



**République algérienne démocratique et populaire**

**Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique**

**Université Abbes Laghrou Khenchela**

**Faculté des Sciences et Technologies**

**Département des Sciences de la Matière**

## **MEMOIRE**

Présentée pour l'obtention du diplôme de **Master LMD**

en chimie

Spécialité : Chimie des Matériaux

**Intitulée :**

**Effet de la température de frittage sur la microstructure et les Propriétés  
Mécaniques de l'alliage Ti-5Al-2.5Fe fritté**

Présenté Par :

RRAKNI MOHAMMED TAHAR  
REMILI NADIA

Dirigé par :

Mme. HAMMADI Fouzia

**Devant le jury :**

**NOM**

**Fatima ALLOUCH  
Medjeldi Mlika  
Hammadi fouzia**

**MAA  
MCB  
MCB**

**Université**

**U. Abbes LaghrouKhenchela  
U. Abbes LaghrouKhenchela  
U. Abbes LaghrouKhenchela**

**présidente  
Examinatrice  
Encadreur**

**Année universitaire : 2019-2020**

### **Remerciements:**

Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance à ma directrice de mémoire, Madame Fouzia Hammadi Je la remercie de m'avoir encadré, orienté, aidé et conseillé.

J'adresse mes sincères remerciements à tous les professeurs, intervenants et toutes les personnes qui par leurs paroles, leurs écrits, leurs conseils et leurs critiques ont guidé mes réflexions et ont accepté de me rencontrer et de répondre à mes questions durant mes recherches.

1/ma directrice de thèse Mm Fouzia Hammadi

2/

3/

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 (chimie des matériaux), ont été effectués et réalisés par les membres du binôme dont les noms et prénoms suivent:

1/remili nadia

2/brakeni mohammed taher

**Pour ma part,**

Je dédie ce travail

1/À mes très chers parents et la lumière de ma vie : remili saleh et mekhalfia laatra

2/À mon cher frère : haroun

3/À mes chères belles sœurs :souad et hanane

4/À mes nièces :khalil –dhiya adine –ahmed amine –lilyene

5/À mon cher ami :soumia

6/ À tous les membres de ma promotion.

Merci à tous.

# Remerciement

∞ Je tiens à remercier vivement tous ceux qui m'ont apportés un soutien pour l'élaboration de ce mémoire de fin d'étude, particulièrement ma famille.

∞ Je remercie ma promotrice M<sup>m</sup> HAMMADI .F de m'avoir encadré, aidé et conseillé tout le long de l'élaboration de mon travail.

∞ Je tiens à remercier M<sup>m</sup> BRAKNI.B qui a m'aidé vraiment et a essayé pour me simplifier toutes les obstacles trouvées tout au long de l'élaboration de mon mémoire.

∞ Mon respect s'adresse aux membres de jury qui me feront l'honneur d'apprécier ce travail.

∞ Je tiens à présenter par occasion tout mon respect à tous les enseignants qui ont contribués à ma formation du primaire jusqu'au cycle universitaire.

∞ Je n'oublie pas non plus tous mes amis qui m'aiment et les membres de ma famille qui m'ont toujours encouragé pour atteindre mes objectifs.

B.MOHAMMED TAHAR

# Dédicace

*Je dédie ce travail :*

*Avant tout à mes chers parents, qui m'ont soutenue  
durant toutes ces années de formation.*

*A toutes les meilleures personnes qui m'aiment et qui m'aident  
dans ma vie, sans oublier ses familles.*

*Une spéciale dédicace à mes chères sœurs.*

*A mes frères*

*A mes chères amis RAMZI  
AZOU, MALEK, MODA  
, MOHA ,*

*A tous mes amies et toute ma famille d'université Abbes laghrour  
khenchela*

*ET a toute la promotion de Les chimiste*

*B .Mohammed Tahar*

## SOMMAIRE

REMERCIEMENT	
RESUME	
SOMMAIRE	
LISTE DES FIGURES ET TABLEAUX	

### PARTIE THEIORIQUE

#### Chapitre 1 Prothèse de hanche

1.1.INTRODUCTION.....	4
1.2. Historique .....	5
1.3. Généralités.....	6
1.3. Description des éléments composant une prothèse de hanche .....	10
1.3.1.Définition.....	10
1.3.2.Prothèse totale de hanche classique.....	10
1.3.3.Diamètre de la tête prothétique.....	12
1.4. Couples de frottement.....	12
1.4.1. Fixation de la prothèse.....	14
1.4.2. La poursuite des prothèses sans ciment entre 1970 et 1980 .....	14
1.4.3.La fixation .....	14
1.4.4.Les prothèses totales de hanche cimentées .....	14
1.4.5.Les prothèses totales de hanche non cimentées .....	16
1.4.6.Prothèse hybride ou semi cimentée .....	16
1.5. Problèmes liés à l'usure mécanique des surfaces articulaires.....	17
1.5.1.Les complications mineures .....	17
1.6. Notions de biocompatibilité.....	21
1.6.1. Introduction .....	21
1.7. Biomatériaux.....	23
1.7.1. Définitions.....	23
1.7.2.Élaboration des biomatériaux .....	23
1.7.3.Domains d'application des biomatériaux .....	26
1.7.4. Différentes classes des biomatériaux.....	26
1.7.4.1.Biomatériaux métalliques .....	26
1.7.4.2.Alliages à base de titane .....	26
1.7.4.3. Alliages à base de cobalt .....	28
1.7.4.4. Aciers inoxydables .....	29
1.7.4.5.Les Céramiques .....	29
1.7.4.6. Céramiques bio-inertes .....	30
1.7.4.7.Céramiques bioactives .....	32
1.7.4.8.Céramiques dentaires .....	33
1.7.4.9.Polyéthylène .....	35
1.7.4.10.Métaux nobles .....	36
1.7.4.11.Métaux purs.....	36

#### Chapitre 2 GÉNÉRALITÉS SUR LE MATÉRIAU ETUDIE

1.INTRODUCTION.....	38
1.2. Le titane pur.....	40
1.2.1.Structure et formes allotropiques.....	40
1.2.2.Transformation allotropique.....	42
1.2.3. Les alliages de titane.....	45
1.2.4.Influence des éléments d'addition.....	45
1.2.5.Classification des alliages de titane.....	48

1.2.6. Biocompatibilité chimique : interactions biologiques.....	50
1.2.7. Biocompatibilité mécanique : interactions os / implant.....	51
1.2.8. Tenue à la corrosion du titane.....	52

### CHAPITRE 3 LES MATERIAUX NANOSTRUCTURES

3.1. LES NANOMATERIAUX .....	53
3.1.1. Définition.....	53
3.1.2. Les Procédés d'élaboration des nanomatériaux.....	53
3.1.2.1. Les procédés physiques .....	53
3.1.2.2. Les procédés chimiques.....	55
3.1.2.3. Les procédés mécaniques .....	55
3.2. LE BROYAGE A HAUTE ENERGIE.....	55
3.2.1. Principe.....	56
3.2.2. Conditions expérimentales du broyage.....	58
a. Nature des poudres.....	59
b. Le broyeur.....	59
c. L'intensité de broyage.....	60
d. Temps de broyage .....	61
e. Rapport massique billes/poudre RBP.....	61
f. Atmosphère de broyage.....	62
g. Température de broyage.....	62
3.3. Technique de consolidation et de densification des poudres.....	63
3.3.1. Compactage .....	63
3.3.2. Frittage .....	64
3.3.2.1 différentes étapes de frittage.....	64
3.3.3 Compression isostatique à chaud .....	65
3.3.3.1. définition.....	65
3.3.3.2. Princip.....	65

### Chapitre 4 : Techniques de caractérisation

4.1. Introduction.....	67
4.2. Microscopie électronique à balayage (MEB).....	67
A. Principe.....	67
B. Appareillage.....	69
4.3. Diffraction des rayons X (DRX).....	70
A. Principe.....	70
B. Appareillage.....	73

### PARTIE EXPERIMENTALE

#### Chapitre 1 : Résultats et discussion

1.1. Expérimentales.....	74
1.2. Résultats.....	76
1.3. Conclusion.....	83

CONCLUSION GENERALE

## Liste des figures

<b>Figure 1</b> : vue latérale de l'os coxal	<b>5</b>
<b>Figure 2</b> : extrémité supérieure du fémur : vue antérieure	<b>6</b>
<b>Figure 3</b> : extrémité supérieure du fémur : vue postérieure	<b>6</b>
<b>Figure 4</b> : hanche droite vue de face	<b>7</b>
<b>Figure 5</b> : vue postéro-inférieure de la hanche	<b>7</b>
<b>Figure 6</b> : Prothèse totale de la hanche	<b>8</b>
<b>Figure 7</b> : Prothèse totale de hanche classique	<b>9</b>
<b>Figure 8</b> : Exemple de composition de PTH	<b>11</b>
<b>Figure 9</b> : hanche luxée	<b>16</b>
<b>Figure 10</b> : comparaison entre hanche normale et luxée	<b>17</b>
<b>Figure 11</b> : luxation de la hanche	<b>17</b>
<b>Figure 12</b> : descellement de la tige	<b>19</b>
<b>Figure 13</b> : Cavités articulaires d'une céramique à forte densité de pores, d'après Schmid.	<b>31</b>
<b>Figure 14</b> : céramiques dentaires.	<b>32</b>
<b>Figure 15</b> : Représentation schématique de la maille conventionnelle de la phase $\alpha$ (a) et de la phase $\beta$ (b) du titane pur.	<b>39</b>
<b>Figure 16</b> : Variation du module d'élasticité en fonction de la déclinaison de l'angle $\gamma$ .	<b>40</b>
<b>Figure 17</b> : Représentation schématique de la transformation allotropique $\beta \leftrightarrow \alpha$ dans le titane	<b>42</b>
<b>Figure 18</b> : Propriétés des alliages de titane en fonction de leur microstructure.	<b>48</b>
<b>Figure 19</b> : les trois catégories	<b>48</b>
<b>Figure 20</b> : Procédé d'évaporation / condensation développé par Gleiter.	<b>54</b>
<b>Figure 21</b> : Procédé d'évaporation condensation en phase liquide développé par Bigot.	<b>54</b>
<b>Figure 22</b> : Schéma de principe du broyage à haute énergie	<b>57</b>
<b>Figure 23</b> : Evolution, en fonction de la dureté Vickers, et donc du temps de broyage, de la taille moyenne des grains (●), et du taux de déformations (○) du fer pur broyé dans un broyeur planétaire.	<b>58</b>
<b>Figure 24</b> : Différents types des broyeurs : attriteur, horizontale, planétaire et vibratoire de 1D et 3D.	<b>61</b>
<b>Figure 25</b> : Schéma d'un MEB équipé d'un détecteur EDS	<b>90</b>
<b>Figure 26</b> : Photographie de l'appareil MEB équipé d'un détecteur EDS.	<b>91</b>
<b>Figure 27</b> : Principe de la loi de Bragg	<b>92</b>
<b>Figure 28</b> : Principe du diffractomètre dans la géométrie de Bragg-Brentano	<b>93</b>
<b>Figure 29</b> : Photographie de l'appareil utilisé pour réaliser DRX.	<b>94</b>

## Liste des tableaux

<b>Tableau 1</b> : Classification de la SOFCOT	<b>18</b>
<b>Tableau 2</b> : Composition et propriétés mécaniques des alliages forgés cas du Protasul 10	<b>26</b>
<b>Tableau 3</b> : Durcissement par substitution.	<b>26</b>
<b>Tableau 3</b> : principales céramiques utilisées pour les applications médicales.	<b>33</b>
<b>Tableau 4</b> : Quelques biomatériaux métalliques et leur usage.	<b>36</b>
<b>Tableau 5</b> : Certaines caractéristiques importantes du titane comparées à celles d'autres matériaux métalliques.	
<b>Tableau 6</b> : Relations de Burgers entre le réseau cristallin de la phase $\alpha$ et celui de la phase $\beta$ , et angles d'Euler permettant le passage de la base orthonormée de la phase $\beta$ à celle de la phase $\alpha$ .	<b>42</b>
<b>Tableau 7</b> : Influence de différents éléments d'addition sur le transus $\beta$ du titane	<b>46</b>

## LISTE DES ABREVIATIONS

<b>RA :</b>	L'arthrite rhumatoïde.
<b>PTH:</b>	Prothèse totale de hanche.
<b>MEB :</b>	Microscope électronique à balayage.
<b>DRX :</b>	Diffraction des rayons X.
<b>CC :</b>	Cubique centrée.
<b>HCp :</b>	Hexagonale compact.

في هذه الدراسة ، تم تحضير سبيكة Ti-5Al-2.5Fe بواسطة مسحوق مبيتا ورجيا. تم لط مساحيق تيتانيوم والأومنيوم وحديد ميكانيكيا مدة 10 ساعات في جو فراغ. تم استخدام وعاء من فولاذ مقاوم لصدأ وكرات من فولاذ مقاوم لصدأ في صناعة سبائك ميكانيكية. تم بعد ذلك تلييد مساحيق ممزوجة بضغط حراري فراغي عند 950 درجة مئوية مدة نفع مدة 30 دقيقة. تم تلييد تيتانيوم نقي أيضا في نفس الظروف مقارنة حوا ميكانيكية وسلوك بنية مجهرية. تم فحص عينات بمجهر الإلكتروني وتحليل XRD وفحص مجهر بصري. أظهرت نتائج أنه بعد خلط ميكانيكي ، تم حصول على توزيع متجانس لعناصر ، وتم تحديد بنية  $\alpha$ - $\beta$  مرغوبة. تم إنتاج سبيكة Ti-5Al-2.5Fe بنجاح ، وأظهرت سبيكة واصفا ميكانيكية محسنة مقارنة تيتانيوم نقي تجاري.

كلمات مفتاحية Ti5Al2.5Fe — ، صناعة سبائك ميكانيكية ، ضغط ساخن ، تلييد

## Résumé

Dans cette étude, l'alliage Ti-5Al-2.5Fe a été préparé par métallurgie des poudres. Les poudres élémentaires de titane, d'aluminium et de fer ont été alliées mécaniquement pendant 10 h dans une atmosphère sous vide. Un bocal en acier inoxydable et des boules en acier inoxydable ont été utilisés pour l'alliage mécanique. Les poudres alliées ont ensuite été frittées par pressage à chaud sous vide à 950 ° C pendant une période de trempage de 30 minutes. Le titane pur a également été fritté dans les mêmes conditions pour la comparaison des propriétés mécaniques et du comportement microstructural. Les échantillons ont été étudiés au microscope électronique à balayage, l'analyse XRD, et à la microscopie optique. Les résultats ont montré qu'après un alliage mécanique, on a obtenu une distribution homogène des éléments et on a déterminé la structure  $\alpha$  - désirée. L'alliage de Ti-5Al-2.5Fe a été produit avec succès, et l'alliage a montré des propriétés mécaniques améliorées par rapport au titane pur commercial.

**Mots-clés** - Ti5Al2.5Fe, alliage mécanique, pressage à chaud, frittage.

## Abstract

In this study, Ti-5Al-2.5Fe alloy was prepared by powder metallurgy. The elemental titanium, aluminum, and iron powders were mechanically alloyed for 10 h in a vacuum atmosphere. A stainless steel jar and stainless steel balls were used for mechanical alloying. The alloyed powders were then sintered by vacuum hot pressing at 950 °C for a soaking time of 30 minutes. Pure titanium was also sintered at the same conditions for comparison of mechanical properties and microstructural behavior. The samples were investigated by scanning electron microscopy, XRD analysis, and optical microscopy. Results showed that, after mechanical alloying, a homogeneous distribution of the elements was obtained, and

desired  $\alpha$ - $\beta$  structure was determined. Ti-5Al-2.5Fe alloy was successfully produced, and the alloy showed enhanced mechanical properties compared to the commercial pure titanium.

***Keywords***—Ti5Al2.5Fe, mechanical alloying, hot pressing, sintering.

**INTRODUCTION  
GENERALE**

## INTRODUCTION GENERALE

Le TITANIUM est l'un des matériaux les plus importants sur tout pour l'industrie automobile et aérospatiale. Ceci est en raison de son excellente combinaison de propriétés mécaniques spécifiques (propriétés normalisées par la densité) et d'un comportement d'anticorrosion exceptionnel. Le titane et ses alliages sont également préférés pour les implants orthopédiques et dentaires. Le matériau d'implant le plus courant, est un alliage à base de titane Ti-6Al-4V en raison de sa stabilité chimique, de sa résistance à la corrosion, de ses propriétés mécaniques et du contrôle facile de sa microstructure. En raison de l'effet toxique du vanadium, de nombreux chercheurs essaient de développer des biomatériaux à base titane plus sûrs et exempts de vanadium. Pour cette raison, l'alliage Ti-5Al-2.5Fe qui a des propriétés presque similaires à celles de l'alliage Ti-6Al-4V est applicable pour remplacer les applications d'implants.

Dans la présente étude, la métallurgie des poudres a été utilisée pour la production d'alliage Ti-5Al-2.5Fe à partir de poudres élémentaires.

La principale cause restrictive de l'utilisation d'alliages de titane dans des applications industrielles est le coût élevé de production du à la forte affinité de l'alliage de Ti pour l'oxygène et l'azote dans l'air pendant le processus de coulée. La métallurgie des poudres fournit une forme quasi nette pour le produit final avec des paramètres de production de base.

Les techniques métallurgiques des poudres permettent d'utiliser de 90% de la matière première par rapport à la coulée. Dans les techniques de métallurgie des poudres, de nouveaux matériaux peuvent être développés et produits dans un large éventail de domaines. Deux méthodes distinctes ont été utilisées dans la production métallurgique en poudre de Ti, les méthodes pré-alliées (PA), et les méthodes élémentaires mélangées (BE). La méthode élémentaire mixte est l'un des processus de production de titane les plus économiques, ce qui permet un degré élevé de liberté dans la sélection des éléments d'alliage, ce qui n'est pas possible pour d'autres techniques de production. Pour produire un alliage Ti-5Al-2.5Fe à partir de poudres élémentaires, nous avons utilisé la technique d'alliage mécanique (MA). MA a été développée par John Benjamin et ses collègues vers 1966.

Dans l'AM, les mélanges de poudres sont broyés ensemble. Le transfert de matière est assuré dans ce procédé pour obtenir un alliage homogène. Par conséquent, MA est une technique de traitement à l'état solide consistant en un soudage, une fracturation et un reboudage répétés de particules dans un broyeur à boulets à haute énergie. Au début, MA était conçu pour les superalliages à base de nickel et de fer renforcés par dispersion d'oxyde.

Cependant, récemment, un certain nombre de systèmes d'alliage à l'équilibre et hors équilibre ont été utilisés à partir de poudres élémentaires ou pré-alliées en utilisant la technique MA. Comme mentionné précédemment, les alliages mécaniques du Ti et de ses alliages sont intéressants car il est possible d'obtenir de nouveaux systèmes d'alliages sans nécessiter de processus de fusion. Les poudres mécaniquement alliées ont été consolidées par pressage à chaud sous vide. En tant que frittage assisté par pression, le pressage à chaud est utile pour obtenir des matériaux de densité plus élevée. L'application d'une pression sur une poudre compacte pendant le frittage provoque une augmentation directe de la force motrice de densification et une augmentation de la cinétique de densification. La pression externe augmente la vitesse de densification, avec cet effet la température de frittage ainsi que le temps de frittage peuvent être réduits, ce qui supprime la croissance ultérieure des grains. Lors du pressage à chaud, les poudres libres sont placées dans une matrice, qui est alors placée entre deux poinçons et chauffée sous pression.

Cette opération peut être effectuée sous atmosphère protectrice. Pour le pressage à chaud uniaxial, les matrices et les poinçons en graphite sont généralement préférés pour leur haute conductivité et leurs propriétés d'autolubrification. La configuration en graphite convient au chauffage par induction et par résistance.

Dans cette recherche, des poudres élémentaires ont été préparées par alliage mécanique et frittées par pressage à chaud. Les propriétés mécaniques et microstructurales sont discutées.

Le manuscrit comprend après une introduction générale, deux parties.

- La première partie est subdivisée en quatre chapitres.

- Le premier chapitre dresse une Etude bibliographique, et une historique et une description de PTH et leurs problèmes.

- Le deuxième chapitre parle sur une généralité sur le matériau étudié le titane et ses alliages.
- Le troisième chapitre décrit les matériaux nanostructures et leurs définitions et Les Procédés d'élaboration des nanomatériaux.
- Le quatrième chapitre décrit les méthodes expérimentales utilisées pour la caractérisation des matériaux étudiés.

-Dans la deuxième partie, les résultats obtenus sont analysés et discutés à la fin une conclusion générale.

# Partie théorique

## Partie théorique

**Chapitre 1 :  
Prothèse de hanche**

## Chapitre 1 : Prothèse de hanche

### 1.1. Introduction

L'arthroplastie totale de hanche est une intervention de remplacement articulaire prothétique, concernant l'architecture et la mécanique de la hanche ainsi que l'intégrité et l'équilibre de la musculature péri articulaire.

La diffusion des prothèses totales de hanche a révolutionné la chirurgie de cette articulation. Classiquement réservé aux sujets âgés, elle voit aujourd'hui ses indications s'élargir à l'adulte jeune chez qui elle a transformé le pronostic des lésions graves de la hanche, rendant ainsi à ces malades une vie presque normale, et ceci malgré les difficultés techniques rencontrées au cours de ces interventions.

L'évolution remarquable de cette intervention, a permis un grand élargissement dans la catégorie des patients proposés pour la prothèse totale de hanche, ainsi que dans les indications étiologiques, notamment les coxites au cours des rhumatismes inflammatoires chroniques : la polyarthrite rhumatoïde et la spondylarthrite ankylosante, qui feront l'objet de notre travail.

La polyarthrite rhumatoïde et la spondylarthrite ankylosante sont les plus fréquents des rhumatismes inflammatoires chroniques. La localisation au niveau de la hanche entrave lourdement le pronostic fonctionnel.

Certes, de nombreux progrès ont été réalisés au cours de ces dernières années tant sur le plan des techniques chirurgicales qu'au niveau des implants prothétiques. Il est cependant impossible de préciser l'avenir lointain de ces prothèses.

La stabilité des supports osseux, le vieillissement du ciment acrylique, les usures des pièces prothétiques et leur solidité sont autant de problèmes auxquels il n'y a pas encore de réponse satisfaisante.

C'est pourquoi, longtemps, les arthroplasties par prothèse totale de hanche ont été réservées aux sujets âgés. Très rapidement il est apparu qu'il était impossible de refuser le bénéfice fonctionnel de ces interventions sur le seul critère de l'âge. Une vue de l'état actuel

des endoprothèses et de leur chirurgie nous montre une amélioration des résultats, et la raréfaction des complications fait que nous pouvons avoir maintenant une confiance croissante dans la longévité des prothèses totales.[1]

## 1.2. Historique

Dans les années 1850, les médecins tentèrent de remplacer l'os fémoral par du bois ou de l'ivoire. On ne s'attardera pas sur le suivi de ces opérations qui ont pratiquement toutes entraîné la mort des patients opérés. L'introduction de l'acier inoxydable dans les années 1930 a permis de réussir la première implantation de prothèse de hanche.

Deux types de fixation de prothèse de hanche existent à partir des années 1970. Le premier consiste à insérer un implant directement dans l'os fémoral et le second à insérer l'implant avec un ciment chirurgical, servant d'interface entre l'os spongieux et la surface du matériau. C'est Sir John Charnley qui a mis au point le premier protocole de pose de prothèse totale de hanche cimentée. A ce stade, il était donc possible d'insérer une prothèse de hanche en acier inoxydable avec ou sans ciment chirurgical. Par la suite, d'autres matériaux ont été développés pour la construction de prothèses de hanche. L'utilisation des biomatériaux a suivi la même évolution que l'aéronautique dans le sens où on a cherché à utiliser un matériau mécaniquement plus résistant que l'acier inoxydable.

