



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



Département des Sciences de la Matière

N° de série :.....

Mémoire de fin d'études

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

Filière : Chimie.

Spécialité : Chimie Analytique et Environnement

Intitulé :

Etude Comparative Electrochimiques et Tribologiques pour deux alliages Ti-6Al-4V et Ti-6Al-7Nb

Réalisé par : *AICHA RAHABI*

Membres de jury :

Laamraoui HANANE

MCB Présidente

GUERRAB Fahima

MAA Encadreur

AICHI MOHAMMED

MAA Examineur

Promotion: 2019/2020

Remerciements

Avant tout, nous remercions ALLAH tout puissant, de nous avoir donné la force, le courage, la volonté et la patience pour terminer ce modeste travail.

je remercie ma famille : mes parents, mes sœurs ainsi que mes frères, pour leurs soutiens moral et l'aide précieuse qu'ils m'ont apporté.

Je tiens à remercier mon encadrante Mme GUERRAB Fahima, à qui je souhaite présenter l'expression de ma profonde gratitude pour m'avoir encadré et guidé durant mon mémoire. Je la remercie infiniment pour sa présence son aide et sa patience. Je ne saurais trouver les mots pour lui exprimer toute ma gratitude.

Je remercie infiniment le professeur Laamraoui HANANE qui m'a fait l'honneur de présider ce jury, sans oublier le professeur AICHI MOHAMMED , qui ont accepté d'évaluer ce modeste travail.

J'aimerais aussi remercier tous mes enseignants du cycle de master.

Je tiens à remercier les les ingénieurs du laboratoire.

Enfin, je remercie mes amis et mes camarades pour leurs soutiens, et toute personne ayant contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Dédicace

*A ceux qui sont les plus chers du monde,
Ma mère et mon père, à qui on n'arrivera
jamais à exprimer notre gratitude et
reconnaissance, pour ses amours, ses
soutiens tout au long de nos études afin de
faire de nous ce que nous sommes
aujourd'hui, que dieu les protège.*

A mes parents AHMED et AICHA

*A mes frères, A mess sœurs, A toute ma
famille, A toutes mes amies
Je dédie ce modeste travail.*

RESUME

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

Une alternative intéressante pour résoudre ce problème est le remplacement du vanadium par du niobium dans un alliage titane $\alpha + \beta$. En utilisant une analyse de réaction tissulaire, le niobium est classé dans une classe vitale de matériel.

Le présent travail compare les différentes caractéristiques électrochimiques et tribologiques des deux alliages Ti-6Al-4V et Ti-6Al-7Nb, et d'affirmer que le Niobium est le candidat potentiel en alliage pour remplacer l'alliage traditionnel Ti-6Al-4V dans les implants orthopédiques.

L'évaluation de la performance électrochimique a permis de conclure que l'alliage Ti- 6Al-7Nb a un comportement de corrosion aussi bon que le comportement de l'alliage Ti- 6Al-4V.

Le coefficient de frottement et la résistance à l'usure montrent que l'Alliage Ti-6Al-7Nb a approximativement les mêmes propriétés que l'alliage Ti-6Al-4V, sauf que l'alliage Ti- 6Al-7Nb ne montre aucune variation significative du coefficient de frottement avec variation de vitesse de glissement

ABSTRACT

Pure titanium and titanium alloys have very interesting characteristics, such as a high strength-to-weight ratio, very good corrosion resistance and excellent biocompatibility, making these materials suitable for orthopedic implants. In applications where high mechanical strength is required, such as orthopedic implants, it is appropriate to use titanium alloys that have better mechanical properties than pure titanium.

Among commercial titanium alloys, the Ti-6Al-4V alloy is the most widely used titanium alloy because it combines high strength, maneuverability and good fatigue resistance, good corrosion resistance and high biocompatibility. Recent research has led to the conclusion that vanadium is toxic to the human body, it can accumulate in parts of the human body, such as bones, kidneys and liver. An interesting alternative to solve this problem is the replacement of vanadium by niobium in $\alpha + \beta$ titanium alloy. Using a tissue reaction assay, niobium is classified in a vital class of material.

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

The electrochemical performance assessment concluded that the Ti-6Al-7Nb alloy behaves as good as the behavior of the Ti-6Al-4V alloy.

The friction coefficient and wear resistance show that the Ti-6Al-7Nb Alloy has approximately the same properties as the Ti-6Al-4V alloy, except that the Ti-6Al-7Nb alloy shows no significant variation in friction coefficient with change in

ملخص

إكتسب استخدام التيتانيوم أهمية كبيرة منذ أول تطبيق لها من قبل صناعة الطيران في 1950 . اليوم يتوفر عدد كبير من السبائك ذات التراكيب والبنى المجهرية المختلفة ، ويمكن استخدامها في مجالات مختلفة مثل الصناعات الفضائية وأجهزة زراعة العظام من أهم تطبيقات التيتانيوم هو الاستبدال الاصطناعي للورك. في جسم الإنسان حيث يلعب مفصل الورك الذي يربط الفخذ والحوض دورًا مهمًا في توفير الحركة الدورانية الضرورية للجسم

يتميز التيتانيوم الخالص وسبائكه بخصائص مثيرة للاهتمام مثل معدل القوة إلى الوزن، مقاومة جيدة للتآكل وتوافق حيوي ممتاز، مما يجعل هذه المواد مناسبة لزراعة العظام. في التطبيقات التي تتطلب قوة ميكانيكية عالية ، مثل عمليات زرع العظام من المناسب استخدام سبائك التيتانيوم التي لها خواص ميكانيكية أفضل من التيتانيوم الخالص. من سبائك التيتانيوم التجارية الأكثر استخدامًا لأنها تجمع بين القوة العالية والقدرة على Ti-6Al-4V تعتبر سبائك المناورة والمقاومة الجيدة للتعب والمقاومة الجيدة للتآكل والتوافق الحيوي العالي. إلا أن الأبحاث الحديثة استخلصت بأن الفاناديوم سام لجسم الإنسان ويمكن أن تتراكم في أجزاء من جسم الإنسان مثل العظام والكليتين والكبد لحل هذه المشكلة. يقارن $\alpha + \beta$ النيوبيوم المصنف كعنصر حيوي يعتبر بديل ممتاز للفاناديوم في سبيكة التيتانيوم

كما يؤكد أن Ti-6Al-7Nb, و Ti-6Al-4V هذا العمل مختلف الخصائص التركيبية والكهروكيميائية والإيثولوجية لسببكتي التقليدية في عمليات زرع العظام Ti-6Al-4V . النيوبيوم هو المرشح المحتمل ليحل محل الفاناديوم في سبيكة

LISTE DES FIGURES

Figure 1 : Représente la prothèse totale de la hanche, et ces composantes.	6
Figure 2 : Prothèse totale de hanche cimentée	8
Figure 3 : Prothèse totale de hanche non cimentée.....	8
Figure 4 : Articulation coxo-fémorale.....	9
Figure 5 : Évolution du module de la force s'appliquant sur la tête fémorale au cours d'un cycle de marche.....	10
Figure 6 : Luxation d'une prothèse de hanche.....	11
Figure 7 : a- Exemple de descellement, b- Exemple d'une prothèse scellée.	12
Figure 8 : Exemple descellement aseptique de la tige suite l'usure du polyéthylène dans la cotyle. ...	12
Figure 9 : Schéma d'implantation d'une prothèse de hanche scellée.	13
Figure 10 : Module de Young de différents biomatériaux en fonction de la porosité.	15
Figure 11 transformation Cristallographie du titane pur.....	27
Figure 12 : diagramme d'équilibre Ti – Al.....	29
Figure 13 : Caractéristique anodique d'un matériau passivable (Ti, Al, Fe...). Ep = potentiel de début de -passivation, Er = potentiel de rupture de la couche passivante.....	31
Figure 14 : Diagramme pseudo-binaire du Ti-6Al-4V.	33
Figure 15 : Microstructure vierge du Ti-6Al-4V	33
Figure 16 : Microstructures du Ti-6Al-4V obtenues par différents types de refroidissements.....	34
Figure 17 : Schéma de représentatif du microscope électronique à balayage MEB	40
Figure 18 : Schéma de principe de la technique d'analyse par diffraction des rayons X (DRX).....	41
Figure 19 : a) Image digitalisée montrant les particules sélectionnées. b) Image binaire avec une coupure de taille 1 μm^2	42
Figure 20 : Schéma de principe du montage à trois électrodes (à gauche), et une cellule électrochimique	44
Figure 21 : Conditions de réalisation des tests d'usure.	45
Figure 22 : a- Schéma simplifié du montage d'usure en contact plan,	47
Figure 23 : a- Présentation des paramètres d'usure, b- Profil géométrique d'une trace d'usure.	48
Figure 24 : Courbe de polarisation du Titane pur (cp). Taux de balayage de 0.1mV / s.	55
Figure 25 : La courbe de polarisation de l'alliage Ti-6Al-4V. Taux de balayage de 0.1mV / s.	55
Figure 26 : La courbe de polarisation de l'alliage Ti-6Al-7Nb. Taux de balayage de 0.1mV	56
Figure 27 : La courbe de polarisation de l'alliage Ti-6Al-7Nb. Taux de balayage de 0.1mV:	59
Figure 28 : Courbe d'impédance de Bode de l'alliage Ti-6Al-7Nb immergé dans une solution SBF pendant 0 et 360 h.	60
Figure 29 : Courbe d'impédance de l'alliage Ti-6Al-4V à différentes heures d'immersion dans une solution SBF: (a) diagramme de Bode ($\log Z = f(\log f)$) et (b) diagramme de Bode (angle de phase = $f(\log f)$).	61
Figure 30 Figure 29 Courbe d'impédance de Bode de l'alliage Ti-6Al-4V immergé dans une solution de SBF pendant 0 et 360 h.....	61
Figure 31 : Perte de masse des alliages Ti lors de l'usure en frottant contre le papier abrasif.....	64
Figure 32 : Coefficient de frottement de l'alliage Ti-6Al-7Nb par rapport au glissement à la vitesse de glissement (15 et 25 mm/s).....	65
Figure 33 Ti-6Al-4V par rapport au glissement à la vitesse de glissement (15 et 25 mm/s).	65
Figure 34 : Coefficient de frottement des alliages de titane en fonction de la distance de glissement à 1 mm/s	66
Figure 35 : Coefficient de frottement des alliages de titane en fonction de la distance de glissement à 1 mm/s	66

Figure 36 : Coefficient de frottement des alliages de titane en fonction de la distance de glissement dans différentes conditions de charge à 25 mm/s.....	64
Figure 37 : Coefficient de frottement des alliages de titane en fonction de la distance de glissement sous différentes vitesses de glissement à 3N.....	65
Figure 38 : Coefficient de frottement des alliages de titane en fonction de la distance de glissement sous différentes vitesses de glissement à 6N.....	65
Figure 39 : Coefficient de frottement des alliages de titane en fonction de la distance de glissement sous différentes vitesses de glissement à 6N.....	66
Figure 40 : Coefficient de frottement moyen des alliages de titane dans différentes conditions de charges et de vitesses de glissement.....	66

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1 : Valeurs maximales de la force s'appliquant sur une articulation de hanche et de genou durant un cycle de marche.....	10
Tableau 2 : Caractéristiques mécaniques de différents biomatériaux.....	14
Tableau 3 : Potentiel normal E° à 25°C en V/ECS).....	17
Tableau 4 : Quelques biomatériaux céramiques et leur usage.	19
Tableau 5 : Quelques biomatériaux polymères et leur usage.	21
Tableau 6 : Quelques biomatériaux métalliques et leur usage.	24
Tableau 7 : Propriétés physiques du titane et d'autres métaux	26
Tableau 8 : Composition chimique du titane selon la norme DIN 17850	28
Tableau 9 : Module d'élasticité de différents alliages orthopédiques.	32
Tableau 10 : Composition chimique du Ti-6Al-4V	32
Tableau 11 : Propriétés physiques du Ti-6Al-4V	35
Tableau 12 : Propriétés physiques du Ti-6Al-7Nb.	36
Tableau 13 : Coefficient de frottement de l'alliage Ti-6Al-4V et Ti-6Al-7Nb à une vitesse de glissement de 1 mm/s (après un parcours à distance).....	66
Tableau 14 : Coefficient de frottement moyen de l'alliage Ti-6Al-4V et Ti-6Al-7Nb en fonction de la distance de glissement dans différentes conditions de charges et de vitesses de glissement.	66
Tableau 15 : Taux d'usure volumétrique ($\text{mm}^3 \text{N}^{-1} \cdot \text{mm}^{-1}$) de Ti-6Al-7Nb et Ti-6Al-4V dans différentes conditions.....	65

LISTE DES ABBRIVIATIONS

HV :	Dureté Vickers.
P :	Charge appliquée pour mesurer la microdureté.
d :	Diagonale de l'empreinte.
Ra :	Moyenne arithmétique de rugosité.
Ry :	La somme de la hauteur.
Rz :	Hauteur des irrégularités.
Yi :	La valeur absolue des écarts.
X :	Distance totale parcourue.
<i>FT</i> :	Force tangentielle.
<i>FT'</i> :	Force tangentielle mesurée par le capteur.
<i>Cf</i> :	Coefficient de frottement en contact linéaire.
tr :	Tours.
ΔP :	Perte de masse absolue.
<i>Pi</i> :	Poids mesuré après chaque temps d'usure.
<i>Po</i> :	Le poids initial.
<i>Vl</i> :	Vitesse linéaire.
<i>n</i> :	Nombre de tours.
R :	Rayon du papier abrasif.
K :	Facteur adimensionnel qui caractérise les modes d'usure.
<i>a</i> :	Angle entre l'axe de la bille et le bord de la trace (radian).
H :	Dureté du matériau le plus mou.
<i>l</i> :	Largeur de la trace d'usure (μm).
A :	Amplitude du mouvement (μm).
<i>h</i> :	Profondeur de la trace (μm).
R :	Rayon de la bille (μm).
V_{Bille} :	Volume d'usure de la bille.
W :	Taux d'usure $\mu\text{m}^3/\text{N}\cdot\mu\text{m}$.

V : Volume d'usure (μm^3).

V_G : Vitesse de glissement $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$.

F_n : Force normale du contact (N).

P_0 : Pression maximale de Hertz (MPa).

CF_d : Coefficient de frottement au départ.

CF_{\min} : Coefficient de frottement minimum.

CF_{\max} : Coefficient de frottement maximum

CF_{moy} : Coefficient de frottement moyen

ASTM: American Society for Testing Materials

EDS: Energie dispersive par rayon X

DRX: Diffraction des rayons X

MEB: Microscope électronique à balayage

Ringer: Solution physiologique similaire au corps humain

Hank: Solution physiologique similaire au corps humain

PTH : Prothèse totale de hanche

EIS : Technique spectroscopique d'impédance électrochimique

Z : Impédance électrochimique

Table des matières

Résumé,	
Abstract,	
ملخص	
LISTES DES FIGURES	
LISTES DES TALEAUX	
LISTES DES ARIVIATION	
INTRODUCTION GENERALE	2
CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE	5
I.1. PROTHESES DE HANCHE ET LEURS PROBLEMES	6
I.1.1 Généralités	6
I.1.2 Description des éléments composant une prothèse de hanche.....	6
I.2 Prothèse totale de la hanche:	6
I.2.1 La cupule.....	7
I.2.2 La tête fémorale.....	7
I.2.3 La bille.....	7
I.2.4 La tige.....	7
I.3 Fixation de la prothèse	7
I.3.1 Prothèses cimentées	7
I.3.2 Prothèses non cimentées	8
I.3.4 Prothèses hybrides	9
I.4 Dégradation des prothèses totales de hanche.....	9
I.4.1 Fonctionnement de l'articulation fémorale	9
I.4.2 Problèmes liés à l'usure mécanique des surfaces articulaires.....	10
I.4.2.1 Luxation	11
I.4.2.2 Descellement	12
I.4.2.3 Usure.....	12
I.4.3 Notions de biocompatibilité.....	13
I.4.3.1 Introduction	13
I.4.3.2 Les différents types de biocompatibilité.....	14
I.5 BIOMATERIAUX.....	17
I.5.1 Définitions.....	17
I.5.2 Élaboration des biomatériaux.....	17
I.5.3 Différentes classes des biomatériaux	18
I. GÉNÉRALITÉS SUR LES MATÉRIAUX ETUDIÉS	26

I.1 Le titane et ses alliages	26
I.2 Le titane pur	26
I.2.1 Alliages de titane	28
I.2.2 Les éléments alphas	28
I.2.2.1 Les éléments beta	29
I.2.2.2 Les alliages biphasés « alpha/beta »	30
I.2.3 Biocompatibilité des alliages de titane	30
I.2.3.1 Résistance à la corrosion des alliages de titane	30
I.2.3.2 Caractéristiques mécaniques - biocompatibilité structurale	31
I.3 Les alliages étudiés	32
I.3.1 L'alliage Ti-6Al-4V	32
I.3.1.1 Microstructure du Ti-6Al-4V	33
I.3.1.2 Propriétés mécaniques et physiques du Ti-6Al-4V	34
I.3.2 L'alliage Ti-6Al-7Nb	35
I.3.2.1 Production du Ti-6Al-7Nb	36
I.3.3 Procédé de préparation des poudres à application biomédicale	37
I. INTRODUCTION	39
I.1 CARACTERISATION MICROSTRUCTURALE	39
I.1.1 Microscope optique	39
I.1.2 Microscopie électronique à balayage (MEB)	40
I.1.3 Diffraction des rayons X (DRX)	40
I.1.4 Analyse d'images	41
Conclusions	42
II. CARACTERISATIONS ELECTROCHIMIQUES	43
II.1 Description de la cellule électrochimique	43
II.1.1 Choix des paramètres expérimentaux	44
II.1.2 Précautions à prendre	44
II.2 CARACTERISATIONS TRIBOLOGIQUES	45
II.2.1 Évolution du coefficient de frottement	46
II.2.1.1 Contact tribologique linéaire	46
II.2.1.2 Contact tribologique alternatif	46
II.2.2 Évolution de l'usure	46
II.2.2.1 Contact tribologique plan	46
II.2.2.2 Contact tribologique alternatif	47

II.2.2.2.1	Volume de métal perdu.....	47
II.2.2.2.2	Calcul du taux d'usure.....	49
	REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	50
	CHAPITRE IV : CARACTERISATIONS ET DISCUSSIONS.....	53
I.	INTRODUCTION	54
I.1	CARACTERISATIONS ELECTROCHIMIQUES ET DISCUSSION	54
I.1.1	Techniques stationnaires	54
I.1.1.1	Résistance de la polarisation (Polarisation potentiodynamique)	54
	Conclusion.....	57
I.1.2	Spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS).....	58
I.1.2.1	Résultats d'impédance pour l'alliage Ti-6Al-7Nb dans une solution (SBF).....	58
I.1.2.2	Résultats d'impédance pour l'alliage Ti-6Al-4V dans une solution (SBF).....	60
	Conclusion.....	61
I.2	CARACTERISATION TRIBOLOGIQUE ET DISCUSSION.....	63
I.2.1	COEFFICIENT DE FROTTEMENT.....	63
I.2.1.1	Perte de Masse	63
I.2.1.2	Coefficient de frottement.	63
	Conclusion.....	68
	REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES-2	69
	CONCLUSION GENERALE	70
	REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	72

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

Le squelette osseux, qui constitue la charpente du corps humain, peut subir des fractures ou des pertes de substance. Ces pertes, induites par des traumatismes ou par certaines pathologies, peuvent ainsi altérer une ou plusieurs fonctions du tissu osseux qui est un organe en perpétuel renouvellement ce qui est nécessaire à la conservation des propriétés mécaniques de l'os et à la cicatrisation des lésions, ainsi qu'au maintien de la réactivité chimique du minéral osseux. Cependant, dans certaines situations, le processus naturel de restauration est insuffisant, et justifie le recours à un apport extérieur.

L'intérêt porté aux matériaux utilisés dans le domaine médical pour le remplacement et la reconstruction des tissus osseux a considérablement augmenté durant les dernières décennies. Leur champ d'application est vaste: chirurgie orthopédique, odontologie... Les biomatériaux représentent un enjeu économique et sociétal considérable. Le marché mondial est estimé à 50 milliards d'euros en 2009 avec une croissance de 10% par an. 1,6 millions de personnes sont porteurs d'implants orthopédiques en France et plus de 5% de la population dans le monde.

Du fait de l'augmentation de l'espérance de vie, les biomatériaux sont amenés à répondre à un cahier de charge de plus en plus spécifique en termes de biocompatibilité chimique mais également mécanique afin de perdurer dans le corps humain tout en assurant un bon fonctionnement à long terme. L'adaptation et l'amélioration des propriétés des biomatériaux constituent un champ d'investigation crucial en pleine expansion.

La réussite de la pose d'un implant repose essentiellement sur les mécanismes complexes d'ostéointégration comportant à la fois des aspects mécaniques et biochimiques (phénomènes chimiques se produisant à l'interface implant/tissus environnants).

L'ostéointégration d'origine mécanique, qui conditionne une grande part du remodelage osseux (reconstruction osseuse), est restée largement ignorée dans les problématiques de choix des biomatériaux lors de la conception des prothèses et implants. Les critères recherchés ont été longtemps principalement limités à une bonne tenue en corrosion, une résistance mécanique élevée et une bonne ductilité pour faciliter la mise en forme.

Or, la présence d'un implant dans l'os conduit à une redistribution des contraintes mécaniques (phénomène appelé "stress-shielding"). Une trop forte différence de rigidité entre l'os et l'implant entraîne l'apparition de zones de concentration des contraintes et de zones non chargées. Les propriétés mécaniques des biomatériaux et particulièrement le module d'élasticité doivent être alors soigneusement

choisis car ils conditionnent la qualité du transfert de contrainte à l'interface implant/os.

Le titane pur (T40), l'alliage Ti-6Al-4V et l'alliage Ti-6Al-7Nb constituent une première génération de biomatériaux déjà largement utilisés pour les applications médicales. Cependant, l'inadéquation du module d'élasticité de ces alliages affecte le remodelage osseux. Ils présentent également des risques de toxicité liés à la présence de certains éléments d'addition (Al, V, Ni). Ces aspects sont susceptibles d'induire

le rejet de l'implant par l'organisme et sont souvent évoqués par les professionnels de la santé parmi les causes d'échec de l'implant.

