre en méthode des poudres Philips PW3710, (b) Schéma de principe de la diffraction des rayons X [14]

II.1.2.2- Définition de la largeur de pic

Lorsqu'un spectre monochromatique de rayons X balaye une surface diffractant, une famille de plans favorablement orientés diffracte, selon la loi de Bragg définie précédemment. L'intensité diffractée peut être représentée en fonction de la position angulaire 2θ du détecteur, par un pic de diffraction, dont la position 2θ est représentative du cristal analysé (figure 24). On définit la hauteur maximale du pic par son intensité maximale I_{\max} . Ce pic de diffraction peut être perturbé par un bruit de fond (B_f) issu de la fluorescence X émise par l'échantillon, par la diffusion incohérente ou encore par la diffusion des systèmes optiques, des supports de l'échantillon, de l'air, etc. La hauteur nette du pic d'intensité Inerte est définie alors par la différence entre I_{\max} et B_f , pour la position 2θ correspondant à I_{\max} .

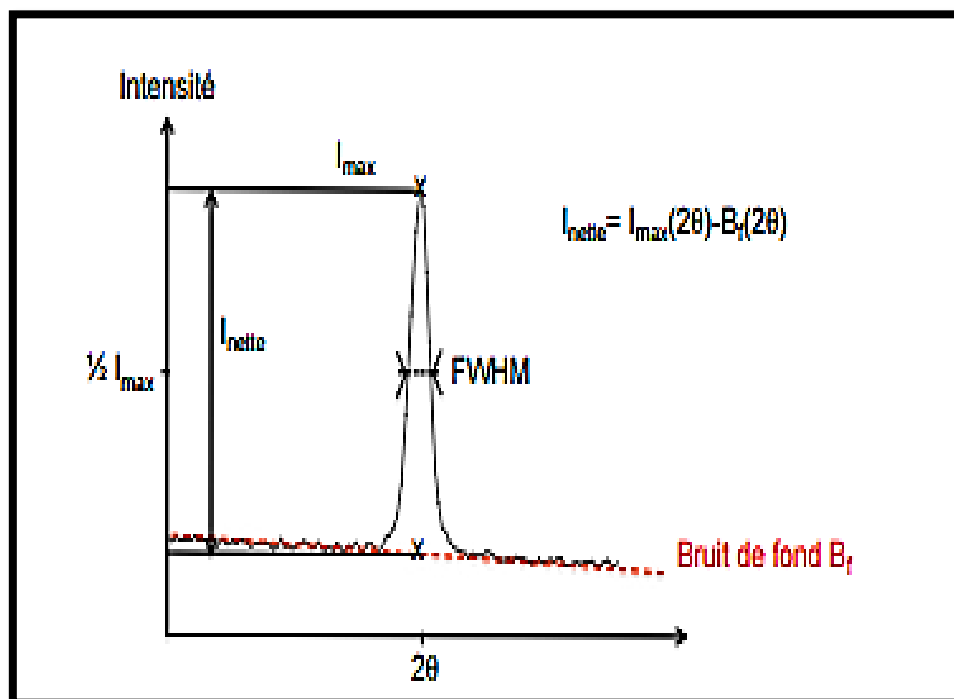


Figure 24 : Représentation de l'intensité diffractée en fonction de la position 2θ du détecteur ; grandeurs associées au pic de diffraction.

Pour quantifier la largeur du pic de diffraction, deux grandeurs sont généralement utilisées :

La largeur à mi-hauteur, définie par FWHM (Full Width Half Maximum), et la largeur intégrale (L_I). La première (FWHM) correspond à la largeur en degré du segment qui intercepte la raie à la moitié de sa hauteur nette ($1/2I_{\max}$) (figure 24). La largeur intégrale (L_I) représente la surface sous le pic, pondérée par son intensité nette.

II.1.2.3- Microscopie électronique à balayage (MEB)

Principe de fonctionnement du MEB

Le principe du microscope électronique à balayage est de faire correspondre le déplacement d'un faisceau d'électrons focalisé sur un échantillon de façon synchrone avec le déplacement d'un faisceau d'électrons sur un écran cathodique. [15]

Lorsque le faisceau d'électrons d'énergie E_0 pénètre dans un échantillon solide, il subit un certain nombre d'interactions, élastiques et inélastiques. Les interactions élastiques, principalement avec le noyau, induisent en outre des variations plus ou moins brutales de la

direction des électrons incidents (« diffusion »). La résultante de ces interactions induit pour chaque électron une « trajectoire électronique », de longueur finie et de forme aléatoire. Les interactions inélastiques provoquent une perte progressive de son énergie, pour une grande part par transfert aux électrons des orbitales atomiques, provoquant excitation et ionisation des atomes présents, et pour une moindre part par perte radiative lors de l'interaction avec le noyau (rayonnement de freinage appelé souvent Bremsstrahlung).

Les principales émissions électroniques et électromagnétiques dues aux interactions d'un faisceau d'électrons avec un échantillon sont présentées sur la figure 25.

Parmi la vaste gamme de signaux, on peut distinguer [16] :

- les électrons secondaires qui sont issus de l'interaction inélastique des électrons primaires avec les électrons orbitaux (en particulier les électrons de valence). Les électrons secondaires possèdent en moyenne une énergie de l'ordre de quelques électrons-volts (figure 26)
- les électrons rétrodiffusent qui proviennent du faisceau primaire et qui ont une énergie comprise entre 0 et E_0 , la plupart n'ayant subi qu'un nombre limité de chocs élastiques ou quasi élastiques (figure 26)
- les électrons Auger, absorbés, transmis,
- les photons : X, visible, UV, IR...
- les paires électrons-trous (semi-conducteurs)