De plus, le problème de l'acier est qu'il est sensible à la corrosion dans un environnement physiologique. La très bonne résistance à la corrosion de l'alliage de titane lui confère une excellente biocompatibilité. Un alliage de cobalt et de chrome est aussi utilisé pour fabriquer des prothèses de hanche.

Ce matériau est très difficile à forger et à laminier. Dans un premier temps, il a été moulé mais sa structure est apparue très hétérogène. Il a été intéressant, pour obtenir un matériau très homogène permettant d'obtenir un bon état de surface, de le synthétiser par la métallurgie des poudres dans les années 1960. Ce matériau est aussi utilisé pour sa plus grande dureté que l'acier inoxydable donc une meilleure résistance à l'usure.

Les développements consistent à améliorer les propriétés mécaniques par effet d'alliage. Depuis les années 1970, les céramiques ont été utilisées pour remplacer le métal dans le

couple de frottement métal/polyéthylène des prothèses de hanche, au niveau de la jonction tête-cupule. En effet, l'usure du polyéthylène est 20 fois inférieure, en frottement, contre des têtes fémorales en alumine, à celle contre des têtes en alliage cobalt-chrome. Nous avons donné quelques éléments pour comprendre l'évolution des différents matériaux pour remplacer une articulation coxo-fémorale. [2]

### 1.3. Généralités

La hanche est l'articulation proximale du membre inférieure, c'est une énarthrose unissant deux surfaces articulaires : la cavité cotyloïde et la tête fémorale.

C'est l'articulation la plus puissante de l'organisme, à caractère mobile, solide et sans laxité. Sa situation profonde au sein des masses musculaires assurant sa motricité, explique la diversité des voies d'abord chirurgicales.

#### A – Les éléments osseux

Ils sont représentés par l'acétabulum ou cavité cotyloïde et par la tête fémorale.

- L'acétabulum ou cavité cotyloïde

C'est une cavité hémisphérique située au milieu de la face externe de l'os iliaque, délimitée par un rebord osseux : le sourcil cotyloïdien qui donne insertion au bourrelet cotyloïdien (Figure 1). Cette cavité présente deux parties : une centrale non articulaire, et une périphérique articulaire en forme de croissant ouvert en bas. [3]

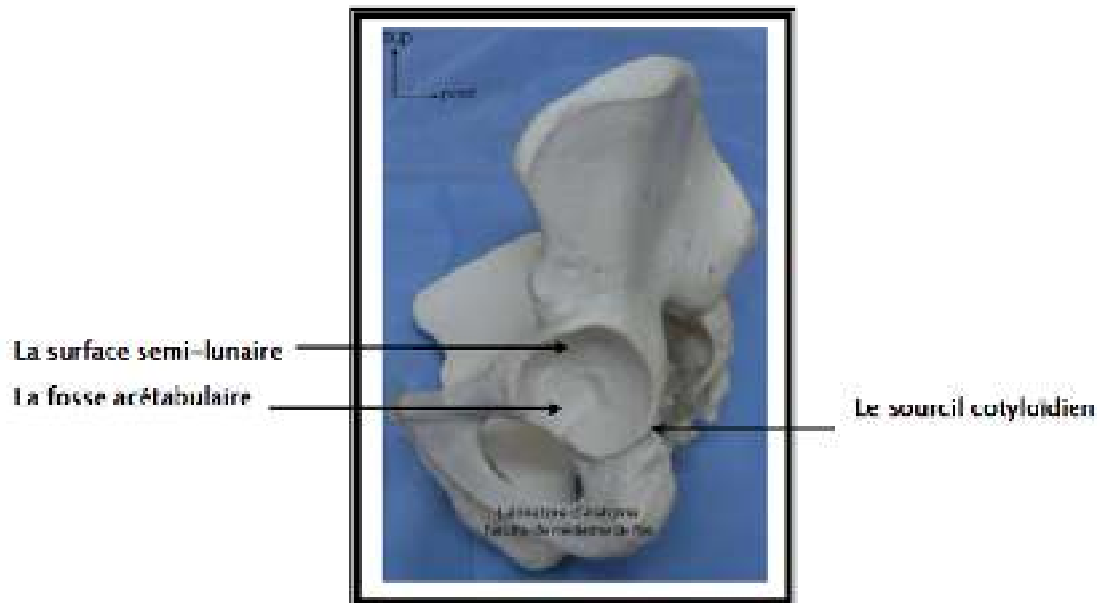


Figure1 : vue latérale de l'oscoxal [3]

○ La tête fémorale :

C'est une saillie arrondie d'environ les deux tiers d'une sphère de 40 à 50 mm de diamètre, regardant en haut, en dedans, et en avant.

Elle est creusée près de son centre, dans le quadrant postéro inférieur, par une fossette où s'insère le ligament rond.

Elle est reliée à la diaphyse fémorale par l'intermédiaire d'un cylindre aplati d'avant en arrière, rétréci en dedans et élargi en dehors, appelé col fémoral qui forme :

- ✓ Avec la diaphyse un angle d'inclinaison de  $130^\circ$ .
- ✓ Avec le plan frontal un angle de  $15^\circ$  correspondant à l'antéversion du col fémoral (Figure 2.3).[3]



**Figure 2** : extrémité supérieure du fémur :  
vue antérieure [3]



**Figure 3** : extrémité supérieure du fémur :  
vue postérieure [3]

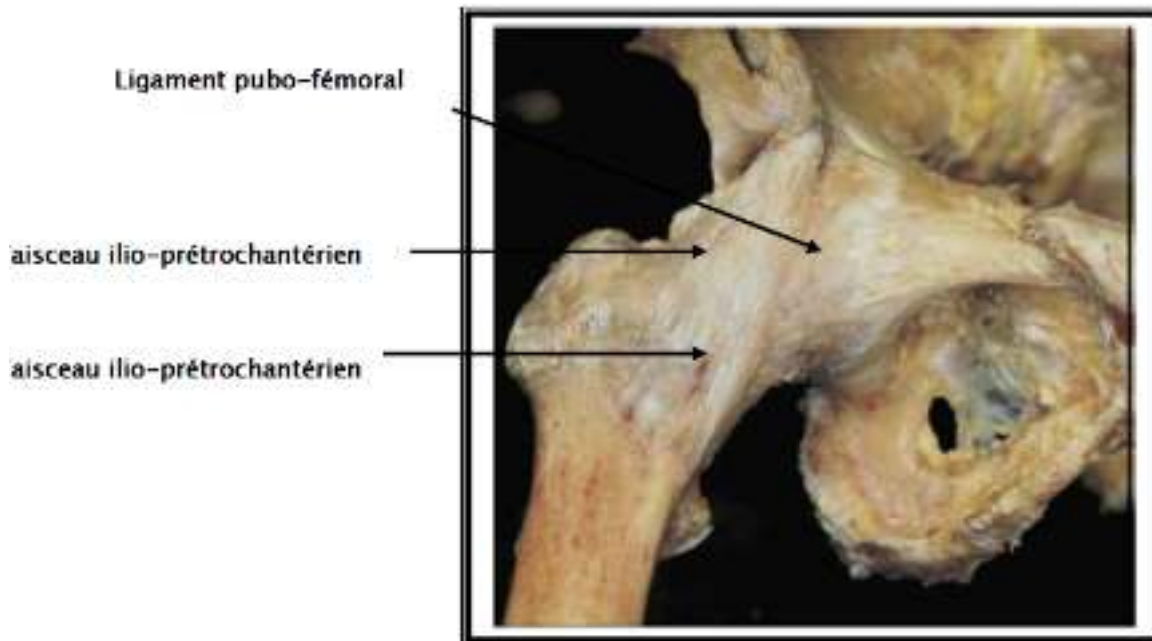


Figure 4 : hanche droite vue de face [1]

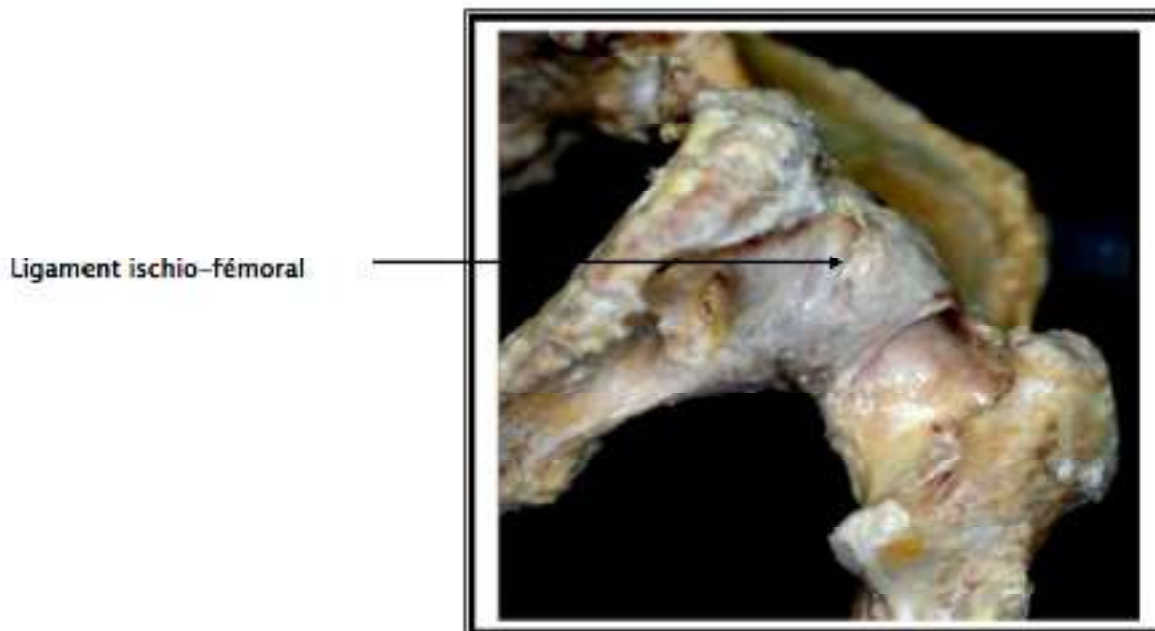


Figure 5 : vue postéro-inférieure de la hanche [1]

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

#### 1.3.1. Définition

Une prothèse est "**totale**" lorsqu'elle remplace tous les composants de l'articulation. On dit prothèse totale par opposition à prothèse partielle. Elle se compose de plusieurs pièces mécaniques. Pour la hanche, la prothèse totale va remplacer les deux composants articulaires formant l'articulation de la hanche : la tête du fémur qui est sphérique, et la partie creuse du bassin dans laquelle elle s'emboîte, que l'on nomme le cotyle. Dans certains cas (fracture de l'extrémité supérieure du fémur), seule la tête du fémur est remplacée ; on parle alors de prothèse **partielle** (prothèse fémorale) ; le cotyle reste en place et n'est pas modifié. [web1]



**Figure 6:** Prothèse totale de la hanche. [web1]

#### 1.3.2. Prothèse totale de hanche classique

La PTH classique comporte un implant fémoral, la tige, et un implant acétabulaire, la cupule. La tige est munie d'un cône morse coiffé d'une tête sphérique. La cupule présente une surface en contact avec l'os de cotyle et une surface en contact avec la tête prothétique (figure 7).[4]



**Figure 7** : Prothèse totale de hanche classique [4]

Les tiges fémorales sont divisées en tiges cimentées et non cimentées. Ceci caractérise leur ancrage dans le fût fémoral. L'ancrage définitif résulte de l'intégration osseuse ou ostéointégration de la surface pour les prothèses non cimentées, ou par comblement de l'espace entre la tige et l'os par un ciment en polyméthylméthacrylate.

Le choix entre une tige cimentée et une tige non cimentée se fait en fonction de l'âge du patient, de la morphologie de son fût fémoral, de la qualité osseuse mais aussi selon la formation et les habitudes du chirurgien. Il n'existe pas, à ce jour dans la littérature, de consensus clair quant aux avantages de l'une ou de l'autre des méthodes d'ancrage du composant fémoral.

Les cupules sont disponibles en versions cimentées et non cimentées. De nombreux travaux montrent qu'il est préférable d'opter pour une version non cimentée lorsque la qualité osseuse du cotyle le permet. Les cupules non cimentées obtiennent leur tenue primaire par l'effet *press-fit* au contact étroit avec des surfaces osseuses. La tenue secondaire est obtenue plus tardivement par une ostéointégration de la surface métallique poreuse.[4]

### 1.3.3. Diamètre de la tête prothétique

Le diamètre des têtes prothétiques peut varier entre 22 et 50 mm ou plus. En effet, les frottements tête-cupule engendrent une usure des composants. La durée de vie des prothèses de hanche de première génération était limitée par l'accumulation des débris de polyéthylène produits par la friction à l'interface. Ces débris microscopiques responsables de phénomènes inflammatoires engendrent une ostéolyse périprothétique en stimulant les ostéoclastes, ce qui aboutit au descellement des implants. Certains auteurs, souhaitant limiter l'usure et la friction, optaient pour des têtes à petit diamètre (22 mm). John Charnley, pionnier de l'arthroplastie prothétique, parvenait à réduire ainsi le volume de débris. D'autres auteurs, comme Maurice Mueller, voulaient surtout éviter la luxation et préconisaient des têtes à plus grand diamètre (32 mm) augmentant ainsi la stabilité de la prothèse. [4]

### 1.4. Couples de frottement

Le couple métal-polyéthylène (PE) : est le premier couple à avoir été largement utilisé. La tête fémorale est en inox ou en chrome-cobalt souvent de petit diamètre pour minimiser les particules. L'usure du polyéthylène (PE) crée des particules mal tolérées et responsables d'un granulome, d'une lyse osseuse et d'un descellement de la prothèse.

Le couple céramique (Alumine) / PE : la céramique a l'avantage d'avoir un coefficient de frottement très faible avec le Polyéthylène, permettant de diminuer le volume d'usure du PE. L'inconvénient de la céramique est par contre le risque de fracture, qui impose de l'utiliser à partir d'un diamètre de 28mm pour avoir une épaisseur suffisante de matériaux.

Le couple alumine-alumine : c'est le premier couple dit dur-dur à très faible taux d'usure. Il est utilisé largement depuis que le problème de fixation du cotyle a été résolu par l'utilisation d'un fond en titane. La cupule est fixée dans l'os à force (press-fit) dans lequel se place la cupule en céramique d'alumine.

Ce couple présente deux avantages principaux : l'usure est quasiment nulle, même à plus de 20 ans de recul, et le peu de particules produites est totalement biocompatible et inerte (pas de granulome). [5]

L'inconvénient est le risque de fracture qui, même s'il très faible, doit rester présent à l'esprit. Cela rend difficile son utilisation lorsque l'épaisseur des implants est trop faible (petit diamètre de cotyle).

Le couple métal-métal : comme pour le couple alumine-alumine, il a l'avantage d'avoir un taux d'usure très faible, et il ne se fracture pas. L'inconvénient est qu'il libère des particules de métal : ceci peut entraîner des réactions allergiques importantes (allergie au chrome ou cobalt et parfois au nickel) obligeant l'ablation de l'implant et le changement de couple de frottement. Il existe alors souvent un granulome inflammatoire périprothétique volumineux, obligeant un geste délabrant pour en réaliser l'ablation complète.

L'autre inconvénient est le passage de particules de métaux lourds dans le sang dont on ne connaît pas à long terme les effets néfastes sur l'organisme, même si pour le moment aucune preuve de nocivité n'a été apportée.

Il est admis néanmoins de ne pas utiliser le couple métal/métal chez la femme susceptible d'avoir encore une grossesse (les ions de métaux lourds passant la barrière placentaire). [5]



**Figure 8** : Exemple de composition de PTH [6]

### 1.4.1. Fixation de la prothèse

Au début des années **1970** le monde de l'orthopédie connaît et analyse avec un certain recul, tant temporel que numérique, les résultats de la technique de **Charnley**. Ils sont bons. La fixation par le ciment résout le problème de la tenue des prothèses de hanche à tel point qu'elle devient obligatoire aux États-Unis à **10**. Partir de 1972. En association le faible taux de friction entre petite tête métallique et cotyle sert à diminuer l'usure du couple de frottement. [7]

### 1.4.2. La poursuite des prothèses sans ciment entre 1970 et 1980

Durant cette période deux axes de recherches s'offrent aux chirurgiens : l'exploration de nouveaux types de fixation plus performants que le ciment et celui d'un nouveau couple de friction : le couple céramique-céramique.[7]

### 1.4.3. La fixation

En 1956 : Siwash, un chirurgien soviétique, met au point la première prothèse totale de hanche à ancrage direct tant pour la tige que pour le cotyle. Entre 1970 et 1980 : différentes propositions de fixation de la tige fémorale sans ciment voient le jour : par Judet en France (1971) ; Lord En Angleterre (1974) ; Engh aux États-Unis (1977) ; Zweimüller en Autriche (1979). En 1979 Zweimüller présente une prothèse fémorale dont la particularité est sa forme pyramidale à section rectangulaire.[7]

### 1.4.4. Les prothèses totales de hanche cimentées

C'est le professeur John Charnley qui est à l'origine d'une véritable révolution dans le domaine de la prothèse de la hanche.

Charnley proposa une diminution du frottement entre les deux surfaces articulaires, qui était responsable du «grippage» dans les prothèses métal-métal. C'est par conséquent en **1959** qu'il mesura le coefficient de frottement d'une articulation normale et la compara à celui d'un patin glissant sur de la glace. Charnley chercha un matériau pour remplacer le cartilage détruit dans la coxarthrose. Mais ce dernier devait offrir un faible coefficient de friction et pouvoir

être toléré par l'organisme, c'est-à-dire biocompatible. A cette époque, c'était le polytétrafluoroéthylène qui semblait remplir ces critères.

A partir de 1960, les prothèses seront fixées avec du polyméthacrylate de méthyle qu'il appellera ciment à os. Une dizaine de patients ont été opérés et comme prévu, les résultats furent bien meilleurs que ceux obtenus avec la même prothèse sans ciment. Après avoir vu ces résultats, Charnley proposa par conséquent de cimenter ses prothèses.

Charnley propose au monde orthopédique une triple solution au problème posé :

- Basse friction et donc faible taux d'usure par roulement d'une tête métallique de petit diamètre dans une cotyle épaisse en plastique polyéthylène ;
- Fixation des composants par un ciment acrylique ;

Voie d'abord par section de l'os trochantérien pour retendre les muscles fessiers et diminuer les risques de luxations dues au petit diamètre de la tête fémorale prothétique ;

Ce trépied établit un équilibre entre les trois risques : usure, descellement et luxation. En **1960**, **Mac Kee** commence à cimenter lui aussi ses prothèses. Il utilise le même ciment. Il fixe l'élément fémoral et l'élément cotyloïdien, ce que ne fait pas **Charnley** au début. La prothèse utilisée est métal-métal associant un composant fémoral de type Thomson à une cotyle qui perd sa grande vis postérieure du fait de la fixation au ciment.

En **1966**, Le Suisse **Maurice Müller** propose une variante à la triple solution proposée par **Charnley**:

- Friction faible par roulement d'une tête métallique de diamètre 28 mm dans une cotyle épaisse en plastique polyéthylène. Cependant le taux d'usure sera plus important qu'avec une tête de 22 mm ;
- Fixation des deux composants par un ciment acrylique comme pour **Charnley**;
- Voie d'abord postérieure ce qui permet une reprise immédiate de l'appui. [7]

### 1.4.5. Les prothèses totales de hanche non cimentées

En 1951, Mac Kee cherche à résoudre le double problème posé par l'arthrose de hanche. L'usure du cartilage est bilatérale. Il propose de changer les deux surfaces. Son choix se porte sur le métal. La nouvelle tête fémorale roulera dans la cotyle osseuse recouverte d'une coque métallique. Suivant son exemple le couple de glissement métal contre métal entre tête et cotyle deviendra la solution proposée pendant de nombreuses années par les concepteurs de prothèses de hanche.

- En 1953, Mac Kee rencontre son confrère Américain, le médiatique Thompson. Ce dernier propose, depuis 1952, un modèle ressemblant à la prothèse de Moore mais sans fenêtre.
- Ce modèle est utilisé de 1956 à 1960. 26 personnes seront opérées. Les résultats sont assez satisfaisants à plus de 10 ans. Mais dans 10 cas sur 26 c'est un échec par descellement.
- Jusqu'en 1960 Mac Kee propose comme solution au problème posé :
  - ❖ Tige en Vitalium portant une grosse tête fémorale s'articulant dans un cotyle métallique en Vitalium ;
  - ❖ Tenue des deux composants par fixation mécanique : tige fémorale et grosse vis cotyloïdienne.

Ce n'est que bien plus tard, En 1974, que l'on comprendra la raison véritable de ces descellements : l'organisme humain réagit face aux débris d'usures relargués dans la nouvelle articulation. Les macrophages éliminent les particules étrangères et s'attaquent, dans le même temps, à l'os environnant : c'est l'ostéolyse qui ronge l'os et fragilise la fixation prothétique.[7]

### 1.4.6. Prothèse hybride 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.[7]

## **1.5. Problèmes liés à l'usure mécanique des surfaces articulaires**

### **1.5.1. Les complications mineures :**

#### **a- Les luxations :**

La luxation est, après le descellement, la deuxième complication susceptible de remettre en cause le résultat d'une arthroplastie totale de hanche, sa fréquence selon les séries publiées se situe entre 0.11 à 9%. Elle survient dans des délais assez variables, elle peut être précoce, souvent due à un faux mouvement simple, comme elle peut être tardive et survient dans ce cas, le plus souvent à l'occasion d'un traumatisme violent. Elle peut être postérieure ou plus rarement antérieure, être unique ou récidiver.

De nombreux facteurs peuvent être incriminés dans sa genèse, liés au terrain, au dessin prothétique, à l'intervention et à ses suites, leur multiplicité explique les difficultés de la recherche étiologique et du traitement. [8]

La voie d'abord chirurgicale influence la variété de luxation, les luxations antérieures surviennent sur les voies d'abord antérieures. Inversement, les luxations postérieures surviennent sur les voies d'abord postérieures. Les vices d'orientation sont le plus souvent en cause. Ce facteur devra être recherché devant toute luxation en mesurant l'antéversion du cotyle et du col fémoral, ainsi que l'inclinaison du cotyle.[8]

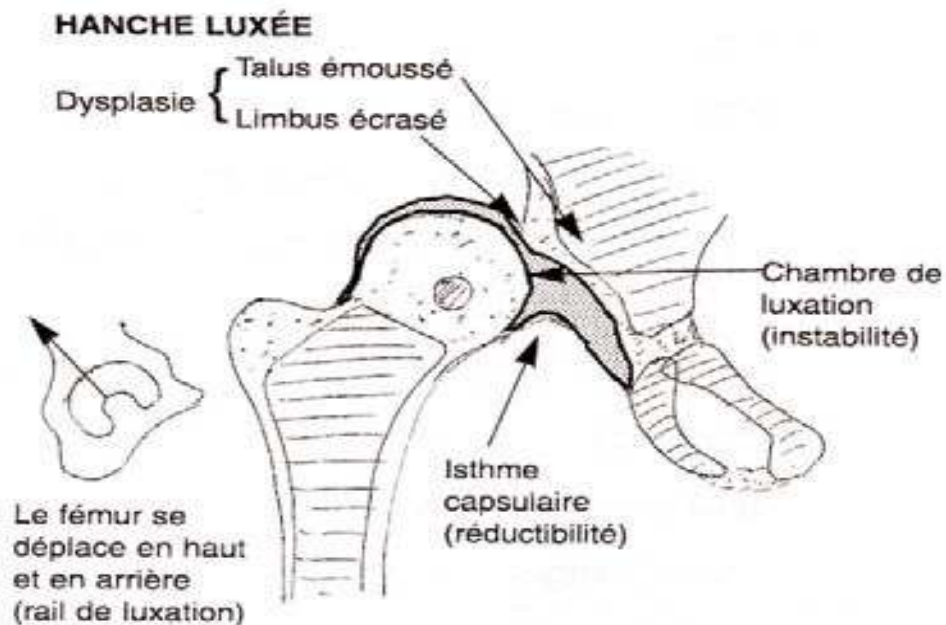
La luxation serait la conséquence d'un conflit cervico-cotyloïdien. Le colfémoral vient buter sur le rebord de la cupule. Celle-ci forme le billot d'une éventuelle luxation si l'amplitude du mouvement dépasse les possibilités maximales de mobilité de la prothèse.