Les recherches se sont récemment orientées vers le développement de nouveaux biomatériaux dont le biomimétisme ne serait pas limité à l'environnement chimique mais prendrait également en compte l'adaptation des propriétés mécaniques des implants à la matrice osseuse.

Les alliages de titane comportant uniquement des éléments non-toxiques représentent une excellente alternative aux alliages cités précédemment. Plus particulièrement, les alliages de titane suscitent un grand intérêt pour les applications biomédicales. Ces alliages se caractérisent par un changement de phase à l'état solide d'une phase mère, stable à haute température, à une phase martensitique α'' qui leur confère l'effet mémoire de forme et/ou l'effet superélastique. Induite par simple variation de température ou par l'application d'une contrainte, cette transformation martensitique contribue également à l'abaissement du module d'élasticité. De nombreuses études récentes ont montré qu'il est possible de tirer parti des propriétés particulières de ces alliages de titane qui possèdent déjà intrinsèquement un bas module d'élasticité (70-85 GPa). L'instabilité mécanique de ces alliages peut être alors utilisée pour moduler et améliorer les propriétés mécaniques par le contrôle de la microstructure.

Durant ces travaux de thèse, deux compositions différentes d'alliages sont étudiées : un alliage **Ti-6Al-4V** et **Ti-6Al-7Nb**.

Le manuscrit est articulé autour de quatre chapitres dont trois chapitres sont bibliographiques :

Le premier chapitre consiste en une étude bibliographique, dans laquelle on a d'abord rappelé les notions fondamentales d'une prothèse totale de hanche et les problèmes liés à l'usure mécanique des surfaces articulaire, les principaux types de biomatériaux avec quelques-unes de leurs applications industrielles, utilisations dans les domaines chirurgicaux comme substituts osseux. L'amélioration des propriétés physico-chimiques des biomatériaux que se soient naturels ou artificiels, en particulier la biocompatibilité

Le deuxième chapitre décrit le titane et ses alliages, les différents additifs rajoutés au titane pur afin d'améliorer la durée de vie d'une prothèse totale de hanche. Il décrit également de différentes phases

INTRODUCTION GENERALE

des alliages de titane, les transformations qui peuvent avoir lieu dans différents milieux et conditions.

Le troisième chapitre présente des généralités sur les caractérisations micro structurales, électrochimiques et tribologiques, les différentes techniques mises en œuvre pour chaque caractérisation.

Le quatrième chapitre fait l'objet d'une étude comparative entre les deux alliages de titane les plus utilisés (Ti-4Al-6V, Ti-6Al-7Nb) dans le domaine des implants orthopédiques selon plusieurs articles de recherches publiés récemment. Nous terminerons par une conclusion générale.

CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1. PROTHESES DE HANCHE ET LEURS PROBLEMES

I.1.1 Généralités

La souffrance des patients, force la biomécanique d'améliorer ces dispositifs (les prothèses totales de la hanche). Le développement de la prothèse totale de la hanche, permettra rapidité de récupération et limiter la durée d'hospitalisation et d'incapacité. [1]

Dans ce chapitre nous essayerons de donner les notions fondamentales sur le dispositif, les couples existents. Et le choix d'un couple de frottement précis pour étudier.

I.1.2 Description des éléments composant une prothèse de hanche

I.2 Prothèse totale de la hanche:

La prothèse totale de la hanche, est un dispositif mécanique sert à remplacer organe originale de corps. Sont différents les uns par rapport aux autres, par leur architecture (angle cervico diaphysaire, bras de levier externe). Par la forme de la tige (droite ou plus ou moins courbe, de section rectangulaire, ovale, losangique, cylindrique, plus ou moins rapidement décroissante), par l'aspect de la surface lisse, brillante ou mate, finement granuleuse, par la nature du matériau utilisé.

Cependant, les dispositifs mécaniques de premier but l'implant doit réaliser, une forte résistance aux efforts. En effet, la station unipodale au cours de la marche normale, la descente la montre des escaliers nécessitant au niveau de la hanche un effort vertical d'environ 3 à 4 fois le poids du corps. La course, le saut, la descente brutale de marches d'escaliers entraînent des efforts plus importants atteignant 6 à 7 fois le poids du corps, d'où la nécessité d'un matériau résistant et d'une forme géométrique éliminant toute concentration de contraintes en zone fragile. [2-3]

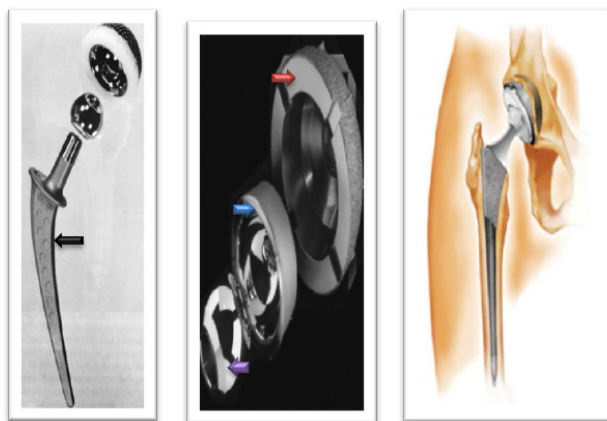


Figure 1 : Représente la prothèse totale de la hanche, et ses composantes. [4,5].

Ce dispositif mécanique (la prothèse totale de hanche), compose de quatre morceaux: la cupule, la tête fémorale, la bille et la tige de fémur (la figure II.27).

I.2.1 La cupule

Il s'agit d'une pièce en métal back trouser qui fixée dans le bassin, recevant la tête fémorale.

Elles peuvent être fixée avec un ciment chirurgicale, ou avec des vises.

I.2.2 La tête fémorale

C'est l'extrémité de la prothèse fémorale en polyéthylène métal, céramique, qui s'articule avec la cupule pour former un couple.

Elle est indépendante de la tige fémorale, différencie par le diamètre 28mm, 32mm, 41mm, 49mm, 53mm, 57mm. Et leurs compositions.

I.2.3 La bille

C'est une pièce sphérique en céramique, métal impactée sur le col de la tige fémorale.

I.2.4 La tige

C'est partie basse dispositif, En matériau titane, acier inoxydable, chrome-cobalt. Elle prend en charge les contraintes. Scellée dans le fémur après ça préparation à l'aide de ciment acrylique.

I.3 Fixation de la prothèse

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

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

I.3.1 Prothèses cimentées

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

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

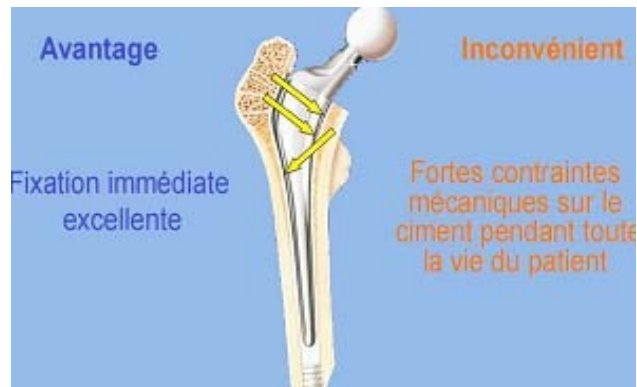


Figure 2 : Prothèse totale de hanche cimentée .

I.3.2 Prothèses non cimentées

Le principe de la fixation sans ciment est d'obtenir un ancrage des implants par repousse osseuse dans les anfractuosités du revêtement de surface .La pièce fémorale nécessite un ancrage primaire immédiat et doit s'adapter de manière suffisante aux variations individuelles de l'anatomie fémorale. Afin d'assurer une meilleure repousse osseuse, les implants peuvent être recouverts de substance ostéoconductrices, essentiellement l'hydrox apatite et le phosphate tricalcique

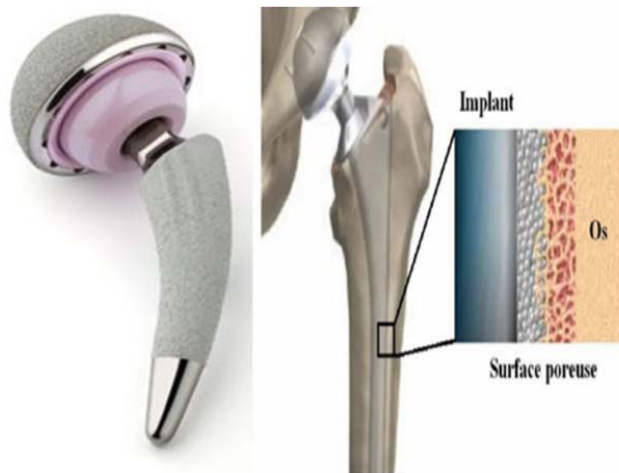


Figure 3 : Prothèse totale de hanche non cimentée

I.3.4 Prothèses hybrides

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

I.4 Dégradation des prothèses totales de hanche

I.4.1 Fonctionnement de l'articulation fémorale

L'articulation de la hanche ou articulation coxo-fémorale est schématisée (Fig. I-4) [6] ; elle est composée de :

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

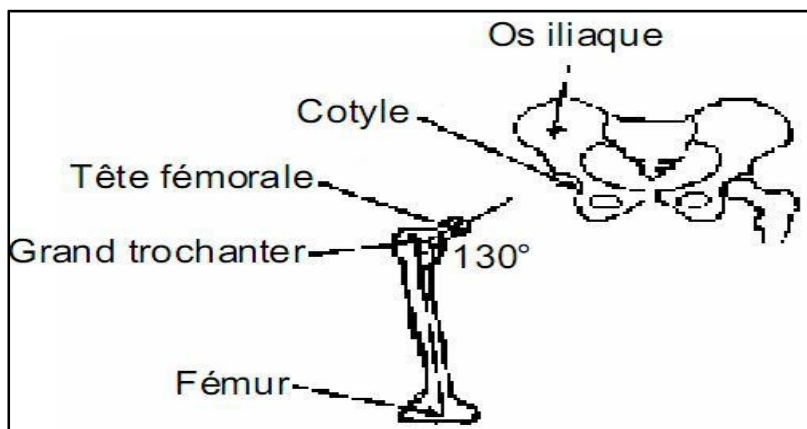
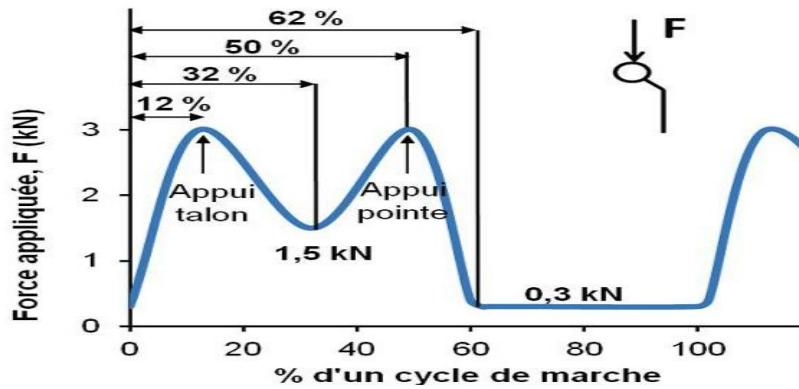


Figure 4 : Articulation coxo-fémorale.

- le col fémoral, long de 35 à 45 mm, qui fait un angle d'environ 130° par rapport à l'axe

Une prothèse totale de hanche remplace donc la tête fémorale, le grand trochanter et une partie du fémur. Elle supporte un effort lié au poids du corps et assure la liaison rotule au niveau de la cotyle. On peut alors se demander quel est le domaine de variations de la valeur de cet effort. L'évolution de la force s'appliquant sur la tête fémorale, au cours d'un cycle de marche, est représentée dans la figure I-5, [7]. On entend par cycle de marche la durée d'un pas humain. Les phases d'appui talon et appui pointe sur le sol correspondent toutes les deux aux maxima de la courbe. Cette force maximale est environ égale à trois ou quatre fois le poids du corps.



Les données de la figure I-5 ont été obtenues pour une marche lente. À titre de comparaison, le tableau I-1 donne les valeurs maximales de la force qui peut s'appliquer suivant différents niveaux de difficulté de marche humaine [8]. On constate que l'articulation de la hanche est plus sollicitée que celle du genou. Cette force appliquée est une première donnée physique intéressante puisque la tête fémorale d'une prothèse totale de hanche devra supporter cette charge.

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

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

I.4.2 Problèmes liés à l'usure mécanique des surfaces articulaires

La prothèse de hanche doit supporter un effort lié au poids du corps, et au cours d'un cycle de marche (correspondant à la durée d'un pas, soit environ 1 seconde), la force maximale s'appliquant alors sur la tête fémorale peut atteindre jusqu'à 3 fois le poids du corps, i.e. 3 kN.

Cette évolution de la force F appliquée sur la tête fémorale est donnée pour une marche lente. Lors d'une marche plus rapide ou simplement lors d'une montée d'escaliers, la force appliquée peut atteindre une valeur comprise entre 7 et 8 fois le poids du corps.

Il existe plusieurs causes d'échec des implants, pouvant entraîner des dégâts plus ou moins importants et allant jusqu'à une réintervention) [9].

I.4.2.1 Luxation

La luxation est définie par une perte totale de contact des surfaces articulaires d'une articulation, se produisant lors d'un traumatisme.

- La luxation à la suite d'une arthroplastie (prothèse de hanche) est la cause la plus commune (à la suite d'une erreur de positionnement des pièces par exemple).
- La luxation sur hanche saine est observée lors d'accidents de la route, des sports de contact (football, rugby, hockey, lutte) et lors de certaines chutes.
- Les signes et symptômes sont : douleur en arrière de la cuisse et de fesse, la jambe paraît plus courte. La hanche est en position de flexion, adduction et rotation interne.

La luxation postérieure est la plus fréquente soit de 85 à 90 %. Le mécanisme de cette luxation est un mouvement de flexion et d'adduction de hanche ainsi qu'une flexion de genou, ce qui crée une force qui entraîne la tête fémorale à sortir de l'*acetabulum* vers l'arrière. Les mouvements luxant sont alors la flexion, l'adduction et la rotation interne. Pour la luxation antérieure, les mouvements luxant sont l'extension et la rotation externe.



Figure 6 : Luxation d'une prothèse de hanche [10].

I.4.2.2 Descellement

Le descellement est la perte de fixation entre l'os et la prothèse (Fig. I-11). Comme pour la luxation, c'est l'usure, et en particulier les débris d'usure, qui créent une réaction inflammatoire puis une ostéolyse (destruction de l'os par nécrose) aboutissant à la mobilisation de l'implant dans l'os.

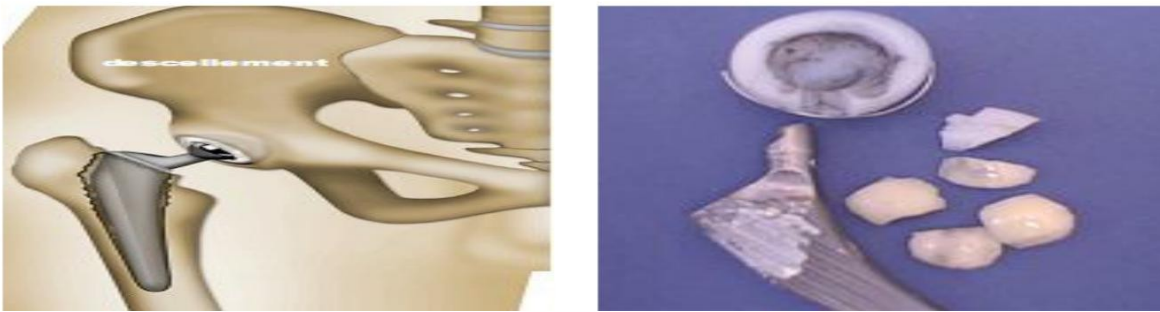


Figure 7 : a- Exemple de descellement [11], b- Exemple d'une prothèse scellée.

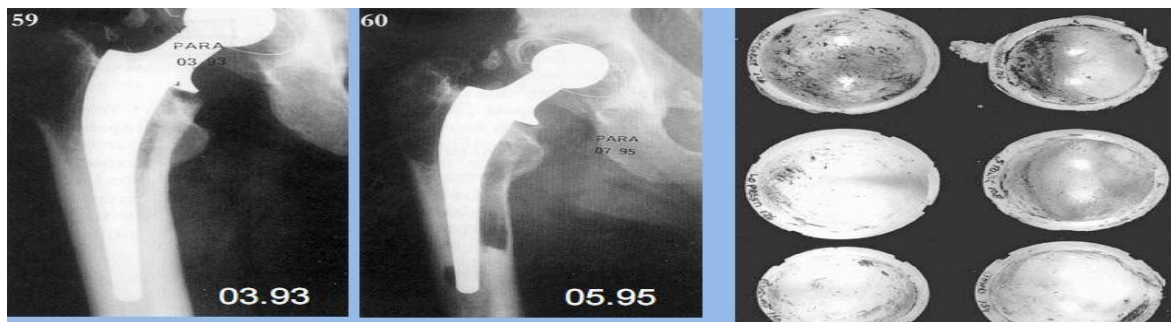


Figure 8 : Exemple descellement aseptique de la tige suite l'usure du polyéthylène dans la cotyle.

I.4.2.3 Usure

Le problème des arthroplasties est l'usure des pièces en frottement, or une prothèse de hanche est implantée pour être utilisée ; donc usée. La figure I-9 illustre également les conséquences mécaniques des dégradations aux interfaces sphère/cupule, sphère/tige et tige/ciment. Nous parlerons essentiellement du couple de frottement métal-polyéthylène le plus répandue. Sous l'action des sollicitations mécaniques et de l'environnement, la dégradation du polyéthylène (par adhésion, par abrasion, par fatigue ou par tribocorrosion) se traduit par des endommagements de type fluage, enlèvement de matière avec

I.4.3.2 Les différents types de biocompatibilité

a. La biocompatibilité structurale

La biocompatibilité structurale résulte d'une adéquation entre toutes les propriétés de la structure du matériau et les systèmes biologiques. Si la forme de l'implant apparaît comme un critère évident, son obtention peut nécessiter un processus particulier (forgeage ou coulée des métaux, conditions de frittage des céramiques, paramètres d'injection des polymères,...) susceptible d'influencer les caractéristiques mécaniques du matériau (raideur, résistance mécanique et résistance à la fatigue) [13].

Tableau 2 : Caractéristiques mécaniques de différents biomatériaux [14].

Biomatériaux	Rf ¹ (Mpa)	E x 10 ³ (Mpa)	(Rf/E) x 10 ⁻³	
Substancia corticalis (os)	-	20	-	
FeCrNiMo (316L)	250	210	1,2	
Co-29Cr-5Mo, coulé	300	200	1,5	
CoNiCr, forgé	500	220	2,3	
Alliages de Ti (α+β)	550	105	5,2	
Ti _{cp}	200	100	1,8	
Ta _{cp}	200	200	1,3	
Al ₂ O ₃	0/400 ²	380	0/1,05	
ZrO ₂	0/450 ²	170	0/2,6	
Hydroxyapatite (HAP)	30-170 ²	-	-	
PMMA	30	25	1,2	¹ en flexion
UHMWPE	16	1,2	13,3	² en compression

En effet, à l'interface biomatériau/os, le transfert des contraintes occasionne localement leurs modifications à la fois quantitativement et qualitativement. Or, il a été montré que les ostéoblastes se trouvant en traction stimulent la production de calcium et favorisent ainsi l'ostéointégration, alors qu'à l'inverse, celles situées en compression meurent et par conséquent ramollissent la structure osseuse. Un tel phénomène, dû à la différence entre les modules d'élasticité E des implants massifs et de l'os (Tableau I-2), peut avoir comme conséquence le déchaussement de l'implant. C'est pourquoi, afin d'éviter une telle fin, il convient d'abaisser le module E de l'implant à celui de l'os (concept d'iso élasticité), ou au moins de développer une continuité d'élasticité de l'implant vers l'os. À ce jour, une des méthodes les plus utilisées reste le développement de surfaces poreuses à l'interface implant massif/os [14], le module E des céramiques et des métaux (Figure I-10) variant avec la porosité P selon :

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

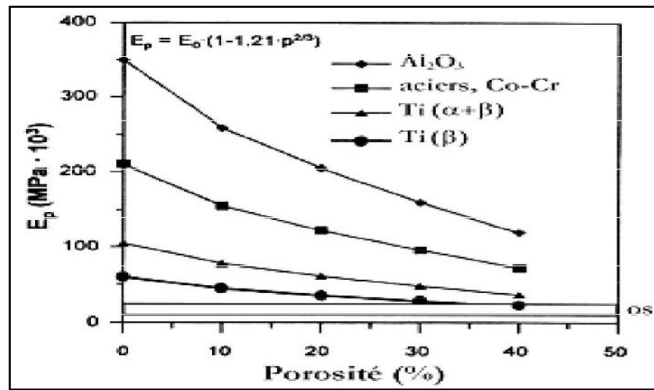


Figure 10 : Module de Young de différents biomatériaux en fonction de la porosité.

b. Biocompatibilité des surfaces

La biocompatibilité des surfaces sous-entend la compatibilité, du point de vue topographique et biochimique, entre le biomatériau et les cellules environnantes. En d'autres termes, elle définit la capacité de la surface de l'implant à favoriser ou empêcher l'adhésion et le développement cellulaire. De manière synthétique, il apparaît qu'une phase rapide de liaisons non spécifiques entre les cellules et le matériau (liaisons ioniques ou de type Vander Waals) précède une phase d'adhésion plus lente impliquant diverses protéines (protéines de la matrice extracellulaire d'une part, et protéines du cytosquelette d'autre part) qui par leur interaction, induisent l'expression de nouvelles protéines qui favorisent l'ancrage définitif des cellules. Du point de vue du biomatériau, l'expérience a révélé [19] que le développement cellulaire était influencé, outre les caractéristiques biomécaniques déjà développées, par différents paramètres physico-chimiques comme la composition, la résistance à l'usure, la topographie et la résistance à la corrosion.

