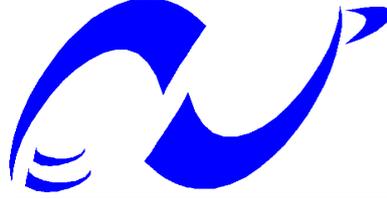


الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique  
Ecole Nationale Polytechnique



المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات  
Ecole Nationale Polytechnique

*Département de Métallurgie*  
***Mémoire de fin d'études***

En vue de l'obtention du diplôme d'Ingénieur  
d'Etat en Métallurgie.

Réalisé par : **ABDI Abderrahmane**

Thème

*Etude comparative entre un acier inoxydable,  
un alliage Fe-Cr-Ni et un alliage Co-Cr à  
caractère biomédical*

Soutenue le 26 Juin 2012, devant le jury constitué de :

<b>Président</b>	Merzak. LARIBI	Professeur (ENP).
<b>Promoteur</b>	Boualem. DEMRI	Maitre de conférences A (ENP).
<b>Examineurs</b>	Nadia. KECHOUD	Docteur (ENP).
	Hamid. YOUSFI	Maitre de conférences A (ENP). .

Promotion Juin 2012  
10, Avenue Hassen Badi, BP N° 83 El-Harrach, Alger, Algérie.

## ملخص

ان الهدف من هذا العمل هو الدراسة بالمقارنة لبعض عينات المواد لمعدنية الحيوية. المواد المدروسة هي الحديد الصلب غير المؤكسد L316, خليط من الكوبالت و الكروم, و خليط من الحديد و الكروم و النيكل. تقنيات التحليل المستخدمة هي المجهر الضوئي و الالكتروني, انكسار اشعة اكس X, الميكرو سوند الالكتروني, و الميكرو صلابة.

المعالجات الحرارية بغياب الهواء قد اجريت بهدف تقييم تأثيراتها على الخصائص الفيزيائية الكيميائية و الميكانيكية للمواد المدروسة.

**كلمات مفتاحية :** الحديد الصلب غير المؤكسد L316, خليط من الكوبالت و الكروم, و خليط من الحديد و الكروم و النيكل, المعالجات الحرارية, الخصائص الفيزيائية الكيميائية و الميكانيكية.

## Résumé

L'objectif du présent travail est l'étude comparative de quelques biomatériaux métallique. Les matériaux étudiés sont l'acier inoxydable 316L, un alliage de Co-Cr et un alliage Fe-Cr-Ni. Les techniques d'analyses utilisées sont la microscopie optique et électronique, la diffraction des rayons X, la microsonde électronique, et la microdureté.

Les traitements thermiques sous vide ont également été effectués, dans le but d'évaluer leurs effets sur les propriétés physico-chimiques et mécaniques des matériaux étudiés.

**Les mots clés :** biomatériau, acier inoxydable 316L, un alliage de Co-Cr et un alliage Fe-Cr-Ni, Les traitements thermiques, propriétés physico-chimiques et mécaniques.

## Abstract

The objective of this work is the comparative study of some biomaterial metals. The studied materials are the stainless steel 316L, an alloy of Co-Cr and an alloy Fe-Cr-Nor. The techniques of analyzes used are optical and electronic microscopy, the diffraction of x-rays, the electronic micro-sounder, and the micro-hardness.

The vacuum heat treatments were also carried out, with an aim of evaluating their effects on the physicochemical and mechanical properties of studied materials.

**Key words:** biomaterial, stainless steel 316L, Co-Cr alloy, Fe-Cr-Ni alloy, heat treatment, physicochemical and mechanical properties.

# REMERCIEMENTS

Je remercie tout d'abord Dieu le tout puissant de m'avoir donné la volonté et le courage afin d'achever ce modeste travail.

Au terme de ce travail je tiens à remercier vivement Mr B.DEMRI mon encadreur pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail, pour sa disponibilité, ses conseils et son aide précieuse.

Je tiens à remercier également Mr LRIBI pour m'avoir honoré en acceptant de présider le jury, Mme N. KECHOUD et Mr H. YOUSFI d'avoir accepté de juger mon travail, cela fera un honneur pour moi.

J'exprime ma gratitude et ma profonde reconnaissance à mes parents qui m'ont toujours soutenu et encouragé.

Je n'oublie de remercier les enseignants de département de métallurgie, pour m'avoir offert un agréable cadre de formation.

Je remercie également mes collègues de l'ENP, ainsi que tous mes amis de Bouraoui (Kamel, Khaled, Zino, Raho, Said.....).

Les mots ne peuvent exprimer mes sentiments de reconnaissance et de gratitude à l'égard de Mr. Kerdja (CDTA) pour sa disponibilité.

Au laboratoire de département de Génie de Procédés (Bejaia), je n'oublie pas d'exprimer mes vifs remerciements à Mr. KHalfaoui, pour leurs aides précieuses.

Que toute personne ayant contribué de près ou de loin à l'aboutissement de ce travail trouve ici l'expression de mes vifs remerciements et ma profonde gratitude.