Le positionnement serait alors prépondérant :

- Trop antéversé et/ou trop verticalisé, il limite la mobilité en rotation externe source de luxation antérieure.

- Trop horizontalisé et peu antéversé, il entrave la flexion surtout si associé à une rotation interne et adduction : la luxation est postérieure.

Le traitement de l'instabilité est discuté. Il est d'abord orthopédique par réduction sous anesthésie générale suivi d'une traction collée jusqu'à reprise d'un plein contrôle musculaire. Le recours à la réduction chirurgicale s'impose en cas d'irréductibilité.



**Fig hanche luxée**

**Figure 9 : hanche luxée [8]**

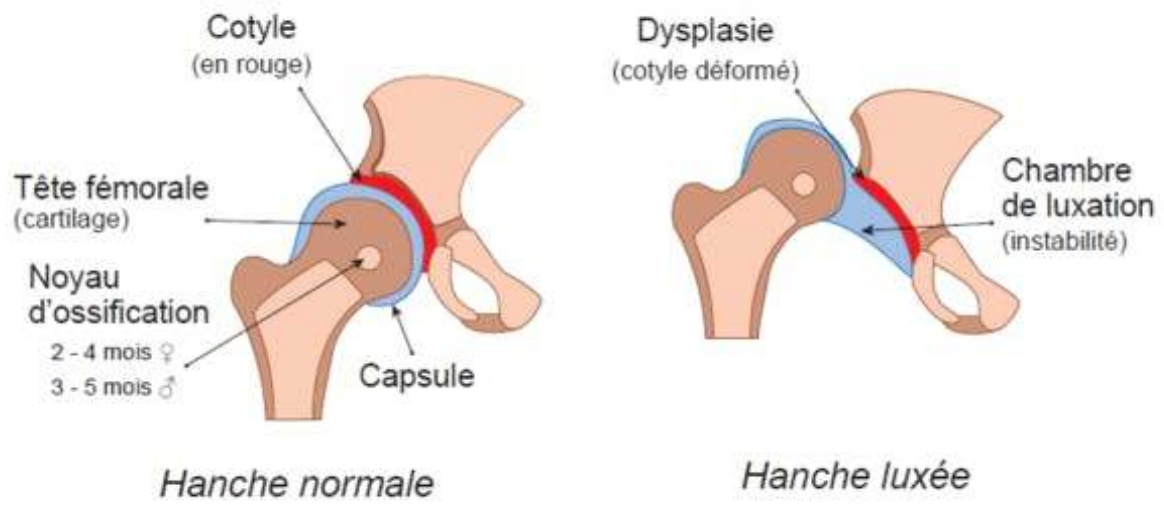


Figure 10 : comparaison entre hanche normale et luxée [8]

## Luxation de la hanche



Figure 11 : luxation de la hanche [8]

**b- Les descellements :**

Le descellement aseptique est le problème évolutif le plus préoccupant d'une arthroplastie totale de hanche. Ce problème consiste en une faillite progressive de la fixation des implants. Les descellements des prothèses totales de hanche sont liés à des facteurs mécaniques (déviations de contraintes) et biologiques (réactions au débris d'usure de la prothèse : polyéthylène, ciment, métal). Il existe de nombreuses classifications des dégâts osseux, pour la plupart très complexes, nous utilisons celle de la SOFCOT de 1988 qui distingue quatre stades de dégradation à la cotyle, commun au fémur. [8]

Cotyle	fémur
1- capital osseux correct	1- corticales correctes + lyse de Merckel
2- cotyle continu fragile, voire pellucide + trou au fond	2- corticale externe amincie, bonne corticale interne
3- disparition de deux parois	3- corticale interne en partie disparue sous le petit trochanter
4- disparition de plus de deux parois et/ou fracture	4- Fémur pellucide ou disparu

**Tableau 1 :** Classification de la SOFCOT [8]

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

Radiologiquement, les liserés fémoraux et cotyloïdiens sont la traduction radiologique d'un descellement, quelle que soit la cause. Les liserés sont définis comme tout espace clair apparaissant au cours de l'évolution et sont recherchés dans chaque zone de l'interface os-implant. Lorsque leur origine est septique, ils sont plus volontiers d'apparition précoce, d'évolution rapide et siégeant souvent autour des deux pièces prothétiques.

Le traitement de descellement est la reprise chirurgicale qui est toujours difficile, l'intervention sera nécessaire, elle devra être précoce pour ne pas atteindre la nécessité de reconstruction osseuse tant au niveau du fémur que du bassin.

A l'état actuel des connaissances, cette complication ne peut être éradiquée. Seule une technique opératoire correcte entre des mains entraînées ainsi qu'un choix judicieux des moyens de fixation sont en mesure de diminuer la fréquence des descellements. [8]



Figure 12 : descellement de la tige [8]

### C- L'usure :

Elle est théoriquement presque absente dans les prothèses métal-métal, mais elle n'est pas tout à fait anodine puisqu'il est fort possible que les fines particules métalliques (chrome-cobalt), issues de cette usure, aient un rôle dans certaines réactions de l'os aboutissant au descellement. Les prothèses métal-polyéthylène seraient plus exposées à l'usure. [8]

## 1.6. Notions de biocompatibilité

### 1.6.1. Introduction

Le préfixe **bio-** est omniprésent de nos jours, des yaourts que nous consommons au carburant des automobiles. Cette mode provient d'une absence de définition de chacun

des néologismes. Ce n'est pas le cas de la biocompatibilité qui a fait l'objet d'une conférence de consensus et dont l'évaluation suit une norme ISO.

Pendant des années, biocompatibilité a été synonyme d'inertie, c'est-à-dire qu'un matériau posant aucun problème biologique était considéré comme biocompatible.

En fait, la biocompatibilité est différente de la tolérance à un matériau car elle suppose une réponse appropriée de l'hôte. Par exemple, un alliage précieux est biocompatible s'il est utilisé pour réaliser une coiffe, mais non biocompatible s'il sert à faire un implant car il ne sera pas ostéointégré.

La biocompatibilité englobe toutes les réponses de l'organisme à la mise en place d'un biomatériau, elle ne peut donc pas être évaluée par un test unique, qui ne permet au mieux que l'évaluation d'une seule de ses facettes.

La biocompatibilité doit être évaluée par une série de tests donnés par la norme ISO. Celle-ci étant valable pour tous les dispositifs médicaux, quel que soit le domaine d'application médicale, elle ne donne que des directives générales. Il y est donc spécifié que le protocole, la réalisation et l'interprétation des résultats doivent être confiés à des spécialistes. [9]

La biocompatibilité est la capacité d'un biomatériau à remplir une fonction spécifique avec une réponse appropriée de l'hôte.

La biocompatibilité a longtemps été synonyme d'inertie du matériau, c'est-à-dire liée à l'absence de réponse de l'hôte et à l'absence de dégradation par l'hôte.

L'or, par exemple, peut être défini comme un matériau biocompatible ou pas en fonction du but dans lequel il est employé : il est considéré comme biocompatible s'il est utilisé pour une restauration coronaire mais ne l'est pas s'il est employé comme implant orthopédique car il n'induit pas, comme le titane, d'ostéointégration. [9]

## 1.7. Biomatériaux

### 1.7.1. Définitions

Un biomatériau est un matériau non vivant utilisé dans un dispositif médical, à des fins thérapeutiques ou non, et appelé à interagir avec les systèmes biologiques.

Selon cette définition, une greffe n'est donc pas un biomatériau. Par contre, une coiffe ou une lentille cornéenne en est un.

Les biomatériaux sont classés en classe I, II<sub>a</sub>, II<sub>b</sub> et III, en fonction de la durée et de la nature du contact ainsi que de l'origine chimique du biomatériau (*e.g.* métallique).

En fonction de ce classement les biomatériaux n'auront pas à subir les mêmes tests : les biomatériaux dentaires sont classés II<sub>a</sub>. Les biomatériaux dentaires devront donc subir obligatoirement les tests suivants : génotoxicité, cytotoxicité, sensibilisation et implantation. [9]

### 1.7.2. Élaboration des biomatériaux

Les procédés d'élaboration et de mise en forme des matériaux biologiques sont très divers en raison de la multitude des produits proposés. Comme pour tous les domaines récemment explorés, les modes de mise en forme des biomatériaux sont inspirés de ceux propres à d'autres domaines (frittage, coulée, forgeage, usinage, injection, projection plasma, etc...). Une attention particulière est portée à la présence d'impuretés ou à toutes formes de contamination ou de pollution qui peuvent avoir, même à de faibles concentrations, une grande influence sur le comportement biologique. Ainsi la stérilisation est une étape obligatoire. Différents procédés sont proposés mais l'irradiation aux rayons gamma sur le matériau préemballé est aujourd'hui recommandée. [10]

### 1.7.3. Domaines d'application des biomatériaux

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

**❖ En ophtalmologie :**

Lentilles (souvent exclues du domaine pour cause de brièveté du contact) ;

Implants ;

Coussinets de récupération ;

Produits visqueux de chambre postérieure.

**❖ En odontologie – stomatologie :**

Matériaux de restauration et comblement dentaire et osseux ;

Traitements prophylactiques ;

Orthodontie ;

Traitement du parodonte et de la pulpe ;

Implants ; Reconstruction maxillo-faciale.[10]

**❖ En chirurgie orthopédique :**

Prothèses articulaires (hanche, coude, genou, poignet,...) ;

Ligaments et tendons artificiels ;

Cartilage ;

Remplacement osseux pour tumeur ou traumatisme ;

Réparation de fractures (vis, plaques, clous, broches) ;

Matériaux de comblement osseux injectable.

**❖ En cardiovasculaire :**

Valves cardiaques ;

Coeur artificiel ;

Assistance ventriculaire ;

Prothèses vasculaires ;

Matériels pour angioplastie luminale coronarienne et stents ;

Cathéters endoveineux.

❖ **En urologie/ nephrologie :**

Poches, cat héters et tubulures pour dialyse péritonéale ;

Rein artificiel ;

Matériaux pour traitement de l'incontinence.[10]

❖ **En endocrinologie-chronotherapie :**

Pancréas artificiel ;

Pompes portables et implantables ;

Systèmes de libération contrôlée de médicaments ;

Biocapteurs.

❖ **En chirurgie esthétique :**

Matériaux et implants pour chirurgie esthétique ;

Drains de chirurgie ;

Colles tissulaires ;

Peau artificielle ;[10]

#### 1.7.4. Différentes classes des biomatériaux

En fonction des critères de biocompatibilité cités précédemment des biomatériaux de propriétés mécaniques et électrochimiques très intéressantes ont été développés. Ces biomatériaux sont de type métalliques, céramiques ou polymères. Les premiers implants utilisés en arthroplastie ont été élaborés en matériaux métalliques. Les biomatériaux tels que les céramiques et les polymères connaissent actuellement un développement important par leurs caractéristiques mécaniques intéressantes, et présentent des inconvénients liés à leurs structures. Néanmoins, les biomatériaux métalliques restent les plus fiables par la maîtrise acquise de la modélisation de leurs propriétés mécaniques et chimiques.[10]

##### 1.7.4.1. Biomateriaux métalliques

Les tiges et les têtes ainsi que la plupart des coques externes sont élaborées en matériaux métalliques qui sont essentiellement utilisés en orthopédie (clou, vis, plaques, articulations), en stomatologie (plombages, prothèses, pièces dentaires) ou chirurgie. Les alliages métalliques utilisés en arthroplastie se subdivisent en trois groupes. [10]

##### 1.7.4.2. Alliages à base de titane

Deux types d'alliages sont utilisés : le Protasul 64 WF de nuance (Ti6Al4V) et le Protasul 100 de (Ti6Al7Nb). Contrairement au premier ce dernier ne contient pas de vanadium. Cet élément semble être à l'origine de réactions d'intolérance. Les deux alliages présentent d'excellentes propriétés de résistance à la fatigue. Cependant leur très faible dureté limite leur utilisation comme surface de frottement. Leur emploi comme aire de contact peut conduire à une usure abrasive du dioxyde de titane et à un risque trop important de corrosion en contact direct avec le matériau adhésif.

Les Protasul 64 WF et le 100 sont de propriétés mécaniques de résistance plus élevées que les aciers inoxydables par exemple et les alliages Cobalt-Chrome. Par contre, leur module de Young est environ deux fois moins important que celui de ces deux alliages comme le montre le Tableau I. Les alliages de titane présentent une très bonne résistance à la corrosion

et surtout des propriétés mécaniques, (module de Young, résistance à la rupture et résistance à la fatigue), largement plus importantes que celles des autres biomatériaux (polymères, céramiques, ou métalliques).

Les alliages de titane présentent la possibilité de réduction du module d'élasticité tout en gardant une valeur élevée de la résistance métallique. En effet, les alliages caractérisés par le couple de propriétés : module de Young (faible) et résistance mécanique (élevée), sont recherchés. Les alliages de titane permettent l'obtention d'un tel couple.

Le but recherché dans ce cas est d'avoir un module de Young de l'implant comparable à celui de l'os. La réduction du module d'élasticité de l'implant à base de titane peut être obtenue par le développement d'une couche poreuse en surface, d'une part, par le dépôt d'une éponge de l'alliage à base d'hydroxyapatite ou de céramique, ou par l'utilisation des alliages  $\beta$  (TNZT) métastables d'autre part. Ces procédés permettent d'atteindre une valeur du module de Young égale au double de celle de l'os. [10]

Alliages	Microstructure	Module d'élasticité E(Gpa)
Ti-6Al-4V	$\beta + \alpha$	100-105
Ti Commerciallement pur	$\alpha$	100 -105
Ti-15Mo-3Nb-0.3O	$\beta_m$	80
Ti-35Nb-7Zr-5Ta (TNZT)	$\beta_m$	55-60

**Tableau 2** : Composition et propriétés mécaniques des alliages forgés cas du Protasul 10.[10]

L'augmentation de la résistance à la rupture des alliages de titane est le résultat du procédé unique ou combiné des techniques suivantes :

✓ **1 ère technique** : Ajout d'éléments d'addition de rayons atomiques différents conduisant à un durcissement par substitution (Tableau II.4) ou par insertion (O, N, H). Cette dernière étant plus rentable parce qu'elle entraîne des contraintes plus importantes dans le réseau cristallin.

Elément	Cu	V	Cr	Mo	Mn	Ni	Fe	Co
<b>Durcissement (Mpa par % Pd.)</b>	14	19	21	27	34	35	46	48

**Tableau 3:** Durcissement par substitution. [10]

✓ **2 ème techniques** : Réalisation d'un traitement thermique (trempe revenu) dont l'objectif est de former une phase  $\alpha$  de taille fine à partir d'une phase initiale martensitique.

✓ **3 ème technique** : Réduction de la taille des grains conduisant à une augmentation de la résistance mécanique conformément à la loi de Hall et Petch.

$$\sigma_e = \sigma_0 + K\varphi^{-1/2} \text{ Ou : } \sigma_0 : \text{ constante ; } K : \text{ constante et } \varphi : \text{ diamètre des grains}$$

Ce phénomène est d'autant plus efficace en domaine biphasé que les grains d'une phase entravent la croissance de l'autre.[10]

#### 1.7.4.3. Alliages à base de cobalt :

De par les résultats obtenus dans le cas de leur utilisation en odontologie pour l'élaboration des prothèses, leur application a été étendue à l'arthroplastie. Ces alliages ont quasiment un comportement élastique et sont très durs. Ils sont obtenus par moulage ou par forgeage. Les alliages élaborés par le premier procédé présentent une composition chimique : 63-65% Co, 26-30% Cr, 4-7% Mo et environ 2.5% Ni ; de par leur excellente dureté, ils présentent une très bonne résistance au frottement mécanique, d'où leur utilisation comme surface de frottement. Les alliages Cobalt-Chrome sont essentiellement utilisés en chirurgie cardiovasculaire et orthopédique (Vitalium).

Le carbone améliore la coulabilité de ces alliages mais sa concentration doit être limitée < 0.35% afin d'éviter la formation de carbures dont la présence réduit considérablement la propriété de ductilité du matériau. Malgré la présence du Chrome en surface assurant une très bonne résistance à la corrosion, du fait de la formation spontanée d'une couche superficielle d'oxydes stables ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ), ce dernier joue le rôle de couche protectrice. Il y a

toujours une dissolution passive du métal. Une addition de 4-7 % de Molybdène ou de Nickel conduit à un durcissement par substitution dû aux différences de rayon atomique avec le Cobalt. Cependant, une étude a montré que dans les zones d'implant soumises à des frottements, l'arrachement de particules de tailles ( 0.5 à 35  $\mu\text{m}$ ) contenant des ions toxiques  $\text{Cr}^{6+}$  et  $\text{Co}^{2+}$  pouvant conduire au relâchement spontané des tissus entourant la prothèse. Comparativement aux aciers inoxydables, ces alliages sont très rigides et présentent une excellente résistance à la corrosion.[10]

#### 1.7.4.4. Aciers inoxydables :

Les implants utilisés dans la prothèse totale de hanche sont dans ce cas en aciers inoxydables de structure austénitique ; le 316L contenant 0,03% C, 17 % Cr, 12 % Ni et 2%Mo. De par sa grande rigidité il est pratiquement l'acier orthopédique le plus fiable. Il est utilisé pour l'élaboration d'implants permanents comme par exemple les prothèses. Il contient au moins 12% de Cr dont le but est d'assurer une excellente passivation formant une couche d'oxyde de chrome. Le carbone permet d'améliorer la résistance de l'alliage à la corrosion en milieu biologique. L'acier inoxydable présente une sensibilité élevée à la corrosion in vivo caractérisée par l'apparition d'ions ( $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{6+}$ ) à chaque fois qu'il y a un micromouvement de l'implant.

Les aciers austénitiques présentant une dureté très élevée et une ténacité très importante sont surtout utilisés pour les articulations artificielles (tige ou tête d'articulation). L'amélioration de leurs résistances à la corrosion nécessite une concentration en nickel variant entre 13 et 14%. Une concentration en molybdène supérieure à 2 % améliore la résistance contre la corrosion perforante alors qu'une faible teneur en carbone permet d'éviter la formation de précipités (carbures) et de martensite de formation.[10]

#### 1.7.4.5. Les Céramiques :

Les premières céramiques utilisées sont l'alumine  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et la zircone  $\text{ZrO}_2$ . Actuellement, deux céramiques bioactives à base de phosphate de calcium sont développées : Hydroxyapatite et les phosphates tricalciques.[10]

#### 1.7.4.6. Céramiques bio-inertes :

##### ➤ Alumine

L'usure prononcée du polyéthylène a poussé des chirurgiens à son remplacement, par un matériau plus résistant au frottement. L'alumine est le matériau le mieux adapté pour remplir cette fonction. Cette céramique doit satisfaire certaines propriétés désirées telles que :

- densité supérieure à 3,93 ;
- Taille de grains inférieure à 6 micromètres ;
- Résistance à la flexion  $\geq 500$  MPa ;
- Résistance à la compression  $> 4\ 000$  MPa ;
- Résilience – résistance aux chocs :  $45\ \text{N/cm}^2$ .

❖ L'alumine présente les *avantages* suivants :

- Une densité relativement élevée ;
- Une très bonne résistance à la corrosion,
- Une bonne biotolérance de forme massive ou de particules,
- Etat de surface parfait après polissage, caractérisé par le paramètre  $R_a=0,01\ \mu\text{m}$ ,
- Une excellente résistance à l'usure.

Cependant, elle présente les inconvénients suivants :

- Leur très grande résistance aux chocs mécaniques leur confère une faible propriété d'amortissement ;[10]

- Une différence trop importante entre son module de Young (380 GPa), et ceux de l'os sous chondral ( $\approx 0,2$  à  $2,2$  GPa) et du ciment ( $\approx 3$  GPa). De par cet écart la cupule élaborée en alumine conduit à un taux de descellement beaucoup plus important que celui provoqué par l'utilisation d'une cupule en polyéthylène cimentée.[10]

TOOMS a constaté une usure caractérisée par la présence de particules d' $Al_2O_3$  ou de rupture dans le cas de systèmes alumine – alumine. D'autre part, cette céramique doit être de haute pureté. La présence d'impuretés constitue le siège de concentration de contraintes et peut conduire à l'amorçage de fissures inter granulaires.[10]

### ➤ La zirconie

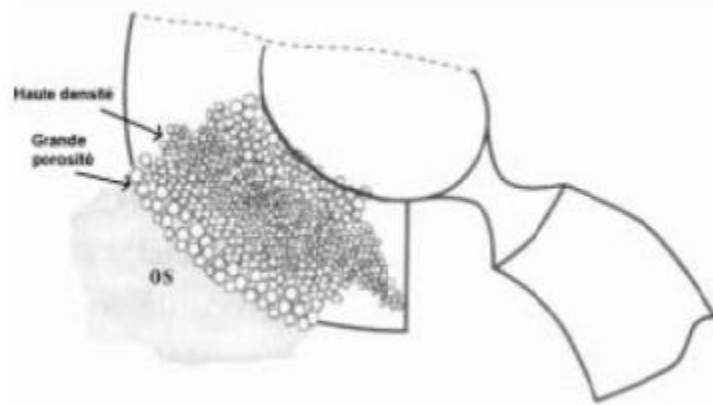
C'est une céramique souvent stabilisée par l'addition d'autres céramiques telles que ( $MgO, CaO, Y_2O_3, Al_2O_3, \dots$ ) dont le taux varie entre 5 et 10%. Tout comme l'alumine elle présente l'avantage d'avoir :

- une bonne résistance à la compression : 2 500 MPa;
- une bonne résistance à l'usure et au frottement ;
- un module de Young relativement élevé : 210 GPa ;
- une bonne biotolérance massive ou granulaire ;
- une densité élevée : 6,02 ;
- une bonne résistance à la flexion : 900 MPa ;

Comparativement à celles de l'alumine les propriétés de la zirconie sont de manière générale relativement plus faibles.

- L'utilisation de la zirconie comme matériau pour l'élaboration des implants a conduit à la rupture fragile de la tête fémorale. Actuellement les céramiques TZP (Tétragonal-Zirconia-Polycrystals de composition  $ZrO_2 + 3\% Y_2O_3$ ) sont utilisées comme prothèses totales de hanche. Des matériaux céramiques contenant une grande densité de pores (céramiques

poreuses) ont été développées afin notamment d'adapter le module d'élasticité de l'implant à celui de l'os (Fig.13). [10]



**Figure 13** : Cavités articulaires d'une céramique à forte densité de pores, d'après Schmid.[10]

#### 1.7.4.7. Céramiques bioactives :

Ces céramiques ont été développées afin que leurs caractéristiques chimiques tendent vers celles de l'OS, autrement dit, elles doivent présenter une composition chimique la plus proche possible de celles de l'os naturel. Des travaux récents ont montré que les matériaux céramiques et les verres à base de phosphore et de calcium présentent une excellente bioactivité. En effet, de structures et de rapport calcium sur phosphore (Ca/P) comparables à ceux de la matière osseuse (l'os contient 60 à 70 % d'hydroxyapatite), les céramiques hydroxyapatites (HAP) et phosphates tricalciques (TCP) de formules chimiques respectives :  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$  et  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ , sont essentiellement utilisés comme revêtements d'épaisseurs proches. Ce revêtement a pour rôle de faciliter l'incorporation de la prothèse dans le tissu humain sans ciment. Il est à noter cependant que les prothèses particulièrement métalliques, sont souvent assemblées à l'os par des ciments polymères (PMMA).