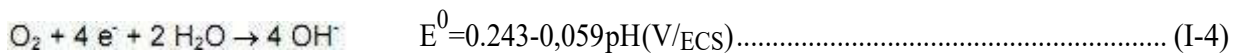
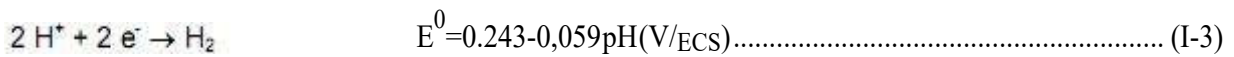
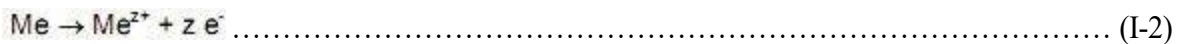
- La composition de la surface du biomatériau ne doit pas présenter d'ions susceptibles de provoquer une réaction immunitaire. En effet, par friction, par corrosion ou encore par dégradation lors de l'opération chirurgicale, des ions peuvent être relargués dans l'organisme et réagir avec les molécules organiques (cas des ions métalliques V4+, Ni2+).

Au contraire, la présence d'ions Ca²⁺ ou P⁵⁺ par l'intermédiaire de revêtement céramique (HAP ou TCP) s'est révélée très efficace quant à la reconstitution du tissu osseux.

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

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

D’un point de vue chimique, l’interaction d’un corps étranger avec les tissus peut se manifester par différents phénomènes [20] (réaction de corrosion, hydrolyse du produit de corrosion, formation de complexes organométalliques) dont la succession catastrophique peut conduire au rejet. Dans l’eau ou les liquides physiologiques, la corrosion intervient comme un processus électrochimique où une oxydation, i.e. une perte d’électrons par le métal Me, est couplée à une réduction, i.e. un gain d’électron par l’électrolyte. Chimiquement, ces échanges, qui n’ont lieu qu’à la surface du matériau, se traduisent par les équations d’oxydoréduction suivantes, la réaction de réduction impliquée (de l’oxygène ou du proton) dépendant des conditions de pH, de pression partielle d’oxygène et de potentiel électrique :



Les potentiels normaux E^0 , correspondant aux valeurs du potentiel à courant I_{cor} nul, permettent de distinguer deux types de métaux (Tableau I-3).

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

Tableau 3 : Potentiel normal E° à 25°C en V/ECS).

Couple	Potentiel normal E° (V/ ECS)
Ti/Ti 4+	- 1,75
Cr/Cr3 +	- 0,74
Co/Co 2+	- 0,277
Ag/Ag +	0,799
Pt/Pt+	1,200
Au/Au +	1,700

I.5 BIOMATERIAUX

I.5.1 Définitions

Le biomatériau est un matériau non vivant d'origine naturelle ou artificielle, destiné à interagir avec les tissus vivants et/ou les fluides biologiques, dans le but d'une utilisation médicale :

- chirurgie cardiaque (valves cardiaques, stents).
- ophtalmologie (lentilles de contactes).
- chirurgie orthopédique, maxillo-faciale ou dentaire (prothèse, comblement osseux, substitution).

De par la grande variété d'application des biomatériaux, on ne peut donc leur donner une définition totalement satisfaisante, cela dit la conférence de chester de la société

Européenne des biomatériaux, dite conférence consensus, en 1986 a retenu la définition suivante pour les biomatériaux : « matériaux non vivant utilisés dans un dispositif médical

I.5.2 Élaboration des biomatériaux

Les procédés d'élaboration et de mise en forme des matériaux biologiques sont très divers en raison de la multitude des produits proposés. Comme pour tous les domaines récemment explorés, les modes de

mise en forme des biomatériaux sont inspirés de ceux propres à d'autres domaines (frittage, coulée, forgeage, usinage, injection, projection plasma, etc...). Une attention particulière est portée à la présence d'impuretés ou de toutes formes de contamination ou de pollution qui peuvent avoir, même à de faibles concentrations, une grande influence sur le comportement biologique. Ainsi la stérilisation est une étape obligatoire. Différents procédés sont proposés, mais l'irradiation aux rayons gamma sur le matériau préemballé est aujourd'hui recommandé (norme NF EN 552/A2) [18].

I.5.3 Différentes classes des biomatériaux

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

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

a. Céramiques :

Le terme céramique recouvre des matériaux non métalliques, non organiques, qui lors de leur préparation subissent un traitement en température appelé frittage. On classe parmi les céramiques de nombreux produits chimiquement très différents.

Les avantages des céramiques sont: biocompatibilité (en particulier avec l'os), le fait d'être inerte, résistance aux attaques microbiennes et aux contraintes de compression.

Les inconvénients sont: le fait d'être cassant et de pouvoir se désagréger de manière catastrophique ainsi que la difficulté de mise en œuvre.

Ces propriétés résultent de la structure atomique des céramiques. Alors que les atomes des métaux sont faiblement liés et capables de se déplacer, ce n'est pas le cas des céramiques dont les atomes sont

fortement liés sous des formes composées.

Les propriétés atomiques des céramiques entraînent de très faibles conductivités électrique et thermique. En comparaison avec les métaux, les céramiques ont des points de fusion plus élevés (au-delà de 1000°C) et sont plus cassants. Certains types de céramiques, de verres et de composites ont la capacité très intéressante de favoriser l'adhésion directe de l'os. Ces céramiques « bioactives » sont précieuses pour les applications orthopédiques. L'adhésion de l'os se fait via une couche de phosphate de calcium qui se forme en surface du biomatériau.

Tableau 4 : Quelques biomatériaux céramiques et leur usage.

Biomatériaux « Céramiques »	Utilisations
Oxydes d'aluminium	Implants de la hanche, les implants dentaires, remplacement cochléaire
Zircone	Implants de la hanche
Le phosphate de calcium	Substituts osseux, des revêtements de surface sur remplacement total de l'articulation, échafaudages cellulaires
Le sulfate de calcium	Des substituts de greffe osseuse
Carbone	Revêtements de valve cardiaque, des implants orthopédiques
Verre	Des substituts de greffe osseuse, des charges pour matériaux dentaires

b. Polymères

Les polymères sont bien adaptés aux applications biomédicales en raison de la grande diversité de leurs propriétés:

- Flexibles ou rigides
- Résistant à l'adhérence de protéines ou au contraire modifiés pour encourager leur adhérence
- Biodégradables ou permanents
- Peuvent avoir des formes très complexes

Leurs inconvénients par rapport aux métaux et céramiques:

- Moins résistants que métaux et céramiques
- Peuvent se déformer avec le temps et se détériorer lors de la \square stérilisation
- Peuvent se dégrader de manière catastrophique dans le \square corps ou produire des dérivés toxiques

Les polymères sont formés de macromolécules de grande taille. Leur fabrication nécessite une étape de polymérisation à partir de molécules plus petites (monomères). Les polymères sont classés en thermoplastiques ou en thermodurcissables.

1. Les thermoplastiques ont une structure linéaire ou formée de branches. Lorsqu'on les chauffe, les chaînes peuvent glisser plus facilement ce qui permet au polymère de fondre (mise en forme aisée et recyclage). Exemple: polyéthylène - $(\text{CH}_2 - \text{CH}_2)_n$

Le PVC est plus rigide que le polyéthylène (PE) car l'atome de chlore plus gros réduit les glissements - $(\text{CH}_2 - \text{CHCl})_n$ Un autre exemple connu sous le nom de plexiglas est le poly méthacrylate de méthyle (PMMA). Dans ce cas, un atome d'hydrogène est remplacé par un groupe de méthyle (CH_3) et un second par un groupe acrylique (COOCH_3), ce qui le rend plus rigide et augmente le module d'élasticité. Ses molécules s'orientent difficilement de manière cristalline, ce qui le rend structurellement amorphe. Le PMMA est optiquement transparent

2. Les polymères thermodurcissables se durcissent sous l'action de la chaleur lors de leur mise en œuvre. Les molécules le constituant (monomères) se lient les unes aux autres pour le rendre plus rigide. Les polymères thermodurcissables se dégradent lorsqu'on les chauffe et ne sont pas recyclables (structure 3D). Exemple: colle époxy (le catalyseur mélangé favorise les liaisons 3D de l'époxy). La densité des liaisons conditionne les propriétés mécaniques. Pour les gants de caoutchouc elles sont peu nombreuses mais si l'on ajoute des composants de soufre et qu'on augmente les liaisons on obtient des pneus.

Tableau 5 : Quelques biomatériaux polymères et leur usage.

Biomatériaux « Polymères »	Utilisations
Nylon	Sutures chirurgicales, segments gastro-intestinaux, rubes trachéales
Silicone caoutchouc	Articulations des doigts, la peau artificielle, implants mammaires, lentilles intraoculaires, les cathéters
Polyester	Sutures résorbables, la fixation des fractures, des échafaudages cellulaires, les pansements de la peau, des dispositifs d'administration de médicaments
Polyéthylène (PE)	Hanche et du genou implants, les tendons et les ligaments artificiels, greffons vasculaires synthétiques, les prothèses dentaires, les implants faciaux
Polyméthacrylate (PMMA)	lentilles intraoculaires
chlorure de polyvinyle	Tubes, prothèses faciales

c. Métaux et alliages

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).

c1. Métaux purs

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

- Le fer manque de résistance à la corrosion ;
- Le plomb est toxique ;
- Le cuivre n'a pas les propriétés mécaniques nécessaires et il est peu biocompatible ;
- Le platine, l'or et l'aluminium ne possèdent pas des propriétés mécaniques suffisantes ;

Seul le titane pur est utilisé à l'heure actuelle. Il est parfaitement biocompatible et présente une excellente résistance à la corrosion, mais est d'un prix assez élevé.

c2. Alliages

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

- ***Les alliages cobalt-chrome***

Les alliages cobalt-chrome sont principalement utilisés en chirurgie cardiovasculaire et orthopédique (ex : Vitallium : Co, Cr : 28 %, Mo : 6 %, Ni : 2 %). La formulation des alliages Co-Cr est directement liée aux procédés de fabrication. En effet, si la présence de carbone (0.35 %) améliore la coulabilité des alliages, elle doit être minimisée dans le cas d'alliages forgés du fait de la formation de carbures qui réduisent la ductilité du matériau. Une teneur en Cr voisine de 25 à 30 % confère aux alliages Co-Cr une bonne résistance à la corrosion du fait de la formation spontanée d'une couche superficielle d'oxyde stable Cr₂O₃ alors que l'addition de 4 à 7.5 % de Mo ou de Ni provoque un durcissement par substitution (dû aux différences des rayons atomiques avec le Co). Toutefois, il a été remarqué, dans les zones d'implants soumises à des frottements, l'arrachement de particules (0.5 à 35 µm) contenant des ions toxiques Cr⁺⁶ et Co⁺² [19] susceptibles de conduire au relâchement spontané des tissus entourant la prothèse.

- ***Les alliages à base nickel***

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

Certains alliages Ni-Ti [14], présentent l'intérêt exceptionnel de la mémoire de forme. Une application spectaculaire concerne la fabrication de filtres sanguins qui, injectés dans une veine sous forme compacte, se déploient au cours de la mise en équilibre thermique dans l'organisme. Malgré une amélioration de la résistance à la corrosion liée à la formation, d'une couche d'une couche stable de TiO₂, ces alliages restent utilisés pour des implantations de courte durée d'application, ou dans le cas d'utilisation extracorporelle comme les actionneurs d'orthèses dynamiques programmables [20].

- **Les alliages inoxydables**

Présentant une grande dureté et une ténacité élevée, les aciers de type austénitique [26] sont surtout utilisés pour des articulations artificielles (tiges ou têtes d'articulations). Aussi, à l'instar de l'alliage 316L (Fe, C : 0.02 %, Cr : 17 %, Ni : 12 %, Mo : 2 %), afin d'améliorer la résistance à la corrosion, des solutions solides en austénite stable (Ni > 12 à 14%) sont utilisées. Une concentration de Mo supérieure à 2 % assure une plus haute résistance envers la corrosion perforante alors qu'une faible teneur en carbone (≤ 0.03 %) inhibe la formation de carbures et de martensite de déformation. Par ailleurs, pour les instruments chirurgicaux comme les scalpels, les ciseaux ou les aiguilles, on a souvent recours à des aciers chromés qui supportent des contraintes plus élevées.

- **Alliages à base titane**

Du fait de leur haute résistance spécifique (résistance mécanique, densité, etc...) d'une part, et de leur bioinertie d'autre part, le titane et ses alliages représentent des matériaux de choix pour les applications biomédicales. (Plus de détail sur le titane est présenté dans le paragraphe I.2.1)

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

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

Tableau 6 : Quelques biomatériaux métalliques et leur usage.

Biomatériaux « Métaux »	Utilisations
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

CHAPITRE II : LE TITANE ET SES ALLIAGES

I. GÉNÉRALITÉS SUR LES MATÉRIAUX ETUDIÉS

I.1 Le titane et ses alliages

Bien que l'élément titane Ti ait été découvert dès 1790, il faudra attendre 1950 pour qu'il commence à être utilisé industriellement. Ses propriétés peuvent être classées en deux catégories : nature de surface et propriétés mécaniques. Sa forte résistance à la corrosion dans différents environnements agressifs (corrosion chimique, résistance à l'oxydation jusqu'à 600°C) est particulièrement appréciée dans l'industrie chimique. Mais c'est sa résistance mécanique spécifique élevée (exprimée selon le quotient résistance à la traction / masse volumique) qui en font un candidat privilégié dans l'industrie aéronautique.

Parmi les avantages principaux du titane, on retrouve :

- Sa masse volumique qui correspond à 60 % de celle de l'acier (= 4,5 gcm-3),
- Ses caractéristiques mécaniques qui restent élevées jusqu'à une température d'environ 600 °C,
- Son coefficient de dilatation, légèrement inférieur à celui de l'acier, est inférieur de 50 % à celui de l'aluminium,
- Son module d'Young élevé (environ 100 GPa).

Les propriétés physiques du titane sont comparées à celles d'autres matériaux et reportées dans le tableau II.1 On retrouve les propriétés mécaniques intéressantes évoquées précédemment, par contre on note sa faible conductivité thermique par rapport aux autres métaux (quasiment cinq fois inférieure au fer).

Tableau 7 : Propriétés physiques du titane et d'autres métaux [Robert 2007]

Propriété	Mg	Al	Ti	Fe	Cu
Masse volumique (kg.cm-3)	1740	2700	4500	7860	8940
Module d'élasticité (GPa)	45	70	110	210	120
Point de fusion(°C)	650	660	1670	1535	1084
Conductivité thermique à 20°C (k. m-1.Kg 1)	146	240	16.7	71	380
Coefficient de dilatation (10-6 m. K-1)	25.7	24.6	8.5	11.9	16.4

I.2 Le titane pur

Le titane pur présente, à la température ambiante, une structure hexagonale compacte appelée Ti α. Les

paramètres cristallographiques de cette phase sont : $a = b = 0,295$ nm et

$c = 0,468$ nm

A la température de 882°C , représentée par la Figure 23, la transformation allotropique $\alpha \Rightarrow \beta$ (Transus β ou $T\beta$) se produit. La structure devient cubique centrée ; et il s'agit de la phase Ti

β . Son paramètre cristallographique a est de $0,3320$ nm.

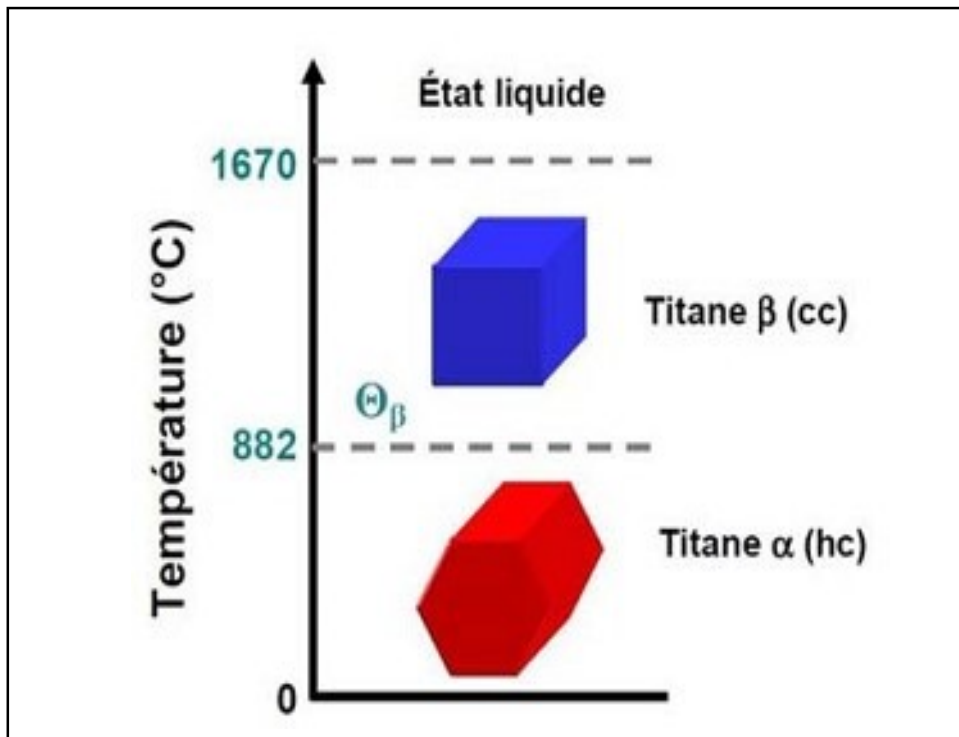


Figure 11 transformation Cristallographie du titane pur [21]

Le potentiel d'oxydoréduction du titane, proche de celui de l'aluminium, en fait un matériau très oxydable. Cependant, comme dans le cas de l'aluminium, un film natif d'oxyde protège le matériau des environnements oxydants et corrosifs. Le titane est l'un des rares métaux biocompatibles du fait d'une bonne tolérance des organismes vivants à l'oxyde de titane. Cependant ses caractéristiques mécaniques à la rupture sont limitées (350-450 MPa).

Le titane considéré comme pur ou non allié, est plus exactement un titane commercialement pur (Ti-cp), présente sur le plan chimique des éléments incorporés tels que l'oxygène, le fer, le carbone, l'azote et l'hydrogène. En fonction du pourcentage de ces différents éléments, nous distinguons 4 types de Ti-cp (Tableau-5).

Tableau 8 : Composition chimique du titane selon la norme DIN 17850

Composition chimique (% en poids)						
	Fe Max	O Max	N Max	C Max	H Max	Ti
Grade 1	0,15	0,12	0,05	0,06	0,013	Reste
Grade 2	0.20	0.18	0,05	0,06	0,013	Reste
Grade 3	0.25	0.25	0,05	0,06	0,013	Reste
Grade 4	0.30	0.35	0,05	0,06	0,013	Reste

D'autres éléments tels que l'aluminium (Al), le vanadium (V), le palladium (Pd), le nickel (Ni) ou même le cuivre (Cu) peuvent être ajoutés au titane, en quantité plus importante, réalisant ainsi un alliage de titane dont les propriétés sont optimisées en fonction de l'application désirée (aéronautique, aérospatiale, armement...).

En médecine chirurgicale, seul le TiAl6V4 (Ti- 6 % Al-4 %V) est utilisé et appelé grade 5.

I.2.1 Alliages de titane

Avec une température de fusion de l'ordre de 1670°C (Figure 23) et une masse volumique proche de 4,6 g/cm³, les nombreux alliages de titane forment une classe de matériaux très intéressants pour différents domaines tels que le nucléaire, l'aéronautique ou le biomédical.

Il existe 3 grandes classes d'alliages de titane : alliages α , alliages $\alpha + \beta$ et alliages β . Cette classification rend compte des phases stables à température ambiante. Les éléments d'alliages sont classés en deux catégories suivant leur capacité à stabiliser, à la température ambiante, la phase α ou la phase β .

I.2.2 Les éléments alphagènes

Les alliages α (100 % α à 20°C) sont résistants à haute température. Les éléments alphagènes augmentent le domaine de stabilité de la phase α et par conséquent élèvent la température de transformation $\alpha \Rightarrow \beta$. L'aluminium est, de loin, l'élément d'alliage α -gène le plus utilisé. Sa grande solubilité, aussi bien dans la phase α que dans la phase β provoque le durcissement du matériau. Cependant au-delà d'une teneur de 6% en poids, il forme une phase fragilisante : Ti₃Al (Figure-6). La faible masse volumique de l'aluminium

(2,69 g/cm³) permet de réduire celle de l'alliage base titane.

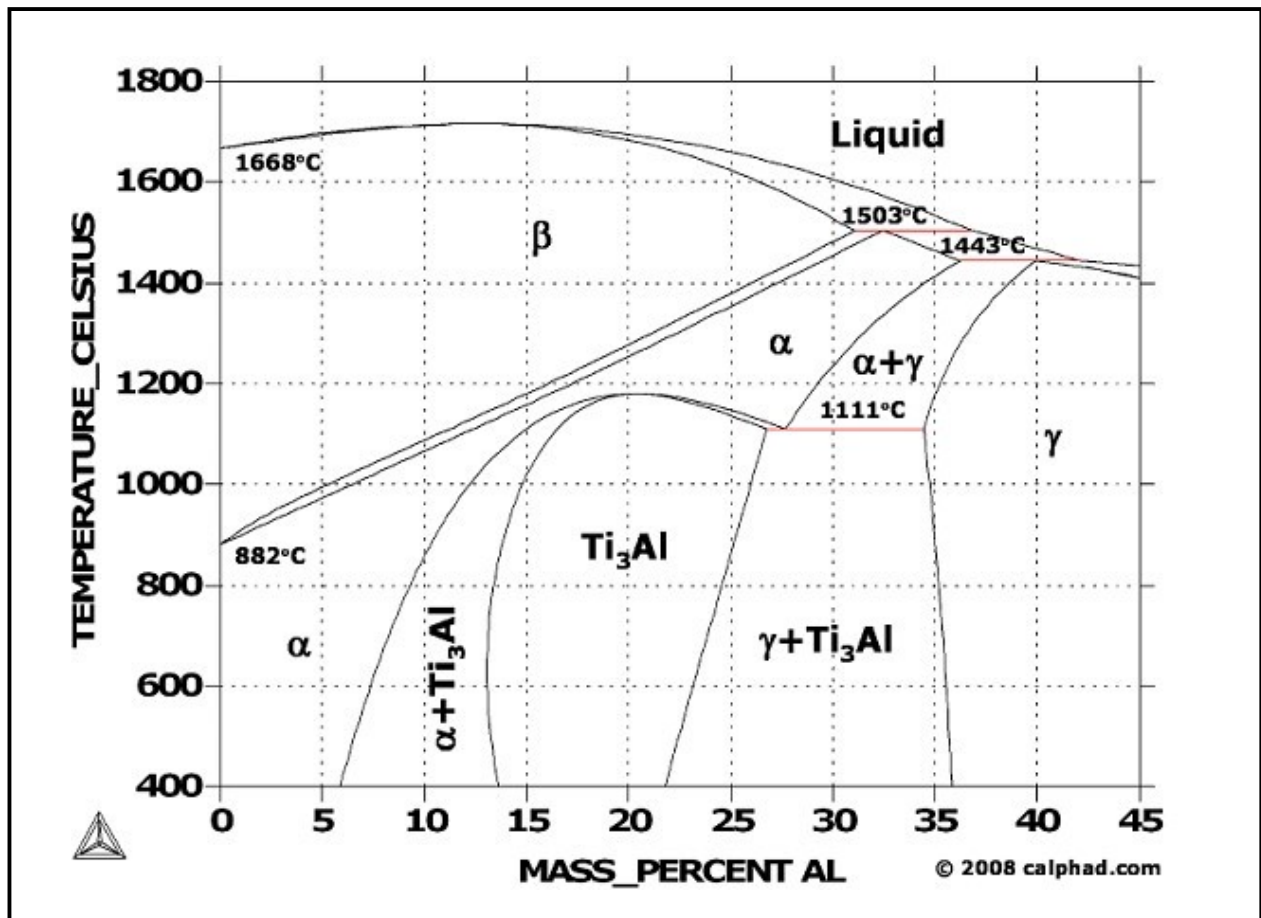


Figure 12 : diagramme d'équilibre Ti – Al [22]

I.2.2.1 Les éléments betagènes

Les alliages β (100 % β à 20°C) sont déformables et sensibles aux traitements thermiques. Il est possible, en faisant varier les proportions de chaque phase, d'obtenir différents compromis. Les éléments betagènes stabilisent la phase β en baissant la température de transformation $\alpha \Rightarrow \beta$.