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

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

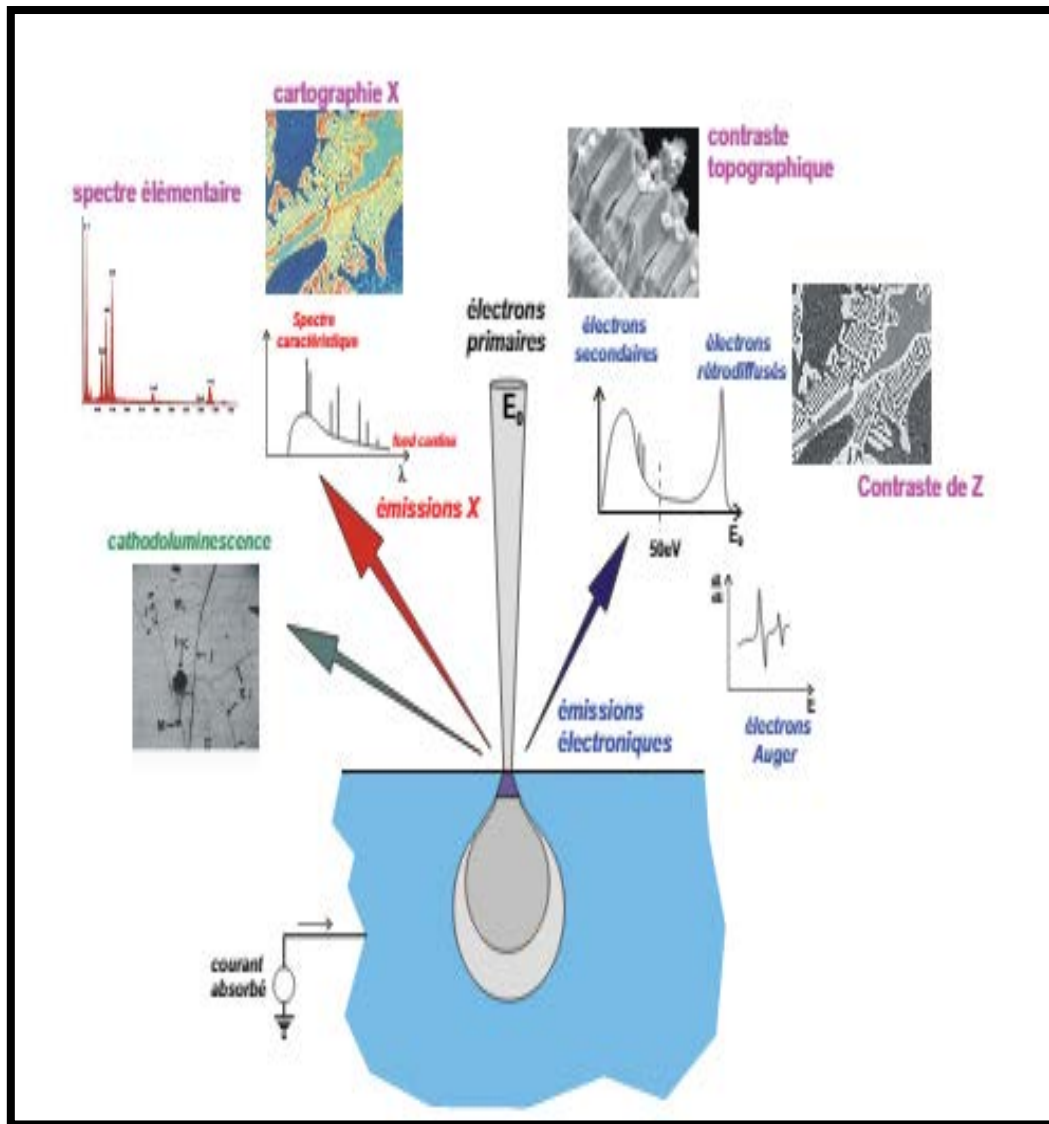


Figure 25 : Principales émissions électroniques et électromagnétiques dues aux interactions d'un faisceau d'électrons avec un échantillon.

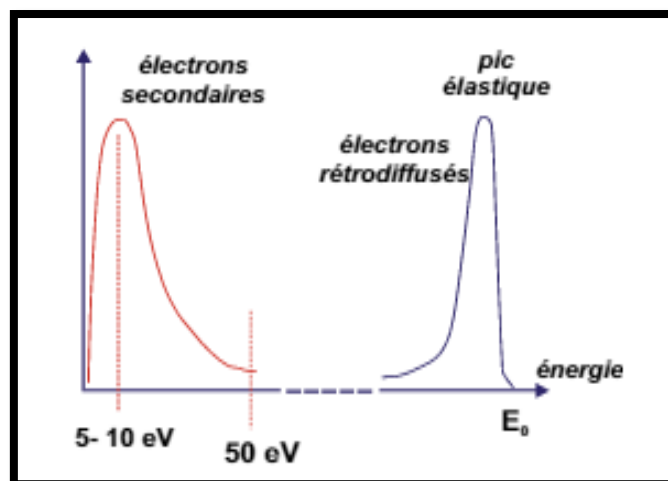


Figure 26: Spectre énergétique de l'émission électronique.

Comme le montre la figure 27, le grandissement obtenu dans un MEB est donné par le rapport de la longueur L de la ligne de balayage horizontale de l'écran (L étant une grandeur fixe) à la longueur l de la ligne horizontale balayée par le faisceau d'électrons primaire sur l'échantillon (l étant variable).