# *Dédicace*

*Je dédie ce travail :*

*À mes chers parents, qu'Allah les protège et les  
garde pour moi.*

*À mes grands-pères.*

*À mes chers frères.*

*À toute ma famille.*

*À tous mes collègues et mes amis.*

*À tous ceux qui par leur sourire, leur gentillesse et  
espoir, m'ont encouragé à poursuivre mes études.*

*ABDO.*

## Liste des figures

Figure II. 1: Formation de la couche passive suivant le mécanisme de "déprotonation de l'eau", a) dissolution d'un cation et déprotonation, b) répétition du processus et c) consolidation du film par "pontage" entre sites voisins .....	17
Figure II. 2: Différentes formes de corrosion observées sur des stents en Nitinol .....	19
Figure II. 3: Représentation de la structure cristallographique des mailles $\alpha$ (a) et $\beta$ (b).....	21
Figure III. 1: Echantillon enrobé. ....	31
Figure III. 2: Polisseuse.....	32
Figure III. 3: a) Schéma de l'attaque électrolytique, b) Montage expérimentale. ....	33
Figure III. 4: Microscope optique de type OLYMPUS.....	33
Figure III. 5: Traitement thermique appliqué à nos échantillons. ....	34
Figure III. 6: Montage expérimentale du four sous vide. ....	35
Figure III. 7: Traitement d'image par image J. ....	36
Figure III. 8: (a) Photo d'un MEB, (b) Schéma d'un MEB équipé d'un détecteur de R-X. ....	37
Figure III. 9: Interaction électron-matière.....	37
Figure III. 10: Diffractomètre de type X'Pert PRO.....	38
Figure III. 11: a) Dispositif pratique, b) Diffraction d'une onde incidente par une famille de plans atomiques d'un cristal. ....	39
Figure III. 12: Procédure d'un essai de dureté Vickers. ....	40
Figure III. 1: Echantillon enrobé. ....	31
Figure III. 2: Polisseuse.....	32
Figure III. 3: a) Schéma de l'attaque électrolytique, b) Montage expérimentale. ....	33
Figure III. 4: Microscope optique de type OLYMPUS.....	33
Figure III. 5: Traitement thermique appliqué à nos échantillons. ....	34
Figure III. 6: Montage expérimentale du four sous vide. ....	35
Figure III. 7: Traitement d'image par image J. ....	36
Figure III. 8: (a) Photo d'un MEB, (b) Schéma d'un MEB équipé d'un détecteur de R-X. ....	37
Figure III. 9: Interaction électron-matière.....	37
Figure III. 10: Diffractomètre de type X'Pert PRO.....	38
Figure III. 11: a) Dispositif pratique, b) Diffraction d'une onde incidente par une famille de plans atomiques d'un cristal. ....	39
Figure III. 12: Procédure d'un essai de dureté Vickers. ....	40
Figure IV. 1: Microstructure de l'acier inoxydable 316L à l'état de réception observée au microscope optique.....	42
Figure IV. 2: Microstructure de l'acier inoxydable 316L traité à 400°C observée au microscope optique.....	42
Figure IV. 4: Microstructure de l'acier inoxydable 316L à traité à 800°C observée au microscope optique.....	43
Figure IV. 3: Microstructure de l'acier inoxydable 316L traité à 600°C observée au microscope optique.....	43

Figure IV. 5: Image de l'acier inoxydable 316L traité à 800°C, faite au MEB.....	44
Figure IV. 6: Evolution de la taille moyenne des grains de l'acier 316L.....	44
Figure IV. 7: Spectres de diffraction des rayons-X des échantillons de l'acier 316L.....	45
Figure IV. 8: (a) Spectre EDS de la surface de l'échantillon 316L (non traité), (b) la micrographie correspondante.....	46
Figure IV. 9: (a) Spectre EDS de la surface de l'échantillon 316L (traité à 800°C), (b) la micrographie correspondante.....	47
Figure IV. 10: Evolution de la microdureté Hv de l'acier 316L en fonction de la température de traitement.....	48
Figure IV. 11: Microstructure de l'alliage Co-Cr à l'état de réception.....	49
Figure IV. 12: Microstructure de l'alliage Co-Cr traité à 400°C.....	50
Figure IV. 13: Microstructure de l'alliage Co-Cr traité à 600°C.....	50
Figure IV. 14: Microstructure de l'alliage Co-Cr traité à 800°C.....	50
Figure IV. 15: Image de l'alliage Co-Cr traité à 800°C, faite au MEB.....	51
Figure IV. 16: Spectres de diffraction des rayons-X des échantillons de l'alliage Co-Cr.....	52
Figure IV. 17: (a) Spectre EDS de la surface de l'échantillon Co-Cr (non traité), (b) la micrographie correspondante.....	52
Figure IV. 18: (a) Spectre EDS de la surface de l'échantillon Co-Cr (traité à 800°C), (b) la micrographie correspondante.....	53
Figure IV. 19: Evolution de la microdureté de l'alliage Co-Cr en fonction de la température de traitement.....	55
Figure IV. 20: Microstructure de l'alliage Fe-Cr-Ni à l'état brut.....	56
Figure IV. 21: Microstructure de l'alliage Fe-Cr-Ni après traitement thermique à 400°C.....	56
Figure IV. 22: Microstructure de l'alliage Fe-Cr-Ni après traitement thermique à 600°C.....	57
Figure IV. 23: Microstructure de l'alliage Fe-Cr-Ni après traitement thermique à 800°C.....	57
Figure IV. 24: Image de l'alliage Fe-Cr-Ni à l'état brut, faite au MEB.....	58
Figure IV. 25: Image de l'alliage Fe-Cr-Ni après traitement thermique à 800°C, faite au MEB.....	58
Figure IV. 26: Spectres de diffraction des rayons-X des échantillons de l'alliage Fe-Cr-Ni.....	59
Figure IV. 27: (a) Spectre EDS de la surface de l'échantillon Fe-Cr-Ni (non traité), (b) la micrographie correspondante.....	60
Figure IV. 28: (a) Spectre EDS de la surface de l'échantillon Fe-Cr-Ni (traité à 800°C), (b) la micrographie correspondante.....	61
Figure IV. 29: Evolution de la microdureté de l'alliage Fe-Cr-Ni en fonction de la température de traitement.....	62