Ces éléments sont principalement le molybdène (Mo), le vanadium (V), le chrome (Cr) et le manganèse (Mn). Ces deux derniers augmentent la dureté et améliorent la réponse aux traitements thermiques. Le molybdène peut augmenter la résistance à la corrosion dans certains milieux.

Les éléments: carbone, azote, oxygène et hydrogène qui forment une solution solide interstitielle, ont tendance à augmenter la résistance mécanique et la dureté du matériau tout en le fragilisant.

I.2.2.2 Les alliages biphasés « alpha/beta »

Cette catégorie représente la grande majorité des alliages de titane développés sur le marché. Les éléments alphas et bêtas sont présents en quantité suffisante. Pour obtenir un large domaine ($\alpha + \beta$) et de fait, une plus grande diversité de microstructures est possible à température ambiante. Pendant le refroidissement, la phase β peut se décomposer partiellement en phase α ou en martensites α' (hexagonale) ou α (orthorhombique) selon la composition chimique de l'alliage et la vitesse de trempe. Les traitements de mise en solution dans le domaine α/β conduisent à des structures bimodales constituées de grains α primaires dans une matrice « β - transformée ».

Les alliages Ti-6Al-4V et Ti-6Al-7Nb- sur lesquels porte l'étude, appartiennent à la catégorie ($\alpha + \beta$), le niobium et le vanadium sont des éléments bêtas puissants et tendent à stabiliser la phase β .

I.2.3 Biocompatibilité des alliages de titane

Par comparaison aux autres matériaux, métalliques ou non- métalliques, et au regard des différents critères de biofonctionnalité, le titane et les alliages de titane représentent des biomatériaux de choix. En effet, leurs caractéristiques, aussi bien mécaniques que biologiques, justifient d'une part l'intérêt du monde chirurgical, et d'autre part l'engouement de nombreux scientifiques, curieux de développer de nouveaux matériaux. En relation avec les deux précédents paragraphes, nous présentons les propriétés "phares" des alliages de titane (résistance à la corrosion, caractéristiques mécaniques) en parallèle des principaux enjeux des futures recherches scientifiques.

I.2.3.1 Résistance à la corrosion des alliages de titan

L'extraordinaire résistance à la corrosion du titane et des alliages de titane résulte de la succession de plusieurs étapes qui confèrent à l'implant une inertie biologique idéale. Tout d'abord, possédant un potentiel normal ($E^\circ_{\text{Ti}^{4+}/\text{Ti}}$) très négatif (Tableau I-3), le titane tend spontanément à s'oxyder à l'air, mais aussi en milieu aqueux du fait de la présence de protons issus de la dissociation de l'eau ou/et de l'oxygène dissous dans le liquide. La couche passivante TiO_2 , épaisse de quelques nanomètres, alors observée à la surface de l'alliage provoque l'arrêt brutal du processus de corrosion (Fig. I-19) en réduisant à l'extrême les échanges électroniques.

Dans les conditions physiologiques, la rupture de la couche de passivation du titane n'intervenant pas (le potentiel de rupture $E_r(\text{Ti}) = 2,4 \text{ V/ECS}$), la couche de TiO_2 est chimiquement stable [23] à la différence de la couche de passivation des aciers inox ($E_r(316L) = 0,2 \text{ à } 0,3 \text{ V/ECS}$). De plus, après dégradation (par usure ou lors de l'implantation chirurgicale), la reconstruction de la couche est immédiate (temps de repassivation voisin de 40 ms).

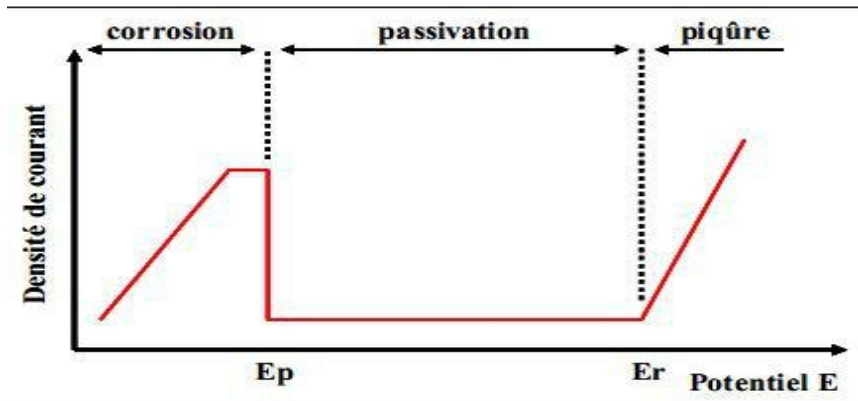


Figure 13 : Caractéristique anodique d'un matériau passivable (Ti, Al, Fe...). E_p = potentiel de début de -passivation, E_r = potentiel de rupture de la couche passivante.

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

I.2.3.2 Caractéristiques mécaniques - biocompatibilité structurale.

Autre l'excellente résistance à la corrosion, les alliages de titane présentent des caractéristiques mécaniques (module d'élasticité, résistance mécanique,..) nettement supérieures à celles de leurs concurrents polymères, céramiques et même métalliques (Tableau. I-2).

Toutefois, dans le but de disposer les alliages de titane présentant un module d'élasticité comparable à celui de la substance osseuse, de nombreuses équipes recherchent des alliages présentant le couple de propriétés « faible module d'élasticité - haute résistance mécanique » (low modulus-high strength alloy) [24]. La réduction du module d'élasticité des implants à base titane est généralement basée sur le développement d'une couche poreuse en surface d'une part (de composition homogène, i.e. par dépôt d'une éponge de l'alliage, ou hétérogène, i.e. à base d'hydroxyapatite ou de céramique d'oxydes), ou sur l'utilisation d'alliages (métastables d'autre part, ces derniers, à l'image de l'alliage Ti-6Al-7Nb, permettant d'atteindre une valeur E égale à quatre fois celle de l'os (# 20 GPa).

Tableau 9 : Module d'élasticité de différents alliages orthopédiques [23].

CpTi	α	105	692	785
Ti-6Al-4V	$\alpha - \beta$	110	850-900	960-970
Ti-6Al-7Nb	$\alpha - \beta$	105	921	1024
Ti-5Al-2,5Fe	$\alpha - \beta$	110	914	1033
Ti-12Mo-6Zr-2Fe	β métastable	74-85	1000-1060	1060-1100
Ti-15Mo-5Zr-3Al	β métastable	82	771	812
Ti-35Nb-5Ta-7Zr	β métastable	55	530	590
Ti-35Nb-5Ta-7Zr-0,4O	β métastable	66	976	1010
Ti-25,5Nb-9,4Sn	β métastable	43	/	1017

I.3 Les alliages étudiés

I.3.1 L'alliage Ti-6Al-4V

L'alliage ici étudié, le Ti6Al4V, est un compromis entre résistance mécanique et ténacité, il possède une faible densité et une excellente résistance à la corrosion. Il constitue l'un des alliages de titane les plus utilisés dans l'industrie (50% de la production de titane). Sa composition chimique est présentée dans le tableau II-4.

Tableau 10 : Composition chimique du Ti-6Al-4V

Élément	Ti	Al	V	Fe	O	C	N	H
% masse	Base	5.5 – 6.74	3.5 – 4.5	< 0.25	< 0.2	< 0.08	< 0.05	< 0.01

A température ambiante, le Ti6Al4V est biphasé α (HCP) + β (CC) avec un très faible pourcentage de phase. Au cours du chauffage lent, il y a dissolution de la phase α , et la fraction de phase β augmente pour être égale à 1 aux températures supérieures à la température de transus

$\theta\beta$. Elle est de structure cubique centrée. La température de fusion du Ti6Al4V se situe vers 1650°C et sa température d'ébullition est autour de 3285°C. Le diagramme pseudo-binaire du Ti6Al4V est présenté en figure 1.9. La transformation de type martensitique décrite précédemment débute à 780°C (Ms) et se termine à 650°C (Mf).

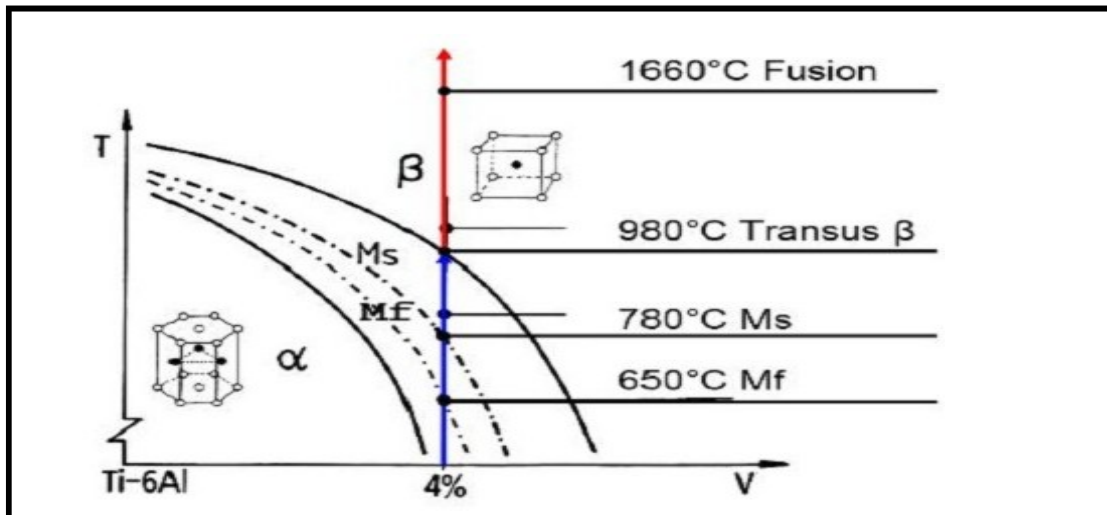


Figure 14 : Diagramme pseudo-binaire du Ti-6Al-4V [Robert 2007].

I.3.1.1 Microstructure du Ti-6Al-4V

La microstructure du Ti6Al4V laminé après un revenu dans le domaine, utilisé dans ces travaux, est présentée en figure-9. Le choix d'un alliage laminé est conditionné par le fait que cette microstructure est particulièrement proche de celle des aubes de soufflante.

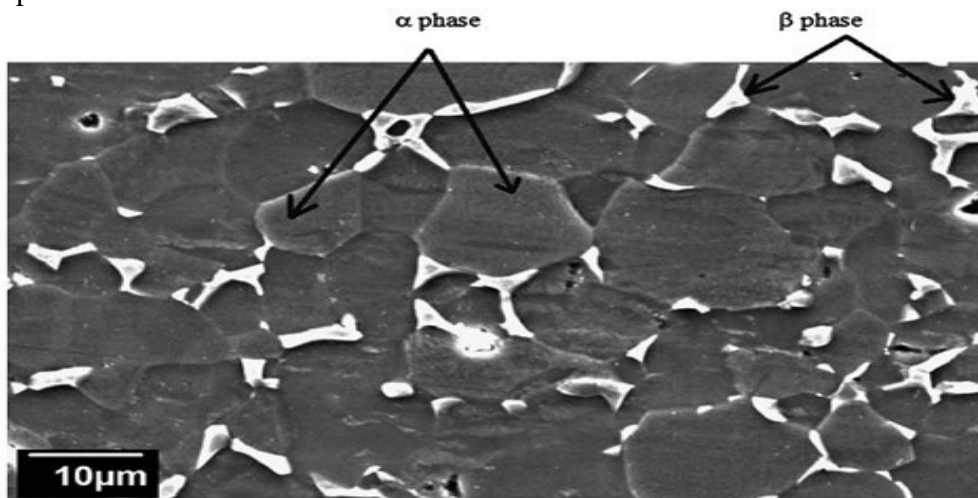


Figure 15 : Microstructure vierge du Ti-6Al-4V [Faure et al. 2012].

On retrouve une microstructure équiaxe en α . La formation de cette microstructure est détaillée dans les travaux de thèse de Germain [2005]. Des grains équiaxes sont obtenus par déformation d'une structure lamellaire ou martensitique dans le domaine α/β suivi d'une mise en solution. Un revenu après déformation assure la formation de la structure équiaxe. La structure prend l'allure d'un état recristallisé, cependant la taille des grains n'excède pas la largeur des lamelles initiales. Dans notre cas, la taille des grains alpha est de l'ordre de 5 μm et peut atteindre au maximum une quinzaine de micromètres. Les

interactions de frottement à grande vitesse peuvent agir comme un traitement thermique. En effet les faibles temps de contact, associés à des hautes températures avec un refroidissement à l'air peuvent conduire à une modification de la microstructure d'origine. Différents exemples de microstructures obtenues après traitement thermique sont illustrés en figure-10 pour le cas du Ti6Al4V. On retrouve une influence de la micro-structure sur les propriétés mécaniques du matériau. Par exemple en augmentant la taille des grains dans une structure équiaxe: la contrainte critique diminue (relation de Hall-Petch), la ductilité décroît, la ténacité est réduite, la résistance au fluage augmente, et les vitesses de fluage, notamment dans le régime stationnaire, sont inversement proportionnelles à la taille des grains.

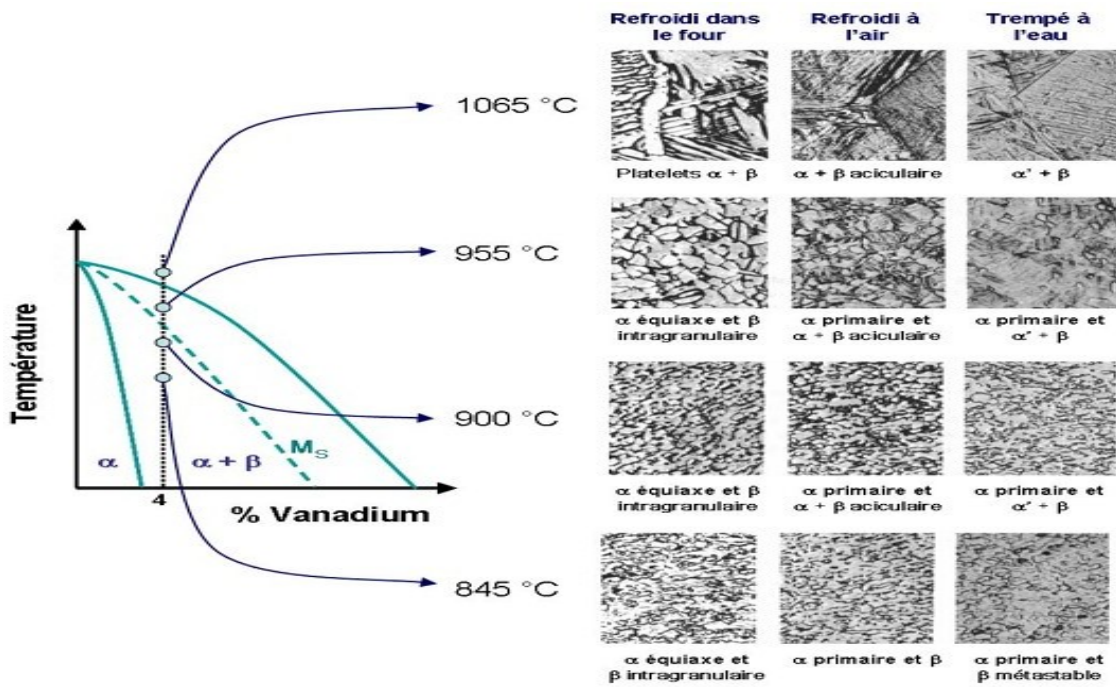


Figure 16 : Microstructures du Ti-6Al-4V obtenues par différents types de refroidissements[Donachie 1988].

I.3.1.2 Propriétés mécaniques et physiques du Ti-6Al-4V

Les principales caractéristiques physiques de l'alliage Ti6Al4V sont présentées dans le tableau II-4. Ces valeurs conditionnent le comportement élastique du matériau à température ambiante Θ_{amb} .

Tableau 11 : Propriétés physiques du Ti-6Al-4V [Robert 2007].

	Propriétés (à Θ_{amb})	Valeurs	Unité
Θ_{eb}	Température d'ébullition	3 285	°C
Θ_{fusion}	Température de fusion	1 650	°C
Θ_{β}	Température de transus β	980	°C
ρ	Densité	4 400	kg·m ⁻³
c	Capacité thermique massique	500	J·kg ⁻¹ ·K ⁻¹
α_{dil}	Coefficient de dilatation thermique	$8 \cdot 10^{-6}$	K ⁻¹
k	Conductivité thermique	7	W·m ⁻¹ ·K ⁻¹
L	Enthalpie de fusion	360	J·g ⁻¹
η	Viscosité dynamique du liquide	$5.2 \cdot 10^{-3}$	Pa·s
ν	Coefficient de Poisson	0.33	
E	Module d'Young	110	GPa
R_e	Limite élastique à la traction	870	MPa
R_m	Résistance maximale à la traction	1 050	MPa
A	Allongement à la rupture	14	%
H_0	Dureté	36	HRC

I.3.2 L'alliage Ti-6Al-7Nb

Ti-6Al-7Nb (désignation UNS R56700) est un alliage de titane alpha-bêta synthétisé en 1977. Il présente une haute résistance et possède des propriétés similaires à celles de l'alliage cytotoxique contenant du vanadium Ti-6Al-4V. Ti-6Al-7Nb est utilisé comme matériau pour les prothèses de la hanche. [1] Le Ti-6Al-7Nb est l'un des alliages de titane construits en phase α hexagonale (stabilisée avec de l'aluminium) et en phase β régulière centrée (stabilisée au niobium). L'alliage est caractérisé par des propriétés mécaniques avantageuses ajoutées, il a une résistance à la corrosion et une biotolérance supérieures par rapport aux alliages Ti-6Al-4V.

Les propriétés mécaniques de l'alliage dépendent principalement de la morphologie et du volume des fractions de la présence des phases à partir des paramètres obtenus à partir du processus de fabrication, tableau II-6.

Tableau 12 : Propriétés physiques du Ti-6Al-7Nb [25].

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

I.3.2.1 Production du Ti-6Al-7Nb

L'alliage Ti-6Al-7Nb est produit par des méthodes de métallurgie des poudres. Les méthodes les plus courantes sont le pressage à chaud, l'injection de métal, le mélange et le pressage. Dans la production de Ti-6Al-7Nb, on utilise habituellement une température de frittage comprise entre 900 et 1400 ° C. La modification de la température de frittage confère au Ti-6Al-7Nb des propriétés différentes telles qu'une porosité et une microstructure différentes. Il donne également une composition différente entre les phases alpha, bêta et alpha + bêta. Au cours des dernières années, les alliages Ti-6Al-7Nb pourraient également être fabriqués par différentes techniques d'impression 3D telles que SLM et EBM. [26], [27]

I.3.3 Procédé de préparation des poudres à application biomédicale

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

A) Premier broyage

Les poudres sèches d'HAP et du β -TCP sont mises en suspension dans l'éthanol comme solvant et avec des billes d'agate comme aide au broyage. Les mélanges sont placés dans des jarres en agate à compter un volume utile de 80%, dont 25% est occupé par la poudre, 25% par de l'éthanol et 50% par les billes de broyage. Ce broyage est effectué dans un broyeur planétaire pendant une durée de 3 heures à une vitesse de 200tr/min. Après broyage nous avons procédé à l'étuvage, le tamisage et la calcination des poudres.

Etuvage : Cette étape consiste à sécher les poudres broyées à une température de 120°C pendant 12h afin d'évaporer l'éthanol.

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

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

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

Un palier de température à 900°C est maintenu pendant 3 heures.

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

B) Deuxième broyage

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

CHAPITRE III : TECHNIQUES ET CARACTERISATION

I. INTRODUCTION

Plusieurs techniques ont été mises en œuvre pour les caractérisations structurales, métallurgiques, électrochimiques et tribologiques telles que : Microscope optique, Microscope électronique à balayage, Diffraction des rayons X, Potentiostat/Galvanostat (études électrochimiques), Microduromètre (profil de microdureté sur le substrat), Rugosimètre en deux et trois dimensions, et enfin usure en contact plan, linéaire et alternatif avec et sans lubrification.

I.1 CARACTERISATION MICROSTRUCTURALE

Afin de caractériser les matériaux d'étude, différentes techniques de microscopie et d'analyse élémentaire ont été utilisées.