L'application de ces ciments conduit parfois à un relargage de monomère nocif sous un échauffement local important (environ 80°C) pouvant provoquer la nécrose des tissus environnants.[10]

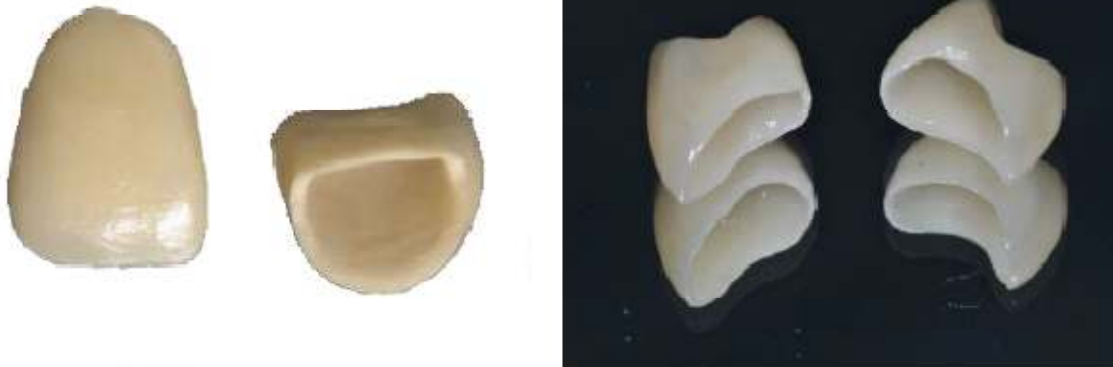
L'utilisation des céramiques hydroxyapatites et phosphates tricalciques en chirurgie reconstructive dépend de leurs résorptions. La vitesse de résorption peut être optimisée en jouant sur le rapport Ca/P sur la porosité ou encore sur la concentration. Il est à noter que la résorption peut intervenir suivant différents modes de dégradations (chimiques, cellulaires, ou enzymatiques) dans ce cas, la dissolution des céramiques intervient grâce à des cellules voisines des ostéoclastes et conduit à la libération d'ions de phosphore et de calcium.[10]

#### 1.7.4.8. Céramiques dentaires :

Au cours des 10 dernières années, l'application des procédés de haute technologie a conduit au développement de nouveaux matériaux céramiques pressés, injectés et «slipcasting». Les céramiques classiques, peut être considéré comme céramique tout matériau inorganique, fragile, composés d'oxydes, de carbures, de nitrures et de borures. Les céramiques présentent des liaisons chimiques fortes de nature ionique ou covalente et mis en forme à haute température à partir d'une poudre dont la consolidation se fait par frittage, cristallisation ou prise par un liant hydraulique. Le frittage est un traitement thermique avec ou sans application de pression externe.

En dentisterie, les céramiques sont essentiellement employées dans des applications prothétiques mais peuvent également être utilisées en implantologie, en orthodontie, en matériau de restauration esthétique comme dans le cas d'inlays, onlays ou facettes (Fig. 14).

La plus grande partie des nouveaux systèmes très sophistiqués apparus ces dernières années sont des améliorations technologiques d'un produit apparu il y a plus d'un siècle.[10]



**Figure 14** : céramiques dentaires.[10]

Les céramiques et les verres sont utilisés en tant que matériaux de comblement osseux, pour les prothèses de hanche, les implants dentaires, les implants de l'oreille interne et les valves cardiaques. Cette classe de biomatériaux peut être divisée en deux sous-catégories : les céramiques bio-inertes et les céramiques bioactives tableau 3.

Dans le tableau ci-après, sont cités les biomatériaux les plus couramment utilisés en fonction de leur domaine d'utilisation.

céramique	Formule chimique	Type
Alumine	$Al_2O_3$	Bioinerte
Zircone	$ZrO_2$	Bioinerte
Barreier	$Na_2CaOP_2O_5.Si$	Bioinerte
Hydroxyapatite	$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$	Bioinerte
Phosphate tricalcique	$Ca_3(PO_4)_2$	Bioactive+biorésorbable

**Tableau 4** : principales céramiques utilisées pour les applications médicales. [10]

#### 1.7.4.9. Polyéthylène :

Comparativement aux alliages métalliques et à la céramique le polyéthylène, matériau viscoélastique est le plus fréquemment utilisé en orthopédie pour l'élaboration des cupules.

C'est un matériau qui présente un module de Young (0,7GPa) comparable à celui de l'os et du ciment.

❖ Il présente les avantages suivants :

- Faible module de Young comparable à ceux de l'os et du ciment ;
- Excellentes propriétés d'amortissement qui permettent d'assurer l'ancrage os-ciment ;
- Excellente biocompatibilité ;
- Le polyéthylène présente l'inconvénient de s'user par abrasion.

Le résultat de cette usure est l'existence d'un troisième corps ou d'irrégularités sur la surface (métal ou céramique) en regard du polyéthylène par adhérence (liée à l'élimination par le frottement des irrégularités de surface du polyéthylène par fatigue (lié au vieillissement et apparaissant au-delà de la 8ème année), ou par fatigue. L'épaisseur du polyéthylène détermine la durabilité des prothèses cimentées. Celle-ci croît et ce paramètre atteint une valeur de 10mm (8mm en fond de rayures). C'est ainsi que la fonction primordiale du polyéthylène est d'assurer une distribution homogène des charges et d'éviter leur concentration localisée dans le ciment autour de la cupule. Ce comportement permet d'augmenter considérablement la durée de vie des prothèses. [10]

L'utilisation du polyéthylène conduit à sa déformation. En effet, un tel matériau, sous l'effet de la charge appliquée flue plus faiblement. Son écoulement plastique (fluage) conduit à un endommagement du ciment par frottement interracial et par conséquent au descellement. [10]

#### 1.7.4.10. Métaux nobles

A cette catégorie, on rattache le tantale, le palladium, le platine, l'or, l'argent, l'iridium et l'eniobium. La plus connue est l'utilisation de l'or en dentisterie. Le coût élevé de ces matériaux rend leur utilisation de plus en plus rare. [10]

#### 1.7.4.11. Métaux purs

Leur utilisation est actuellement très limitée (seul le titane pur est employé en Grande-Bretagne), bien que, par le passé, de nombreux essais aient été réalisés avec le fer, le plomb, le cuivre, le zinc, l'or et bien d'autres métaux. L'insuffisance de leurs propriétés mécaniques, de leur résistance à la corrosion ou de leur biocompatibilité les a fait rapidement abandonner. [10]

#### 🚧 Avantages et inconvénients :

Les métaux utilisés comme biomatériaux ont des limites d'élasticité et des résistances à la rupture élevées.

-Ils sont conçus pour résister à la corrosion.

-Leur usage est très répandu en orthopédie: articulations de remplacement au niveau de la hanche ou du genou.

-Les implants réduisent la douleur et permettent une récupération de la fonction des articulations dans lesquelles les cartilages naturels ont été endommagés.

-Des plaques et vis métalliques sont largement utilisées pour maintenir en place des os fracturés (peuvent être enlevés ou laissés en place après guérison selon les cas).

-Le point faible des métaux est leur susceptibilité à la corrosion qui a mené à la sélection d'alliages (Titane, Cobalt-Chrome).

Sur le tableau 4 sont regroupés les matériaux utilisés en implantologie dentaire. [10]

**Tableau 5 :** Quelques biomatériaux métalliques et leur usage.[10]

<b>Biomatériaux « Métaux »</b>	<b>Utilisations</b>
Acier inoxydable	Remplacement mixte, fracture osseuse fixation, valves cardiaques, des électrodes
Titane et alliages de titane	Joint de Remplacement, revêtements de surface sur le total des remplacements articulaires, échafaudages cellulaires
Alliages cobalt-chrome	Joint de remplacement, fracture osseuse fixation
Or	obturations et les couronnes, les électrodes dentaires
Argent	Fils de pacemakers, matériel de suture, les amalgames dentaires
Platine	Électrodes, de neurones périphériques stimulations

# **Partie théorique**

## **Chapitre 2: Généralités sur le matériau étudié**

## Chapitre 2 : Généralités sur le matériau étudié

### 2.1. Introduction

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

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

**Tableau 6 :** Certaines caractéristiques importantes du titane comparées à celles d'autres matériaux métalliques. [11]

	Ti	Fe	Ni	Al
Melting Temperature (°C)	1670	1538	1455	660
Allotropic Transformation (°C)	$\beta \xrightarrow{882} \alpha$	$\alpha \xrightarrow{912} \gamma$	-	-
Crystal Structure	bcc $\rightarrow$ hex	fcc $\rightarrow$ bcc	fcc	fcc
Room Temperature E (GPa)	115	215	200	72
Yield Stress Level (MPa)	1000	1000	1000	500
Density (g/cm <sup>3</sup> )	4.5	7.9	8.9	2.7
Comparative Corrosion Resistance	Very High	Low	Medium	High
Comparative Reactivity with Oxygen	Very High	Low	Low	High
Comparative Price of Metal	Very High	Low	High	Medium

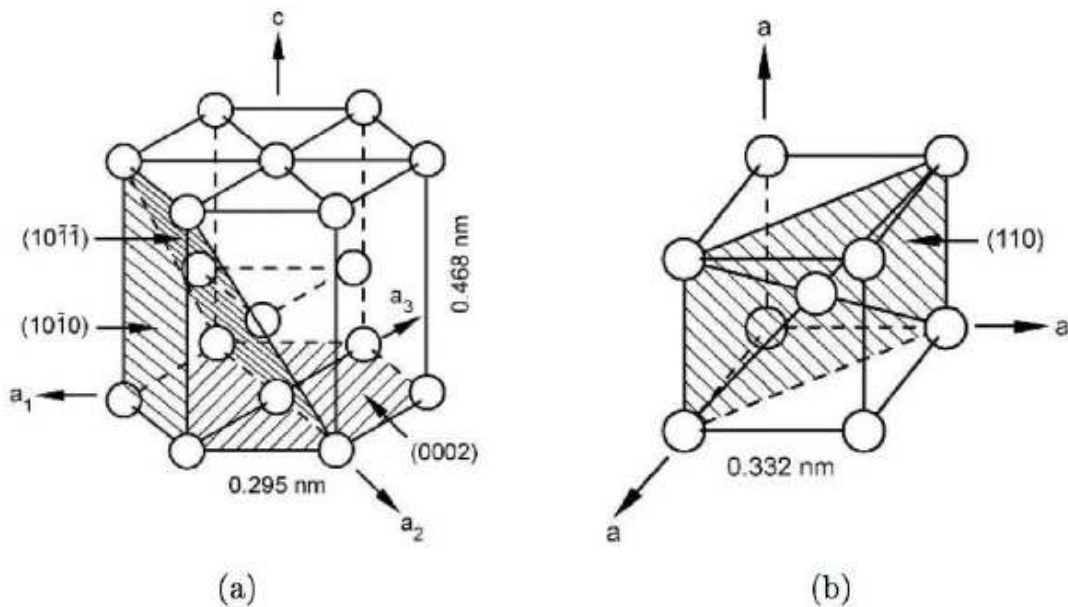
Bien que sa métallurgie extractive soit particulièrement complexe et coûteuse, le titane et ses alliages présentent des caractéristiques attrayantes rendant son utilisation de plus en plus conséquente durant ces dernières décennies (Tableau B.1). En effet, leur grande résistance associée à une faible densité et leur excellente résistance à la corrosion en font une famille de matériaux de choix dans des domaines comme le biomédical, l'industrie chimique, l'aérospatial mais aussi et surtout le domaine de l'aéronautique où l'optimisation de masse est un objectif majeur. Ainsi, les alliages de titane offrent des opportunités importantes d'allègement des structures en remplacement des aciers ou des superalliages base nickel par exemple. [11]

Au préalable, afin de pouvoir interpréter les états métallurgiques résultant des différents traitements thermomécaniques réalisés au cours de cette étude, il est intéressant de se familiariser avec les propriétés métallurgiques du titane et de ses alliages. Dans la suite de ce chapitre, les différentes phases susceptibles d'exister dans cette classe de matériaux vont donc être recensées ainsi que les différentes transformations structurales pouvant intervenir lors de traitements postérieurs. [11]

## 2.2. Le titane pur

### 2.2.1. Structure et formes allotropiques

Le titane pur est un métal de la colonne IVB de la classification périodique des éléments et possède la configuration électronique suivante :  $[\text{Ar}] 4s^2 3d^2$ . Il présente deux structures cristallographiques différentes stables respectivement à basse et à haute température : la phase  $\alpha$  et la phase  $\beta$  (Fig.1). [11]



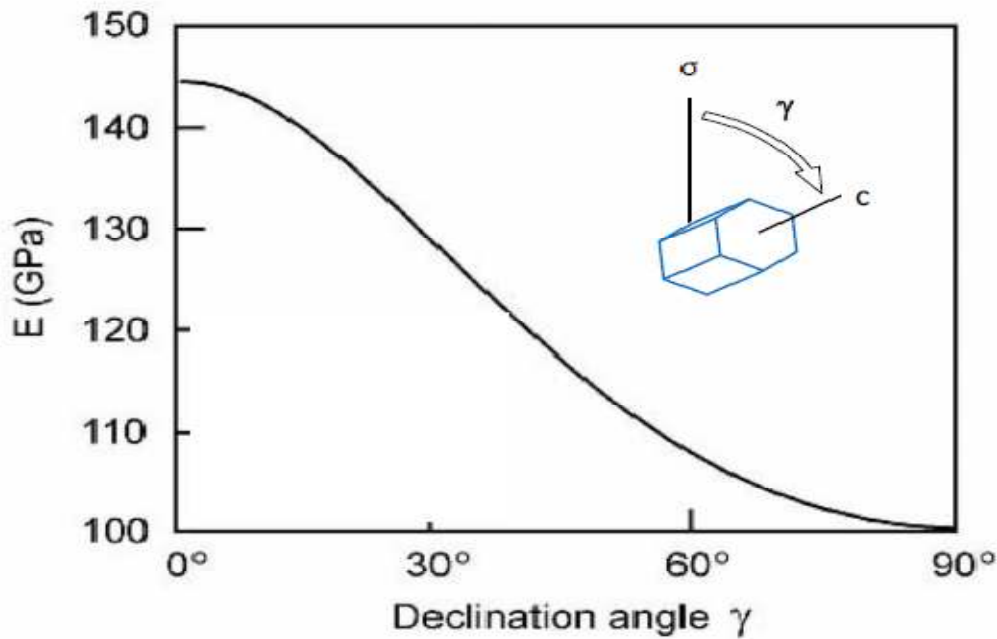
**Figure 15:** Représentation schématique de la maille conventionnelle de la phase  $\alpha$  (a) et de la phase  $\beta$  (b) du titane pur. [11]

A température ambiante et sous pression atmosphérique, le titane pur présente une structure cristalline de type hexagonale compacte (groupe d'espace n°194 P63/mmc), appelée phase  $\alpha$ , de paramètre de maille  $a$  et  $c$  valant respectivement 0,295nm et 0,4682nm (Fig. .2).

Ces valeurs conduisent à un rapport  $c/a$  égal à 1,587 sensiblement inférieur au rapport de compacité idéale ( $\sqrt{8/3} = 1,633$ ). La phase  $\alpha$  est qualifiée de ce fait d'hexagonal pseudo compact. Aussi, cette phase comporte trois types de plans denses, le plan basal (0001), les plans prismatiques  $\{10\bar{1}0\}$  et pyramidaux  $\{10\bar{1}1\}$ . Ainsi, la plus grande multiplicité de plans de glissement ou de maclage confère au titane une plus grande ductilité par rapport à d'autres métaux hexagonaux (ex : Zn ou Mg). De plus, le caractère anisotrope intrinsèque de la structure cristallographique hexagonale de la phase  $\alpha$  a des conséquences importantes sur les propriétés élastiques du titane et de ses alliages. [11]

Le module d'élasticité  $E$  d'un monocristal de titane pur  $\alpha$  à température ambiante varie en fonction de la déclinaison de l'angle  $\gamma$  par rapport à l'axe  $c$  (Fig .3).

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



**Figure 16:** Variation du module d'élasticité en fonction de la déclinaison de l'angle  $\gamma$ . [11]

La phase  $\alpha$  reste stable jusqu'à la température de transformation ( $882^\circ\text{C}$ ), au-delà et jusqu'à la température de fusion ( $1670^\circ\text{C}$ ), le titane pur présente une structure cubique centrée (grouped'espace n°229  $\text{Im}\bar{3}\text{m}$ ). La phase ainsi formée, de paramètre de maille  $a = 0,332\text{nm}$ , est nommée phase  $\beta$  (Fig B.4). A l'inverse de la phase  $\alpha$ , le module d'élasticité de la phase  $\beta$  du titane pur ne peut pas être mesuré car cette dernière n'est pas stable à température ambiante. Cependant et de manière générale, la phase  $\beta$  possède un module élastique plus faible que celui de la phase  $\alpha$  dans les alliages de titane. [11]

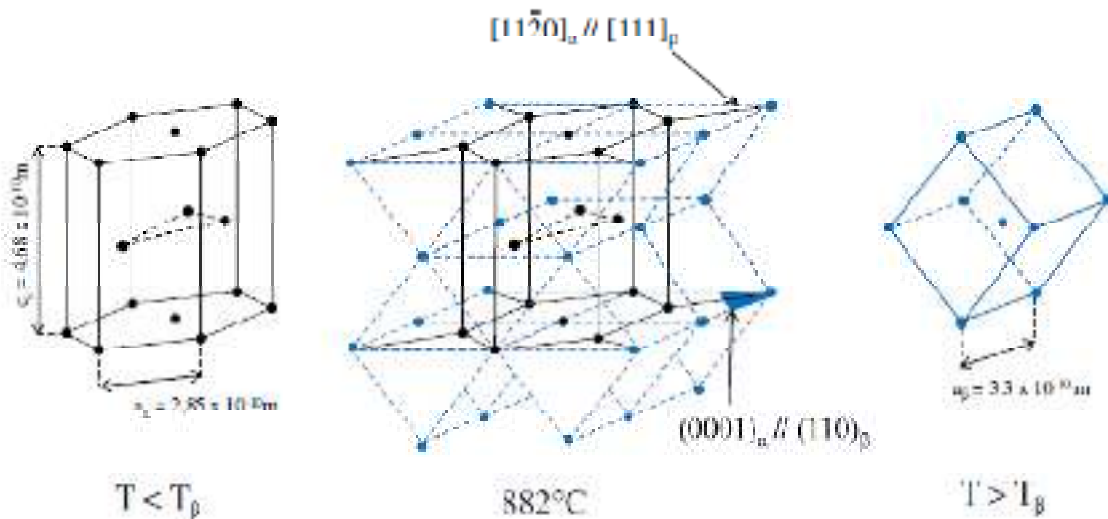
### 2.2.2. Transformation allotropique

Le titane pur exhibe une transformation allotropique  $\beta \leftrightarrow \alpha$  de type martensitique au voisinage de  $882^\circ\text{C}$  appelée « transus  $\beta$  » ( $T_\beta$ ). Le passage de la phase  $\beta$  à la phase  $\alpha$  se fait par un très faible déplacement coordonné d'atomes (inférieur à une distance interatomique) et par un léger réarrangement atomique selon des relations d'orientation particulières. Cette relation d'orientation cristallographique entre  $\alpha$  et  $\beta$  a été étudiée la première fois sur le zirconium par Burgers et a été confirmée plus tard pour le titane.

- Elle a été nommée la relation de Burgers :

$$\{110\}_{\beta} // \{0001\}_{\alpha} \text{ et } \langle 111 \rangle_{\beta} // \langle 11\bar{2}0 \rangle_{\alpha}$$

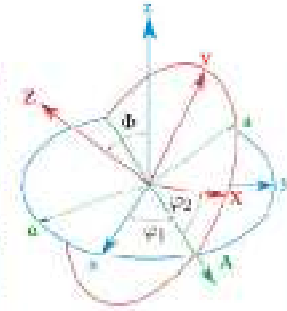
Il s'agit de la coïncidence d'un plan  $\{110\}_{\beta}$  du réseau cubique avec un plan basal  $\{0001\}_{\alpha}$  du réseau hexagonal, ainsi que des directions  $\langle 111 \rangle_{\beta}$  et  $\langle 11\bar{2}0 \rangle_{\alpha}$  (fig.). Ainsi, à partir de l'orientation cristalline d'un ex-grain  $\beta$ , la phase  $\alpha$  va pouvoir apparaître sous douze configurations cristallines différentes (Tableau B.2), qu'on appelle plus généralement variantes. [11]



**Figure 17 :** Représentation schématique de la transformation allotropique  $\beta \leftrightarrow \alpha$  dans le titane.[12]

**Tableau 7 :** Relations de Burgers entre le réseau cristallin de la phase  $\alpha$  et celui de la phase  $\beta$ , et angles d'Euler permettant le passage de la base orthonormée de la phase  $\beta$  à celle de la phase  $\alpha$ . [12]

Variantes	Relations d'épitaxie		Angles d'Euler		
	Plan	Direction	$\varphi_1$ (.,z)	$\Phi$ (.,A)	$\varphi_2$ (.,Z)
1	$(110)_\beta // (0001)_\alpha$	$[\bar{1}\bar{1}1]_\beta // [11\bar{2}0]_\alpha$	$-45^\circ$	$-90^\circ$	$-90^\circ$
2	$(110)_\beta // (0001)_\alpha$	$[\bar{1}\bar{1}1]_\beta // [11\bar{2}0]_\alpha$	$-45^\circ$	$90^\circ$	$90^\circ$
3	$(110)_\beta // (0001)_\alpha$	$[\bar{1}\bar{1}1]_\beta // [11\bar{2}0]_\alpha$	$45^\circ$	$90^\circ$	$90^\circ$
4	$(110)_\beta // (0001)_\alpha$	$[\bar{1}\bar{1}1]_\beta // [11\bar{2}0]_\alpha$	$45^\circ$	$-90^\circ$	$-90^\circ$
5	$(101)_\beta // (0001)_\alpha$	$[\bar{1}\bar{1}1]_\beta // [11\bar{2}0]_\alpha$	$-90^\circ$	$135^\circ$	$0^\circ$
6	$(101)_\beta // (0001)_\alpha$	$[\bar{1}\bar{1}1]_\beta // [11\bar{2}0]_\alpha$	$90^\circ$	$45^\circ$	$0^\circ$
7	$(\bar{1}01)_\beta // (0001)_\alpha$	$[\bar{1}\bar{1}1]_\beta // [11\bar{2}0]_\alpha$	$-90^\circ$	$45^\circ$	$0^\circ$
8	$(\bar{1}01)_\beta // (0001)_\alpha$	$[\bar{1}\bar{1}1]_\beta // [11\bar{2}0]_\alpha$	$90^\circ$	$135^\circ$	$0^\circ$
9	$(011)_\beta // (0001)_\alpha$	$[\bar{1}\bar{1}1]_\beta // [11\bar{2}0]_\alpha$	$0^\circ$	$135^\circ$	$0^\circ$
10	$(011)_\beta // (0001)_\alpha$	$[\bar{1}\bar{1}1]_\beta // [11\bar{2}0]_\alpha$	$180^\circ$	$45^\circ$	$0^\circ$
11	$(0\bar{1}1)_\beta // (0001)_\alpha$	$[\bar{1}\bar{1}1]_\beta // [11\bar{2}0]_\alpha$	$0^\circ$	$45^\circ$	$0^\circ$
12	$(011)_\beta // (0001)_\alpha$	$[\bar{1}\bar{1}1]_\beta // [11\bar{2}0]_\alpha$	$0^\circ$	$-135^\circ$	$180^\circ$



Ce mécanisme schématisé sur la figure montre qu'une direction compacte  $\langle 111 \rangle_\beta$  peut alors devenir une des trois directions compactes hexagonales  $\langle 11\bar{2}0 \rangle_\alpha$ . Il est démontré que ce mécanisme n'implique pas de manière directe de mécanisme de diffusion. Néanmoins, certaines études ont montré que les relations d'orientation étaient conservées même lorsque les vitesses de transformation étaient lentes. Ceci implique donc la présence de mécanismes diffusionnels avec apparition de la nouvelle phase activée par un mécanisme de germination et croissance plus classique mettant en jeu des déplacements atomiques sur des plus longues distances. Aussi peut-on généralement considérer que la transformation  $CC \rightarrow HC$  dans le titane se produit par une germination de nature athermique (via un mécanisme de cisaillement impliquant des déplacements atomiques à courte distance) et une croissance de type isotherme contrôlée par un processus diffusionnel. [13]

En conclusion, la transformation  $\beta \leftrightarrow \alpha$  peut être de type martensitique ou peut se produire par un processus de nucléation et de croissance contrôlé par diffusion dépendant de la vitesse de refroidissement et de la composition de l'alliage. Cette relation de Burgers obéit

donc à la fois à la transformation martensitique et au processus conventionnel de nucléation et décroissance.