## Liste des tableaux

Tableau I. 1: Applications des biomatériaux en France par année .....	4
Tableau I. 2: Potentiel normal $E^\circ$ à 25°C .....	8
Tableau I. 3: Composition des alliages utilisés comme implants chirurgicaux.....	9
Tableau I. 4: Principales céramiques utilisées pour les applications médicales.....	10
Tableau I. 5: Principales propriétés mécaniques des biomatériaux céramiques.....	10
Tableau I. 6: Applications biomédicales de quelques polymères.....	11
Tableau I. 7: Principales propriétés mécaniques de biomatériaux polymère. ....	11
Tableau II. 1: Matériaux métalliques pour le corps humain.....	14
Tableau II. 2: Composition chimique de l'acier 316L .....	15
Tableau II. 3: Propriétés mécaniques des l'acier inoxydable 316L.....	16
Tableau II. 4: Synthèse de la biocompatibilité des produits de corrosion de l'acier inoxydable .....	20
Tableau II. 5: Compositions chimiques générales des alliages non nobles Co-Cr.....	25
Tableau III. 1: Composition chimique del'acier 316L. ....	29
Tableau III. 2: Les différentes caractéristiques du Wironit.....	30
Tableau III. 3: Composition chimique du Wironit en masse-%.....	30
Tableau III. 4: Composition chimique du MESA (Ni-Cr-Fe) en masse-%.....	30
Tableau III. 5: Les différentes caractéristiques mécaniques et physiques du MESA (Ni-Cr-Fe). ....	30
Tableau IV. 1: La taille moyenne des grains.....	44
Tableau IV. 2: Interprétation de diagrammes de diffraction des rayons X. ....	46
Tableau IV. 3: Résultats de l'analyse par EDS (composition chimique en %massique et en %atomique). ....	47
Tableau IV. 4: Résultats de l'analyse par EDS (composition chimique en %massique et en %atomique) .....	48
Tableau IV. 5: La microdureté Hv Vickers de l'acier 316Len fonction de la température de traitement. ....	48
Tableau IV. 6: Résultats de l'analyse par EDS (composition chimique en %massique et en %atomique). ....	53
Tableau IV. 7: Résultats de l'analyse par EDS (composition chimique en %massique et en %atomique). ....	54
Tableau IV. 8: La microdureté Hv de l'alliage Co-Cr en fonction de la température de traitement. ....	54
Tableau IV. 9: Interprétation de diagrammes de diffraction des rayons X. ....	60
Tableau IV. 10: Résultats de l'analyse par EDS (composition chimique en %massique et en %atomique). ....	61
Tableau IV. 11: Résultats de l'analyse par EDS (composition chimique en %massique et en %atomique). ....	61
Tableau IV. 12: La microdureté Hv Vickers de l'alliage Fe-Cr-Ni en fonction de la température de traitement.....	62

## Sommaire

### Résumé

Remerciement

Dédicaces

Liste des figures

Liste des tableaux

Introduction générale

Première partie : Synthèse bibliographique

### CHAPITRE I Biomatériaux et Biocompatibilité

<b>I.1 Définition</b> .....	<b>4</b>
<b>I.2 Critères de sélection</b> .....	<b>5</b>
<b>I.3 Connaissance du site receveur</b> .....	<b>5</b>
I.3.1 Sur le plan chimique .....	5
I.3.2 Sur le plan physique .....	5
I.3.3 Sur le plan dynamique .....	6
<b>I.4 La biocompatibilité</b> .....	<b>6</b>
I.4.1 La biocompatibilité structurale .....	6
I.4.2 La biocompatibilité des surfaces .....	7
<b>I.5 Les différentes classes de biomatériaux</b> .....	<b>9</b>
I.5.1 Les biomatériaux métalliques .....	9
I.5.2 Les biomatériaux inorganiques non métalliques .....	10
I.5.2.1 Les céramiques bioinertes .....	10
I.5.2.2 Les céramiques bioactives et les bioverres .....	10
I.5.3 Les matériaux polymères synthétiques .....	11
I.5.4 Les autres matériaux: .....	12
<b>I.6 Réalisation d'un biomatériau</b> .....	<b>12</b>
<b>I.7 Les champs d'application des biomatériaux</b> .....	<b>13</b>