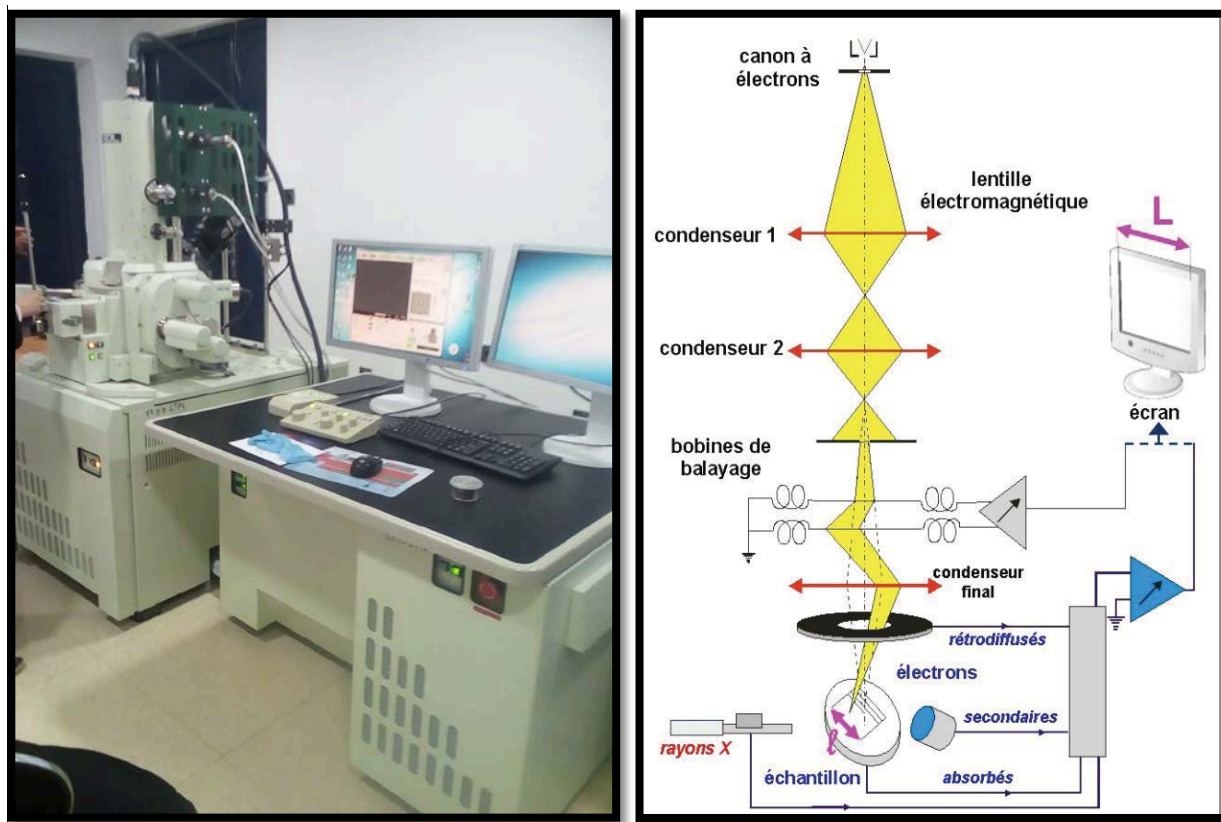


Figure 27 : Coupe d'une colonne Jeol 35CF (document CMTC) et schéma de principe du microscope électronique à balayage.

Comme le schématise la figure 27, un microscope électronique à balayage est constitué Principalement par :

- une colonne maintenue sous un vide secondaire.
- une source d'électrons appelée canon et d'un dispositif de haute tension, accélérateur des électrons [17, 18,19]
- un ensemble de lentilles électromagnétiques appelés condenseurs destine à former un pinceau fin et intense.
- une lentille électromagnétique finale appelée « objectif » qui permet de focaliser le faisceau sur la surface a examiné.
- un diaphragme objectif.
- un dispositif de flexion pilote par un générateur de balayage.
- un platine porte-objet mobile.
- des détecteurs [20,21]
- un système de visualisation d'image couple de manière synchrone au même générateur de balayage.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

Référence bibliographique

- [1] T. Furuhashi, S. Annaka, Y. Tomio, and al. Superelasticity in Ti10V-2Fe-3Al alloys with nitrogen addition. *Materials Science and Engineering, A*(438-440) :825–829,2006.,
- [2] C. Suryanarayana, Mechanical alloying and milling, *Progress Mater. Sci.* 46 (2001) 1-184
- [3] C. Suryanarayana, *Mechanical alloying and milling*, Marcel Dekker, USA, 2004
- [4] E. Gaffet, F. Bernard, J.C. Niepce, F. Charlot, C. Gras, G. Le Caër, J. L. Guichard, P. Delcroix, A. Mocellin, O. Tillement, Some recent developments in mechanical activation and mechanosynthesis, *J. Mater. Chem.* 9 (1999) 305-314 I
- [5] E. Gaffet, G. Le Caër, Mechanical processing for nanomaterials, *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology*, Edited by H. S. Nalwa, Vol. X, 2004, p. 1-39
- [6] C. C. Koch, J. D. Whittenberger, Review Mechanical milling/alloying of intermetallics, *Intermetallics* 4 (1996) 339-355
- [7] Z. Sparchez, I. Chicinas, *Proc. World Congress on Powder Metallurgy, PM 2004*, 17-21 oct. 2004, Vienna, Austria, vol. 1, 213-218
- [8] Z. Sparchez, I. Chicinas, *Proceedings of European Congress on Powder Metallurgy, EuroPM2005*, 2-5 Oct. 2005, Prague, vol. 2, 99-104
- [9] Y. S. Kwon, K. B. Gerasimov, S. K. Toon, Ball temperatures during mechanical alloying in planetary mills, *J. All. Comp.* 346 (2002) 276-281
- [10] Y. Muramatsu, S. Wanikawa, M. Ohtaguchi, H. Okada, F. Abe, Gas contamination due to milling atmospheres of mechanical alloying and its effect on impact strength, *Mater. Transactions*, Vol. 46, No. 3 (2005) 681-686
- [11] Djekoun A., Otman A., Bouzabata B., Bechiri L., Randrianantoandro N. and Greneche J.M., *Catal. Today*, 113 (3-4) (2006) 235.

- [12] J. GARDEN, J.M. CHAIX, M. LABEAU “MEB : optimisation de l’image”, Travaux pratiques de microscopie électronique à balayage et de microanalyse X, ANRT, Paris, (1994).
- [13] J. Barralis, G. Maeder, *Precis Métallurgie, Elaboration, structures-propriétés, normalisation*, Afnor-Nathan (2005)
- [14] M. Besse, *Elaboration et caractérisation d’alliages à base de titane de type Gum Metals en vue d’adapter leurs propriétés superélastiques aux applications biomédicales*, Thèse de doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Rennes (2010)
- [15] H. PAQUETON, J. RUSTE, *Microscopie électronique à balayage. Principe et équipement*. Techniques de l’Ingénieur, P 865v2 (2006)
- [16] L. REIMER « Scanning Electron Microscopy », Springer Series in Optical Sciences, Springer-Verlag,(1985).
- [17] F. ROUSSEL-DHERBEY, *Les canons à électrons en microscopie électronique à balayage*, cet ouvrage Ecole d’été GNMEBA, Grenoble, (2006)
- [18] B. VU THIEN, *Les sources d’électrons*, Conférence, Réunion GN-MEBA des 2 et 3 décembre 2004, Paris, (2004)
- [19] J.I. GOLDSTEIN, D.E. NEWBURY, P.ECHLIN, D.C.JOY, A.D. ROMIG, C.E. LYMAN, C. FIORI, E. LIFSHIN, *Electron Optics, Scanning, Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis (Second Edition)*, Plenum Press, New York, 21-40, (1992)
- [20] F. GRILLON, « Les détecteurs utilisés dans le microscope électronique à balayage », cet ouvrage, Ecole d’été GNMEBA, Grenoble (2006).
- [21] E. VICARIO, “Détection et traitement des signaux électroniques” dans “Microanalyse, microscopie électronique à balayage”, Ecole d’été de St Martin d’Hères, Les éditions de Physique ; (1978).