### 2.2.3. Les alliages de titane

Le titane étant un métal de transition, il peut former des solutions solides avec un grand nombre d'éléments d'addition (en substitution ou en insertion dans le réseau selon la nature de ceux-ci) tant que ceux-ci présentent un rayon atomique de  $\pm 20\%$  celui du titane.

L'ajout d'élément d'alliage joue un rôle fondamental sur la stabilité des phases en présence, sur le contrôle de la microstructure et sur les propriétés mécaniques des alliages de titane.

### 2.2.4. Influence des éléments d'addition

Ces éléments d'addition influent sur la température de transformation allotropique et donc agissent sur le domaine de stabilité des phases  $\alpha$  et  $\beta$ . En fonction de leur influence sur cette stabilité, on distingue les éléments alphagènes, bêtagènes et les éléments neutres (Tableau B.3).

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

➤ Les éléments alphagènes tendent à étendre le domaine de stabilité de la phase  $\alpha$  et par conséquent à augmenter la température de transition  $T_{\beta}$ . On trouve dans cette famille de nombreux éléments d'insertion. Les principaux éléments alphagènes sont Al, O, N, C, B. L'aluminium, un des constituants majeurs des alliages de titane commerciaux, forme une solution solide de substitution et permet ainsi un durcissement important de la phase  $\alpha$ . Alors que les autres éléments de cette catégorie, de par leur faible rayon atomique, s'insèrent dans les sites interstitiels du

réseau. Un équivalent en éléments alphagènes est proposé par la formule suivante où l'aluminium est pris comme référence pour quantifier le pouvoir alphagène:

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

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

🔗 *isomorphes* qui sont de structure cubique centrée et donc miscibles dans la phase  $\beta$  du titane (c'est le cas de Mo, V, Nb, Ta tous substitutionnels). [11]

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

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

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

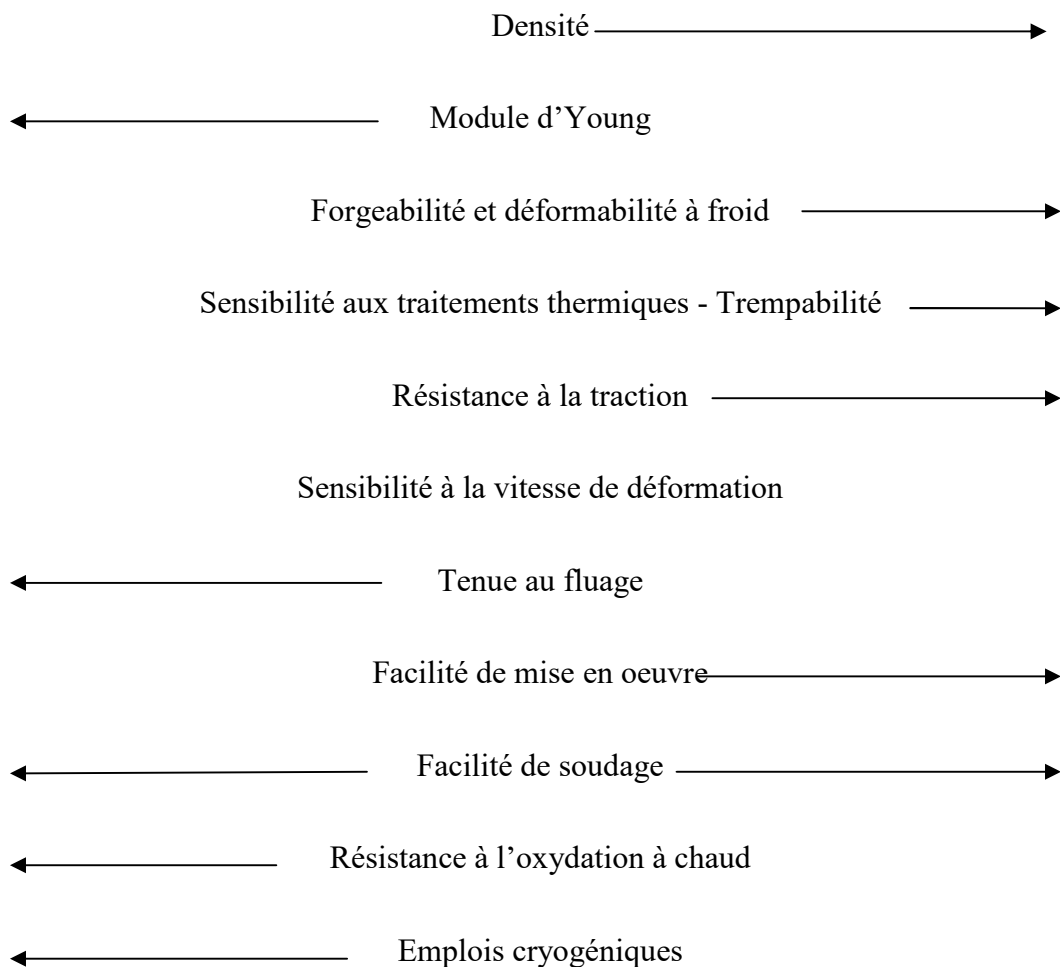
Avec les formules du molybdène équivalent et aluminium équivalent, il est d'usage de classer les alliages de titane suivant plusieurs catégories. [11]

**Tableau 8** : Influence de différents éléments d'addition sur le transus  $\beta$  du titane. [11]

Caractère			Insertion	Substitution
Alphagène		<p>T</p> <p><math>\beta</math></p> <p><math>\alpha + \beta</math></p> <p><math>\alpha</math></p> <p>Teneur en élément (%)</p>	<i>O, N, B, C</i>	<i>Al</i>
Bêtagène	Isomorphe	<p>T</p> <p><math>\beta</math></p> <p><math>\alpha + \beta</math></p> <p><math>\alpha</math></p> <p>Teneur en élément (%)</p>		<i>Mo, V, Nb, Ta</i>
Bêtagène	Eutectoïde	<p>T</p> <p><math>\beta</math></p> <p><math>\alpha + \beta</math></p> <p><math>\alpha</math></p> <p><math>\beta + Ti_xA_y</math></p> <p><math>\alpha + Ti_xA_y</math></p> <p>Teneur en élément (%)</p>	<i>H</i>	<i>Mn, Fe, Cr, Co, W, Ni, Cu, Au, Ag, Si</i>
Neutre		<p>T</p> <p><math>\beta</math></p> <p><math>\alpha</math></p> <p>882°C</p> <p>Teneur en élément (%)</p>		<i>Sn, Zr</i>

### 2.2.5. Classification des alliages de titane

Les microstructures des alliages de titane peuvent être différentes suivant les types et les teneurs en éléments d'alliage, ainsi que suivant les traitements thermiques effectués. Ces différents paramètres ont une influence sur les propriétés mécaniques et sur la mise en forme des alliages (Fig 18).



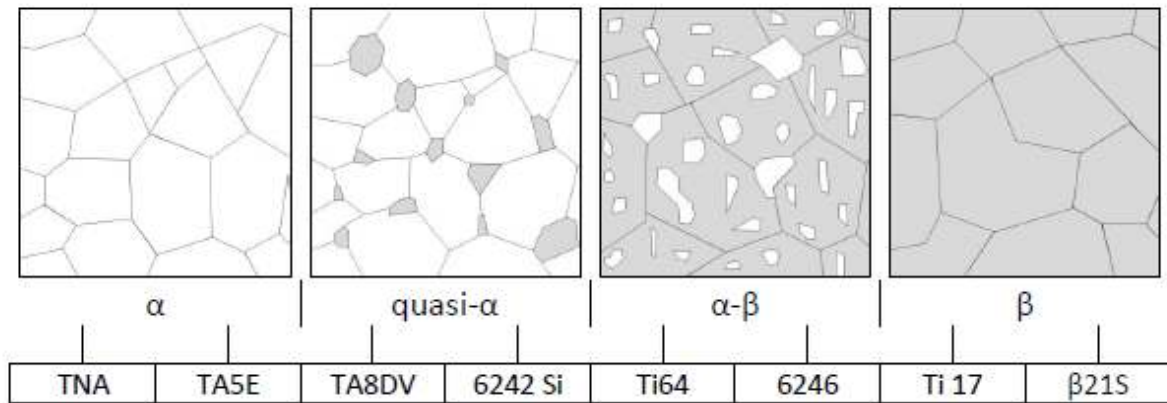


Figure 18 : Propriétés des alliages de titane en fonction de leur microstructure.

Les alliages de titane sont conventionnellement répartis en trois catégories (Fig.6) : les alliages peuvent être classés soit « alpha » si seule la phase  $\alpha$  est présente, soit « alpha/bêta » si les deux phases coexistent, soit enfin  $\beta$ -stable si la phase  $\beta$  est retenue après refroidissement lent, ou alors  $\beta$ -métastable si une trempe est nécessaire pour empêcher un début de transformation. Le classement des alliages de titane par leur constitution ( $\alpha$ ,  $\alpha + \beta$ , et  $\beta$ ) est commode mais peut parfois être trompeur. Par exemple, tous les alliages  $\alpha$  contiennent généralement une petite quantité de phase  $\beta$ . [14.15]

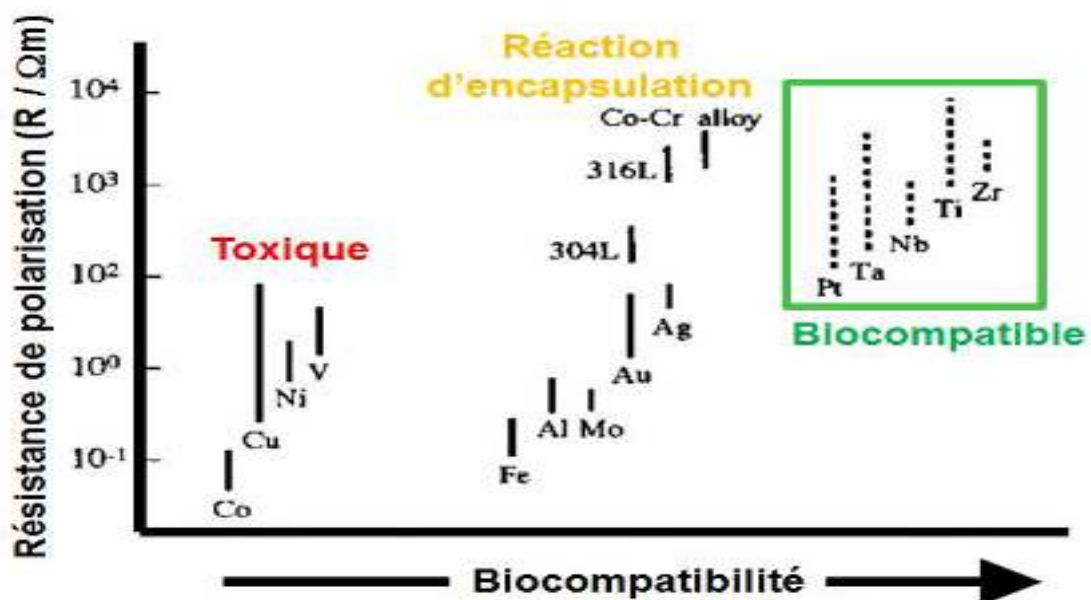


Figure 19: les trois catégories [16]

Il est important que le dispositif médical soit bien supporté par le patient et qu'il puisse perdurer dans le corps humain tout en assurant sa fonctionnalité. La réussite de la pose d'un implant est conditionnée par deux principaux facteurs : la biocompatibilité chimique et la biocompatibilité mécanique. La complexité vient du fait que selon le type d'implant et le lieu d'implantation dans le corps, les interactions entre le DMI et les tissus vivants sont différents impliquant des propriétés requises bien spécifiques pour chaque type d'implant.[16]

### **2.2.6. Biocompatibilité chimique : interactions biologiques**

La biocompatibilité chimique regroupe un ensemble de propriétés nécessaires à l'implant pour qu'il ne soit pas nocif pour le corps humain et pour que le milieu biologique n'altère pas l'intégrité du matériau. En effet, le corps humain est un milieu très agressif et corrosif (du fait des concentrations en ions chlorure et en oxygène dissous). Une classification en fonction de la toxicité de plusieurs éléments métalliques et alliages utilisés pour les implants a été établie.

- Trois catégories d'éléments métalliques ont pu ainsi être définies :
  - Les éléments toxiques (vanadium, nickel, cuivre, cobalt) : en rentrant en contact avec les fluides biologiques, ces métaux s'oxydent et par un processus d'ionisation, ils relarguent dans l'organisme des ions instables. L'union de ces ions à des protéines est reconnue comme un antigène ce qui déclenche une réaction immunitaire (allergie, inflammation, nécrose, rejet),
  - Les éléments susceptibles de provoquer une réaction d'encapsulation : ces matériaux (fer, aluminium, molybdène, ...) entraînent la formation d'une couche fibreuse à l'interface implant/os qui isole le matériau du milieu biologique. L'inconvénient majeur de cette couche est sa très faible tenue mécanique en cisaillement provoquant à moyen terme des problèmes de stabilité mécanique,
  - Les éléments biocompatibles, dont la présence est bien tolérée par l'organisme, et qui n'engendrent pas de réaction du système de défense immunitaire. Ces éléments sont de bons candidats potentiels au développement de biomatériaux à biocompatibilité optimisée ; on y trouve principalement le titane, le niobium et le zirconium.[16]

### 2.2.7. Biocompatibilité mécanique : interactions os / implant

La réponse adaptative du tissu osseux est conditionnée par le nouvel état de chargement subi par l'os après la pose de l'implant ou de la prothèse. La réussite de la pose d'un implant est fortement liée aux interactions mécaniques à l'interface os/implant faisant intervenir le phénomène d'ostéointégration. Le comportement évolutif de l'os face à la nouvelle situation de chargement (loi de Wolff) met en évidence l'importance du rôle de stimulus pour le remodelage osseux. En effet, la réduction des contraintes par rapport à une situation physiologique va conduire l'os à s'adapter en réduisant sa masse et donc à sa résorption remettant en cause la tenue mécanique de la prothèse.

L'augmentation des contraintes par rapport à une situation physiologique va induire, quant à elle, une densification osseuse due à une large différence de rigidité entre l'os et le matériau. Ce phénomène de déviation de contraintes connu sous le nom de « stress shielding » est donc à proscrire dans l'environnement mécanique à l'interface os/implant.[16]

Pour assurer un transfert homogène de contraintes et maintenir en permanence le tissu osseux à un niveau de masse et de minéralisation adéquat, il faut se rapprocher de l'équilibre physiologique et adapter les propriétés mécaniques du biomatériau. Cette adaptation passe en particulier par l'ajustement de son module élastique de façon à être le plus proche de celui de l'os humain (20-30 GPa).

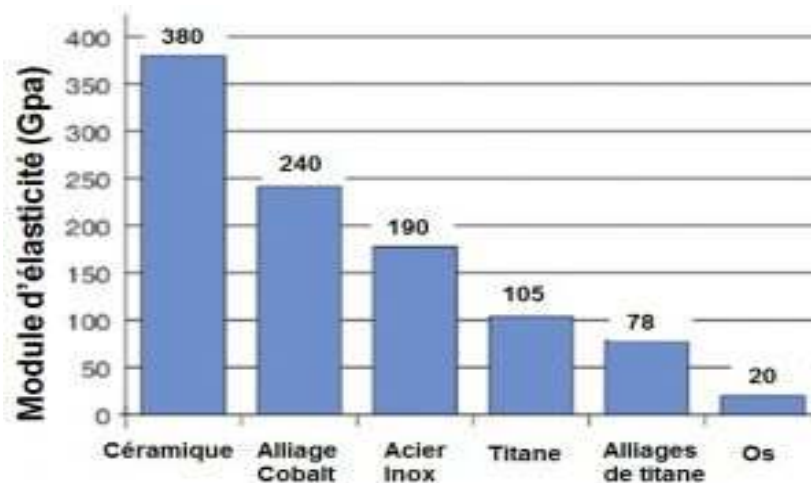


Figure 20 : module d'élasticité des biomatériaux

La résistance mécanique des implants est un autre critère à prendre en compte (en plus d'un faible module élastique) pour supporter les chargements mécaniques subis par les implants. Ayant les bonnes caractéristiques, les implants assurent une stimulation nécessaire et suffisante à l'os pour favoriser le remodelage osseux et ainsi la bonne intégration de l'implant.[16]

### **2.2.8. Tenue à la corrosion du titane**

La propriété de tenue à la corrosion du titane ne provient pas de sa résistance à l'oxydation, comme pour les métaux nobles tels que l'or ou le platine. En fait, le titane est un métal très réactif et il s'oxyde spontanément dans l'air. La couche d'oxyde formée devient très protectrice et étanche et son épaisseur augmente lentement. Le titane résiste bien dans les milieux acides, sauf quand le pH devient trop bas et il résiste également dans les milieux oxydants. Il ne résiste toutefois pas à la corrosion en présence d'ions fluorures et dans les milieux très réducteurs.

Les soudures sont aussi résistantes que le métal de base et les pièces moulées ne posent pas de problème, tout comme l'usinage et la mise en forme par déformation plastique. Le titane peut être sensible aux problèmes de corrosion par piqûres et corrosion caverneuse, en particulier quand le milieu corrosif devient stagnant.

Les alliages de titane ne sont généralement pas plus résistants à la corrosion que le titane commercialement pur, sauf ceux contenant du nickel, molybdène, palladium et ruthénium. Les alliages sont utilisés lorsque la résistance mécanique est recherchée.

Le titane tient particulièrement bien dans les différentes saumures avec de faibles vitesses de corrosion.[16]

Le marché du titane est globalement en expansion, avec toutefois un caractère cyclique. Son prix reste le principal obstacle, mais une approche coût total d'acquisition-coût d'opération sur la durée de vie au lieu de l'approche simpliste coût au kilogramme permet ce développement. En effet, la densité du titane est environ la moitié de celle de l'acier, donc le calcul par kg est biaisé et, de plus, il peut durer la vie de l'appareil. Par ailleurs le titane et ses alliages sont aisément recyclables.[16]

# **Partie théorique**

## **Chapitre 3 : les matériaux nanostructures**

## Chapitre 3 : les matériaux nanostructures

### 3.1. Les nanomatériaux

#### 3.1.1. Définition

Les nanomatériaux sont des matériaux dans lesquels un paramètre au moins de la microstructure est de l'ordre du nanomètre (inférieur à 100 nm). La limite à 100 nm repose sur le fait que dans un matériau massif, la fraction volumique des atomes dans les joints de grains devient non négligeable à partir de cette limite. Ainsi, la grande fraction des atomes d'un nanomatériau est présente dans les joints de grains. Alors, les nanomatériaux représentent une classe de matériaux avec propriétés spécifiques par rapport à celles des matériaux conventionnels. Les nanomatériaux peuvent se présenter sous forme de phases cristallines (monophasées ou polyphasées), quasi-cristallines ou amorphes. Ils peuvent être aussi des métaux, des céramiques, des polymères ou des composites. Plusieurs applications ont émergé pour ces matériaux à titre d'exemples : les revêtements résistants à la corrosion, les catalyseurs, les convertisseurs, les têtes d'enregistrement et de lecture magnétique, les couches géantes magnétorésistantes, les composants des micro-ordinateurs et aussi en secteur biomédical. [17]

#### 3.1.2. Les Procédés d'élaboration des nanomatériaux

##### 3.1.2.1. Les procédés physiques

La figure 1 présente le procédé « historique » développé par Gleiter. Il consiste à évaporer un matériau en atmosphère partielle et à collecter les nano – agrégats sur un doigt froid. Un procédé développé par J. Bigot (Figure 21) et repris depuis par Y. Champion (CECM CNRS Vitry) s'appuie sur le même principe avec une variante consistant à condenser les atomes par l'intermédiaire non plus d'une atmosphère partielle d'un gaz (inerte ou réactif) mais dans de l'azote liquide. Dans des conditions extrêmes, de l'argon liquide peut également être mis en oeuvre. Ces deux procédés conduisent à l'obtention de nanoparticules. [18]

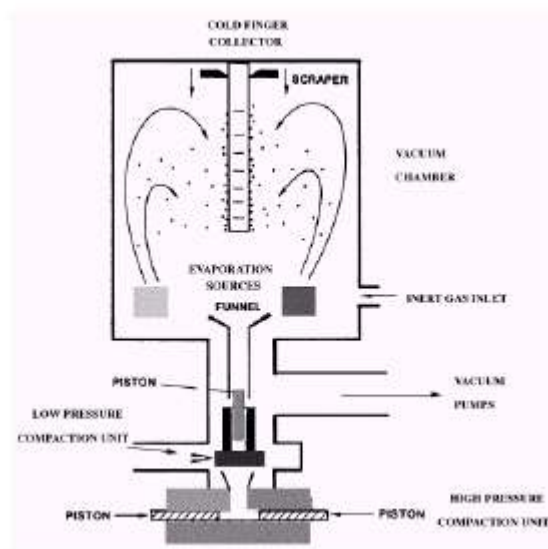


Figure 21 : Procédé d'évaporation / condensation développé par Gleiter.[18]

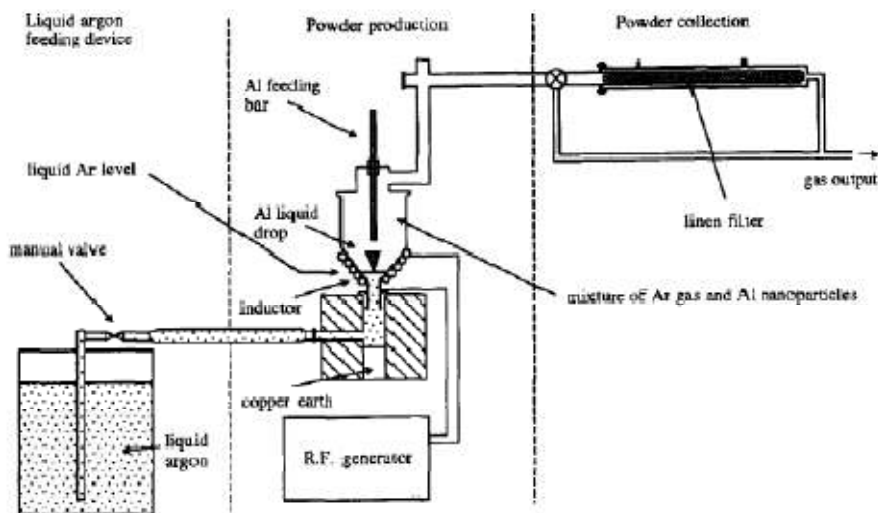


Figure 22: Procédé d'évaporation condensation en phase liquide développé par Bigot.[18]

### 3.1.2.2. Les procédés chimiques

Les procédés chimiques développés pour obtenir des nanoparticules s'appuient essentiellement sur la Chimie Douce. On pourra se référer aux ouvrages de J. Livage et / ou J. Rouxel pour approfondir ce domaine de la Chimie Douce. Des travaux récents développés à l'ICMCB ont développé cette chimie douce en mettant en oeuvre des fluides supercritiques. [18]

### 3.1.2.3. Les procédés mécaniques

Le procédé dit de « mécanosynthèse » a été développé dans les années 70 afin d'élaborer des nano composites à base d'Aluminium (ALCOA) et de Ni (INCO) pour des applications essentiellement de type mécanique.