I.1.1 Microscope optique

La préparation métallographique des échantillons commence par la découpe à l'aide d'une microtrancheuse. Les sections obtenues sont enrobées à chaud dans une résine thermodurcissable grâce à une presse d'enrobage à chaud. Le polissage mécanique a été effectué grâce à une polisseuse Minitch Z63 en utilisant des papiers abrasifs de carbure de silicium successivement de grade 80, 320, 600, 1000, 1200, 2400 et 4000. Pour éviter les rayures et la dégradation du graphite, le polissage est fait selon deux directions perpendiculaires pour chaque papier. Ensuite, une étape de finition est effectuée sur une polisseuse en utilisant des disques de feutre magnétique avec des pâtes diamantées successivement de granulométrie 3 et 1 μm . Après polissage, les échantillons sont nettoyés dans un bécher contenant de l'éthanol et placés dans un bain à ultrasons pendant environ 1 minute pour éliminer des particules qui auraient pu rester accrochées. Les échantillons sont enfin rincés à l'éthanol puis séchés avant les observations au microscope optique.

Les échantillons peuvent être observés directement, sans attaque, dans le but de quantifier les nodules de graphite. Afin de distinguer les différentes phases, des attaques chimiques ont été effectuées, dont la plus habituelle est l'attaque au réactif Nital. Il s'agit d'un mélange d'acide nitrique (4%) et d'éthanol qui permet de révéler les phases contenant diverses quantités de carbone. L'échantillon poli est trempé pendant 10 secondes dans la solution de Nital pour stopper l'attaque puis rincé à l'eau avant d'être séché et observé.

L'étude métallographique est réalisée avant et après traitement thermique pour chaque échantillon sur différents microscopes optiques : un microscope Olympus et un microscope Nikon Eclipse. Ces appareils possèdent cinq objectifs permettant de grossir entre 5 et 100 fois les zones observées. Ils sont équipés d'un polariseur, d'un analyseur et d'un système permettant l'observation en champ clair/en champ sombre et en lumière polarisée. Les microscopes sont reliés à des ordinateurs pour la visualisation

et l'acquisition d'images numériques.

I.1.2 Microscopie électronique à balayage (MEB)

Le microscope électronique à balayage haute résolution est un appareil qui permet d'obtenir des contrastes topographiques et chimiques des matériaux à étudier (figure 3-4). Il existe deux modes d'imagerie d'un échantillon lorsqu'il est bombardé par un faisceau d'électrons incident émis par un canon à électron.

Imagerie en électrons secondaires : sous l'effet du bombardement, des électrons de faible énergie (<50 eV) sont éjectés de l'échantillon. Seuls les électrons secondaires produits près de la surface (environ une dizaine de nanomètres) sont détectés. Ces électrons fournissent des renseignements sur la topographie de l'échantillon.

Imagerie en électrons rétrodiffusés : du fait de leur grande énergie, ces électrons peuvent provenir d'une profondeur plus importante (de 10 à 100 nm). Ils fournissent des renseignements sur la composition chimique de l'échantillon et des images en contraste de numéro atomique.

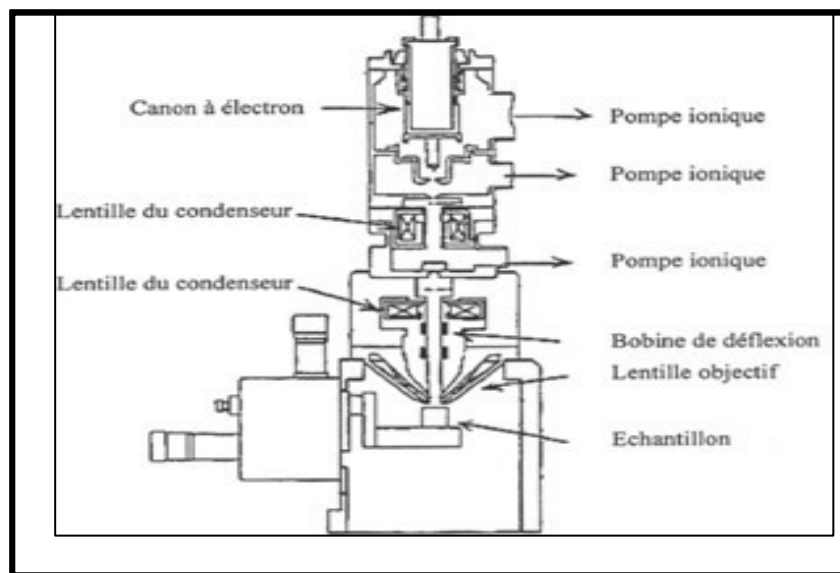


Figure 17 : Schéma de représentatif du microscope électronique à balayage MEB

I.1.3 Diffraction des rayons X (DRX)

. Principe

Le principe de la diffraction des rayons X s'appuie sur l'irradiation d'un échantillon par un faisceau monochromatique de rayons X, dont le recueil des ondes diffractées est effectif selon la condition de Bragg(17):

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

Où n est l'ordre de la diffraction, λ la longueur d'onde des rayons X, d_{hkl} la distance entre deux plans réticulaires (hkl) et θ l'angle d'incidence des rayons X. Ainsi, lorsque l'angle du faisceau incident augmente progressivement, jusqu'à ce que la condition de diffraction soit vérifiée pour la première famille de plans réticulaires (hkl), un faisceau diffracté sera capté par le détecteur. Ceci permet de représenter l'intensité des rayons diffractés en fonction de la position angulaire (2θ), faisant apparaître des pics de diffraction (diffractogramme). L'angle 2θ de diffraction dépend de l'énergie du rayonnement incident et de la structure cristalline de l'échantillon. Donc à chaque phase cristalline correspond une signature unique ; c'est l'ensemble caractéristique des pics de diffraction. La comparaison de ces derniers avec la base de données qui fournit un fichier de référence J.C.P.D.S (Joint Committee Powder Diffraction Standard) (18) permet, a priori, une caractérisation et une identification de la structure cristalline de toutes les phases présentes dans le matériau avec celles de la base de données de référence. Le dépouillement des diffractogrammes permet de suivre l'évolution d'une structure cristalline du matériau de base en fonction de différents types de traitement (mécanique, thermochimique...).

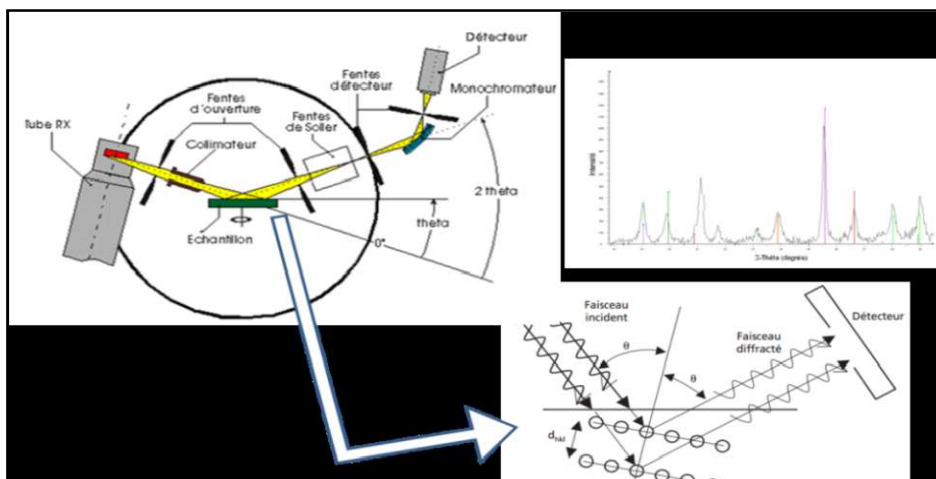


Figure 18 : Schéma de principe de la technique d'analyse par diffraction des rayons X (DRX)

I.1.4 Analyse d'images

L'analyse d'images est réalisée à l'aide du logiciel d'analyse Image. Le principe de l'analyse Image est semblable à celui de la plupart des analyseurs d'image. Il utilise un ensemble de pixels constituant l'image digitalisée. Chaque pixel correspond à un nombre indiquant l'intensité lumineuse.

Trois zones ont été analysées : le bord extérieur, la mi-épaisseur et le bord intérieur. Dans chaque zone, trois images ont été prises avec les objectifs x50 et x100 qui sont suffisants pour la résolution.

Dans un second temps, les images sont converties en niveau de gris. Chaque pixel possède un niveau de gris compris dans l'intervalle 0-255. Un système de détection, basé sur les niveaux de gris, permet de

sélectionner des objets de même pouvoir réflecteur en choisissant des seuils inférieurs et/ou supérieurs. Les images digitalisées sont traitées par une séquence d'opérations (traitements d'images) pour obtenir les mesures sur les particules sélectionnées, la fraction de graphite, la taille de nodules et aussi la densité de nodules (nombre de nodules /mm²).

Pour éviter une perturbation de l'analyse par des particules issues de la préparation métallographique, il est nécessaire de déterminer une taille minimale en dessous de laquelle les particules ne sont pas analysées. Il a été choisi de réaliser la coupure à 1 μm^2 .

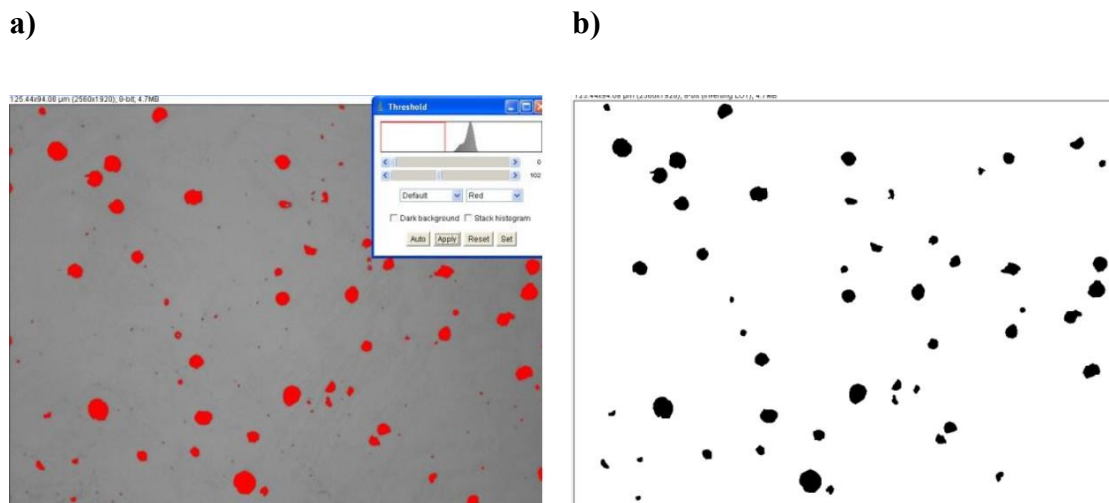


Figure 19 : a) Image digitalisée montrant les particules sélectionnées. b) Image binaire avec une coupure de taille 1 μm^2

Conclusions

Les différentes techniques présentées dans ce chapitre nous ont permis, au cours de nos travaux, de caractériser le graphite sphéroïdal issu d'une fonte à paroi mince à différentes échelles.

La microstructure du matériau a été caractérisée par microscopie optique, MEB, MET en différents modes (imagerie, diffraction électronique, haute résolution et analyse chimique) et spectroscopie Raman. Ces techniques ont permis de mieux comprendre la structure des précipités de graphite dans les fontes et leur évolution en fonction des conditions d'élaboration.

II. CARACTERISATIONS ELECTROCHIMIQUES

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

II.1 Description de la cellule électrochimique

Les mesures de polarisation Potentiodynamique et d'impédance peuvent être effectuées dans une cellule en verre, à trois électrodes : une électrode de travail, une contre électrode en platine et une électrode de référence au calomel saturée (SCE). Cette cellule, présentée dans la figure III-5, est conçue de façon à maintenir une distance fixe entre les trois électrodes. Le passage du courant dans la cellule est réalisé à travers la contre électrode.

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

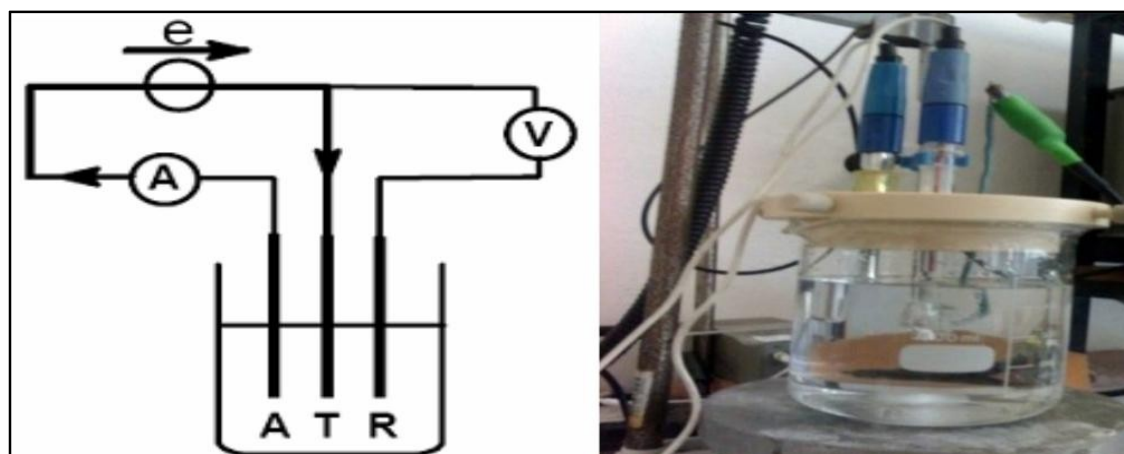


Figure 20 : Schéma de principe du montage à trois électrodes (à gauche), et une cellule électrochimique

II.1.1 Choix des paramètres expérimentaux

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

II.1.2 Précautions à prendre

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

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

Afin de s'assurer d'une reproductibilité acceptable des résultats, les essais sont répétés plus de trois fois pour chaque expérience.

II.2 CARACTERISATIONS TRIBOLOGIQUES

a. Considérations générales

Dans de nombreux cas, une réduction de l'usure est recherchée, ainsi qu'une minimisation du frottement, cause de dissipation de l'énergie mécanique. Mais dans certains cas, beaucoup de frottement avec peu d'usure est souhaité (freins, embrayage) ou bien l'inverse, dans les procédés d'enlèvement de matière (usinage) [31].

Il existe différentes méthodes menant à l'acquisition de résultats relatifs à la qualification et à la quantification de la résistance à l'usure. Parmi elles, la mesure des coefficients spécifiques d'usure et de frottement ou la détermination du mécanisme dominant de la dégradation en usure.

Une autre méthode a connu un développement intéressant. Il s'agit de l'établissement de cartes d'usure pour un état de surface donné et une configuration de contact fixée [32]. Ces cartes peuvent être à deux ou trois dimensions et renseignent en général sur les mécanismes de dégradation pour de larges valeurs des paramètres.

b. Mécanismes d'usure

L'usure est le processus d'endommagement des surfaces en contact, sous l'effet du frottement. Les principaux mécanismes d'usure connus sont les suivants : usure par adhésion, usure par abrasion, usure par érosion, usure par fatigue et usure par corrosion. Précisons par ailleurs qu'un tribosystème est susceptible d'évoluer dans le temps et d'être le siège de plusieurs mécanismes d'usure successifs ou simultanés qui agissent alors de manière conjuguée, en synergie (exemple : usure corrosive et abrasive). Dans notre cas trois tests sur bandes ont été réalisés et ont permis d'évaluer le comportement tribologique de ces matériaux, dans différentes conditions (Figure III-5).

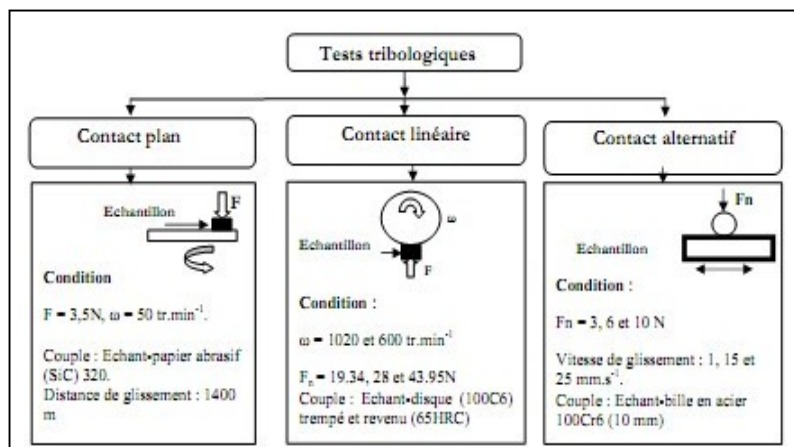


Figure 21 : Conditions de réalisation des tests d'usure.

II.2.1 Évolution du coefficient de frottement

II.2.1.1 Contact tribologique linéaire

Les analyses tribologiques sont utilisées pour déterminer les frottements engendrés par des surfaces en contact animées d'un mouvement relatif. Elles permettent d'obtenir les coefficients de frottement et d'usure d'un matériau.

II.2.1.2 Contact tribologique alternatif

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

Le coefficient de frottement est défini comme le rapport de la force tangentielle et la force normale. La force tangentielle est mesurée par des jauges de contraintes et le logiciel associé au tribomètre trace l'évolution de ce rapport en fonction de la distance de frottement. Les résultats de mesures dépendent énormément des conditions d'essais : vitesse de glissement du disque, charge appliquée, état de surface des échantillons, distance de glissement, durée de l'essai (nombre de cycles), couple de matériaux en contact, humidité ambiante et température [33]. La charge appliquée va impliquer des déformations du matériau qui peuvent être plastiques ou élastiques et régit donc l'ensemble du réseau de contraintes superficielles.

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

II.2.2 Évolution de l'usure

II.2.2.1 Contact tribologique plan

L'usure par abrasion se manifeste, généralement, par une perte de masse. L'abrasion de deux corps, l'un plus dur que l'autre, est la diminution de la rugosité du matériau le plus dur. Les deux corps en contact,

qui constituent le couple tribologique à étudier, sont, pour ce cas, l'échantillon et le papier abrasif. Les paramètres pris en compte pour cet essai sont la charge appliquée, la vitesse de rotation et le temps d'essai qui doivent être maintenus constants ; la perte de masse est la différence de poids de l'échantillon, pesé avant et après l'essai avec une micro balance électronique dont la précision de mesure est de l'ordre de 10⁻³g (Figure III-6).

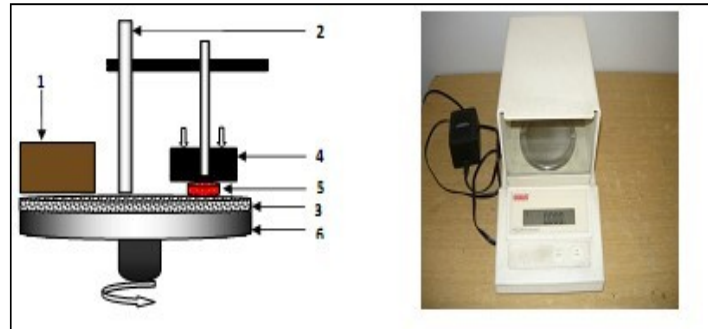


Figure 22 : a- Schéma simplifié du montage d'usure en contact plan,

1- régulateur de vitesse, 2- support, 3-plateau tournant, 4-la charge appliqué, 5- échantillon, 6- bâti,
b- Balance électromagnétique.

La figure III-6 présente un schéma simplifié du test d'usure en contact plan, réalisé au laboratoire de métallurgie physique, département de métallurgie et génie des matériaux.

II.2.2.2 Contact tribologique alternatif

II.2.2.2.1 Volume de métal perdu

a. Modèle d'usure

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

$$V = (K.P.L)/H \quad (\text{III-1})$$

Avec les paramètres suivants :

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

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

b. Quantification de la dégradation

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

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

La figure III-7 illustre le profil et les données géométriques d'une trace d'usure laissée par le contact d'une bille sur un plan.

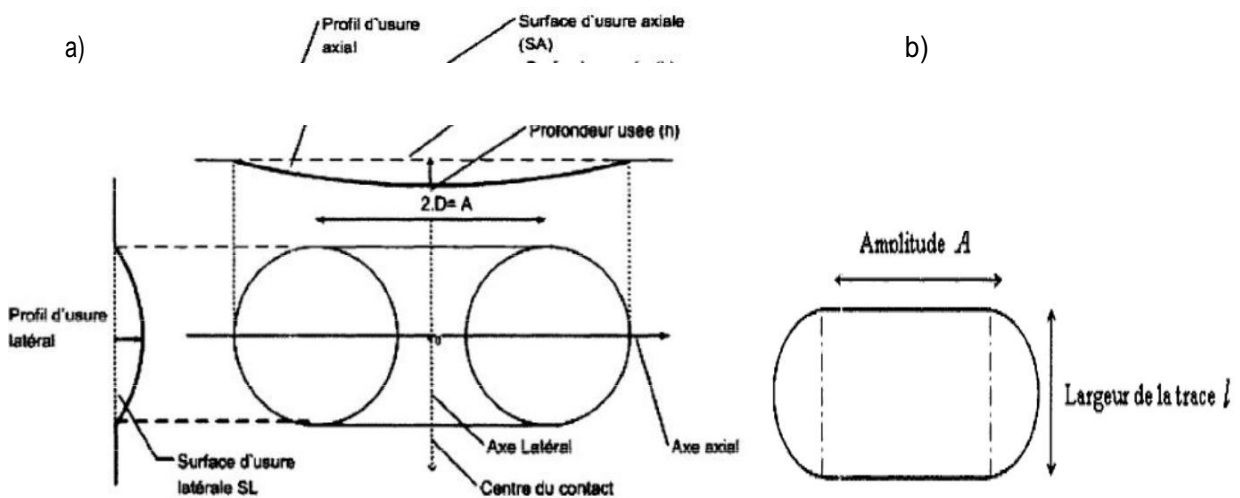


Figure 23 : a- Présentation des paramètres d'usure, b- Profil géométrique d'une trace d'usure.

La section d'usure de la plaque est présentée comme une forme de calotte sphérique étendue dans le sens du mouvement dans le contact tel que schématisé ci-après (Figure III-7).