Partie expérimentale

Partie
expérimentale

CHAPITRE III

**SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATIONS
STRUCTURALES ET
MICROSTRUCTURALES
DES NANOPARTICULES**

Dans ce chapitre nous essayons de présenter nos résultats expérimentaux obtenus sur Les poudres élaborées par broyage mécanique à haute énergie en voie sèche, issus de la caractérisation de poudres Ti6Al4V, Ti6Al4Fe (% massique) obtenues par cette technique.

L'évolution morphologique des poudres broyées a été suivie par la microscopie électronique à balayage (MEB).

Les propriétés structurales et microstructurale ont été étudiés par diffraction des rayons X (DRX). Une section de ce chapitre est consacrée à l'étude de l'évolution, en fonction du temps de broyage, de la microstructure des poudres broyées.

III.1- Matériaux et méthodes

III.1.1- Processus de synthèse

Des poudres de Ti, Al, Fe et V avec une pureté de 99,94% et des tailles de particules moyennes de 10 à 50 μm sont utilisées. Les poudres ont été broyées à 2, 6, 12 et 18 h respectivement, en utilisant un broyeur à billes à haute énergie, Fritsch P7, sous atmosphère d'argon. Le milieu de broyage consistait en billes d'alumine de 18 mm de diamètre confinées dans un flacon de volume de 350 ml. Le rapport en poids de la bille à la poudre était d'environ 20. Le broyage a été effectué par cycles de 28 minutes avec une pause de 9 minutes entre les cycles. Les flacons ont été ouverts après une période de refroidissement de 35 à 40 min, après chaque opération de broyage.

Les poudres broyées de Ti-6Al-4Fe (6% en poids d'Al, 4% en poids de Fe et le reste Ti) et de Ti-6Al-4V (6% en poids d'Al, 4% en poids de V) ont été pressées uniaxialement à 100 MPa en disques circulaires de 15 mm de diamètre avec une épaisseur de 5 mm par une matrice en acier rigide suivie d'un frittage dans un four sous vide poussé à 3×10^{-5} mbar à une température de 1150 ° C pendant 1 h à une vitesse de chauffage de 20 K min⁻¹ pour obtenir une porosité fermé [1]

Afin de produire un matériau nanocristallin de haute densité (densité de 99% mesuré selon le principe d'Archimède), les échantillons frittés ont ensuite été pressés isostatiquement à chaud (HIPed) en utilisant ASEA-HIP à 1050 ° C à une vitesse de chauffage de 20 K min⁻¹, et à une pression isostatique de 300 MPa pendant 30 min. [2-4].

III.1.2- Caractérisation de la microstructure

Pour la caractérisation de la microstructure, les échantillons ont été polis avec une pâte de diamant de 2 nm. Après préparation des surfaces, les échantillons ont été décapés avec le réactif de Kroll ($10\text{HNO}_3\text{-}2\text{HF-}88\text{H}_2\text{O}$) et caractérisés par microscopie électronique à balayage (SEM, JEOL JSM-3C) pour examiner la morphologie et la taille des particules. La microscopie électronique à transmission a été utilisée pour observer et mesurer la taille moyenne des grains de la morphologie de la poudre de départ. L'identification de phase et l'évolution structurale ont été examinées en utilisant des rayons X diffractométrie avec un rayonnement Cu-K α . En outre, la taille des grains dans les échantillons a été évaluée en utilisant l'équation de la formule de Williamson-Hall [5].

III.2- Résultat et discussion

III.2.1- Caractérisation microstructurale

III.2.1.1- La taille et la distribution des grains

La morphologie et l'évolution granulométrique des poudres d'alliages de titane broyés en fonction du temps de broyage sont illustrées à la figure 28. On sait que le processus de broyage comprend trois étapes principales : (I) soudage à froid, (II) fracturation et (III) état d'équilibre [6, 7]. Au premier stade de broyage (2 h), les particules de poudre se sont révélées être angulaires et de forme irrégulière avec une distribution de taille de 4 à 30 μm et ont été dispersées uniformément sur toute la surface. On observe que la taille des grains est également relativement petite. Il est clair qu'à 2 h de broyage, les particules étaient fines et formaient quelques agglomérats avec 80% en volume de particules de moins de 30 μm et 20% en volume avec une taille inférieure à 10 μm . On sait qu'au cours du processus de broyage, l'énergie de broyage déforme les poudres qui sont comprimées par le procédé de micro-forgeage [8]. Comme le montre la figure 28, des grains irréguliers et allongés avec des extrémités pointues ont été observés. A 2, 6 et 12 h de broyage, une augmentation de la quantité de grains fins a été observée.

Cependant, pour des échantillons broyés de 18 h, des agglomérats / groupe de particules sont apparus. On observe qu'avec une augmentation du temps de broyage, la taille des particules diminue en raison de la fracturation excessive des particules par rapport à celle du procédé de soudage à froid. De plus, avec l'augmentation du temps de broyage, la morphologie de la puce

change en morphologie équiaxe [6, 7]. Comparativement aux stades de broyage précoces (2 h), la taille des particules était plus uniforme après 18 h de broyage.

Avec l'augmentation du temps de broyage, les particules sont déformées par l'énergie de broyage supérieure et obtiennent des formes compressées et la taille des particules est réduite à 2-5 μm , en raison de la fracturation de la poudre avant l'étape de soudage à froid. On observe qu'à 18 h de temps de broyage, les particules broyées sont constituées de 60% en volume avec une taille <60 nm et 40% en volume avec une taille <8 nm. Cependant, alors que les particules de tailles inférieures à 60 nm peuvent être clairement observées, les particules de taille inférieure à 8 nm ne sont pas visibles car elles peuvent s'être agglomérées.