## CHAPITRE II : Biomatériaux métalliques

<b>II.1 L'acier inoxydable</b> .....	<b>15</b>
II.1.1 Propriétés de l'acier 316L .....	15
II.1.1.1 Propriétés volumiques .....	15
II.1.1.2 Propriétés de surface .....	16
II.1.2 Résistance à la corrosion de l'acier inoxydable .....	17
II.1.2.1 Formes de corrosion de l'acier inoxydable .....	17
II.1.2.2 Corrosion en milieu biologique : .....	18
II.1.3 Biocompatibilité de l'acier inoxydable .....	18
II.1.3.1 Perte des propriétés mécaniques .....	18
II.1.2.2 Réponse du milieu biologique : .....	19
II.2 le titane et ses alliages .....	20
II.2.1 Propriétés du titane : .....	20
II.2.1.1 Propriétés physiques [6]: .....	20
II.2.1.2 Propriétés cristallographiques : .....	21
II.2.1.3 Propriétés biologiques : .....	21
II.2.2 Alliages de titane : .....	22
II.2.2.1 Alliage monophasé $\alpha$ .....	22
II.2.2.2 Alliage monophasé $\beta$ .....	22
II.2.2.3 Alliage Biphase $\alpha + \beta$ : .....	23
II.2.3 Corrosion du titane : .....	23
II.2.4 Biocompatibilité .....	24
<b>II.3 Les alliages Co-Cr</b> .....	<b>24</b>
II.3.1 Composition chimique et rôle des constituants .....	24
II.3.2 Propriétés physiques et mécaniques .....	25
II.3.3 Résistance à la corrosion .....	26
II.3.4 Biocompatibilité .....	26
<b>II.4 Conclusion</b> .....	<b>27</b>

## CHAPITRE III : Matériaux et Technique expérimentales

<b>III.1 Objectif</b> .....	<b>29</b>
<b>III.2 Identification des matériaux utilisés</b> .....	<b>29</b>

III.2.1	L'acier inoxydable 316L.....	29
III.2.2	Le Wironit.....	29
III.2.3	Le MESA.....	30
<b>III.3</b>	<b>Préparation métallographique des échantillons.....</b>	<b>31</b>
III.3.1	Tronçonnage.....	31
III.3.2	Enrobage.....	31
III.3.3	Polissage.....	31
III.3.4	Attaque micrographique.....	32
III.3.5	L'observation microscopique.....	33
<b>III.4</b>	<b>Traitement thermique.....</b>	<b>34</b>
<b>III.5</b>	<b>Techniques de caractérisations.....</b>	<b>35</b>
III.5.1	Caractérisations structurales.....	35
III.5.1.1	Microscopies.....	35
III.5.1.2	La diffraction des rayons X.....	38
III.5.2	Caractérisation mécanique.....	39
I.5.2.1	La microdureté Vickers.....	39

## CHAPITRE IV : Résultats et interprétation

<b>IV.1</b>	<b>Caractérisation des échantillons.....</b>	<b>41</b>
IV.1.1	Etude de l'acier 316L.....	41
IV.1.1.1	Observation microscopique.....	41
IV.1.1.2	Analyse par diffraction des rayons X.....	45
IV.1.1.3	Analyse par EDS.....	46
IV.1.1.4	La microdureté.....	48
IV.1.2	Etude de l'alliage Co-Cr.....	49
IV.1.2.1	Observation microscopique.....	49
IV.1.2.2	Analyse par diffraction des rayons X.....	51
IV.1.2.3	Analyse par EDS.....	52
IV.1.2.4	La microdureté.....	54
IV.1.3	Etude de l'alliage Fe-Cr-Ni.....	55
IV.1.3.1	Observation microscopique.....	55
IV.1.3.2	Analyse par diffraction des rayons X.....	58
IV.1.3.3	Analyse par EDS.....	60

IV.1.3.4 La microdureté.....	62
<b>IV.2 Synthèse .....</b>	<b>63</b>
Conclusion générale.....	64
Références bibliographiques.....	66

## Introduction générale

Depuis quelques dizaines d'années, la médecine ne s'intéresse plus seulement à la guérison des malades, mais aussi à l'amélioration de la qualité de vie et au confort des patients. L'allongement de la durée de vie, le besoin de confort, l'accès de nombreux pays à un meilleur niveau de vie (Europe, Asie, Amérique du Sud) font que l'utilisation des biomatériaux augmente de façon constante.

Le secteur des biomatériaux regroupe de nombreux produits, généralement issus de technologies et de matériaux initialement développés pour d'autres applications que le domaine médical. Ces matériaux englobent les polymères, les matériaux composites, les céramiques ainsi que les métaux et alliages métalliques qui font l'objet de notre étude.

Les matériaux étudiés dans ce modeste travail (acier inoxydable 316L, alliage Cobalt-Chrome, alliage Fer-Chrome-Nikel) font partie des biomatériaux métalliques et englobent les matériaux de réalisation d'implants. Leur intérêt réside dans leurs propriétés mécaniques et leurs bonnes tenues à la corrosion associées à leurs faibles coûts relativement à ceux de leurs rivaux en chirurgie orthopédique : les alliages à base de titane.

L'objectif général de notre travail est d'étudier ces trois matériaux à caractère biomédical, par une série de tests et techniques de caractérisations ; structurales (microscopie optique et électronique à balayage MEB, microsonde électronique EDS, diffraction des rayons-X) et mécanique (microdureté), avant et après un traitement thermique, à différentes températures, dans un four fonctionnant sous vide, pour voir leurs comportements vis-à-vis de la température. Et de comparer entre les résultats obtenus.

Le travail présenté dans ce manuscrit se trouve donc organisée en trois parties :

- La première partie consiste en une synthèse bibliographique portant sur les biomatériaux, le caractère de biocompatibilité et les classes de biomatériaux. L'accent est ensuite porté sur les biomatériaux métalliques notamment l'acier inoxydable, le titane et les

alliages non précieux (Co-Cr et Ni-Cr-Fe). Leurs propriétés, biocompatibilité set leurs applications.