II.2.2.2.2 Calcul du taux d'usure

Le taux d'usure dans les systèmes de contact étudiés (Ti-6Al-4V) et (Ti-6Al-7Nb), se rapporte à l'usure combinée des deux corps antagonistes. Il est établi à partir de la mesure de la trace d'usure produite sur la plaque.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] : Mr KHOUALDI Salah, mémoire, conception géométrie d'une prothèse totale, en matériau a mémoire viscoélastique, Alger, 2013.
- [2] : Fiches Rev Part, book internet d'ortho, Icono RDP 2000 2001 ET Frauma. Org, conf F. Lacombe QCMINTEST 2000.
- [3] : HAUSSELLE Jérôme, thèse, étude de la dégradation par chocs de tête, et cupule de prothèse de hanche en biomécanique, Saint-Etienne, 2007.
- [4] : Dr BENBAKOUCHE R, diapo, fractures de femur proximal, Bab loued.
- [5] : COLAS Sandrine, thèse, étude des déterminantes survies prothétique dès la prothèse totales de la hanche a partie des données du SNIIRAM, paris saclay, 2017.
- [6] J. Thanner, "The acetabular component in total hip arthroplasty. Evaluation of different fixation principles", Acta Orthopaedica Scandinavica. 70 (286) (1999), 1-41.
- [7] A. Lopez, "Etude des phénomènes physico-chimiques d'un contact céramique-métal soumis à des sollicitations mécaniques en environnement corrosif, Thèse, ENSMSE(1992), n°63T.
- [8] Norme ISO 14242-1, "Loading and displacements parameters for wear testing machines and corresponding environmental conditions for test", Implants for surgery - Wear of total prostheses. Part 1 (2002).
- [9] T. Gruen, G.Mc Neice, H.C. Amstutz, "Modes of failures of cemented stem type femoral components: a radiographic analysis of loosening", Clinical Orthopaedics. 141 (1979), 17-27.
- [10] Maan A, Kenneth G. Conroy, Anna M. Fenelon, Sinead T. Farrell, Carmel B. Breslin, « *Electrochemical studies on the stability and corrosion resistance of titanium-based implant materials* », Biomaterials. 22 (2001), 1531-1539.
- [11] S.D. Cook, G.J. Gianoli, A.J. Clemow, R.J.Haddad, « *Fretting corrosion in orthopaedic alloys* », Biomaterials, medical devices, and artificial organs. 11 (1983-1984), 281-292.
- [12] M. Tiainen, "Amorphous carbon as a bio-mechanical coating—mechanical properties and biological applications", Diamond and Related Materials. 10 (2001), 153-160.
- [13] A. Milles, "Les biomatériaux propriétés, applications et perspectives", Mémoire d'ingénieur d'état Université de Batna. (2007).
- [14] G. Texier, "Elaborations et caractérisations micro et nanostructurales des alliages à base de titane à destination biomédicale", Thèse, INSA de Rennes. N° D 05-20 (2005).

- [15] Y. Li, L.J. Rong, Y.Y. Li et V.E. Gjunter, "Synthesis of porous Ni-Ti shape-memory alloys by self-propagating high-temperature synthesis: reaction mechanism and anisotropy in pore structure", *Acta Materialia*. 48 (2000), 3895-3904.
- [16] Williams, D. F.. Definitions in Biomaterials. Proceedings of a Consensus Conference of the European Society for Biomaterials. Vol. 4, Chester, England, March 3-5, 1986. New York, Elsevier, 1987.
- [17] Bergmann G., Graichen W., Rohlmann A., Hip joint loading during walking and running, measured in two patients. *Journal of Biomechanics*, 1993, 26:969-990
- [18] Williams, D. F. Definitions in Biomaterials. Proceedings of a Consensus Conference of the European Society for Biomaterials. Vol. 4, Chester, England, March 3-5, 1986. New York, Elsevier, 1987
- [19] C. Wirth, "Influence de l'état de surface de l'alliage nickel-titane sur le comportement cellulaire". Mémoire magister Présenté dans Ecole pratique des hautes études sciences de la Vie et de la Terre (2004).
- [20] H.F. Hildebrand & J.C. Hornez, "Biological response and biocompatibility", *Metals as Biomaterials*. éd. Wiley and Sons. (1998), 265-290.
- [21] G. Nicolas, D. Geiger, C. Oddou, C. Hamonet, "Des fils d'alliages à mémoire de formes utilisés comme actionneurs d'orthèses dynamiques programmables", *Proceedings du Colloque Mécano-Transduction*. (2000), 123-130.
- [22] [WANG99a] Wang A., Yue S., Bodyn JD., Chan FW., Medly JB., Surface characterization of metal-on-metal hip implants tested in a hip simulator. *Wear* 225- 229, 1999:708-715.
- [23] HERM05] Hernandez-Rodriguez MAL., Mercado-Salis RD., Perez-Unueta AJ., Martinez – Delgado DI; Cantu-Sifuentes M., Wear of cast metal-on-metal pairs for total replacement hip prostheses. *Wear*, 2005, 259:958- 963.
- [24] J.A. Planell, F.J. Gil, "Contribution of metals and alloys to the design and development of biomaterials", *Anales de Química Int. E d.* 93 (1997), 17-21.
- [25] K. Wang, L. Gustavson et J. Dumbleton, "Low modulus, high strength, biocompatible alloy for medical implants", *Titanium Science and Technology*. 92 (1993), 2697-2704.
- [26] <http://www.azom.com/properties.aspx?ArticleID=2064>
- [27] Bolzoni, Leandro, et al. "Comparison of Microstructure and Properties of Ti-6Al-7Nb Alloy Processed by Different Powder Metallurgy Routes." *Key Engineering Materials*. Vol. 551. 2013

- [28] http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S010466321998000400002&script=sci_arttext
- [29] A. Yamamoto, R. Honma, A. Tanaka, M. Sumita, "Generic tendency of metal salt cytotoxicity for six cell lines", *Biomedical and Materials Research*. 47 (1999), 396-403.
- [30] Y. Combres, "Mise en forme des alliages de titane", *Technique de l'ingénieur*. M3160 (2010), 1-14.
- [31] G. Maeder, "Application de la diffraction des rayons X à la métallurgie- métallographie et techniques d'analyses", *PYC livres chapitre 10* (1998), 143-150.
- [32] L. Avril, "Elaboration de revêtements sur un acier inoxydable, simulation de la fusion par irradiation laser, caractérisation structurale, mécanique et tribologique", thèse, ENSAM Paris. (N° d'ordre : 2003-16).
- [33] O. Vingsbo, J. Schön, "Gross Slip Criteria in Fretting", *Wear*. 162-164 (1993) 347-356.

CHAPITRE IV :
CARACTERISATIONS
ET DISCUSSIONS

I. INTRODUCTION

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

I.1 CARACTERISATIONS ELECTROCHIMIQUES ET DISCUSSION

I.1.1 Techniques stationnaires

I.1.1.1 Résistance de la polarisation (Polarisation potentiodynamique)

Les figures-6 à 8 présentent les courbes de polarisation anodique pour le titane pur, pour l'alliage Ti-6Al-4V et pour l'alliage Ti-6Al-7Nb, respectivement. L'évolution de l'intensité du courant en fonction du potentiel (par rapport à l'électrode au calomel saturée) peut être utilisée dans l'évaluation de la résistance à la corrosion d'un matériau donné dans un milieu corrosif. Comme procédure courante, tous les tests de polarisation ont démarré avec un potentiel négatif de -1,0 V vs. ECS, augmentant jusqu'à des valeurs plus positives. La partie initiale des courbes de polarisation anodique est liée au début du processus de corrosion, où le métal interagit directement avec le milieu, conduisant à une corrosion active. Dans l'étape suivante, une couche de passivation est formée, puis la densité de courant devient constante. Cette couche est constituée d'oxydes métalliques qui protègent le métal contre la corrosion et la cinétique de leur nucléation et de leur croissance a été étudiée (Rosa et al.1996). En tant que caractéristique commune, les figures-6 à 8 montrent que dans une troisième étape, le déplacement du potentiel vers une valeur plus positive conduit à une densité de courant croissante. Ce comportement peut être attribué à la rupture de la couche de passivation, et donc à la cessation de la protection du métal donnant naissance à la corrosion par piqûres. Cependant, cette hypothèse n'est pas confirmée lors du balayage inverse du potentiel. Les courbes de polarisation obtenues lors des balayages avant et arrière du potentiel sont superposées et aucun potentiel de piqûre n'est observé. Dans la littérature, il a été démontré que le potentiel de piqûration se produit à des potentiels supérieurs à 6,0 V par rapport à ECS dans les alliages de titane (Aragon et al.1972). De plus, il est possible que la partie des courbes où une densité de courant croissante est observée indique une oxydation du milieu aqueux avec un dégagement d'oxygène conséquent. En considérant les courbes des figures-6 à 8, cet événement est observé dans une valeur potentielle de $1,35 \pm 0,05$ V par rapport au ECS, et on sait que le potentiel d'équilibre formel pour cette réaction est de 1,48 V par rapport au SCE (Bard et al.1988). [4]

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

Une comparaison des courbes de polarisation anodique montrées aux figures-6 à 8 conduit à l'observation que la couche de passivation du titane pur est formée à -0,25 V et que la densité de courant à l'état passif était supérieure à 10^{-6} A / cm². D'autre part, la courbe de polarisation pour l'alliage Ti-6Al-4V montre la formation de la couche de passivation à -0.25 V et la densité de courant dans la région des potentiels sur laquelle l'alliage reste à l'état passif était inférieure à

10^{-7} A / cm². Enfin, l'observation du voltammogramme Ti-6Al-7Nb montre que la couche de passivation est obtenue à -0,4 V, avec une densité de passivation de courant également inférieure à 10^{-7} A / cm². Comme caractéristique commune, la gamme de potentiel dans laquelle les matériaux étudiés restent à l'état passif s'étend sur plus de 1,0 V, alors que seulement 0,5 V au-dessus de -0,25 V par rapport à SCE est suffisant pour qu'un matériau métallique présente une performance adéquate en tant que implant orthopédique (Semlitsch et al.1992). [5]

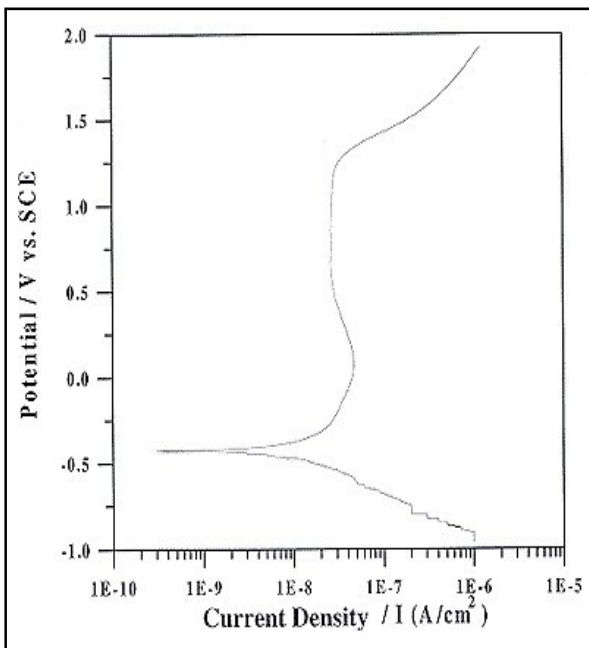


Figure 24 : Courbe de polarisation du Titane pur (cp). Taux de balayage de 0.1mV / s.

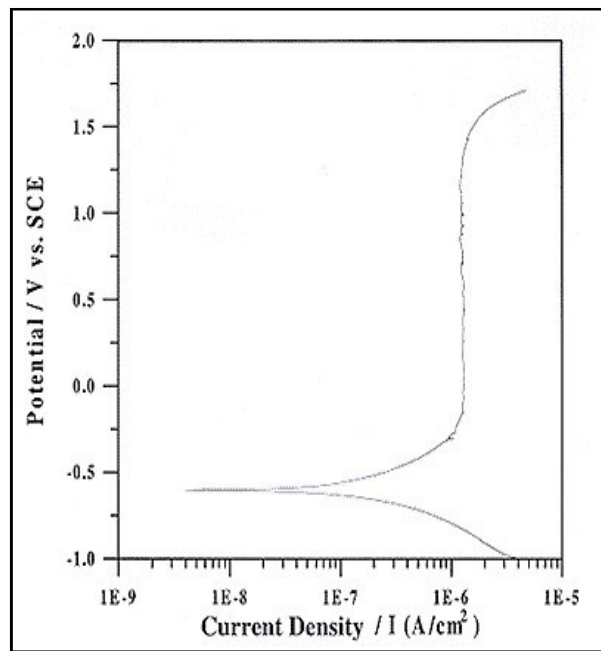


Figure 25 : La courbe de polarisation de l'alliage Ti-6Al-4V. Taux de balayage de 0.1mV / s.

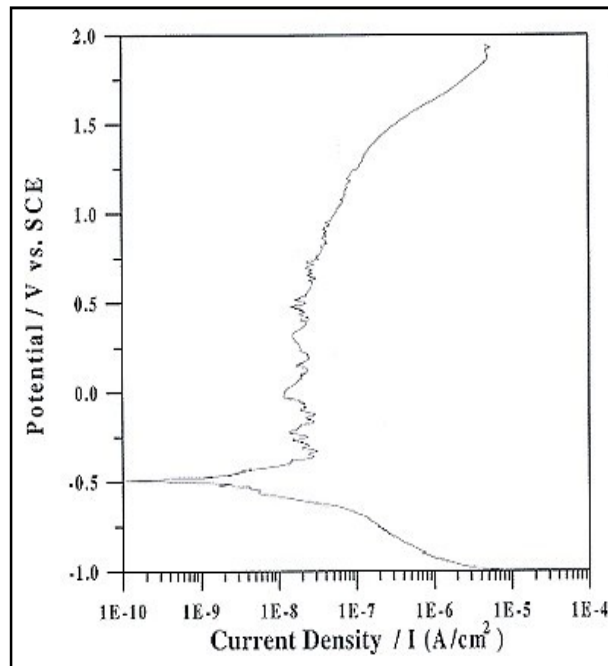


Figure 26 : La courbe de polarisation de l'alliage Ti-6Al-7Nb. Taux de balayage de 0.1mV

De plus, dans le cas de l'alliage Ti-6Al-7Nb, un phénomène intéressant a été observé. La couche de passivation subit apparemment un processus continu de rupture partielle et de régénération. Cet événement est probablement lié à la présence de niobium dans l'alliage, qui se caractérise par son comportement en tant que métal de valve (Gatti, 1991) probablement catalysé par la présence d'ions chlorure dans l'électrolyte support.

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

Conclusion

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

I.1.2 Spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS)

Les études relatives ont été effectuées à un potentiel de circuit ouvert à l'aide d'un système électrochimique analyseur de fréquence de réponse (FRA). Des échantillons de titane ayant une surface exposée de 1 cm² ont été utilisés comme électrode de travail. Les spectres d'impédance ont été acquis dans la gamme de fréquences de 10⁴ à 10⁻² Hz avec une onde sinusoïdale d'amplitude de 10mV générée par un analyseur de réponse en fréquence. Les parcelles de Nyquist et de Bode ont été obtenues après immersion des spécimens dans la solution d'essai pendant des heures différentes (0, 120, 240 et 360 h). Généralement, trois régions de fréquence se référant aux valeurs de haute, moyenne et basse fréquence sont obtenues à partir des spectres d'impédance.

Ce plateau à haute fréquence du $|Z|$ les valeurs à $f > 10^4$ Hz, avec l'angle de phase approchant 0, donne la valeur de la résistance ohmique ou de la solution, R_s , qui inclut les paramètres suivants: résistance d'électrolyte, géométrie de cellule, impédance des conducteurs et électrode de référence. La région de fréquence intermédiaire (10³ à 10 Hz) a l'angle de phase maximum et le $\log |Z|$ par rapport à $\log f$ pente approchant -1. Ces réponses d'impédance correspondent au comportement capacitif de l'électrode et décrivent les propriétés diélectriques du film de surface conducteur électronique. La région basse fréquence ($f < 10$ Hz) détecte le processus de transfert de charge électronique, le processus de transfert de masse (diffusion ou migration) ou d'autres processus de relaxation à l'interface film-électrolyte ou dans les pores du film de surface.

Les substrats ont été trempés dans une solution SBF pendant 360 h à 37 ° C, puis enlevés, lavés à l'acétone et séchés dans un banc propre. La morphologie de surface de l'alliage et sa composition avant et après immersion pendant 360 h ont été réalisées en JSM-840A microscope électronique à balayage (MEB) en conjugaison avec une analyse par rayons X à dispersion d'énergie (EDS).

I.1.2.1 Résultats d'impédance pour l'alliage Ti-6Al-7Nb dans une solution (SBF)

Les spectres d'impédance pour l'alliage Ti-6Al-7Nb à différentes heures d'immersion (0, 120, 240 et 360 h) dans une solution de SBF sont représentés sous forme de diagrammes de Bode et sont représentés sur les figures-9 a et b. Figure-9 a montrant le $|Z|$ Le diagramme de Bode présentait une valeur d'impédance élevée à 0 h d'immersion, tandis que les valeurs d'impédance diminuaient avec l'augmentation du temps d'immersion jusqu'à 240 h. Cependant, après 240 h, il n'y a pas eu de changement significatif des valeurs d'impédance. A partir de la figure-9 b, l'angle de phase observé à basse fréquence

pour une immersion immédiate était proche de -40° . Cependant, à une fréquence intermédiaire, l'angle de phase s'est déplacé à -90° et est resté constant sur une large plage de fréquences, indiquant une réponse quasi capacitive pour l'alliage. Cependant, avec l'augmentation du temps à 240 h d'immersion, l'alliage présentait deux comportements capacitifs distincts. En outre, à basse fréquence, les valeurs d'angle de phase ont été décalées à -60° . A 360 h d'immersion, la nature des parcelles de Bode était similaire à celle de 240 h d'immersion. Les diagrammes Bode plots correspondant pour Ti-6Al-7Nb à 0 et 360 h sont visibles sur la figure-10. Les valeurs d'impédance élevée et l'angle de phase de -90° sont indicatifs d'un seul film d'oxyde passif mince présent sur la surface à 0 h d'immersion.

La diminution de la valeur d'impédance observée pendant 240 et 360 h d'immersion indique une diminution de la résistance à la corrosion du film. Les deux comportements capacitifs distincts peuvent être attribués à la formation d'une nouvelle couche en plus de la couche barrière. Les diagrammes de Bode inchangés à 240 et 360 h d'immersion n'ont indiqué aucun autre changement avec une augmentation du temps d'immersion après 240 h. Ce comportement peut être dû à la couverture de surface complète de la nouvelle couche sur la couche barrière. Preuves substantielles de la littérature [6-8] que le film formé en surface, après immersion prolongée dans une solution de SBF, présente une structure à deux couches composée d'une couche intérieure dense et d'une couche externe poreuse.

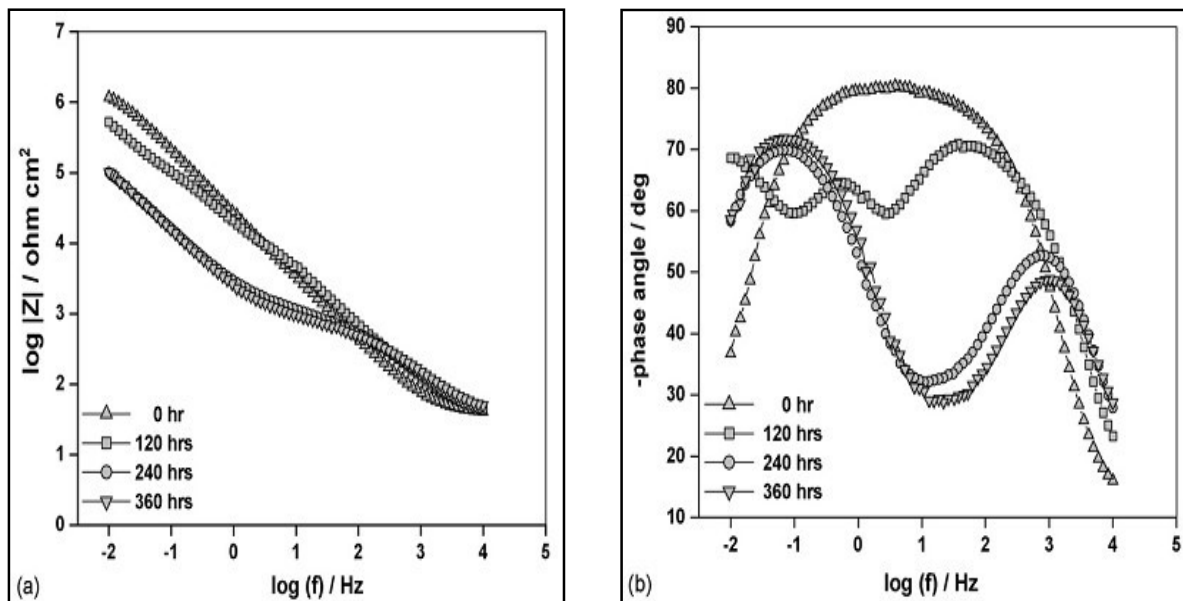


Figure 27 : La courbe de polarisation de l'alliage Ti-6Al-7Nb. Taux de balayage de 0.1mV:

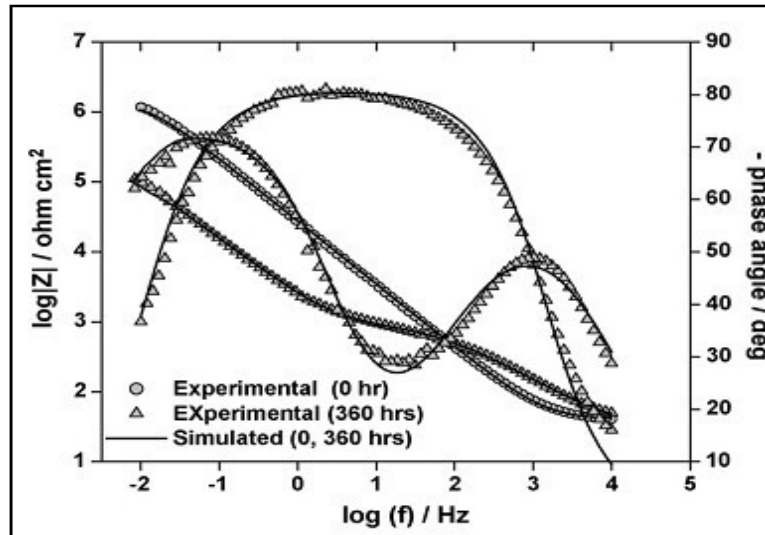


Figure 28 : Courbe d'impédance de Bode de l'alliage Ti-6Al-7Nb immergé dans une solution SBF pendant 0 et 360 h.