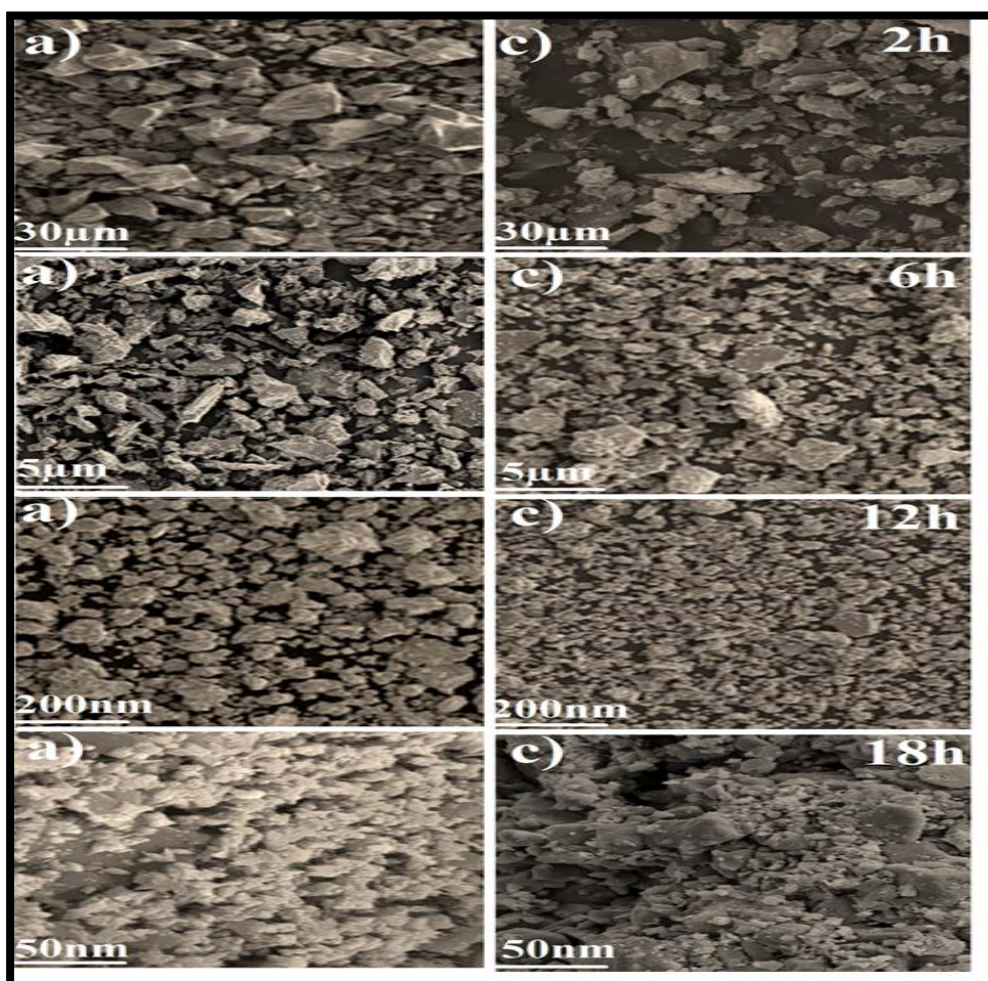


Figure 28 : Micrographies SEM de (a) particules de poudres de Ti-6Al-4V, (c) Ti-6Al-4Fe après différents temps de broyage

III.2.1.2-Morphologie de la poudre de particules

A des temps de broyage différents, les diagrammes de diffraction des rayons X (figure 29) des poudres d'alliage de titane broyées montrent seulement l'existence de phases ($\alpha + \beta$). Les diffractogrammes correspondant aux plans réticulaires pour α -hcp (002), (101), (102), (110), (101), (112), (004), (104) et pour β -bcc (110), (004) et (220) sont indiqués. Comme observé dans les modèles, les positions de pic maximales de toutes les poudres d'alliage de titane en fonction du temps de broyage sont similaires mais leur largeur augmente progressivement avec l'augmentation du temps de broyage et leur intensité diminue à la suite du raffinement de la taille des cristallites [9].

Après 18 h de broyage, les pics correspondant à (110), (004) et (220) ont disparu. Cela peut être dû à la diffusion progressive des atomes d'Al, V et de Fe dans la structure de Ti, puisqu'ils ont une solubilité suffisante à l'état solide dans le Ti contrairement à la solubilité nulle du Ti dans Al, Fe et V [10].

Des études antérieures ont également conclu que la diffusion des atomes d'Al dans la structure du réseau Ti était la cause de la disparition des pics de diffraction d'Al après 4 h de broyage [11]. Les tendances du décalage du pic de Ti sont spécifiquement indiquées pour le pic de Ti (101) à 2 h de broyage (figure 29). Ce décalage peut avoir été causé par une solution d'un élément dans Ti. Le déplacement des pics de Ti vers des angles inférieurs se produit en raison de la diffusion des atomes de Al ($r_{Al} = 1,82 \text{ \AA}$), V ($r_V = 1,43 \text{ \AA}$) et Fe ($r_{Fe} = 1,26 \text{ \AA}$) dans les espaces interstitiels Ti ($r_{Ti} = 2 \text{ \AA}$). A la fin de ce décalage, les pics de diffraction α -Ti (002) et α -Ti (103) sont remplacés par des pics β -Ti (110) et β -Ti (211), puis la stabilisation de la phase β -Ti dans la matrice primaire α -Ti est donc garantie. Le nouveau paramètre de réseau de phase β -Ti est identique aux valeurs de la littérature et correspond à la structure de la BCC avec environ $a\beta = 3,3 \text{ \AA}$. Les expansions de pics peuvent être une indication de la taille fine des cristallites et de l'augmentation des contraintes de réseau [12]. Néanmoins, les hétérogénéités chimiques et / ou les gradients de contrainte peuvent également provoquer une expansion maximale [12].

Pour évaluer les effets de la dissolution des atomes Al, Fe et V sur le décalage du pic de Ti, la position du pic de titane pur (101) à différents temps de broyage a également été étudiée, et aucun déplacement n'a été observé. Dans la présente recherche, les solubilités à l'état solide d'Al, Fe et V pourraient donc être la seule cause du déplacement des pics de Ti. Ainsi, après 18 heures de broyage, la synthèse in situ à l'état solide d'alliages Ti-6Al-4Fe et Ti-6Al-4V nanostructurés

avec une taille de grain nanostructurée d'environ 21,21 et 30,11 nm, respectivement, a été obtenue.