- La deuxième partie décrit les matériaux et les conditions expérimentales allant de la préparation des échantillons jusqu'aux différentes caractérisations employées.
- Dans la troisième partie, nous présentons et interprétons les résultats obtenus par les différentes techniques de caractérisation

Enfin nous nous clôturons ce manuscrit par une conclusion générale

**Première partie**

# **Synthèse bibliographique**

## Biomatériaux et Biocompatibilité

Les biomatériaux représentent des enjeux économiques et sociaux gigantesques si l'on se réfère, d'une part au marché mondial estimé à plus de 25 milliards d'euros par an (avec un taux de croissance annuel estimé à 12%) et d'autre part, à la population concernée (tableau I-1). En effet, leurs champs d'applications sont nombreux : ophtalmologie, odontologie, chirurgie orthopédique, chirurgie cardio-vasculaire, ... et sont appelés à se développer du fait, en particulier, de l'allongement de la durée de vie et de l'exigence de plus en plus grande d'une bonne qualité de vie.

**Tableau I. 1:** Applications des biomatériaux en France par année [13]

Application	Population concernée
Prothèses de hanche	80 000
Prothèses de genou	30 000
Hémodialyses	15 000
Valves cardiaques	9 000
Prothèses vasculaires	15 000
Stimulateurs cardiaques	40 000
Lentilles de contact	1 200 000
Implants oculaires	140 000

### I.1 Définition

Selon la définition du consensus de Chester (1991), les biomatériaux sont des matériaux destinés à être en contact avec les tissus vivants et/ou les fluides biologiques pour évaluer, traiter, modifier les formes ou remplacer tout tissu, organe ou fonction du corps.

Ils se différencient des médicaments en ce sens : qu'ils ne réalisent pas leur objectif thérapeutique principal par un effet chimique à l'intérieur de l'organisme, et n'ont pas besoin d'être métabolisés pour être actifs. Ils doivent ainsi être considérés comme des matériaux avancés, mais avec la dimension supplémentaire de la biocompatibilité, qui leur impose de « réconcilier » des paramètres scientifiques et techniques avec la biologie humaine [1].

Par ailleurs, un biomatériau est un matériau non viable, d'origine naturelle ou artificielle, utilisé dans l'élaboration de dispositifs médicaux destinés à être mis en contact avec des tissus biologiques [2]. Par tissu biologique on entend non seulement les tissus de soutien tels que la peau, l'os, la dent, mais aussi le sang, qui contient divers types de cellules (globules rouges, globules blancs etc.) ainsi que diverses substances permettant la formation d'un caillot en cas de blessure (plaquettes, fibrine...).

## **I.2 Critères de sélection**

Les biomatériaux doivent, d'une part satisfaire à des caractéristiques physicochimiques appropriées aux sites d'implantation et à la fonction à remplir, d'autre part être biocompatible. Biocompatibilité et biofonctionnalité vont donc permettre d'apprécier la potentialité de coopération finalisée hôte-implant [1].

Le succès d'un biomatériau dépend essentiellement des facteurs suivants : l'ensemble des propriétés physiques, chimiques, et biologiques de l'implant, l'adéquation biomécanique de sa conception, la qualité technique de sa mise en place chirurgicale, l'état de receveur avant l'intervention, son comportement après celle-ci et, enfin, le suivi postopératoire à court et à long terme.

## **I.3 Connaissance du site receveur**

Avant d'aborder les tests dits d'évaluation des biomatériaux, l'étude du site receveur sur les plans physique, chimique, biologique en situation statique et dynamique, dans des conditions normales ou pathologiques, est indispensable. Il s'en suit une étude de la biocompatibilité et la biofonctionnalité des biomatériaux, afin de déduire les interactions qui peuvent exister entre les implants et les tissus et/ou liquides organiques.

### **I.3.1 Sur le plan chimique**

L'environnement biologique est essentiellement représenté sur le plan ionique par les ions sodium ( $\text{Na}^+$ , 140 mEq/L) et le chlore ( $\text{Cl}^-$ , 100 mEq/L). Il existe 6 mEq/L d'acides organiques avec un pH à 7,4. La pression partielle d'oxygène est de 90 mm Hg et celle de gaz carbonique de 40 mm Hg. Il faut aussi être conscient de la complexité des phénomènes enzymatiques cellulaires faisant appel à des processus d'oxydation, de réduction, d'hydrolyse et de l'importance des ions métalliques dans le déroulement des réactions enzymatiques [1].

L'inflammation, la nécrose, l'infection vont modifier, ou perturber ces chaînes de réaction, faire prendre des voies anaérobies et éventuellement modifier le pH. L'effet du pH est sensible. Une solution alcaline jusqu'au pH 12 protège les métaux de la corrosion. Un pH acide agit sur la couche d'oxyde qui recouvre le métal. Cette action crée un départ d'oxydes, qui met à nu le métal sous-jacent. Le métal ainsi découvert fait à son tour l'objet d'une oxydation. Ce phénomène initie le phénomène de corrosion. On peut remarquer qu'il est avantageux d'utiliser un implant réalisé en un matériau dont les performances mécaniques ne sont pas affectées par les variations de pH.