I.1.2.2 Résultats d'impédance pour l'alliage Ti-6Al-4V dans une solution (SBF)

Les diagrammes de Bode pour l'alliage Ti-6Al-4V à différentes heures d'immersion (0, 120, 240 et 360 h) dans une solution de SBF sont représentés sur les figures-11 a et b. Le diagramme de Bode montré sur la Figure-11 a a révélé une diminution de l'impédance avec un temps croissant montrant des valeurs concordantes après 240 h d'immersion. La figure-11 b présente une réponse presque capacitive illustrée par un angle de phase proche de -90° sur une large plage de fréquences, indiquant un film passif compact. Au fur et à mesure que l'heure d'immersion augmentait (120 h), l'angle de phase diminuait à près de -65° et il y avait des différences dans les profils haute et moyenne, mais il existait une différence significative dans la réponse aux basses fréquences.

Les courbes de Bode mises en place pour 0 et 360 h sont représentées sur la figure-12.

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

Les changements dans la résistance du film passif des matériaux peuvent être attribués à des changements structurels dans les changements de volume dans la conductivité ionique ou électrique du film. Dans le cas de l'alliage Ti-6Al-4V, il a été rapporté que l'oxyde de vanadium formé à la surface de l'alliage Ti-6Al-4V se dissout et ceci la dissolution de l'oxyde de vanadium est encore renforcée par la présence d'ions Cl⁻. [9]

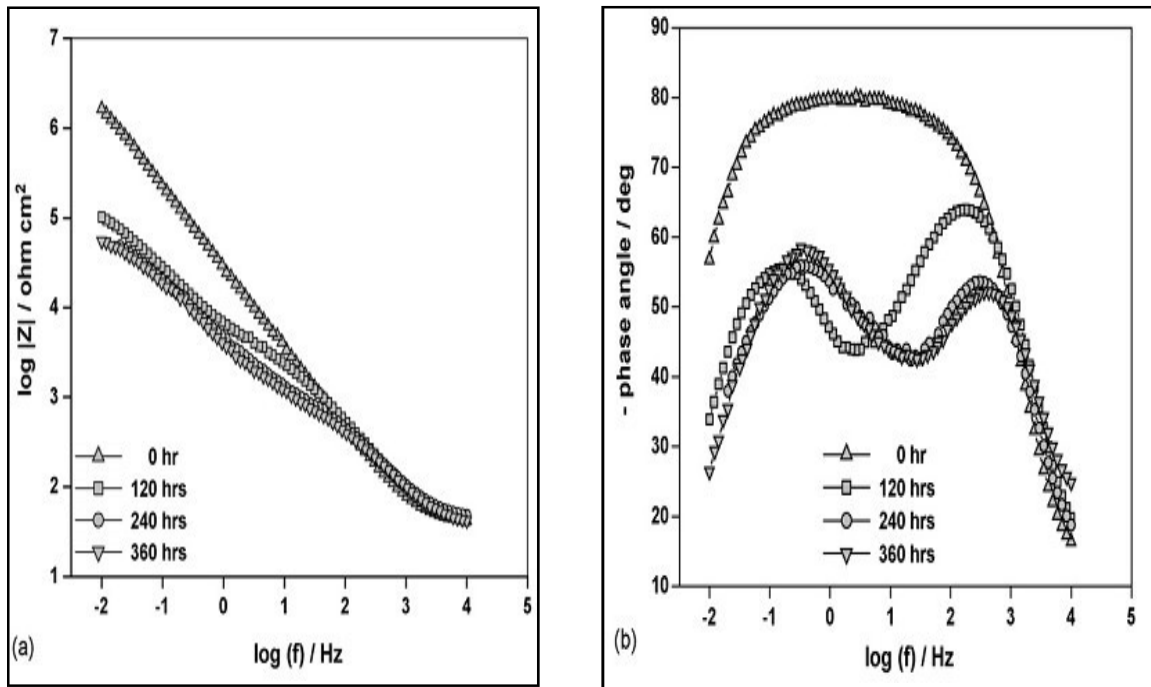


Figure 29 : Courbe d'impédance de l'alliage Ti-6Al-4V à différentes heures d'immersion dans une solution SBF: (a) diagramme de Bode ($\log |Z| = f(\log f)$) et (b) diagramme de Bode (angle de phase = $f(\log f)$).

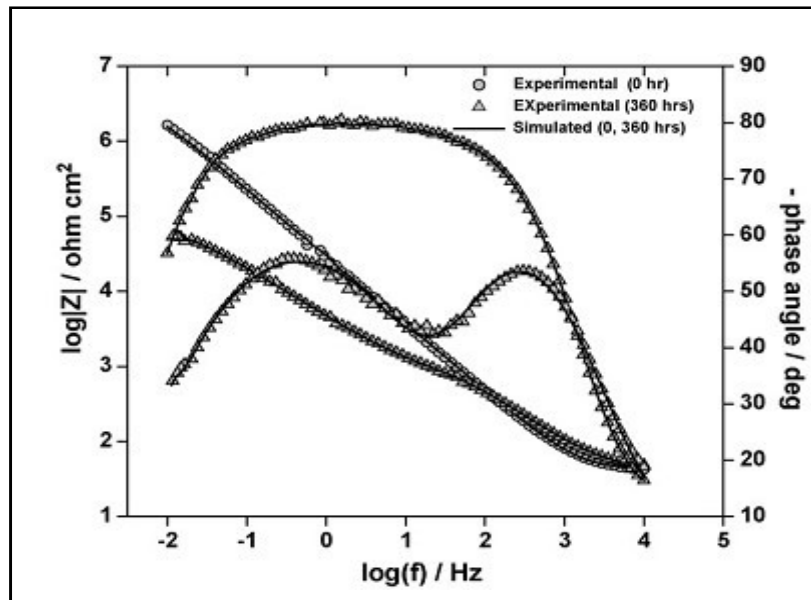


Figure 30 Figure 29 Courbe d'impédance de Bode de l'alliage Ti-6Al-4V immergé dans une solution de SBF pendant 0 et 360 h.

Conclusion

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

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

Les résultats du SIE ont indiqué la présence d'une seule couche passive immédiatement après l'immersion pour les deux alliages. Cependant, l'alliage immergé pendant 360 h dans une solution de SBF présentait la présence d'une surface bicouche correspondant à une couche interne et une couche externe. En outre, les films formés sur les alliages ont été confirmés par une analyse MEB et EDS, car le calcium et le phosphate peuvent être dus à la formation d'apatite. [10]

I.2 CARACTERISATION TRIBOLOGIQUE ET DISCUSSION

Dans ce chapitre on se propose d'évaluer le comportement à l'usure et au frottement des alliages à haute résistance Ti-6Al-7Nb utilisés dans la tige fémorale et comparer avec une barre cylindrique en alliage Ti-6Al-4V correspondant à la norme ISO 5832-3 partie 3 / 01-07-199 standard.

Le comportement tribologique a été étudié par des essais d'usure, en utilisant des tribomètres à billes et à disques. Ces tests consistaient à mesurer la perte de poids, et le coefficient de frottement des échantillons. Les essais de frottement et d'usure oscillante ont été réalisés en ambiance avec oscillation tribotester conformément aux normes ISO 7148, ASTM G99-95a et ASTM G133-95 dans des conditions différentes de charges normales (3, 6 et 10N) et vitesses de glissement (1, 15 et 25mm·s⁻¹).

I.2.1 COEFFICIENT DE FROTTEMENT

I.2.1.1 Perte de Masse

La perte de masse des échantillons de titane, testés à une charge de 3,5 N, est approximativement proportionnelle au nombre de révolutions du disque. Néanmoins, l'usure était systématiquement supérieure à Ti-6Al-7Nb comme prévu. Le comportement observé pour les deux échantillons suggère que le mécanisme d'usure pendant le test est le même (usure abrasive).

Dans le cas des échantillons de Ti-6Al-4V, sa perte de poids était d'environ 85% de celle observée pour les échantillons de Ti-6Al-7Nb. Selon la loi d'Archard, la perte volumétrique du matériau est inversement proportionnelle à la valeur de dureté du matériau [11, 13]. Cela implique que plus la dureté de matériau, plus la perte de volume est faible. Les présents alliages présentent une différence significative dans les valeurs de dureté, de sorte que les données expérimentales d'usure par glissement sont bien corrélées avec la loi d'Archard.

I.2.1.2 Coefficient de frottement.

La dépendance du coefficient de frottement (COF) des alliages Ti-6Al-7Nb et Ti-6Al-4V sur la distance de glissement, c'est-à-dire le nombre de cycles, est donnée dans les Tableaux 5 et 6 et sur les Figures 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19 et 20, sont presque les uns dans les conditions de charge et de vitesse. L'analyse de ces courbes permet de distinguer plusieurs périodes ou régimes successifs de frottement et d'usure.

- La première est la période d'accommodation, au cours de laquelle le coefficient de frottement augmente rapidement, c'est la surface du premier corps le plus ductile [13], en l'occurrence l'acier. La rugosité de la surface de l'acier est réduite par la déformation plastique.
- La deuxième période est caractérisée par une légère diminution du coefficient de frottement. Probablement, le troisième corps sur la piste généré par l'usure par frottement de l'acier joue un

rôle comparable à celui d'un lubrifiant solide.

- La troisième période est définie par une augmentation significative du coefficient de frottement. Le troisième corps est fragmenté et s'oxyde et joue probablement un rôle abrasif.
- La quatrième et dernière période correspond à la stabilisation du coefficient de frottement jusqu'à 1400.

On voit sur la figure 14 que le coefficient de frottement affiche une valeur inférieure (environ 0,248) jusqu'à 20 cycles, puis augmente jusqu'à la valeur moyenne de 0,4 entre 40 et 1000 cycles. La raison pourrait être due à une couche d'oxyde formée sur des alliages de titane et, par conséquent, le coefficient de frottement a montré la valeur inférieure. Cependant, cette couche d'oxyde a été déchirée et ensuite une bille d'acier 100Cr6 a été complètement touchée sur le substrat et, par conséquent, le coefficient de frottement a obtenu une valeur plus élevée (0,538). Les figures 14 et 15 montrent l'évolution des courbes de coefficient de friction de Ti-6Al-7Nb et Ti-6Al-4V, respectivement, dans différentes conditions de charges appliquées et de vitesses de glissement de remorquage (15 et 25 mm·s⁻¹). Les résultats obtenus ont montré même forme pour toutes les courbes. La valeur moyenne du COF obtenue à 15 mm·s⁻¹ et sous 3N était de 0,54 et 0,8 pour l'alliage Ti-6Al-7Nb et Ti-6Al-4V, respectivement. Les résultats sont présentés aux figures IV-18 à 22 et aux tableaux IV-5 et 6.

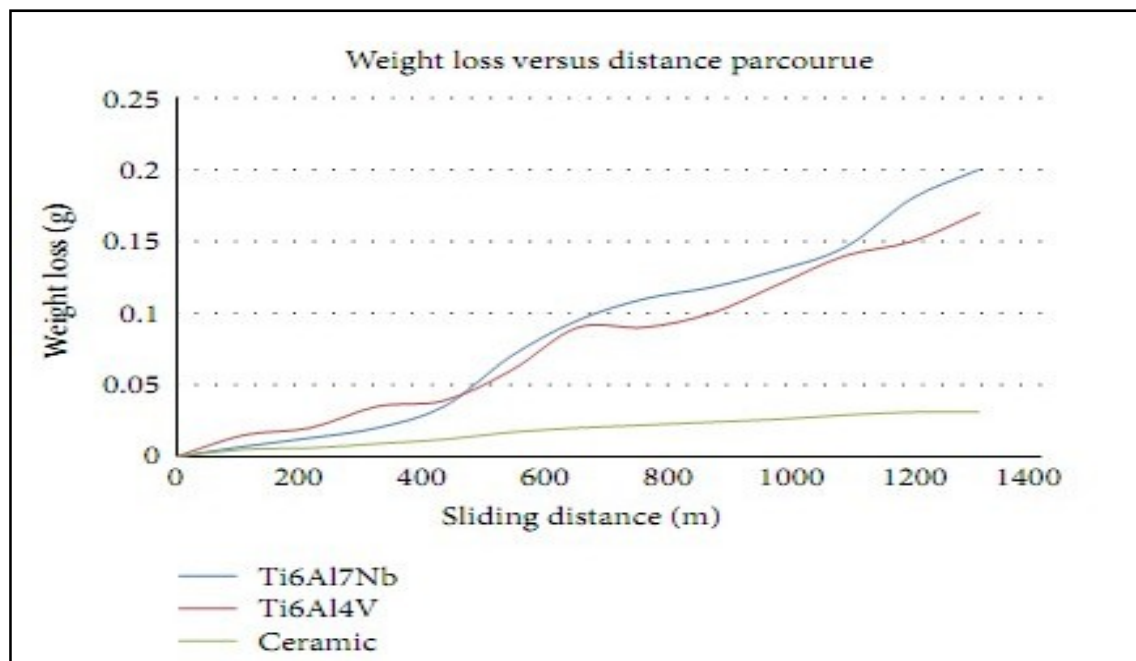


Figure 31 : Perte de masse des alliages Ti lors de l'usure en frottant contre le papier abrasif.

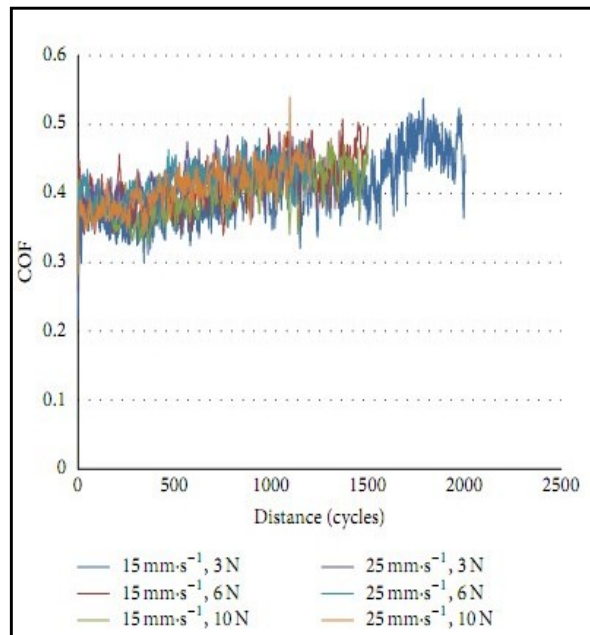


Figure 32 : Coefficient de frottement de l'alliage Ti-6Al-7Nb par rapport au glissement à la vitesse de glissement (15 et 25 mm/s).

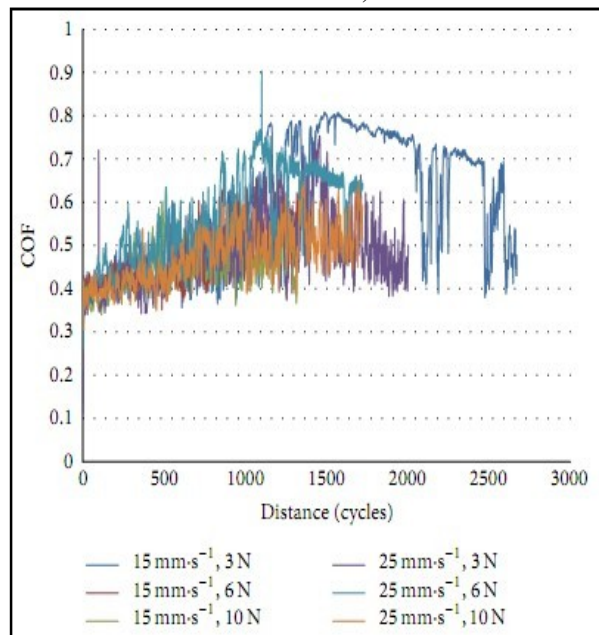


Figure 33 Ti-6Al-4V par rapport au glissement à la vitesse de glissement (15 et 25 mm/s).

Tableau 13 : Coefficient de frottement de l'alliage Ti-6Al-4V et Ti-6Al-7Nb à une vitesse de glissement de 1 mm/s (après un parcours à distance).

Speed/mm·s ⁻¹	COF Load/N	COF _{Start}		COF _{Min}		COF _{Max}		COF _{Mean}	
		Ti-6Al-4V	Ti6Al7Nb	Ti6Al4V	Ti6Al7Nb	Ti6Al4V	Ti6Al-7Nb	Ti6Al4V	Ti6Al7Nb
1	3	0,158	0,129	0,038	0,068	0,521	0,589	0,356	0,339
	6	0,064	0,325	0,058	0,197	0,498	0,546	0,297	0,36
	10	0,23	0,251	0,217	0,213	0,54	0,518	0,374	0,357
15	3	0,229	0,248	0,229	0,248	0,809	0,538	0,597	0,4
	6	0,406	0,405	0,351	0,339	0,659	0,508	0,473	0,413
	10	0,308	0,397	0,308	0,325	0,607	0,48	0,452	0,398
25	3	0,193	0,349	0,193	0,349	0,754	0,49	0,489	0,419
	6	0,355	0,333	0,355	0,333	0,904	0,482	0,565	0,418
	10	0,372	0,367	0,349	0,344	0,648	0,54	0,476	0,407

Tableau 14 : Coefficient de frottement moyen de l'alliage Ti-6Al-4V et Ti-6Al-7Nb en fonction de la distance de glissement dans différentes conditions de charges et de vitesses de glissement.

Loads	1 mm·s ⁻¹		Sliding 15 mm·s ⁻¹		25 mm·s ⁻¹	
	Ti6Al4V	Ti6Al7Nb	Ti6Al4V	Ti6Al7Nb	Ti6Al4V	Ti6Al7Nb
3 N	0,356	0,339	0,597	0,4	0,489	0,419
6 N	0,297	0,36	0,473	0,413	0,565	0,418
10 N	0,374	0,357	0,452	0,398	0,476	0,407

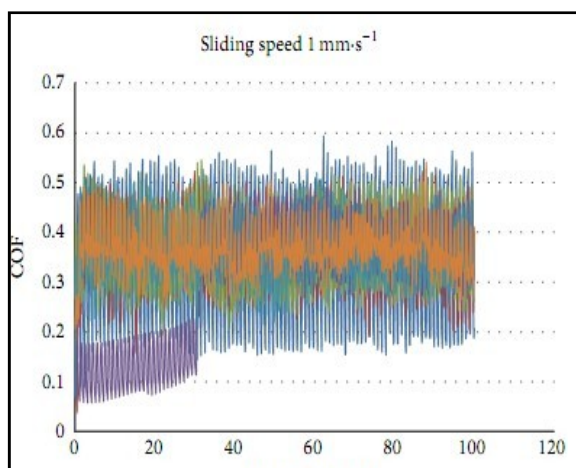


Figure 34 : Coefficient de frottement des alliages de titane en fonction de la distance de glissement à 1 mm/s

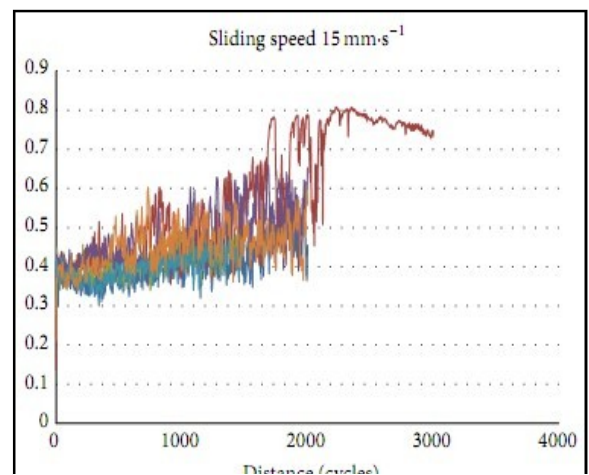


Figure 35 : Coefficient de frottement des alliages de titane en fonction de la distance de glissement à 15 mm/s

a- Influence de la charge

Les figures IV-16,17 représentent l'influence de la charge normale appliquée sur l'évolution du coefficient de frottement, dans différentes conditions de charges et de vitesses de glissement, comme on le voit sur la figure IV-16 (à $1 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$) que le Ti-6Al-4V présentait des valeurs inférieures à celles du Ti-6Al-7Nb dans l'autre partie, la figure IV-16 montre également que le Ti-6Al-4V a des valeurs moyennes plus élevées du coefficient de frottement Ti-6Al-7Nb. Les figures IV-14 et 15 montrent l'évolution du coefficient de frottement de Ti-6Al-7Nb et de Ti-6Al-4V; les résultats montrent que le coefficient de frottement a presque la valeur convergente dans les conditions étudiées.

Le tableau IV-5 et la figure IV-17 montrent que les coefficients de frottement moyens étaient de 0,59, 0,473 et 0,452 pour l'alliage Ti-6Al-4V et de 0,40, 0,413 et 0,398 pour l'alliage Ti-6Al-7Nb, aux charges normales 3N, 6N et 10 N, respectivement. Il est également évident sur la figure IV-16 que le coefficient de frottement affichait des valeurs inférieures (0,229, 0,351 et 0,308) jusqu'à 100 cycles pour le Ti-6Al-4V.