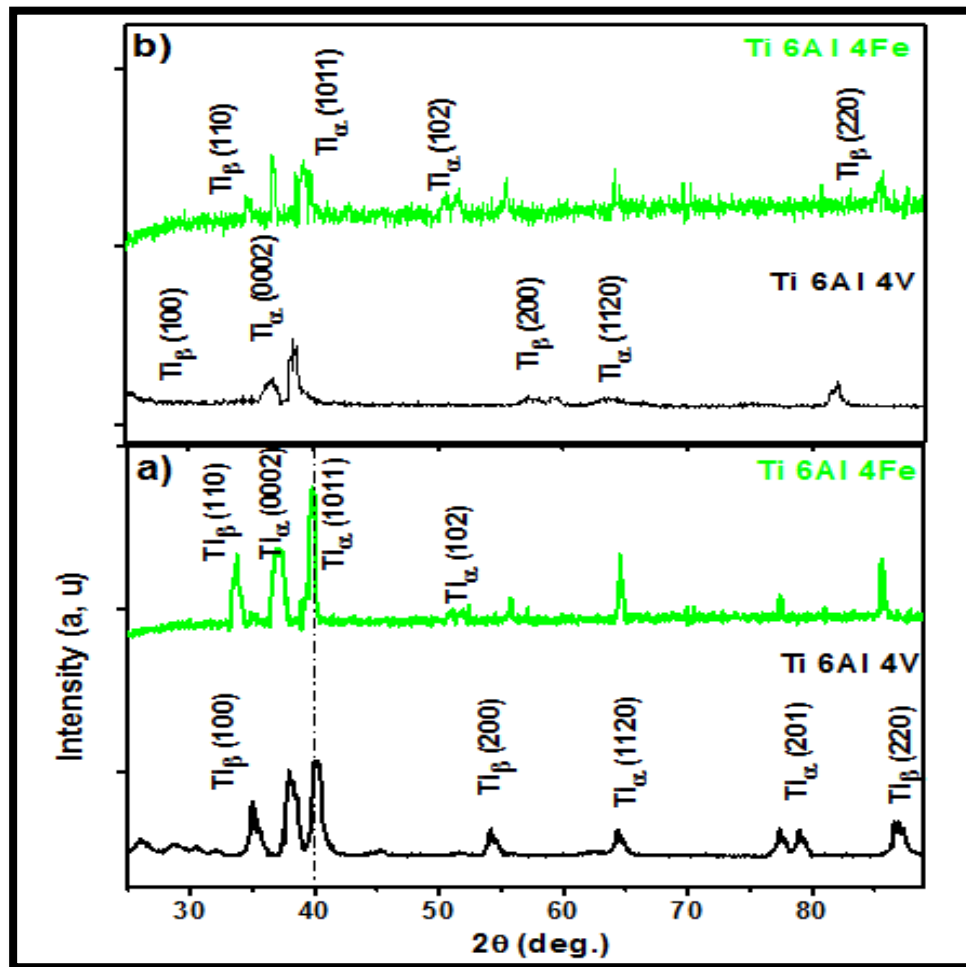


Figure 29 : Schémas XRD des alliages de poudres de titane broyés par rapport à : (a) 2 et (b) 18 h de broyage

L'évolution de la taille des cristallites $\{D\}$ des systèmes d'alliages de titane broyés ($\alpha + \beta$), par rapport au temps de broyage, est illustrée à la Figure 30. On s'attend à ce que la taille des grains décroisse pour atteindre la valeur critique la plus basse. Le broyage mécanique est le résultat de la concurrence entre les procédures de rupture et les fusions à froid des composants qui provoquent l'activation et l'affinage des particules. Au point fixe, la vitesse de rupture et de fusion sera équilibrée [13, 14].

Comme le montre la figure 3, la taille des cristallites diminue lentement avec le temps de broyage. La même dépendance vis-à-vis du temps d'usinage des paramètres du réseau et de la taille des cristallites a été décryptée par d'autres [15]. Les tailles des cristallites mixtes de poudre à

2 h sont de 50,02 et 56,20 nm, puis diminuent à 24,12 et 33,03 nm après 12 h atteignant les valeurs de 21,21 et 30,11 nm après 18 h pour Ti-6Al-4Fe et Ti-6Al-4V, respectivement

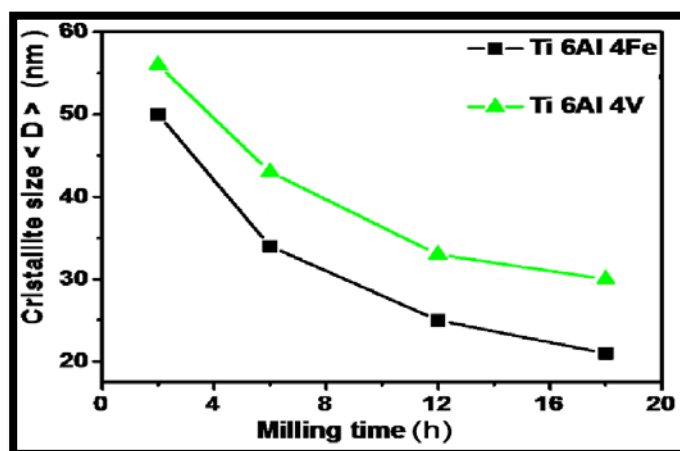


Figure 30 : Taille moyenne des cristallites $\langle D \rangle$ (nm) des mélanges d'alliages de poudre de titane en fonction du temps de broyage

Ces résultats sont attribués au raffinement granulométrique, suivi d'une augmentation des contraintes internes. Les paramètres du réseau de phase α et β ont été déterminés à partir des positions 2θ de leurs pics de diffraction particuliers. Le paramètre de réseau, a , pour la phase β a été déterminé à partir des pics bcc (110) et le paramètre de réseau a pour la phase α a été déterminé à partir des pics hcp (1010), en supposant que le rapport c/a est égal à 1,5963, ce qui correspond à la valeur dans le métal de base à température ambiante. Ces deux pics représentent les pics de diffraction les plus forts pour chaque phase, et ont fourni de bonnes mesures tout au long du temps de broyage entier du paramètre de maille pour chaque poudre de titane.