### **I.3.2 Sur le plan physique**

La caractérisation physique du site receveur est particulièrement importante pour les implants ayant un rôle de substitution fonctionnelle. Elle peut se faire dans des conditions expérimentales bien définies. Les composants du site concerné doivent être étudiés d'abord en statique, en analysant sa composition, son organisation spatiale, cellulaire, tissulaire, anatomique, ses états de surface. L'étude physique doit tenir compte également du

caractère évolutif du système considéré. Enfin, elle doit porter sur le tissu sain et sur le tissu pathologique.

### **I.3.3 Sur le plan dynamique**

Il est indispensable de connaître certaines caractéristiques mécaniques telles que : la résistance en traction, compression, torsion, flexion, module d'élasticité, limite élastique, résistance à la fatigue, dureté, coefficient de friction, répartition, direction, importance des forces exercées, etc. Tous ces éléments ne sont pas toujours connus avec une extrême précision et l'affinement des connaissances en biomécanique devrait être générateur d'avancées particulièrement remarquables. Cependant, vouloir substituer des biomatériaux de façon stable à des tissus ayant des capacités remarquables d'adaptation à court et à long terme, constituera encore pour longtemps un très difficile challenge [1,4].

## **I.4 La biocompatibilité**

La biocompatibilité se définit aujourd'hui, non seulement comme l'absence de réactions toxiques, mais plutôt comme le contrôle permanent des influences réciproques entre l'organisme et l'implant, de façon que l'un n'ait pas d'effets défavorables sur l'autre. EN fait, la biocompatibilité est de nature capricieuse et il n'y a pas de relation dose-réponse garantie comme en pharmacologie ou en toxicologie pour un médicament. Elle est liée à une application spécifique et soumise à des possibilités de détection de modifications minimales dans le tissu au voisinage d'un implant. Le terme de biocompatibilité est tout à fait adapté pour décrire le phénomène de tolérance biologique d'un matériau, mais l'adjectif ne devrait pas être employé, car un matériel biocompatible est une chose qui n'existe pas dans l'absolu, l'application qui en est faite étant le facteur déterminant. C'est de toute façon une notion relative : un matériau peut être biocompatible dans une situation donnée et non biocompatible dans une autre [1,5].

De manière simple, la biocompatibilité peut être définie comme la compatibilité entre un système technique et un système biologique [5]. Aussi, il peut être intéressant de distinguer la biocompatibilité structurale et celle des surfaces bien que ces deux notions soient souvent intimement liées.

### **I.4.1 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) [5,6].

### I.4.2 La biocompatibilité des surfaces

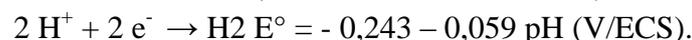
La biocompatibilité des surfaces sous-entend la compatibilité, du point de vue topographique et biochimique, entre le biomatériau et les cellules environnantes. En d'autres termes, elle définit la capacité de la surface de l'implant à favoriser ou empêcher l'adhésion et le développement cellulaire. Cette notion d'adhésion [7], condition sine qua none de l'ostéointégration, recouvre différents phénomènes qui demeurent le sujet de nombreuses recherches. De manière synthétique, il apparaît qu'une phase rapide de liaisons non spécifiques entre les cellules et le matériau (liaisons ioniques ou de type van der 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 [8] a révélé 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

**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.

**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).

D'un point de vue chimique [9], l'interaction d'un corps étranger avec les tissus peut se manifester par différents phénomènes (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 :



**Tableau I. 2:** Potentiel normal  $E^\circ$  à 25°C [9].  
(En V/au potentiel de l'électrode au calomel saturée ECS) [9].

Couple	Potentiel normal $E^\circ$ (V / ECS)
Ti / Ti <sup>4+</sup>	-1,75
Cr / Cr <sup>3+</sup>	-0,74
Co / Co <sup>2+</sup>	-0,277
Ni / Ni <sup>2+</sup>	-0,250
Ag / Ag <sup>+</sup>	0,7991
Pt / Pt <sup>+</sup>	1,2
Au / Au <sup>+</sup>	1,7

Les potentiels normaux  $E^\circ$ , correspondant aux valeurs du potentiel à courant  $j_{cor}$  nul, permettent de distinguer deux types de métaux (tableau I-3) :

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

Outre les potentiels normaux, un autre paramètre permet d'évaluer la résistance à la corrosion d'un métal ou d'un alliage ; il s'agit de la résistance de polarisation  $R_p$ , définie comme étant inversement proportionnelle au courant de corrosion [9].

Ces différents critères de biocompatibilité laissent apparaître la notion très importante de bioactivité, par laquelle on souhaite que le matériau ne soit pas nécessairement le plus inerte possible, mais au contraire fasse réagir le tissu vivant. Dès lors, il convient de distinguer (Figure I-2) :

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

## I.5 Les différentes classes de biomatériaux

Au regard des critères de biocompatibilité précédemment énoncés, la recherche de nouveaux biomatériaux a conduit au développement de matériaux de plus en plus sophistiqués issus de sciences aussi éloignées que la métallurgie et la biologie marine. Aussi, nous proposons une classification non exhaustive des différents biomatériaux par origine scientifique.