Ce procédé a depuis conquis ces lettres de noblesse dans le domaine des nanomatériaux. Mettant en oeuvre une énergie mécanique obtenue par différents modèles de broyeurs, la mécano synthèse permet d'obtenir des nanoparticules ou des particules microniques nanostructurées.

L'avantage essentiel de ce procédé est sa versatilité puisqu'il est applicable à tous les types de matériaux (organiques et inorganiques, semi-conducteurs et métalliques). Il présente également l'avantage d'être aisément modulable de l'échelle laboratoire à l'échelle industrielle. [18]

## 3.2. Le broyage a haute énergie

Le broyage mécanique à haute énergie également appelé mécanosynthèse a été développé dans les années 60, par John Benjamin pour réaliser des dispersions d'oxydes ( $Al_2O_3$ ,  $Y_2O_3$ ) dans des alliages de nickel dans le but de renforcer leurs propriétés mécaniques.

A partir des années 80, cette technique fut utilisée pour réaliser des alliages amorphes, des solutions solides sursaturées constituées d'éléments immiscibles et des matériaux nanostructurés.[19]

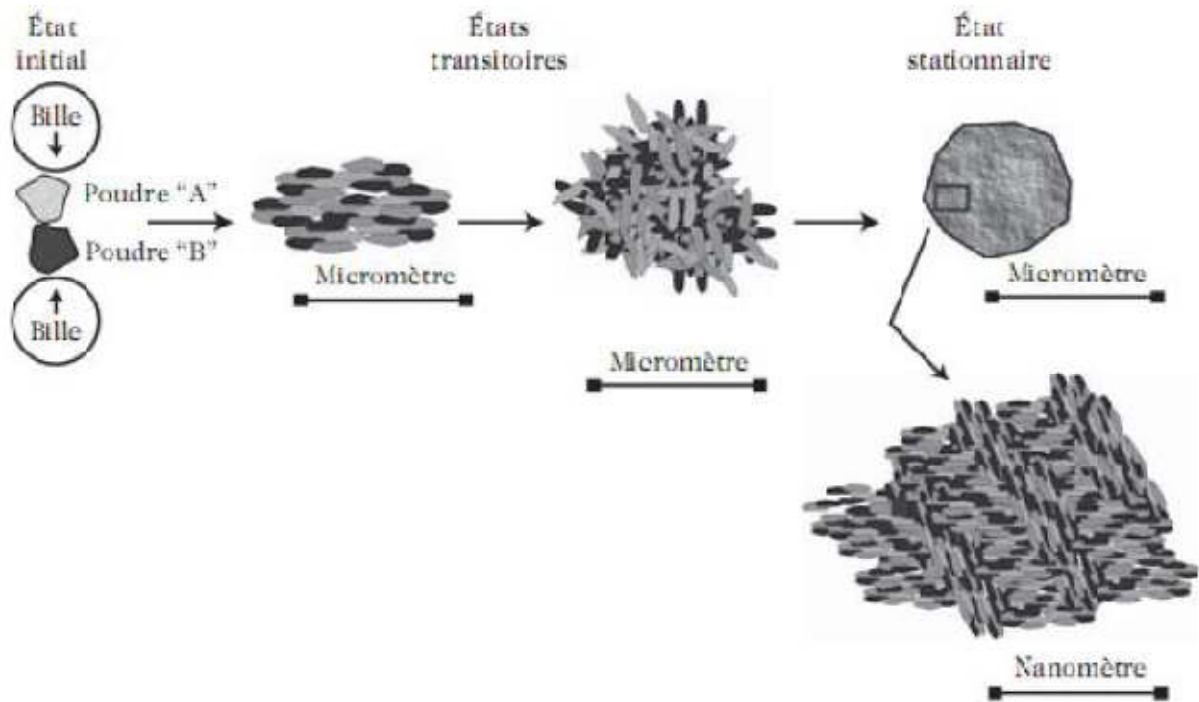
La technique de mécanosynthèse a un potentiel d'application assez vaste. Elle permet d'obtenir des structures uniques avec des coûts d'élaboration peu élevés. C'est pourquoi elle a connu un véritable essor dans les années 1980 et 1990.

Deux terminologies sont employées pour définir le broyage à haute énergie : on parle de mécanosynthèse ("mechanicalalloying" en anglais), quand les poudres initiales ont une composition différente de celle(s) d'arrivée, et de "mechanicalmilling", dans le cas contraire. [19]

### 3.2.1 Principe

Le broyage à haute énergie consiste à agiter plus ou moins violemment, une poudre et des billes contenues dans une enceinte étanche. Sous l'effet des collisions, les grains de poudre sont alternativement déformés plastiquement, fracturés et recollés les uns aux autres, conduisant à un mélange des différents constituants.

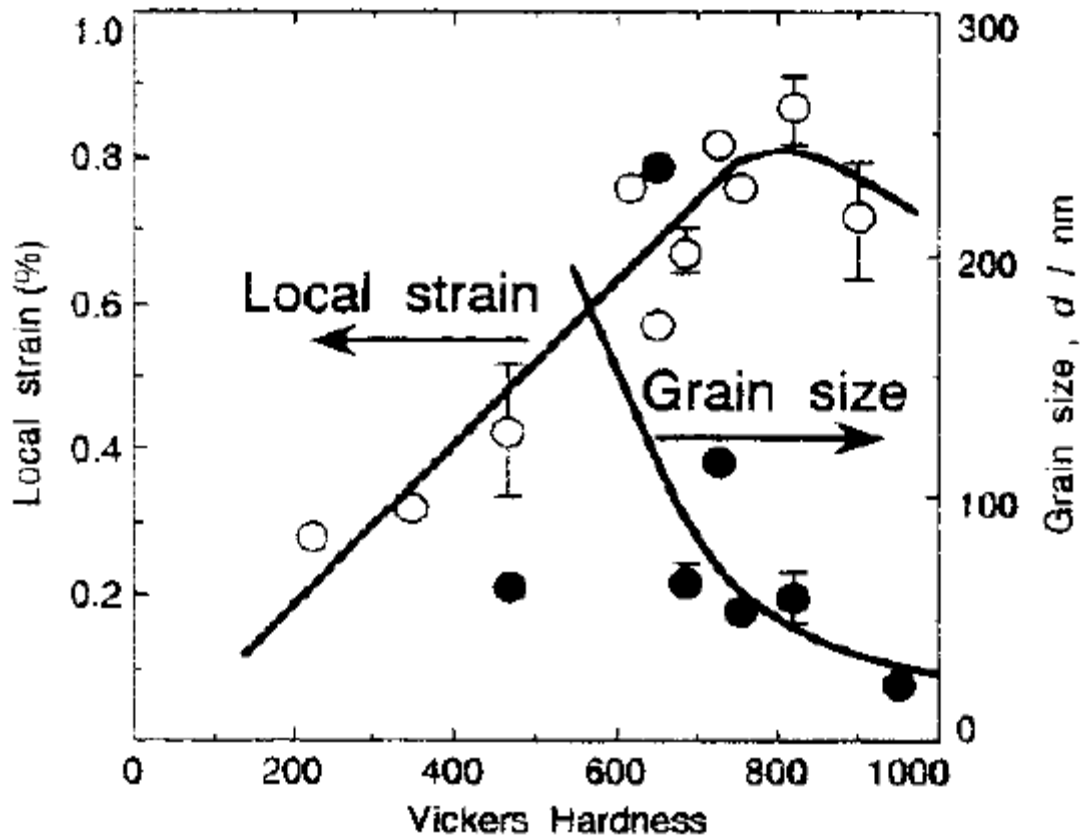
C'est le rapport des fréquences de fracture et de collage qui fixe la taille finale des agrégats de poudre. Ces trois phénomènes sont à l'origine de l'obtention d'une structure nanocristalline. La poudre subit donc, au cours du broyage, de sévères déformations plastiques qui engendrent la formation de nombreux défauts ponctuels (lacunes, interstitiels...), ainsi que des bandes de cisaillement constituées de réseaux de dislocations. Les dislocations se réorganisent en parois par annihilation et recombinaison afin de former des sous-joints, et donc des sous-grains.[19]



**Figure 23:** Schéma de principe du broyage à haute énergie [19]

Sous broyage, le taux de déformation plastique augmente énormément, ce qui entraîne, d'une part, une augmentation considérable de la dureté du matériau avec le temps de broyage et, d'autre part, un stockage important d'énergie (de l'ordre de 1 à quelques dizaines de kJ/mol), qui ne pourra être libérée que lors de recuits post-broyage.

Lorsque la taille limite de grains est atteinte, le taux de déformations diminue légèrement du fait des recombinaisons des dislocations lors de la phase de désorientation des (sous)-grains les uns par rapport aux autres, puis se stabilise. [20]



**Figure 24:** Evolution, en fonction de la dureté Vickers, et donc du temps de broyage, de la taille moyenne des grains (●), et du taux de déformations (○) du fer pur broyé dans un broyeur planétaire. [20]

### 3.2.2 Conditions expérimentales du broyage

La difficulté de la technique de mécanosynthèse est de prévoir quel sera le produit final pour des conditions de broyage données.

Dans la plupart des cas, c'est une approche empirique qui permet de dégager l'influence des paramètres de broyage. Ce paragraphe introduit tout d'abord les paramètres importants du broyage : la nature des poudres de départ, le broyeur (type du broyeur, taille et nombre des billes, intensité et durée du broyage, etc...), puis l'atmosphère et la température de broyage.[20]

### a. Nature des poudres

La structure, la taille et la forme des particules de poudre du produit final sont fortement liées aux caractéristiques du mélange de poudres initiales, telles que la nature chimique, la miscibilité des éléments, la granulométrie ou la dureté dont va dépendre la déformation subie (élastique, plastique) et la composition du mélange initial. Ainsi, il est plus facile d'élaborer des alliages à partir des éléments de propriétés voisins plutôt qu'à partir des éléments de propriétés complètement différentes.[21]

### b. Le broyeur

Le broyage agit par chocs et/ou par frottement des billes sur la poudre, suivant le type de broyeur utilisé. Lors du contact des billes avec la poudre, la majeure partie de l'énergie cinétique des billes transférée à la poudre se transforme aussitôt en chaleur.

On assiste donc à une élévation locale de température à l'endroit des cisaillements : ils sont entretenus lorsque le broyage agit par frottement, ponctuels lorsque le broyage agit par chocs. Les interactions billes/creuset sont également à l'origine d'une élévation de température de ces derniers. Elles dépendent du mode d'action du broyeur, du nombre de billes présentes dans le creuset, ainsi que de l'intensité de broyage.

Lors d'un broyage par frottements, l'énergie mise en jeu lors du broyage étant plus élevée, la température moyenne du creuset est plus élevée que lors d'un broyage par chocs. Les trois types de broyeur de laboratoire (ils permettent de fabriquer au maximum quelques dizaines de grammes) les plus courants sont les broyeur planétaire, attriteurs et vibratoires.

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

Ce broyeur présente l'avantage de produire des poudres nanocristallins dans un temps relativement court. [21]

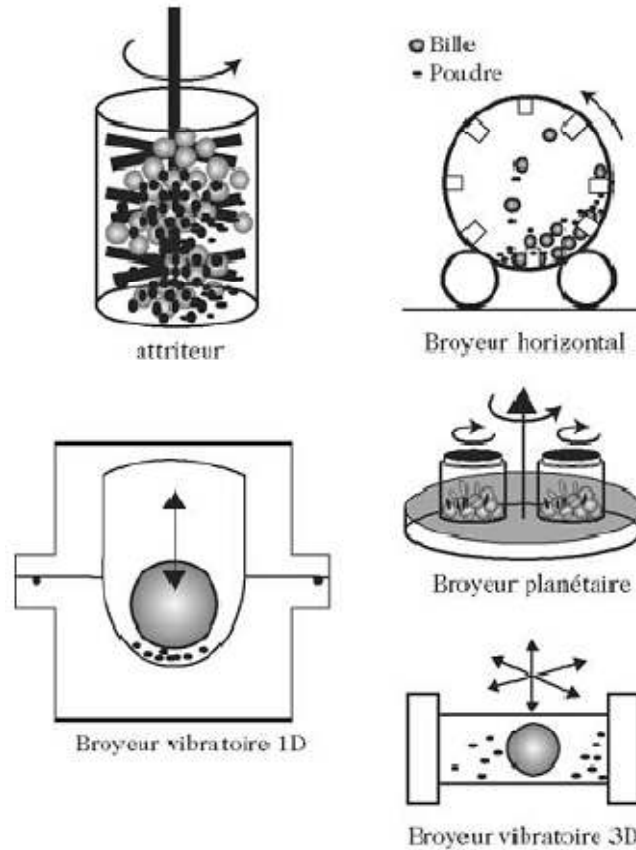
Pour le broyeur vertical à billes, tel l'attriteur, les billes et la poudre sont placées dans une cuve verticale, le mouvement des billes est assuré au moyen de palettes horizontales qui brassent la charge. La capacité des broyeurs attriteurs utilisés varie entre 4 et 400 dm<sup>3</sup>.

Le broyeur planétaire doit son nom au mouvement des jarres par rapport au disque qui est identique à celui des planètes. Leur capacité est comprise entre 10 et 250 cm<sup>3</sup>. [21]

### c. L'intensité de broyage

L'intensité de broyage a été définie grâce à des études paramétriques réalisées sur deux types de broyeurs "instrumentés" (afin de pouvoir régler l'intensité de broyage), dans le cas où le broyage n'agit que par chocs. (Dans le cas où il agit par frottements, la cinématique du système est beaucoup plus compliquée.) Il s'agit, d'une part, de deux broyeurs planétaires, les "Pulverisette 5" et "Pulverisette 7", qui ont été rebaptisées G5 et G7 après avoir été instrumentées, d'autre part, d'un broyeur à vibrations verticales, la "Pulverisette 0", que l'on nommera par la suite P0, et qui fut également instrumentée.

Ces trois broyeurs ont donc été légèrement modifiés, entre autres en étant reliés à des boîtiers électroniques, afin de pouvoir maîtriser tous les paramètres nécessaires au calcul de l'intensité de broyage.[21]



**Figure 25:** Différents types des broyeurs : attriteur, horizontale, planétaire et vibratoire de 1D et 3D. [21]

#### d. Temps de broyage

Le temps de broyage est un paramètre très important. Il est choisi de façon qu'un état stationnaire entre les phénomènes de fracture et de soudage des particules de poudre soit atteint à la fin du processus. L'état stationnaire signifie que la composition de chaque particule est proche de celle du mélange des poudres de départ.[22]

#### e. Rapport massique billes/poudre RBP

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

présente un effet significatif sur le temps nécessaire pour atteindre une phase particulière dans la poudre broyée. Ce temps est d'autant plus court que le rapport RBP est grand. La formation de la phase amorphe dans le composé Ti-33 at.% a été observée après 7h, 2h, et 1h de broyage pour des RBP respectifs de 10:1, 50:1 et 100:1.[22]

#### **f. Atmosphère de broyage**

L'une des limitations du broyage mécanique réside dans les risques de contamination associés à l'atmosphère de broyage et/ou aux particules de matière qui peuvent être arrachées aux outils de broyage (jarres et billes) au cours des chocs. Pour empêcher des réactions, telles que l'oxydation, de se produire, on utilise des outils de nature comparable à celle des mélanges à broyer. Les jarres doivent être scellées dans une boîte à gants sous atmosphère non réactive (Ar, He) ou sous vide secondaire. Toutefois, certains broyages sont réalisés sous atmosphère gazeuse non neutre (O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, etc...) afin de faire réagir le matériau avec celle-ci ; on parle alors de "broyage réactif".

#### **g. Température de broyage**

Lors du broyage, la poudre est soumise à d'importantes contraintes de cisaillement, il en résulte un pic de température au niveau de l'impact. Cette élévation de température peut être significative, et favoriser certaines transformations thermiquement activées. Toutefois la température locale reste inférieure à la température de fusion. A ce pic local de température vient s'ajouter une augmentation de la température moyenne des outils de broyage qui dépend essentiellement du broyeur utilisé et des paramètres de broyage. Il est très difficile de mesurer la température locale pendant le broyage, cependant on peut l'estimer en utilisant des modèles appropriés. La température mesurée la plus élevée (180°C) a été atteinte lors du broyage d'un alliage Ni-Zr [44]. Cependant, dans certains cas, la température atteinte pourrait être supérieure à 1000°C, comme cela a été estimé dans le cas du broyage de l'hydroxyde d'aluminium Al(OH)<sub>3</sub>. [22]

### 3.3. Technique de consolidation et de densification des poudres

#### 3.3.1. Compactage

Le compactage est une opération qui consiste à réduire les vides contenu dans un matériau foisonné afin d'assurer la stabilité de l'ouvrage en terre qui est en train d'être construit.

En terrassement, l'opération de compactage est encadrée par un objectif fixé en terme de taux de compactage à atteindre. L'absence de compactage se traduit par des anomalies et des défauts dans l'ouvrage en terre. Les défauts de compactage peuvent se traduire par des fissures, des flashes, des glissements, des tassements différentiels, dont la rapidité d'apparition dépend de l'importance des anomalies.

Le compactage peut être réalisé par différentes méthodes et matériels. Traditionnellement on peut faire appel à trois grands modes d'action de compactage :

- du compactage par vibration,
- du compactage statique,
- du compactage par pétrissage.

Il existe d'autres modes d'action permettant de réduire les vides d'un sol (compactage dynamique, consolidation par drainage ...) qui sont plutôt envisagée pour améliorer les sols naturels en place. Il n'est pas inutile de préciser que l'action de roulage des camions et autres engins sur un remblai permettent également de compacter les matériaux. Quelque fois appelé compactage dynamique (Alonso, 2005)) l'action n'est cependant pas aussi efficace en terme de performance que les compacteurs dédiés à ce travail et elle permet au mieux un serrage des grains et une certaine stabilisation des matériaux. Les engins ne sont pas non plus prévus pour réaliser cette tâche et aucune action de contrôle n'y est associée.[23]

### 3.3.2 Frittage

Le frittage est un processus de traitement thermique conduisant à la consolidation d'un agglomérat de poudre qui s'effectue grâce à la formation de liaison entre les grains. Le frittage est généralement décrit grâce à la porosité  $p$  ou encore la densité relative de (appelé aussi taux de densification) :

$$p = \frac{V_p}{V}; d_r = 1 - P$$

Où  $V_p$  correspond au volume des pores,  $V$  est le volume total. D'un point de vue physico-chimique, on distingue essentiellement deux types de frittage :

- Le frittage en phase solide : tous les constituants restent solides au cours du traitement thermique. La densification est réalisée grâce à la diffusion des espèces. On peut par ailleurs ajouter des additifs qui permettent d'accélérer la densification (sans création de phase liquide). Ce frittage peut être monophasé ou polyphasé.
- Le frittage en phase liquide : il y a création d'une phase liquide en quantité juste suffisante pour permettre le réarrangement des particules, former des ponts liquides entre les grains et les amener au contact les uns des autres. Ce frittage est également polyphasé. [23]

Le frittage commence généralement vers des températures de l'ordre de 0,5 à 0,8 fois la température de fusion du matériau.

#### 3.3.2.1 différentes étapes de frittage

Si un matériau, constitué de grains au contact, est porté à température suffisante pour le frittage, sa densité relative va évoluer selon une courbe similaire à celle présentée sur la figure C.6. On distingue alors trois stades d'évolution au cours du processus :

- Le début de frittage est caractérisé par la formation de ponts entre les grains. On a création de joints de grains. Le matériau acquiert une certaine cohésion sans

réelle croissance de taille des grains. Ce stade est accompagné d'une faible diminution de l'aire de surface spécifique (faible augmentation de la densité).

- La seconde étape consiste en l'élimination de la porosité ouverte. Elle est accompagnée d'une forte hausse de la densité. On notera par ailleurs qu'au début de cette étape la densité. [23]

### 3.3.3 Compression isostatique à chaud

#### 3.3.3.1 Définition

La compression isostatique à chaud est une technique de densification de matériaux. Sont utilisées des enceintes souvent de grande taille (plus de 1 m<sup>3</sup>), conçues selon plusieurs variantes, qui fonctionnent sous forte pression de gaz neutre et peuvent atteindre des températures élevées. Elles permettent le traitement de pièces contenant des défauts résiduels, leur conférant ainsi des propriétés mécaniques améliorées (fonderie, métallurgie des poudres), mais également le frittage de poudres et l'assemblage par soudage diffusion, avec des matériaux et pour des applications très variées. Dans cet article, ces usages sont décrits et les mécanismes affectant la matière lors du traitement sont abordés. [23]

#### 3.3.3.2 Principe

La compression isostatique à chaud permet l'élimination des cavités non débouchantes qui se trouvent dans des pièces. Par « cavités », nous entendons ici différents types de « manque de matière » et c'est cette typologie qui permet de décliner la CIC en plusieurs procédés.

Quand les cavités sont non débouchantes, les pièces peuvent être traitées directement et la CIC est alors un procédé de post-traitement.

Les matériaux « divisés » ont par définition des cavités débouchant à leur surface libre. Leur mise en œuvre par CIC permet la fabrication de composants et elle se distingue alors de la précédente par l'utilisation d'une enveloppe qui accueille les matériaux, qu'il s'agisse de poudres à densifier, de pièces à assembler ou les deux simultanément. Le rôle de l'enveloppe,

généralement appelée conteneur ou capsule, est de contenir de façon étanche les matériaux tout en leur transmettant les efforts générés par la pression. Ces deux fonctions peuvent apparaître contradictoires : une paroi mince est nécessaire bien qu'elle semble plus susceptible de fuir qu'une paroi épaisse. Dans la pratique, les conteneurs sont généralement réalisés par chaudronnerie (roulage, cintrage, pliage, repoussage...) et soudage, à partir de tôles et le cas échéant de tubes. Les matériaux concernés sont le plus souvent des aciers doux ou des aciers inoxydables, mais pour les très hautes températures des métaux réfractaires peuvent être utilisés ainsi que le verre.[24]

**Chapitre 4 : Techniques  
de caractérisation**

## Chapitre 4 : Techniques de caractérisation

### 4.1. Introduction

Dans le cadre de cette étude, différentes techniques de caractérisation ont été mises en œuvre pour caractériser les poudres obtenues par broyage à haute énergie :

Dans le cadre de cette étude, plusieurs méthodes ont été utilisées pour caractériser les poudres obtenues par broyage. Dans ce chapitre, nous allons décrire les différentes méthodes de caractérisation.

### 4.2. Microscopie électronique à balayage (MEB)

#### A. Principe

La Microscopie Electronique à Balayage MEB (ou Scanning Electron Microscopy SEM) est une technique d'observation de la topographie des surfaces. Elle apporte des informations sur la structure et la texture d'un échantillon mais aussi sur la taille et la forme des grains élémentaires ou agglomérats selon le grossissement choisi.