Une augmentation significative du paramètre de maille est clairement observée sur la (figure 31) après 2 h de broyage. Néanmoins, à 18 h, seules les phases ($\alpha + \beta$) existent. Comme on peut l'observer clairement sur la (figure 30), avec l'augmentation du temps de broyage de 2 à 18 h de broyage, les paramètres du réseau ($a\beta$, $a\alpha$ & $c\alpha$) augmentent.

Le paramètre de réseau, $a\beta$, augmente avec l'augmentation du temps de broyage de (3,253 à 3,312 Å) et (3,248 à 3,300 Å) qui représente 1,18% et 1,16% de l'expansion volumique cellulaire pour Ti-6Al-4Fe et Ti-6Al-4V, respectivement. Le paramètre de réseau, $a\alpha$, augmente également avec l'augmentation du temps de broyage de (2,950 à 2,990 Å) et (2,946 à 2,984 Å) représentant approximativement, une expansion volumique cellulaire de 1,35% et 1,27% pour Ti-6Al-4Fe et Ti-6Al-4V, respectivement.

De plus, le paramètre de réseau, c , augmente avec l'augmentation du temps de broyage, en supposant que le rapport c/a est égal à 1,5963, ce qui est interprété par les pics qui se déplacent vers des angles plus petits 2θ [16]. Habituellement, les paramètres de la cellule augmentent avec le temps de broyage en grande partie dû à : (I) la formation de la livre par broyage mécanique et (II) l'introduction de contraintes de premier ordre [17]

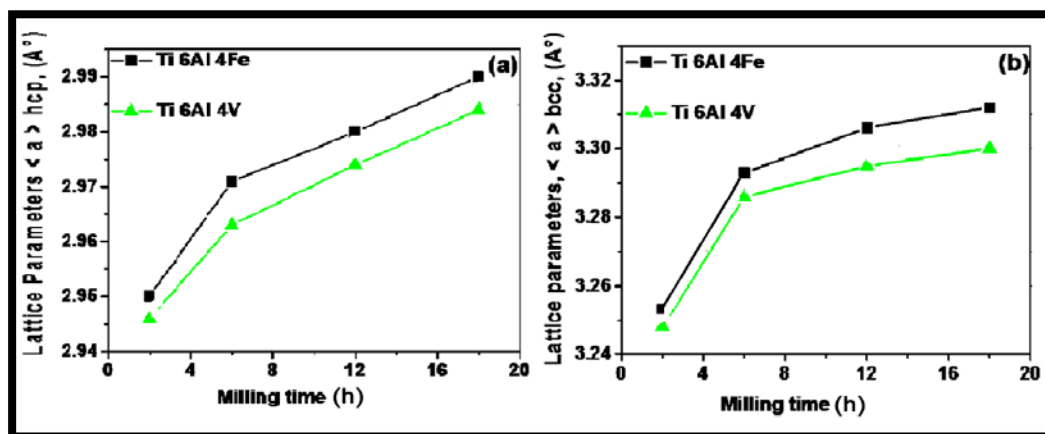


Figure 31 : Paramètres de maille (\AA) a et c pour hcp et a pour bcc en fonction du temps de broyage pour les alliages de poudre de titane.

Conclusion

Des alliages de poudre de titane nanostructurés ont été préparés avec succès avec du temps de broyage variable. L'effet du remplacement de (V) par (Fe) sur les propriétés tribologiques de HIPed Ti-6Al-4V est évalué. Des tailles de grains à l'échelle nanométrique ont été produites afin d'améliorer ses propriétés structurelles et tribologiques. Une attention particulière a été accordée pour évaluer les effets du temps de broyage sur le comportement de frottement de ces alliages. Les conclusions suivantes peuvent être tirées de l'étude :

- ✖ On a observé une augmentation des paramètres de maille en fonction du broyage, qui a atteint les valeurs d'environ ($a\beta = 3,312 \text{ \AA}$ et $a\alpha = 2,99 \text{ \AA}$) et ($a\beta = 3,30 \text{ \AA}$ et $a\alpha = 2,984 \text{ \AA}$) pour Ti-6Al-4Fe et Ti-6Al-4V, respectivement. Considérant que les tailles de cristallite ont diminué jusqu'à 21, 21 et 30, 11nm pour Ti-6Al-4Fe et Ti-6Al-4V, respectivement.
- ✖ Le broyage de la poudre de titane pendant 18 h a considérablement amélioré la dureté et la résistance à l'usure grâce au raffinement de la taille des grains.
- ✖ Avec l'augmentation du temps de broyage, le taux d'usure a diminué, ce qui est attribué aux propriétés mécaniques améliorées des poudres en raison de leur raffinement granulométrique.
- ✖ La composition chimique, la taille des grains et la cristallite ont joué un rôle important dans le contrôle du taux d'usure. La plus grande résistance des échantillons broyés à 18 h (en particulier Ti-6Al-4Fe) est attribuée à ses propriétés mécaniques et structurelles.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

Référence bibliographique

- [1] Attanasio A, Gelfi M, Pola A, Ceretti E, Giardini C, Influence of Material Microstructures in Micromilling of Ti-6Al-4V Alloy. *Materials*. 2013; 6–4268.doi:10.3390/ma6094268
- [2] Nouari M, Makich H, On the Physics of machining Titanium alloys: Interactions between cutting parameters, microstructure and tool wear. *Metals*. 2014; 4– 335. doi:10.3390/met4030335
- [3] Xu L.J, Chen Y.Y, Liu Z.G, Kong F.T, The microstructure and properties of Ti–Mo–Nb alloys for biomedical applications. *Journal of Alloys and Compounds*. 2008; 453: 1-2–320.
- [4] Slokar L, Matkovic T, Matkovic P. Alloy design and property evaluation of new Ti–Cr–Nb alloys. *Materials and Designs*. 2012; 33–26.
- [5] Suryanarayana C, Grant Norton M, *X-ray Diffraction: A Practical Approach*, Plenum Press, New York and London. XIII. 1998; 273 pp.
- [6] Suryanarayana C, Klassen T, Ivanov E. Synthesis of nanocomposites and amorphous alloys by mechanical alloying, *Journal of Materials Science*. 2011; 46: 19 – 6301.
- [7] Amini R, Shokrollahi H, Salahinejad, Hadianfard M.J, Marasi M, Sritharan T, Microstructural, thermal and magnetic properties of amorphous/nanocrystalline Fe'CrMnN alloys prepared by mechanical alloying and subsequent heat treatment, *Journal of Alloys and Compounds*. 2009;480– 617.
- [8] Luká F, Vilémová M, Nevrlá B, Klečka J, Chráska T, Properties of mechanically alloyed W-Ti materials with dual phase particle dispersion. *Metals*. 2017; 7: 3 – 1.
- [9] Razavi M, Rahimpour M. R, Rajabi A. H, Synthesis of nano crystalline TiC powder from impure Ti chips via mechanical alloying, *Journal of Alloys and Compounds*. 2000; 436–142.
- [10] Suryanarayana C, Chen G.H, Frefer A, Froes F.H, Structural evolution of mechanically alloyed Ti-Al alloys, *Materials Science Engineering A*. 1992; 158 – 93.
- [11] Morales-Hernández J, Velázquez-Salazar J, García-González L, Espinoza-Beltrán F.J, Barceinas-Sánchez J. D. O, Muñoz-Saldaña J, Structure and thermal