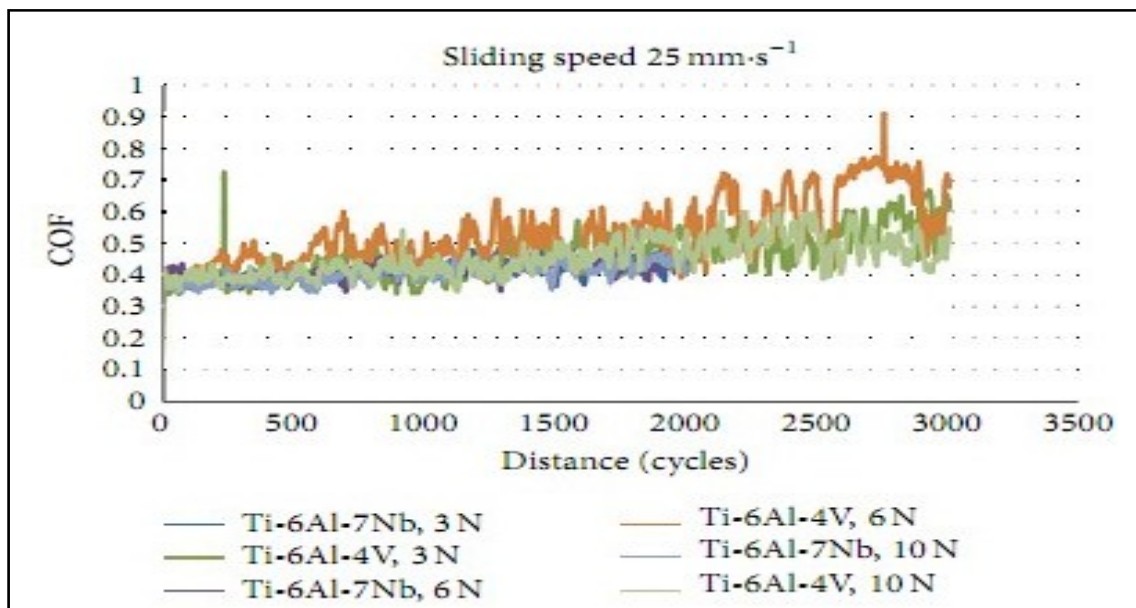


Figure 36 : Coefficient de frottement des alliages de titane en fonction de la distance de glissement dans différentes conditions de charge à 25 mm/s

b- Influence de Vitesse

Les figures IV-16,17 représentent l'influence de la charge appliquée sur l'évolution du coefficient de frottement des alliages Ti-6Al-7Nb et Ti-6Al-4V sous différentes charges et vitesses de glissement. On voit que le coefficient moyen des échantillons affichait une valeur inférieure à 1mm/s, puis il augmentait brusquement à la valeur moyenne avec l'augmentation de la vitesse de glissement, comme le montre la figure 17. La pression de contact calculée a la même valeur (690, 870 et 1031MPa) pour les deux alliages aux charges appliquées, respectivement, et la vitesse de déplacement alternative.

Tableau 15 : Taux d'usure volumétrique ($mm^3 N^{-1} mm^{-1}$) de Ti-6Al-7Nb et Ti-6Al-4V dans différentes conditions.

Load/N	Sliding speed					
	1 mm·s ⁻¹		15 mm·s ⁻¹		25 mm·s ⁻¹	
	Ti-6Al-4V	Ti-6Al-7NB	Ti-6Al-4V	Ti-6Al-7NB	Ti-6Al-4V	Ti-6Al-7NB
3 N	5.45×10^{-3}	5.48×10^{-3}	22.35×10^{-3}	22.06×10^{-3}	27.32×10^{-3}	$31,38 \times 10^{-3}$
6 N	9.53×10^{-3}	9.64×10^{-3}	37.98×10^{-3}	38.1×10^{-3}	42.15×10^{-3}	45.28×10^{-3}
10 N	12.08×10^{-3}	13.12×10^{-3}	51.55×10^{-3}	57.35×10^{-3}	54.21×10^{-3}	57.62×10^{-3}

T

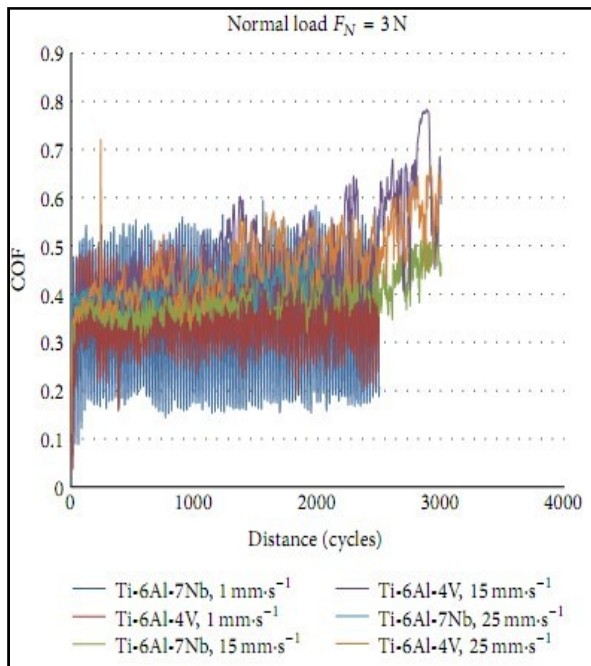


Figure 37 : Coefficient de frottement des alliages de titane en fonction de la distance de glissement sous différentes vitesses de glissement à 3N.

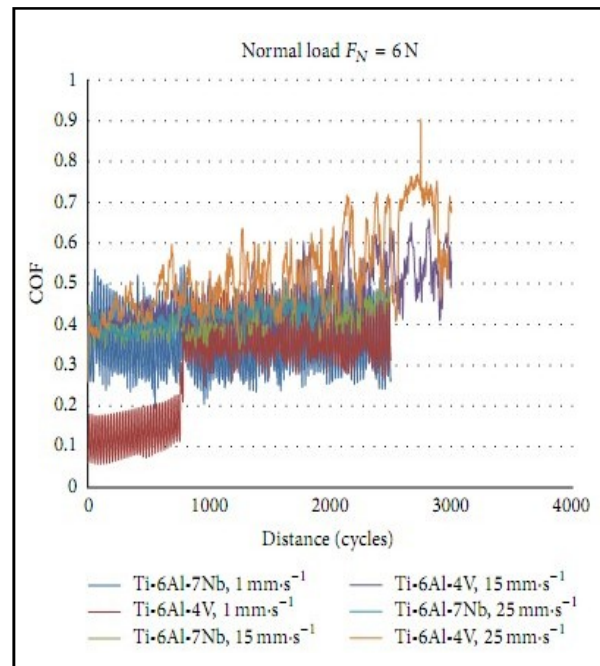


Figure 38 : Coefficient de frottement des alliages de titane en fonction de la distance de glissement sous différentes vitesses de glissement à 6N.

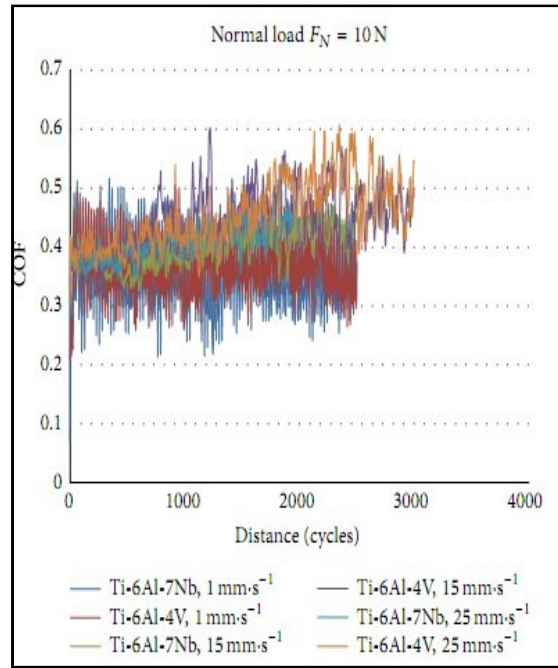


Figure 39 : Coefficient de frottement des alliages de titane en fonction de la distance de glissement sous différentes vitesses de glissement à 6N.

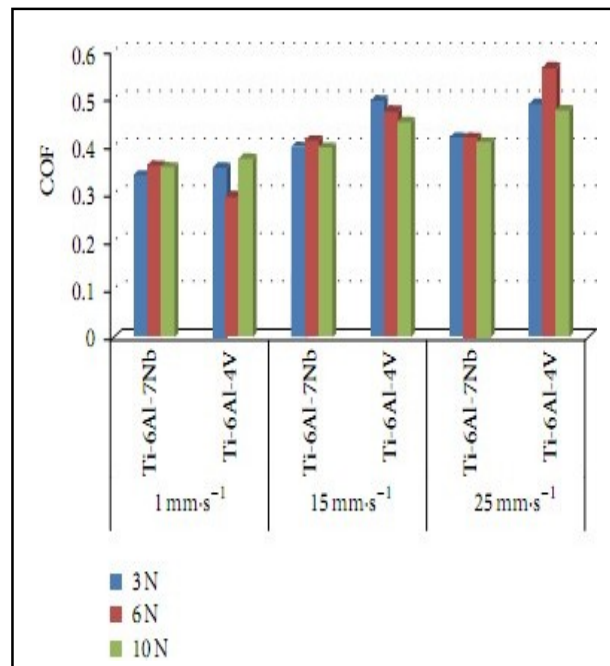


Figure 40 : Coefficient de frottement moyen des alliages de titane dans différentes conditions de charges et de vitesses de glissement

. Le taux d'usure volumétrique (Tableau IV-7) a été calculé en utilisant le profilomètre mécanique. Une bille d'acier 100Cr6 a fait le broyage de la surface de l'échantillon; c'est-à-dire que l'usure abrasive s'est produite sur la surface et ceci est illustré sur les figures 23 et 24. Les vêtements volumétriques ont été déterminés comme étant $5,45 \times 10^{-3}$, $9,53 \times 10^{-3}$ et $12,08 \times 10^{-3} \text{ mm}^3 \text{ N}^{-1} \cdot \text{mm}^{-1}$ pour le Ti-6Al-4V et $5,48 \times 10^{-3}$, $9,64 \times 10^{-3}$, et $13,12 \times 10^{-3}$ à $1 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ de vitesse de glissement sous la charge 3, 6 et 10N, respectivement, pour Ti-6Al-7Nb. Finalement, le vêtement volumétrique était le même (valeurs convergentes) pour les deux vitesses de glissement $15 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ et $25 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ entre $22,06 \times 10^{-3}$ et $57 \times 10^{-3} \text{ mm}^3 \text{ N}^{-1} \cdot \text{mm}^{-1}$ pour les deux échantillons. Le tableau-7 fournit le volume d'usure des alliages étudiés en fonction de la vitesse de glissement. Les données d'usure volumétriques révèlent que la perte de volume, indépendamment de la composition de l'alliage et de la microstructure, augmente à mesure que la vitesse de glissement augmente.

Conclusion

Les caractéristiques d'usure des alliages Ti-6Al-7Nb et Ti-6Al-4V à haute résistance ont été évaluées dans un test d'usure simulant le frottement pour l'application d'une prothèse totale de hanche. des essais de frottement et de résistance à l'usure ont été effectués dans l'air ambiant avec un tribotester oscillant conformément aux normes ISO 7148, ASTM G99-95a et ASTM G133-

D'une part, les essais de frottement et d'usure ont été effectués pour voir le type d'usure et quantifier la perte de poids et, d'autre part, pour voir la variation du coefficient de frottement des couples étudiés dans différentes conditions.

Les observations et conclusions suivantes ont été obtenues.

- La résistance à l'usure des alliages Ti-6Al-7Nb avec deux phases + microstructure est sensiblement inférieure à celle de l'alliage Ti-6Al-4V avec une dureté supérieure testée dans les mêmes conditions de test. L'étendue de l'usure est la plus faible pour Ti-6Al-4V avec une dureté maximale.
- Le coefficient de frottement des deux alliages augmente avec l'augmentation de la vitesse de glissement. Cependant, l'alliage Ti-6Al-7Nb ne montre aucune variation significative du coefficient de frottement avec variation de vitesse de glissement, alors que dans le cas de Ti-6Al-4V L'alliage Ti-6Al-4V augmente linéairement avec l'augmentation de la vitesse de glissement. son comportement peut être attribué au mécanisme d'usure prédominant.
- Les deux alliages Ti ont des performances de frottement et d'usure similaires, bien que leurs structures et compositions de grains soient différentes.

De grandes fluctuations de frottement sont survenues, probablement à la suite de la formation et de la fracture périodique et localisée de la couche de transfert.

Un coefficient de frottement plus élevé avec une fluctuation de valeur plus distincte et un taux d'usure plus élevé a été observé au niveau de la paroi du revêtement supérieur.

La perte de masse, ce qui quantités l'usure d'un corps chaud glissant sur une surface dure, est proportionnelle non seulement à la distance du glissement mais aussi à la charge normale appliquée.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES-2

- [1] S. EVANS, R. G. PRITCHARD and J. M. THOMAS, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom* 14 (1978)341
- [2] J. F. MOULDER, W. F. STICKLE, P. E. SOBOL, K. D. BOMBEN and J. CHASTAIN *Handbook of X-ray photo-electron spectroscopy* (Perkin-Elmer Corporation, Physical Electronics Division, MN, 1992) p. 240.
- [3] C. SITTIG, M. TEXTOR, N. D. SPENCER* M., WIELAND P. -H. VALLOTTON
Surface characterization of implant materials c.p.Ti, Ti+6Al+7Nb and Ti+6Al+4V with different pretreatments
- [4] Bard, A.J.; Parsons, R.; Jordan, J., *Standard Potentials in Aqueous Solutions*. Marcel Decker ed., New York (1988)
- [5] Semlitsch, M.F.; Weber, H.; Streicher, R.M. and Schön, R., *Joint Replacement Components Made of Hot-forged and Surface-treated Ti-6Al-7Nb*, *Biomaterials*, Vol. 13, p781(1992).
http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S010466321998000400002#figure3
- [6] N.D. Tomashov, G.P. Chernova, Y.S. Ruscol, G.A. Ayuyan, *Electrochim Acta* 19 (1974) 159.
- [7] M.M. Hefny, A.A. Mazhar, M.S. El-Basiouny, *Br. Corros. J.* 17 (1982) 38
- [8] M.S. El-Basiouny, A.A. Mazhar, *Corrosion* 38 (1992) 237
- [9] M. Metikos-Hukovic, A. Kwokal, J. Piljac, *Biomaterials* 24 (2003) 3765
- [10] S. Tamilselvi, V. Raman, N. Rajendran *Corrosion behaviour of Ti-6Al-7Nb and Ti-6Al-4V ELI alloys in the simulated body fluid solution by electrochemical impedance spectroscopy*
- [11] J. F. Archard, "Contact and rubbing of lat surfaces," *Journal of Applied Physics*, vol. 24, no. 8, pp. 981-988, 1953
- [12] M. Fellah, M. Laba" iz, O. Assala, and A. Iost, "Tribological behavior of friction couple: metal/ceramic (used for head of total hip replacement)," in *Advances in Bioceramics and Porous Ceramics VI*,pp.45-57,2014.
- [13] L. Avril, *Elaboration de revêtements sur acier inoxydable simulation de la fusion par irradiation laser caractérisation structurale, mécanique et tribologique [thèse]*, Ecole Nationale Supérieure D'arts et Métiers, 2003.

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

Notre travail a été réalisé sur deux alliages de titane dédiés à la réalisation des prothèses totales de hanche le Ti-6Al-4V et Ti-6Al-7Nb. En premier lieu nous avons présenté une synthèse bibliographique dans laquelle est d'abord décrit la structure d'une prothèse de hanche ainsi que les biomatériaux. Nous avons aussi exposé les différents problèmes engendrés par l'usure mécanique des surfaces articulaires. Ces problèmes mènent inévitablement, à long terme, à l'échec de l'implantation de la prothèse.

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

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

- L'évaluation de la performance électrochimique a permis de conclure que l'alliage Ti- 6Al-7Nb a un comportement de corrosion aussi bon que le comportement de l'alliage Ti- 6Al-4V. car les résultats montrent la présence du processus de corrosion pour les deux alliages ou le métal interagit directement avec le milieu jusqu'à la formation d'une couche de passivation d'oxydes métalliques qui protègent le métal contre la corrosion.
- Les résultats obtenus après évaluations tribologiques tels que La perte de masse, Le coefficient de frottement et la résistance à l'usure montrent que l'Alliage Ti-6Al-7Nb a approximativement les mêmes propriétés que l'alliage Ti-6Al-4V, sauf que l'alliage Ti-6Al-7Nb ne montre aucune variation significative du coefficient de frottement avec variation de vitesse de glissement

Sur la base des résultats conclus, on peut affirmer que l'alliage Ti-6Al-7Nb est un candidat potentiel pour remplacer l'alliage traditionnel Ti-6Al-4V dans les implants orthopédiques.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] : Mr KHOUALDI Salah, mémoire, conception géométrie d'une prothèse totale, en matériau a mémoire viscoélastique, Alger, 2013.
- [2] : Fiches Rev Part, book internet d'ortho, Icono RDP 2000 2001 ET Frauma. Org, conf F. Lacombe QCMINTEST 2000.
- [3] : HAUSSELLE Jérôme, thèse, étude de la dégradation par chocs de tête, et cupule de prothèse de hanche en biomécanique, Saint-Etienne, 2007.
- [4] : Dr BENBAKOUICHE R, diapo, fractures de femur proximal, Bab loued.
- [5] : COLAS Sandrine, thèse, étude des déterminantes survies prothétique dès la prothèse totales de la hanche a partie des données du SNIIRAM, paris saclay, 2017.
- [6] J. Thanner, "The acetabular component in total hip arthroplasty. Evaluation of different fixation principles", *Acta Orthopaedica Scandinavica*. 70 (286) (1999), 1-41.
- [7] A. Lopez, "Etude des phénomènes physico-chimiques d'un contact céramique-métal soumis à des sollicitations mécaniques en environnement corrosif, Thèse, ENSMSE(1992), n°63T.
- [8] Norme ISO 14242-1, "Loading and displacements parameters for wear testing machines and corresponding environmental conditions for test", *Implants for surgery - Wear of total prostheses. Part 1* (2002).
- [9] T. Gruen, G.Mc Neice, H.C. Amstutz, "Modes of failures of cemented stem type femoral components: a radiographic analysis of loosening", *Clinical Orthopaedics*. 141 (1979), 17-27.
- [10] Maan A, Kenneth G. Conroy, Anna M. Fenelon, Sinead T. Farrell, Carmel B. Breslin, « *Electrochemical studies on the stability and corrosion resistance of titanium-based implant materials* », *Biomaterials*. 22 (2001), 1531-1539.
- [11] S.D. Cook, G.J. Gianoli, A.J. Clemow, R.J.Haddad, « *Fretting corrosion in orthopaedic alloys* », *Biomaterials, medical devices, and artificial organs*. 11 (1983-1984), 281-292.
- [12] M. Tiainen, "Amorphous carbon as a bio-mechanical coating—mechanical properties and biological applications", *Diamond and Related Materials*. 10 (2001), 153-160.

- [13] A. Milles, "Les biomatériaux propriétés, applications et perspectives", Mémoire d'ingénieur d'état Université de Batna. (2007).
- [14] G. Texier, "Elaborations et caractérisations micro et nanostructurales des alliages à base de titane à destination biomédicale", Thèse, INSA de Rennes. N° D 05-20 (2005).
- [15] Y. Li, L.J. Rong, Y.Y. Li et V.E. Gjunter, "Synthesis of porous Ni-Ti shape-memory alloys by self-propagating high-temperature synthesis: reaction mechanism and anisotropy in pore structure", *Acta Materialia*. 48 (2000), 3895-3904.
- [16] Williams, D. F.. Definitions in Biomaterials. Proceedings of a Consensus Conference of the European Society for Biomaterials. Vol. 4, Chester, England, March 3-5, 1986. New York, Elsevier, 1987.
- [17] Bergmann G., Graichen W., Rohlmann A., Hip joint loading during walking and running, measured in two patients. *Journal of Biomechanics*, 1993, 26:969-990
- [18] Williams, D. F. Definitions in Biomaterials. Proceedings of a Consensus Conference of the European Society for Biomaterials. Vol. 4, Chester, England, March 3-5, 1986. New York, Elsevier, 1987
- [19] C. Wirth, "Influence de l'état de surface de l'alliage nickel-titane sur le comportement cellulaire". Mémoire magister Présenté dans Ecole pratique des hautes études sciences de la Vie et de la Terre (2004).
- [20] H.F. Hildebrand & J.C. Hornez, "Biological response and biocompatibility", *Metals as Biomaterials*. éd. Wiley and Sons. (1998), 265-290.
- [21] G. Nicolas, D. Geiger, C. Oddou, C. Hamonet, "Des fils d'alliages à mémoire de formes utilisés comme actionneurs d'orthèses dynamiques programmables", Proceedings du Colloque Mécano-Transduction. (2000), 123-130.
- [22] [WANG99a] Wang A., Yue S., Bodyn JD., Chan FW., Medly JB., Surface characterization of metal-on-metal hip implants tested in a hip simulator. *Wear* 225- 229, 1999:708-715.
- [23] HERM05] Hernandez-Rodriguez MAL., Mercado-Salis RD., Perez-Unueta AJ., Martinez – Delgado DI; Cantu-Sifuentes M., Wear of cast metal-on-metal pairs for total replacement hip prostheses. *Wear*, 2005, 259:958- 963.
- [24] J.A. Planell, F.J. Gil, "Contribution of metals and alloys to the design and development of biomaterials", *Anales de Química Int. E d.* 93 (1997), 17-21.
- [25] K. Wang, L. Gustavson et J. Dumbleton, "Low modulus, high strength, biocompatible alloy for medical implants", *Titanium Science and Technology*. 92 (1993), 2697-2704.

- [26] <http://www.azom.com/properties.aspx?ArticleID=2064>
- [27] Bolzoni, Leandro, et al. "Comparison of Microstructure and Properties of Ti-6Al-7Nb Alloy Processed by Different Powder Metallurgy Routes." *Key Engineering Materials*. Vol. 551. 2013
- [28] http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S010466321998000400002&script=sci_arttext
- [29] A. Yamamoto, R. Honma, A. Tanaka, M. Sumita, "Generic tendency of metal salt cytotoxicity for six cell lines", *Biomedical and Materials Research*. 47 (1999), 396-403.
- [30] Y. Combres, "Mise en forme des alliages de titane", *Technique de l'ingénieur*. M3160 (2010), 1-14.
- [31] G. Maeder, "Application de la diffraction des rayons X à la métallurgie- métallographie et techniques d'analyses", *PYC livres chapitre 10* (1998), 143-150.
- [32] L. Avril, "Elaboration de revêtements sur un acier inoxydable, simulation de la fusion par irradiation laser, caractérisation structurale, mécanique et tribologique", thèse, ENSAM Paris. (N° d'ordre : 2003-16).
- [33] O. Vingsbo, J. Schön, "Gross Slip Criteria in Fretting", *Wear*. 162-164 (1993) 347-356.