Elle est fondée sur la détection des électrons secondaires émergents de la surface sous l'impact d'un faisceau très fin d'électrons primaires monocinétique qui balaye la surface d'un échantillon où se produisent des interactions électrons-matière dans une zone appelée poire d'interaction détectées par un capteur qui contrôle la brillance d'un oscilloscope cathodique dont le balayage est synchronisé avec celui du faisceau d'électrons. On distingue plusieurs types d'électrons réémis :

Les électrons secondaires : sont des électrons initialement sont liés à l'atome et éjectés par absorption d'une partie de l'énergie d'un électron incident. Ces électrons servent en imagerie, pour donner des informations topographiques de la surface de l'échantillon d'une profondeur moins de 10 nm. Ce mode d'électrons permet d'obtenir des images rendant compte du relief de la surface et de renseigner sur la taille des grains et des agglomérats. C'est aussi une très bonne technique pour repérer les défauts présents tels que les porosités ou les

fissures même si l'information acquise ne rend pas compte de l'étendue volumique des défauts sous la surface étudiée.

Les électrons rétrodiffusés : sont des électrons produits par l'interaction entre les électrons primaires et les noyaux des atomes. Ils ont une énergie élevée et sont émis dans une zone pouvant atteindre le micromètre de profondeur. Ce mode d'électrons permet d'obtenir des images en « contraste chimique ». Les éléments les plus lourds apparaissent plus clairs et les plus légers, plus sombres. Cela permet de repérer la répartition des différentes phases dans les matériaux composites mais on perd l'information sur le relief de la surface. Sauf indication contraire, les micrographes présentés dans ce rapport sont des clichés obtenus en mode électrons rétrodiffusés.

Les photons X : émis par désexcitation du cortège électronique des atomes dont un électron de cœur a été arraché sous l'impact électronique. Ce type de rayonnement X, donne des informations chimiques qualitatives et quantitatives de l'atome cible

Donc L'analyse par EDS permet de déterminer la composition et de la distribution des éléments chimiques dans l'échantillon analysé. Selon le mode choisi, il est possible d'effectuer une analyse élémentaire en un point précis (sur un volume de  $1 \mu\text{m}^3$  environ) ou en moyenne sur une surface, de constituer un profil de concentrations sur une distance donnée ou de réaliser la cartographie élémentaire d'une surface.

Toutefois, l'analyse quantitative en EDS n'est fiable que pour les éléments lourds, typiquement à partir du sodium Na, et elle peut manquer de fiabilité pour les éléments plus légers (limite de détection au niveau du bore B).

La Figure.1 illustre le schéma du principe d'un MEB équipé d'un détecteur EDS : une sonde électronique fine (faisceau d'électrons) est projetée sur l'échantillon à analyser.

L'interaction entre la sonde électronique et l'échantillon génère des électrons secondaires, de basse énergie qui sont accélérés vers un détecteur d'électrons secondaires qui amplifie le signal. À chaque point d'impact correspond un signal électrique. L'intensité de ce signal électrique dépend à la fois de la nature de l'échantillon au point d'impact qui détermine le rendement en électrons secondaires et de la topographie de l'échantillon au point considéré. Il

est ainsi possible, en balayant le faisceau sur l'échantillon, d'obtenir une image de la zone balayée.

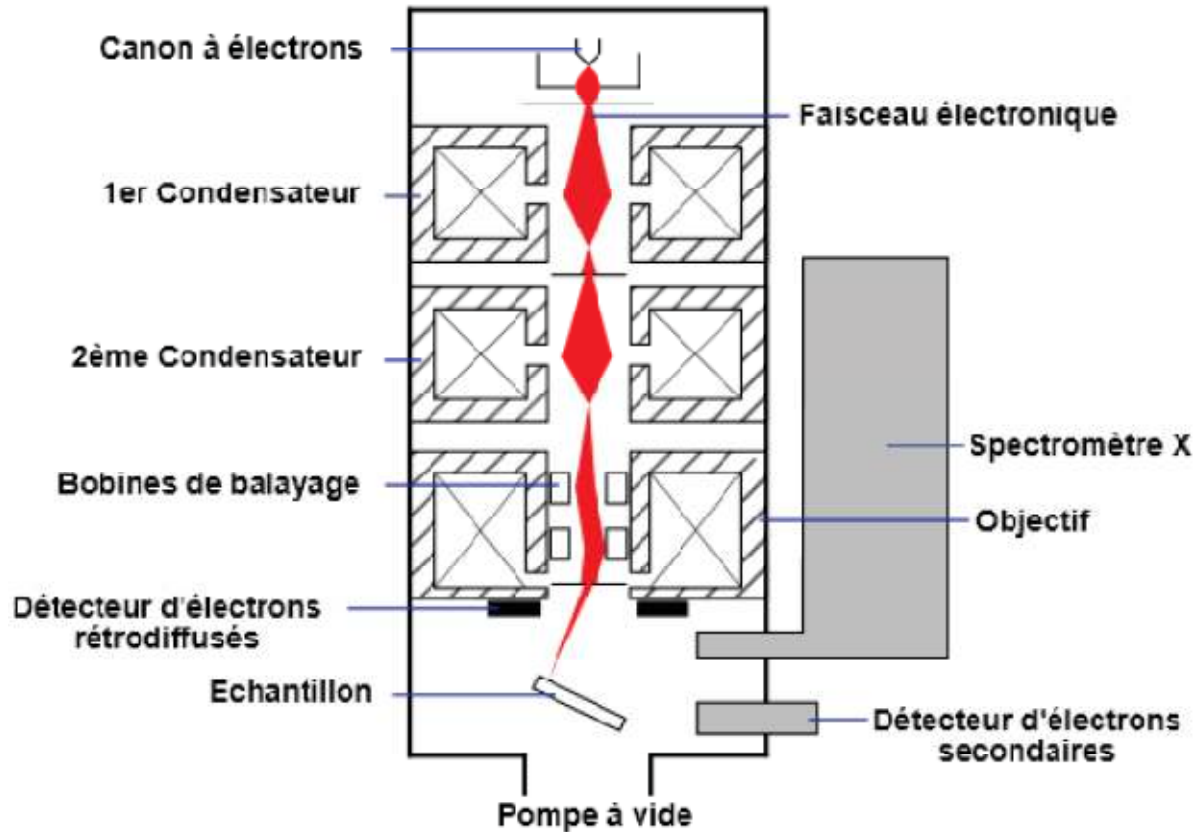


Figure 26 : Schéma d'un MEB équipé d'un détecteur EDS.[26]

## B. Appareillage

La figure.2 présente une vue d'ensemble de l'appareillage utilisé. Le microscope est un (MEB, LEO 1455 VP, tension d'accélération de 20 kV) à une distance de travail de 15 mm équipé d'un spectromètre à énergie dispersive des rayons X (EDS, Inca X -sight, Oxford Instrument). Les échantillons analysés (poudres) ont été déposés sur des supports en aluminium.



Figure 27 : Photographie de l'appareil MEB équipé d'un détecteur EDS.[26]

### 4.3. Diffraction des rayons X (DRX)

#### A. Principe

Cette méthode de caractérisation permet de mettre en évidence des informations sur la structure cristalline des matériaux (par exemple leur texture et leur degré de cristallinité). Le phénomène de diffraction résulte de l'interaction d'une onde électromagnétique, telle que les Rayons X, avec le milieu périodique de la matière cristallisée. La diffraction des Rayons X d'échantillons pulvérulents (dite "diffraction sur poudre") est utilisée couramment pour la caractérisation des solides. Le terme poudre signifie simplement que le faisceau X incident est envoyé sur un ensemble de cristallites, orientés aléatoirement, suffisamment nombreux pour que toutes les orientations soient réalisées.

Lorsqu'un faisceau parallèle de rayon X monochromatique de longueur d'onde  $\lambda$  (comprise entre 0.1 Å (rayons X durs) et 50 Å (rayons X mous)) est rayonné sur un

matériau cristallin avec un angle d'incidence  $\theta$ , les plans atomiques réticulaires (hkl) du cristal, équidistants de  $d_{hkl}$  (distances inter-réticulaire), vont se comporter comme des miroirs parallèles et réfléchir l'onde électromagnétique, induisant un phénomène de diffraction.

L'intensité diffractée sera non nulle seulement si les contributions des plans successifs sont en phase (interférences constructives), c'est-à-dire si la loi de Bragg est respectée (1):

$$2d_{hkl} \cdot \sin\theta_{hkl} = n\lambda \quad (1)$$

Avec  $\lambda$  : La longueur d'onde du faisceau de rayons X

$d_h$ : La distance inter-réticulaire

$\theta_{hkl}$  : L'angle d'incidence des rayons X

$n$  : L'ordre de diffraction.

La figure .3 illustre le principe de la Loi de Bragg.

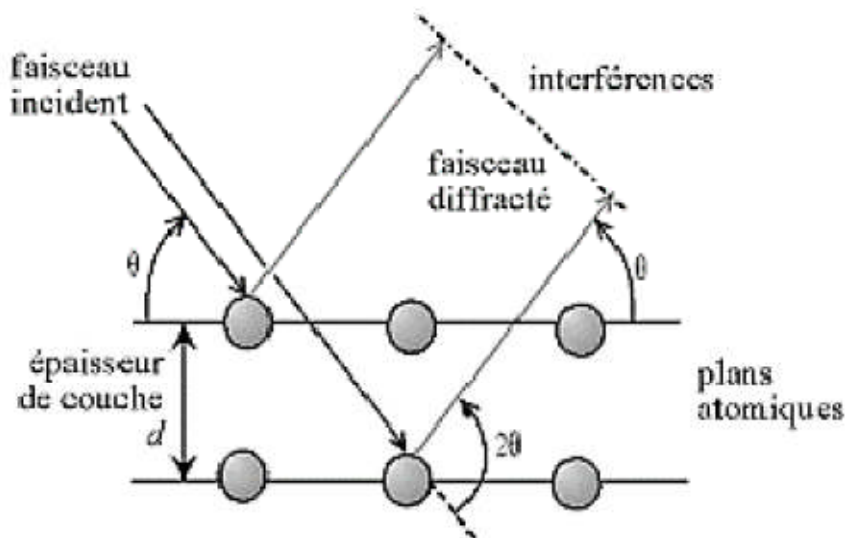


Figure 28 : Principe de la loi de Bragg.[26]

Lorsque l'angle d'incidence  $\theta$  correspond à un angle de Bragg pour la longueur d'onde fixée, on enregistre un pic de diffraction dont on mesure l'intensité. La méthode des poudres

fournit une liste des couples  $(\theta, I)$  et, la longueur d'onde étant connue, on peut convertir directement l'angle  $\theta$  en distance inter-réticulaire (2) :

$$d_{hkl} = n\lambda / \sin 2\theta_{hkl} \quad (2)$$

La Figure.4 présente le schéma du principe le plus courant, qui est un montage en réflexion dit de Bragg-Brentano. Le rayonnement incident est monochromatique. La source S est linéaire et perpendiculaire au plan d'incidence. Elle est placée sur le cercle (C) du diffractomètre. L'échantillon (E) est tel que son plan de référence passe par l'axe du diffractomètre C et tourne autour de cet axe avec une vitesse  $\omega$  réglable. La fenêtre F du compteur se déplace également sur le cercle (C), à une vitesse angulaire double,  $2\omega$ . Pour un angle d'incidences nulles, S, F et C sont alignés. On réalise ainsi un balayage  $(\theta, 2\theta)$ .

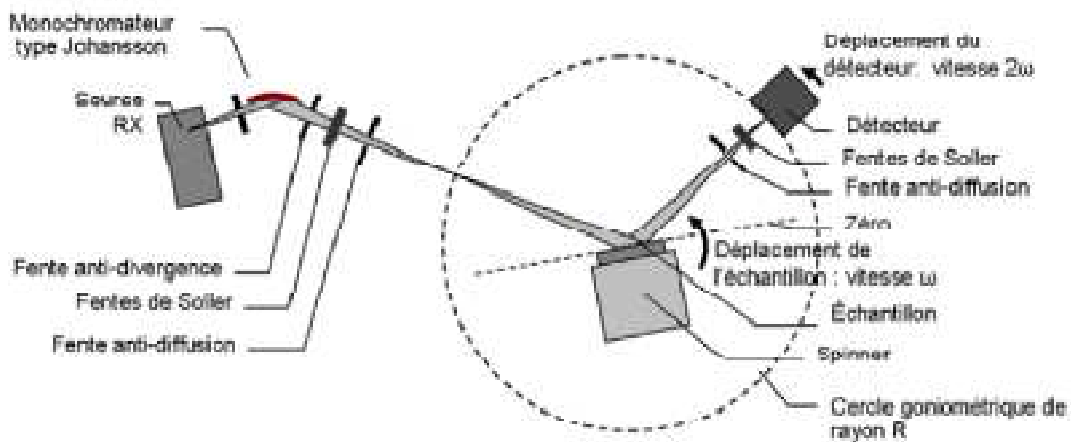


Figure 29 : Principe du diffractomètre dans la géométrie de Bragg-Brentano.[26]

Le diffractogramme de rayons X (diagramme de diffraction) est obtenu à partir des données collectées par un détecteur. Pour chaque échantillon cristallin, les interférences constructives sont observées sous forme de « pics de diffraction ». Une phase cristalline donnée génère des pics de diffraction toujours dans les mêmes directions, constituant une véritable signature qui permet son identification. Les pics de diffraction peuvent ensuite être

identifiés en comparant avec les fiches des composés référencés dans la base de données, sous forme de PDF - Powder Diffraction File (anciennement JCPDS). Ces fiches listent, pour chaque phase, la distance interréticulaire (calculée à partir de la position  $2\theta$  par la loi de Bragg) et l'intensité relative de chaque pic par rapport au pic le plus intense.

## B. Appareillage

Les analyses par diffraction des rayons X ont été réalisées sur un diffractomètre Philips X'Pert (Figure 4.5). Le diffractomètre utilise un montage  $\theta$ - $\theta$  en géométrie Bragg-Brentano. Toutes les mesures sont faites avec une anticathode de cuivre Cu k ( $\lambda=1,54 \text{ \AA}$  ; 40 kV, 30 mA). L'acquisition des données du diffractogramme se fait entre  $10^\circ < 2\theta < 80^\circ$ , avec un pas de mesure de  $0,02^\circ$  et un temps d'acquisition de 15 s/pas. Les poudres ont été dispersées sur des porte-échantillons en aluminium. [26]



**Figure 30** : Photographie de l'appareil utilisé pour réaliser DRX.[26]

# **Partie expérimentale**

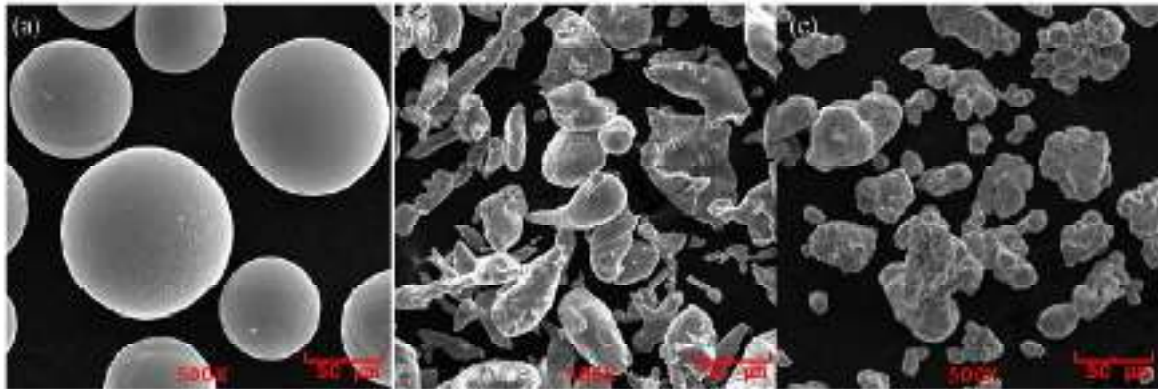
## **Partie expérimentale**

**Chapitre 1 : Résultats et  
discussion**

## Chapitre 1 : Résultats et discussion

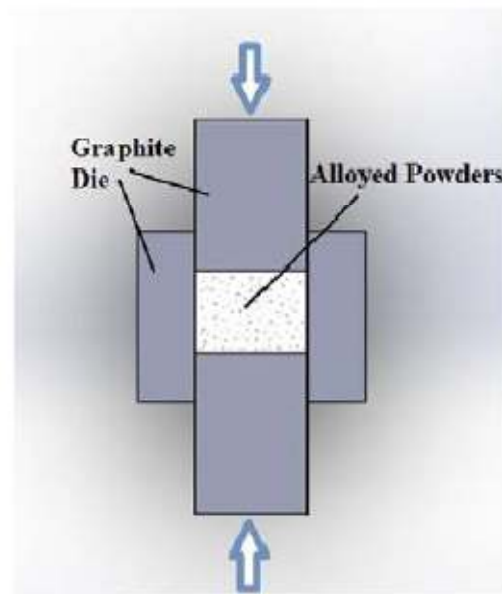
### 1.1. Expérimental

Dans cette étude, du Ti pur commercial (Alfa Aesar), Al (Sentas-BIR A.Ş.) et Fe (Baymet Dış Tic. Ltd. Şti.) ont été utilisés comme matières premières. La figure 1 montre les images MEB de poudres élémentaires. La différence entre les formes et les tailles des poudres provient de la méthode de production de poudre. 5Al (% en poids) et 2,5Fe (% en poids) ont été ajoutés dans 92,5 Ti (% en poids) pour créer un alliage Ti-5Al-2,5Fe, puis l'alliage mécanique a été réalisé dans un bocal en acier inoxydable sous une atmosphère sous vide de  $10^{-2}$  mbar pour empêcher la réaction des poudres de l'air en raison de la forte affinité du Ti contre l'oxygène et l'azote. Des billes d'acier inoxydable de 8 mm ont été utilisées lors de l'alliage mécanique.



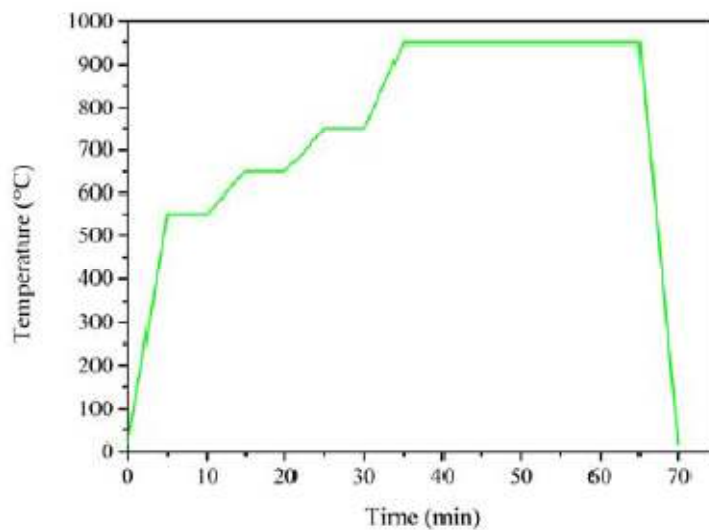
**Figure 31:** Images MEB des poudres utilisées dans cette étude, (a) titane, (b) aluminium et (c) fer en poudre [25]

Le processus de frittage a été réalisé par pressage à chaud sous vide uniaxial (DIEX Corp.). Des poudres mécaniquement alliées ont été versées dans une filière en graphite comme le montre la figure 2. Le processus de pressage à chaud a été réalisé à  $950^{\circ}\text{C}$  pendant 30 minutes de temps de maintien sous une atmosphère de vide de  $10^{-4}$  mbar. La pression pendant le processus de frittage a été maintenue constante à 50 MPa. Les dimensions des échantillons frittés ont été mesurées comme 20 mm de diamètre et 4 mm d'épaisseur.



**Figure 32:** Image schématique de la configuration de la matrice pour le pressage à chaud

Pour empêcher la fusion et les fuites d'Al du graphitemoule sous pression, pendant le processus de chauffage, les différentes étapes de température et de maintien ont été appliquées comme le montre la figure 3. Dans la première étape, 5 min à 550 ° C, dans la deuxième étape 5 min à 650 ° C, et dans la troisième étape 5 min à 750 ° C ont été attendus pour la dissolution de chaque élément dans le titane. Après ces étapes, les échantillons ont été chauffés à la température de frittage exacte pendant consolidation et dissolution finale (950 ° C). Échantillons frittés ont été préparés avec des opérations métallographiques par broyage avec 600, 1000 et 2000 papiers SiC. Pour le polissage, 9, 6, 3 et des solutions de diamant de 1  $\mu\text{m}$  ont été utilisées. Les mesures de densités ont été examinées par la méthode d'Archimède.



**Figure 33:** Cycle de frittage de poudres alliées mécaniquement par pressage à chaud [25]

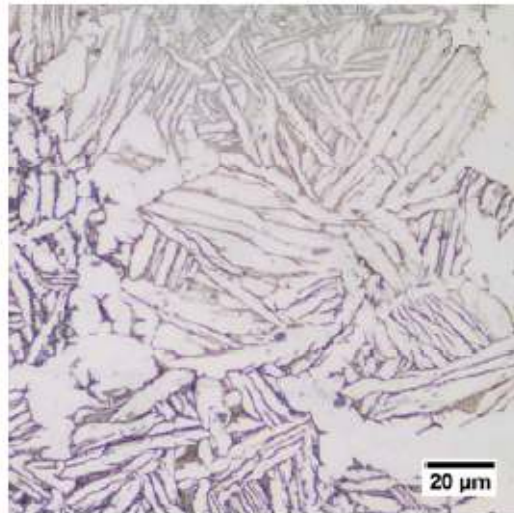
Les échantillons polis ont été gravés avec la solution de Kroll (3 F + 6HCl + 91H<sub>2</sub>O% en poids) environ 2 secondes, puis les échantillons ont été étudiés par microscopie optique (Olympus BX41M-LED) et microscopie électronique à balayage (JEOL JSM-6060) équipé d'EDX pour l'analyse microstructurale. Des tests de dureté ont été réalisés à l'échelle Vickers, en utilisant une durée de 10 mn et 10 s. Pour le test de flexion, les échantillons ont été découpés en dimensions 4x4x20 par découpe précise, puis un test de flexion en trois points a été réalisé avec une vitesse de traverse de 0,5 mm / min. L'analyse XRD a été effectuée avec une tension d'accélération de 40 kV, un courant de 20 mA et un rayonnement Cu-K (= 1,544 Å) avec l'angle de balayage compris entre 10 ° et 80 ° et la vitesse de balayage était de 2 ° / min.

## 2.2. Résultats

La densité théorique de Ti pur est d'environ 4,5 g / cm<sup>3</sup> et Ti-5Al-2,5Fe est d'environ 4,45 g / cm<sup>3</sup>. Selon les résultats d'Archimède, le Ti pur est d'environ 4,40 g / cm<sup>3</sup> et le Ti-5Al-2,5Fe est d'environ 4,45 g / cm<sup>3</sup>, ce qui signifie que les échantillons frittés ont une densité relative de 98%. Par conséquent, le processus de frittage a été réalisé avec succès et il n'y a pas besoin d'une température de frittage ou de temps de maintien plus élevés. Siqueira et coll. [33] dans leurs recherches ont utilisé des poudres élémentaires de Ti, Al et Fe pour créer un alliage Ti-5Al-2.5Fe. Ils ont fritté l'alliage de 700 ° C à 1400 ° C pendant 2 h par des

méthodes classiques de métallurgie des poudres. Les résultats ont montré que 96% de densité ont été obtenus pour les échantillons frittés à une température maximale de 1400 ° C.

Ces résultats montrent les avantages de la méthode de pressage à chaud pour la densité par rapport aux méthodes de frittage conventionnelles. Les images de microscopie optique sur la figure .4 montrent que des structures d'onde de panier  $\alpha + \beta$  ont été observées dans un alliage Ti-5Al-2,5Fe fritté. On peut voir que les structures  $\alpha$  consistent en une dissolution d'Al à l'intérieur de Ti sous forme de contraste blanc et de phase  $\beta$  entre les phases  $\alpha$  avec un contraste sombre. La forme des plaques  $\alpha$  pourrait être décrite comme étant grossière, en forme d'aiguille ou lamellaire.