- stability of ball milled Ti–Al–H powders, *Journal of Alloys and Compounds*. 2005; 388: 2 –266.
- [12] Mareci D, Sutiman D, Cailean A, Effect of vanadium replacement by zirconium on the electrochemical behavior of Ti6Al4V alloy in ringer's solution. *Environmental Engineering and Management Journal*. 2008; 7: 6 –701.
- [13] Ghadimi M, Shokuhfar A, Effects of mechanical alloying on microstructure and microhardness of nanocrystallineNiTi shape memory alloy. *International Journal of Advanced Design and Manufacturing Technology*. 2012; 5: 5 – 25.
- [14] Farhang M. R, Kamali A. R, Nazarian-Samani M, Effects of mechanical alloying on the characteristics of a nanocrystallineTi–50 at.% Al during hot pressing consolidation, *Material Science Engineering B*. 2010; 168:1– 136.
- [15] Fellah M, Abdul samed M, Labaïz M, Assala O, Dekhil L, Iost A, Sliding friction and wear performance of the nano-bioceramic α -Al₂O₃ prepared by high energy milling, *Tribology International*. 2015; 91–151.
- [16] Elmer J.W, Palmer T.A, Babub S.S, Specht E.D, In situ observations of lattice expansion and transformation rates of α and β phases in Ti–6Al–4V. *Materials Science and Engineering A*. 2005; 391–104.
- [17] Fellah M, Sliding friction and wear performance of the nano-bioceramic α -Al₂O₃ prepared by high energy milling, *Proceedings of the 14th International Conference on Tribology -SERBIATRIB'15*, published by Serbian Tribology Society, Kragujevac. Edited by A.Vencl (13-15Mai 2015) 485-498
<http://tribolab.mas.bg.ac.rs/proceedings.html>

Conclusion Générale

Conclusion Générale

Conclusion générale

Dans le cadre de cette thèse, les alliages Ti6Al4V, Ti6Al4Fe (% massique) ont été élaborés par broyage mécanique haute énergie (Mécanosynthèse) à partir des poudres élémentaires pures de **Fe, V, Al** et **Ti**. À différents temps de broyage.

La taille de grain de ces alliages est située dans le domaine nanométrique. Pour la caractérisation des alliages, nous avons eu recours à de nombreuses techniques expérimentales : diffraction de rayons X, microscopie électronique à balayage (MEB)

L'affinement des spectres DRX nous a permis de déterminer les différents paramètres de maille des phases formées au cours du broyage

Nous avons cherché à cerner les meilleures conditions de synthèse, et les conditions (température, durée) de traitement thermique post-mécanosynthèse.

Pour les alliages Ti6Al4V, Ti6Al4Fe (% massique), obtenus par mécanosynthèse, les principales propriétés déterminées dans cette étude peuvent être résumées comme suit :

- En ce qui concerne l'étude morphologique, les résultats trouvés montrent que les nouvelles formées sont equiaxes et nanométrique à 18 heures de broyage et de différentes taille, <60 nm et 40% en volume avec une taille <8 nm et des groupes de particules sont apparus (agglomérats).
- Les alliages ont été obtenus avec un temps minimum de 18 heures de broyage ;
- Une diminution continue de la taille macroscopique des particules est observée avec l'augmentation du temps de broyage ;
- La taille des cristallites calculée pour les échantillons Ti-6Al-4Fe et Ti-6Al-4V nanostructurés à 18 heures est d'environ 21,21 et 30,11 nm respectivement.
- Les paramètres du réseau ($\alpha\beta$, $\alpha\alpha$ & $\alpha\alpha$) augmentent, avec l'augmentation du temps de broyage de 2 à 18 h de broyage.

Comme perspectives, ce travail mérite d'être poursuivi et approfondi dans plusieurs directions. De plus, Les éléments de substitutions peuvent affecter la chimie et la structure de surface du matériau étudié et donc avoir des influences sur leur comportement dans le milieu biologique.

Micro-broyeur planétaire Pulverisette 7(frisch 7)



Principe de broyage	Par impact
Nombre de postes de broyage	2
Contenance des bols de broyage	12 - 45 ml
Diamètres des billes de broyage	0.5 - 15 mm
Granulométrie max .des matières à traiter (selon la nature de l'échantillon)	5 mm
Quantité min. d'échantillon	0.5 ml
Quantité max. d'échantillon	40 ml
Finesse finale	< 1 μm
Durée de broyage typique pour obtenir une granulométrie finale pour analyse	3 min
Processus de broyage	Voie sèche /voie humide
Broyage sous gaz de protection	Uniquement dans boîte à gants
Mesure de la pression et température in- situ	non
Vitesse de rotation du disque principale	100 – 800 tours/min
Ratio de vitesse entre bol de broyage /disque planétaire	$I_{\text{relatif}} = 1 : -2$
Diamètre efficace de disque principal	140 mm
Accélération sous l'effet centrifuge ($g=9.81$ m/s^2)	50 g
Raccordement électrique	100-120/200-240 v/1~ 50-60 Hz, 880 watt
Puissance de moteur selon VDE 0530, EN 60034	0.37 kW
pooids	Net : 35 kg. Brut : 55 kg
Dimension larg. X prof. X hauts. emballage	Appareil de paillasse : 37×53×50 cm Caisse –palette : 68 ×54×72 cm