### I.5.1 Les biomatériaux métalliques

Les matériaux métalliques sont surtout utilisés en chirurgie orthopédique notamment poudres prothèses, de hanche ou de genou, ou des outils de fixation tels que des plaques, des vis ou des fils. Des alliages métalliques ont également été utilisés pour l'élaboration de valves cardiaques, de prothèses endovasculaires (stents) ou de stimulateurs cardiaques (pacemakers).

Les principales propriétés prises en considération lors de la sélection d'un matériau métallique sont la biocompatibilité, les propriétés mécaniques et la résistance à la corrosion [1].

Dans la plupart des cas, trois différents groupes de métaux dominant dans le domaine des biomatériaux : l'acier inoxydable 316L, l'alliage Cobalt-Chrome-Molybdène Co-Cr-Mo et les alliages de titane, principalement l'alliage Ti-6Al-4V : Titane-Aluminium-Vanadium

Le (tableau I.4) présente la composition massique des principaux alliages utilisés comme implants chirurgicaux [6].

Pour les métaux nobles (purs) 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 I. 3:** Composition des alliages utilisés comme implants chirurgicaux [6].

Elément	Acier inoxydable 316L	Co-Cr-Mo	Grade 4 Ti	Ti-6Al-4V
Al	-	-	-	5.5-6.5
C	0.03 max	0.35 max	0.01 max	0.08 max
Co	-	Principal	-	-
Cr	17	26-30	-	-
Fe	Principal	0.75 max	0.3-0.5	0.25 max
H	-	-	0.0125-0.015	0.0125 max
Mo	2	5-7	-	-
Mn	2 max	1 max	-	-
N	-	0.25 max	0.03-0.05	0.05 max
Ni	10	1max	-	-
O	-	-	0.18-0.4	0.13 max
P	0.03 max	-	-	-
S	0.03 max	-	-	-
Si	0.75 max	1 max	-	-
Ti	-	-	Principal	Principal
V	-	-	-	3.5-4.5
W	-	-	-	-

### I.5.2 Les biomatériaux inorganiques non métalliques

Les céramiques les plus utilisées ont longtemps été les céramiques d'alumine  $Al_2O_3$  et de zircone  $ZrO_2$ . Aujourd'hui, deux céramiques bioactives à base de phosphate de calcium sont développées : l'Hydroxyapatite (HAP) et le phosphate tricalcique (TCP). (Tableau I.5).

**Tableau I. 4:** Principales céramiques utilisées pour les applications médicales [5].

Céramique	Formule chimique	Type
Alumine	$Al_2O_3$	Bioinerte
Zircone	$ZrO_2$	Bioinerte
Bioverres	$Na_2OCaOP_2O_3-Si$	Bioactive
Hydroxyapatite	$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$	Bioactive
Phosphate tricalcique	$Ca_3(PO_4)_2$	Bioactive + biorésorbable

**Tableau I. 5:** Principales propriétés mécaniques des biomatériaux céramiques [5].

Céramique	Module d'Young (GPa)	Résistance à la compression (MPa)	Résistance à la traction (MPa)
Alumine	380	4500	350
Bioverres Phosphates de calcium	2240-117	500510-896	56-8369-193

#### I.5.2.1 Les céramiques bioinertes

Les céramiques d'alumine ou de zircone présentent des propriétés mécaniques intéressantes, notamment en compression, couplées à une inertie biologique (tableau I.6). De nos jours, les céramiques TZP (Tetragonal Zirconia Polycrystals de composition  $ZrO_2 + 3\% \text{ at. } Y_2O_3$ ) sont employées au sein de prothèses de hanche totale. Par ailleurs, des céramiques présentant un gradient de porosité ont été développés afin notamment d'adapter le module d'élasticité de l'implant à celui de l'os [5,6].

#### I.5.2.2 Les céramiques bioactives et les bioverres

Un matériau bioactif est un matériau capable de créer de fortes interactions avec des tissus vivants. Il existe essentiellement deux catégories de céramiques bioactives : les céramiques phosphocalciques et les bioverres (Tableau I.5).

Développées afin de proposer des matériaux dont la composition chimique se rapproche le plus possible de celle de l'os naturel, les céramiques et les verres à base de phosphore et de calcium ont démontré leur bioactivité. Ainsi, de structure et de rapport Ca/P voisins de la matière osseuse (l'os contient lui-même 60 à 70% de HAP), les céramiques Hydroxyapatite (HAP) et phosphate tricalcique (TCP), de formule respective  $Ca_5(PO_4)_3(OH)$  et  $Ca_3(PO_4)_2$ , sont principalement utilisées comme revêtement (épaisseur voisine de 200  $\mu\text{m}$ ) ;

ce type de revêtement favorisant l'incorporation de la prothèse dans les tissus sans adjonction de ciment. Par ailleurs, leur utilisation en chirurgie reconstructive découle de leur capacité à se résorber, la vitesse de résorption pouvant être maîtrisée en variant le rapport Ca/P, la porosité ou encore la concentration [5, 6,10].

De même utilisés en revêtement, les verres bioactifs élaborés à partir des oxydes SiO<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>O, CaO et P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> induisent un accrochage fort entre l'os et l'implant.

### I.5.3 Les matériaux polymères synthétiques

Les matériaux polymères sont de loin les plus utilisés dans les applications biomédicales. Ils sont essentiellement sollicités pour les implants cardiovasculaires et le remplacement de certains tissus. Ils sont aussi utilisés pour les systèmes de délivrance de principes actifs, pour le diagnostic médical mais également comme matériau support dans l'ingénierie tissulaire. Le tableau I.7 liste les principaux polymères utilisés dans le domaine biomédical suivi par le tableau I.8 qui résume les principales propriétés des polymères [6,11].