**Figure 34:** Microstructure de l'alliage Ti-5Al2.5Fe par microscopie optique [25]

Les images MEB données sur la figure .5 soutiennent également ces résultats. L'analyse EDX, tirée des phases  $\alpha$  et  $\beta$ , montre que les plaques  $\alpha$  sont constituées d'une solution solide de Ti-Al et que les phases  $\beta$  sont constituées d'une solution solide de Ti-Fe. L'Al dissous s'est accumulé autour de la phase  $\alpha + \beta$  et a créé des phases intermétalliques  $Ti_xAl_y$ .

Cela signifie qu'un temps d'alliage mécanique plus long est nécessaire pour toute une diffusion d'Al dans la matrice Ti.

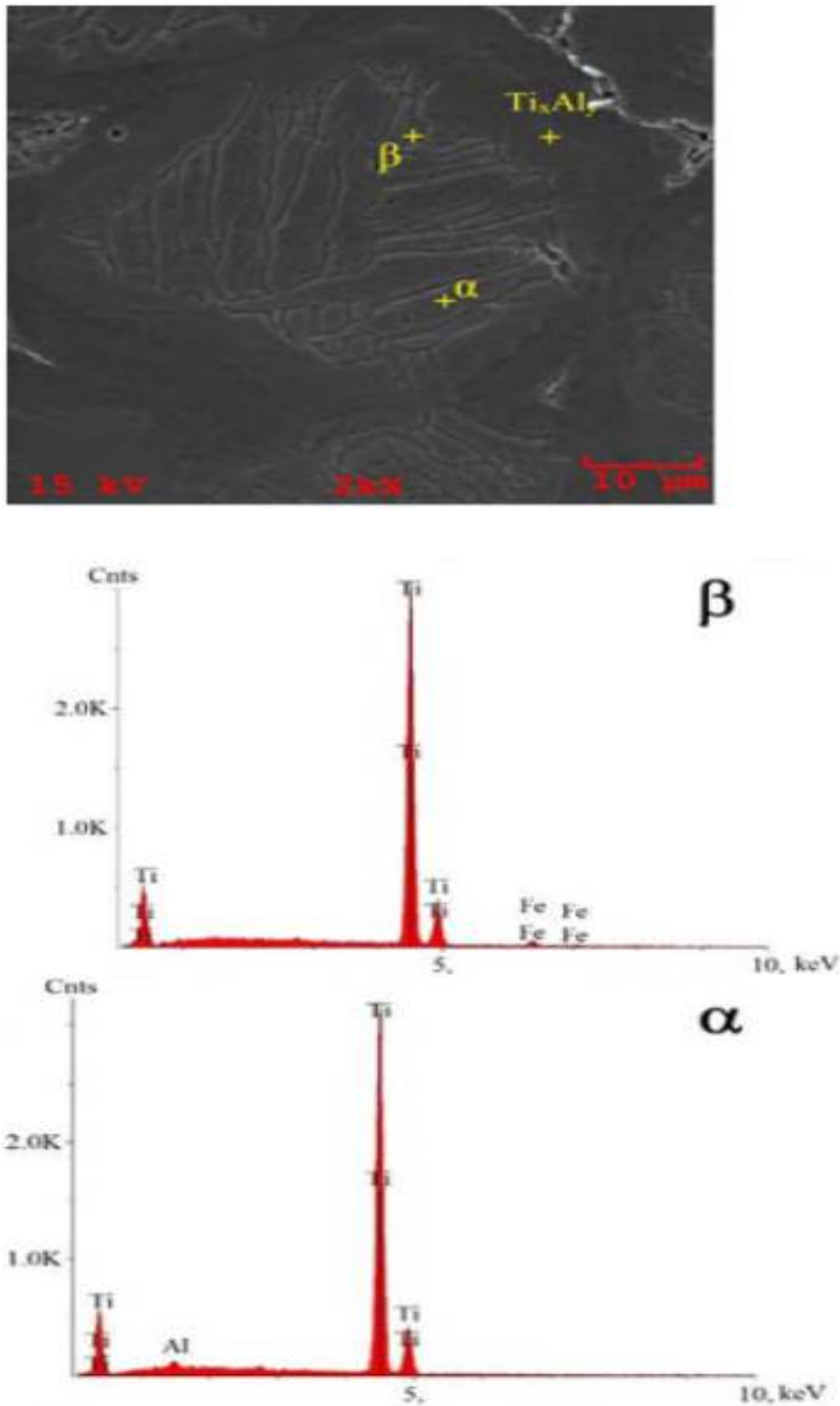
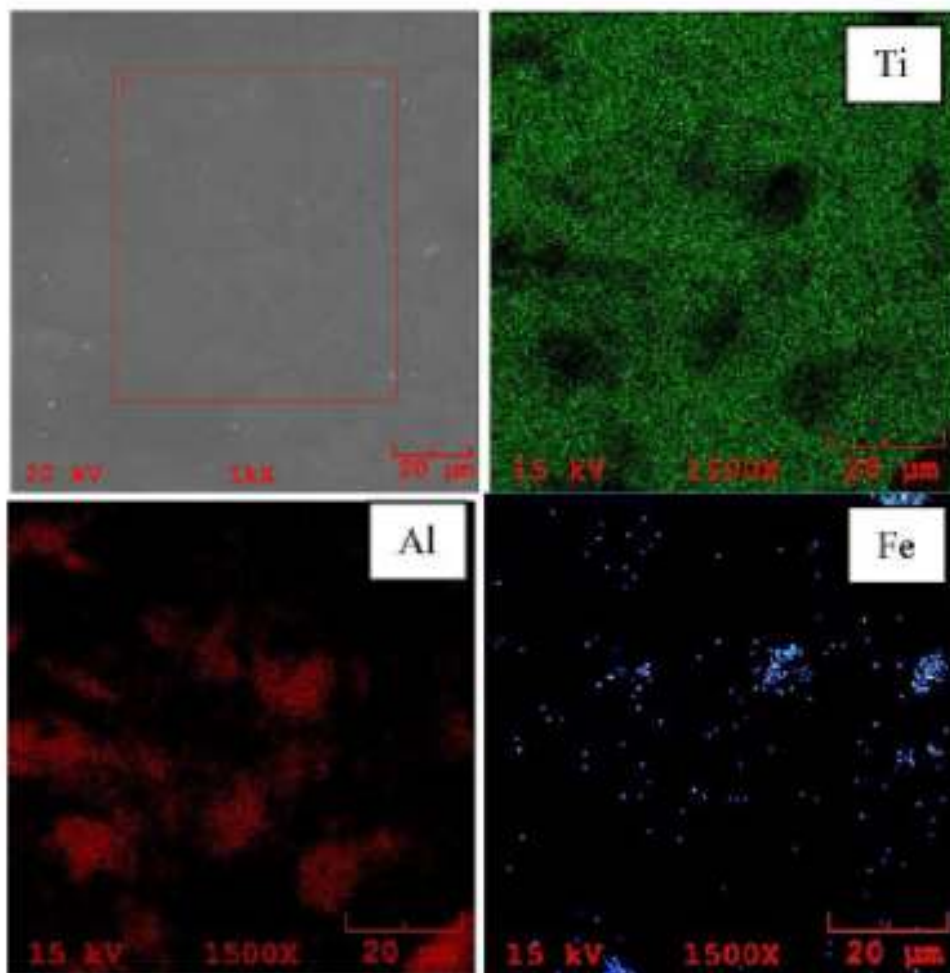


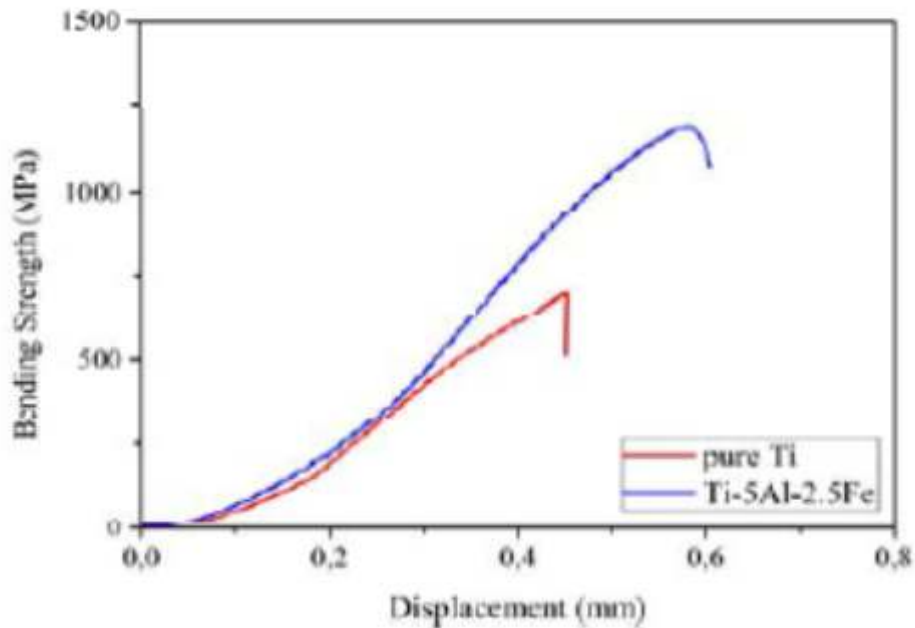
Figure 35: Image MEB d'un alliage Ti-5Al-2.5Fe avec analyse EDS [25]

L'analyse de la distribution élémentaire de Ti-5Al-2.5Fe est donnée sur la figure .6. On peut voir que la distribution des éléments d'alliage est homogène dans la matrice.



**Figure 36 :** Cartographie EDS de l'alliage fritté Ti-5Al.25Fe [25]

Les résultats de pliage peuvent être vus sur la figure.7.Par rapport à l'échantillon de référence (Ti pur), les éléments d'alliage ont augmenté la résistance à la flexion. La résistance à la flexion de 720 MPa a été déterminée pour un échantillon de Ti pur, tandis qu'avec l'ajout d'éléments Al et Fe, elle a fortement augmenté à 1200 MPa.



**Figure 37:** résistance à la flexion en fonction du déplacement [25]

Les résultats de dureté Vickers sont présentés sur la figure .8.Par rapport à l'échantillon de référence (Ti pur), la dureté a augmenté dans l'alliage Ti-5Al-2.5Fe de 225 HV à 268 HV, ce qui décrit que les éléments d'alliage dans la matrice Ti améliorent les propriétés de dureté.

Ces résultats peuvent également être attribués à de nouvelles phases intermétalliques dures comme  $Ti_3Al$  et  $Ti_2Al_5$ .

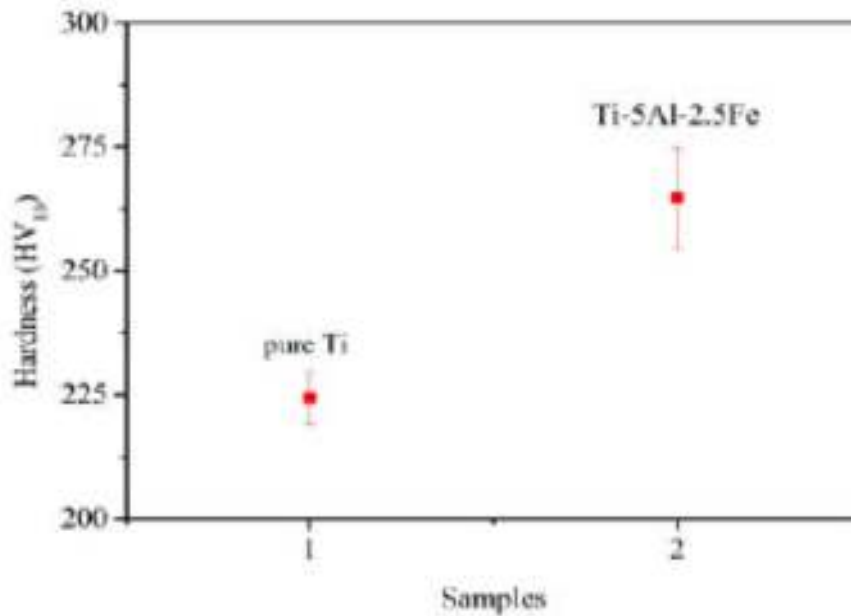
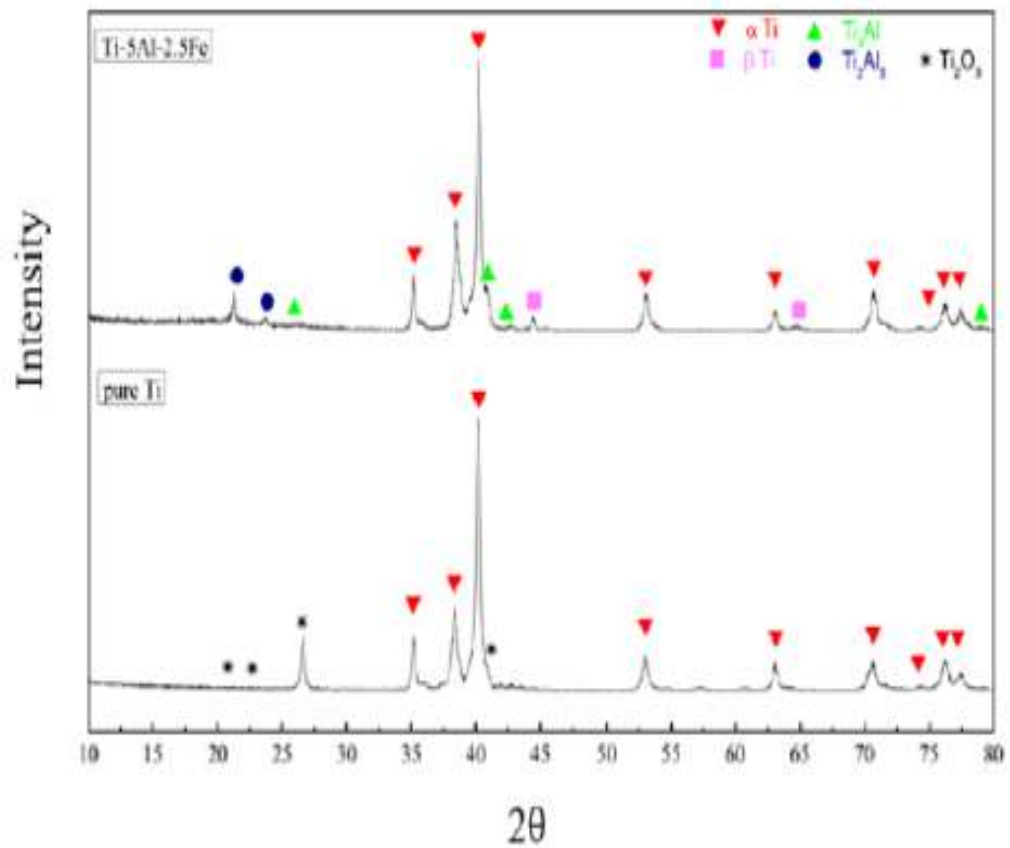


Figure 38: Valeurs de dureté Vickers du titane pur et de l'alliage Ti-5Al-2.5Fe [25]

La recherche sur l'identification des phases a montré que de nouvelles phases se sont produites dans l'alliage principal. Selon les résultats XRD présentés sur la figure .9, le Ti pur est constitué de phases  $\alpha$  et  $Ti_xO_y$ . L'ajout d'Al et Fe crée de nouvelles phases dans la structure. Avec la dissolution de Fe dans la matrice Ti, la phase  $\beta$  a été obtenue.



**Figure 39:** Modèles XRD en titane pur et alliage Ti-5Al-2.5Fe[25]

Avec la dissolution d'Al, une phase  $\alpha$  et de nouvelles phases intermétalliques se sont produites dans l'alliage sous forme de  $Ti_3Al$  et  $Ti_2Al_5$ . Ces nouvelles phases intermétalliques jouent un rôle important sur les propriétés mécaniques de l'alliage principal. [25]

### 1.3. CONCLUSION

Dans l'étude actuelle, nous avons réussi à produire un alliage de titane de type  $\alpha$ - $\beta$  par alliage mécanique et frittage avec une technique de pressage à chaud sous vide.

L'alliage produit a montré une dureté et une résistance à la flexion améliorées par rapport au titane pur commercial.

# Conclusion Générale

## Conclusion Générale

## CONCLUSION GENERALE

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) .

Dans l'étude actuelle, nous avons réussi à produire un alliage de titane de type  $\alpha$ - $\beta$  par alliage mécanique et frittage avec une technique de pressage à chaud sous vide. L'alliage produit a montré une dureté et une résistance à la flexion améliorées par rapport au titane pur commercial.

# Références bibliographiques

**PARTIE  
BIBLIOGRAPHIQUE**

## Référence bibliographique

- [1] . Almoubaker. s , le traitement prothétique des coxites inflammatoires (a propos de 50 cas) ;these doctorat ; universite sidi mohammed ben abdellah faculte de medecine et de pharmacie ; maghreb ;2011 ;32p .
- [2] . Mr. Belgherras mohammed elnedhir ;comportement mécanique du ciment orthopédique sous chargement dynamique ; these doctorat ; universite djillali liabes sidi bel-abbes faculte des sciences de l'ingenieur; 2017-2018 ;154p.
- [3] . M. Benabid mounir, laprothese totale de lahanche a double mobilite (apropos de 23 cas);these doctorat ; universite sidi mohammed ben abdellah faculte de medecine et de pharmacie ; maghreb ;2010 ;158p .
- [web1] . [https://www.rhumatismes.net/index.php?id\\_q=413;29/05/2020](https://www.rhumatismes.net/index.php?id_q=413;29/05/2020).
- [4] . **Revue médicale suisse** – [www.revmed.ch](http://www.revmed.ch) – 22 décembre 2010; volume 6.2454-2458
- [5] . Dr Lenfant chirurgien prothèse est spécialisé dans la chirurgie de prothèse de la hanche et du genou à paris. juin , 03 , 2018
- [6].Ansm .Sante.etude des facteurs associés aux révisions sur prothèses totales de hanche (pth) : rôle du mode d'ancrage (cimentage) et des constituants prothétiques (couple de frottement) dans les révisions chirurgicales .mai 2015.46p .
- [7] .Mme .Marieme jabri.la pose d'une prothese totale de hanche:contribution du pharmacien hospitalier , these doctorat ; universite universite mohammed v faculte de medecine et de pharmacie maghreb ;2011 ;231p .
- [8] . M. Benabid mounir, laprothese totale de lahanche a double mobilite (apropos de 23 cas);these doctorat ; universite sidi mohammed ben abdellah faculte de medecine et de pharmacie ; maghreb ;2010 ;158p .
- [9] . J. camps notions de biocompatibilité- support de cours (version pdf) -université médicale virtuelle francophone société francophone de biomatériaux dentaires;2009-2010 ;13p .
- [10] . Mr. Belgherras mohammed elnedhir. comportement mécanique du ciment orthopédique sous chargement dynamique. universite djillali liabes sidi bel-abbes.2017-2018 .154p
- [11] .Cécile fizanne- michel .evaluation par nanoindentation des propriétés mécaniques locales d'alliages de titane superélastiques et a mémoire de forme . these doctorat ; universite européenne de bretagne .2014 ;184p.
- [12] L. Seraphin, réponse des alliages de titane aux traitements thermiques, mémoires scientifiques - revue de métallurgique (1965) 291-304

- [13] R. tricot, traitements thermomécaniques des alliages de titane pour l' aéronautique, matériaux et techniques (1988) 47-64
- [14] R.e. curtis, r.r. boyer, j.c. williams, transactions of the american society for metals (asm) 62 (1969) 457-469
- [15] 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
- [16]. E. gaffet ; élaboration des nanomatériaux ; nanomaterials research group / nrg umr 5060 cnrs / utbm – site de sévenans f90010 belfort cedex ;2014 ;7p.
- [17]. Mebarka gherib ; élaboration et caractérisation des matériaux nanostructurées et leurs propriétés (physiques et mécaniques) ;these doctorat ; université badji mokhtar annaba ;2013 ;94p.
- [18]. E. gaffet ; élaboration des nanomatériaux ; nanomaterials research group / nrg umr 5060 cnrs / utbm – site de sévenans f90010 belfort cedex ;2014 ;7p.
- [19]. Mebarka gherib ; élaboration et caractérisation des matériaux nanostructurées et leurs propriétés (physiques et mécaniques) ;these doctorat ; université badji mokhtar annaba ;2013 ;94p.
- [20] T. ziller thèse de l'institut national polytechnique de lorraine (2000).
- [21] Y.H. zhao, h.w. sheng and k. lu, acta mater. **49** (2001), 365.
- [22] C.C. koch, j.s.c. jang and p. y. lee, dgm center, clw-hirsau (frg), 1988.
- [23] S. E. lee, h. y. ra, t.h. yim and w. t. kim, mater. scie. forum (1995), 179.
- [ 24 ] Mebarka gherib ;élaboration et caractérisation des matériaux nanostructurées et leurs propriétés (physiques et mécaniques) ; these doctorat ;faculté des sciences département de physique ;2013 .
- [25].Ridvan yamanoğlu et all ; sintering properties of mechanically alloyed ti-5al 2.5fe ;article ; march 2017 ;6p .
- [26]. Mounir sahli ; synthèse, élaboration et caractérisation des nanocomposites à base de magnésium pour le stockage solide d'hydrogène ; these doctorat ; universite des freres mentouri de constantine ;2015 ;122p
- [27] Dutta, B., Froes, F. H., The additive manufacturing (AM) of titanium alloys, Titanium Powder Metallurgy, Elsevier, 2015.
- [28] Shah, F.A., Trobos, M., Thomsen, P., Palmquist, A., “Commercially pure titanium (CP-Ti) versus titanium alloy (Ti6Al4V) materials as bone anchored implants – Is ore truly better than the other?” Materials Science and Engineering C, 62, 960-966, 2016.

- [29] Sha W., Malinov S., Titanium alloys: modelling of microstructure, properties and applications, CRC Press, Washington, 2009.
- [30] Park J., Jeong G., Kang S., Lee S.J., Choi H., Fabrication of Fe-Cr-Mo powder metallurgy steel via a mechanical-alloying process, *Metals and Materials International*, 2015, 21(6), 1031-1037.
- [31] Bolzoni L., Ruiz-Navas E.M., Neubauer E., Gordo E., Mechanical properties and microstructural evolution of vacuum hot-pressed titanium and Ti-6Al-7Nb alloy, *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 2012, 9, 91-99.
- [32] Bolzoni L., Ruiz-Navas E.M., Gordo E., Feasibility study of the production of biomedical Ti-6Al-4V alloy by powder metallurgy, *Materials Science and Engineering*, 2015, 49, 400-407.
- [33] Siqueira R.P., Sandim H.R.Z. Hayama A.O.F., Henriques V.A.R., Microstructural evolution during sintering of the blended elemental Ti-5Al-2.5Fe alloy, *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, 476, 130-137.
- [34] Suryanarayana, C. "Mechanical alloying and milling", *Progress in Materials Science*, 46, 1-184, 2001.
- [35] Zadra, M., "Mechanical alloying of titanium", *Materials Science and Engineering A*, 583, 105-113, 2013.
- [36] Yamanoglu R., Production and characterization of Al-xNi in situ composites using hot pressing, *Journal of Mining and Metallurgy Section B: Metallurgy*, 2014, 50, 45-52.
- [37] Yamanoglu R., In Situ Aluminum Alloy Coating on Magnesium by Hot Pressing, *Acta Metallurgica Sinica (English Letters)*, 2015, 28(8), 1059-1064.
- [38] Suk-Joong L. Kang, *Sintering: Densification, grain growth, and microstructure*, Elsevier, 2005.
- [39] German, R.M., *Sintering theory and practice*, Wiley, 1996