**Tableau I. 6:** Applications biomédicales de quelques polymères [6].

Applications	Polymères
Implants cardiovasculaires	Polyéthylène téréphtalate (PET), Polytetrafluoroéthylène expansé (PTFEe)
Implants orthopédiques	Polyéthylène à ultra haut poids moléculaire (UHMWPE), Polyméthacrylate de méthyle (PMMA)

**Tableau I. 7:** Principales propriétés mécaniques de biomatériaux polymère [11].

Polymère	Module d'Young (GPa)	Résistance à la traction (MPa)	%d'élongation
Polyméthacrylate de méthyle (PMMA)	2.2 2.14	30 53	1.4 300
Polyéthylène téréphtalate (PET)	0.5	17-28	120-350
Polytetrafluoroéthylène (PTFE)			
Polyéthylène à ultra haut poids moléculaire (UHMWPE)	4-12	35	300

En médecine, le spectre d'utilisation des polymères synthétiques s'étend de la chirurgie plastique (caoutchouc silicone de Pamela Anderson) jusqu'aux artères artificielles (PTFE) et aux fils de suture dégradables (polyesters). Par leur fonction, on distingue les polymères traditionnels, tels que le polyméthylméthacrylate PMMA (lentilles de contact) et les polyéthylènes (PE, HDPE, LDPE et UHMWPE) (cavités articulaire de prothèses), des nouveaux polymères développés afin de stocker puis diffuser des substances thérapeutiques. Toutefois, quel que soit le polymère, les exigences de biofonctionnalité sont identiques, à savoir : absence de monomères libres toxiques, absence d'impuretés et d'additifs solubles, stabilité mécanique et thermique, possibilité de stérilisation et absence de variabilité entre les lots.

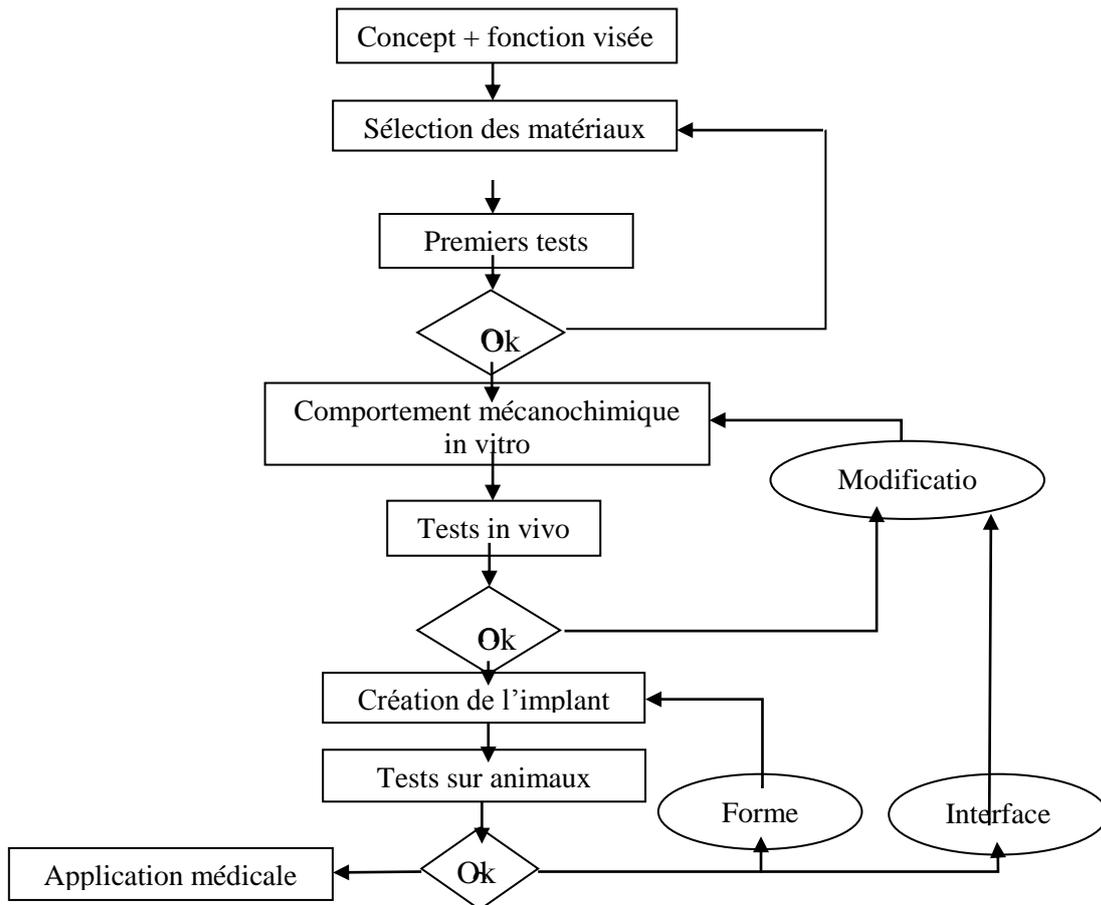
#### **I.5.4 Les autres matériaux:**

D'autres matériaux comme les composites et les matériaux d'origine naturelle sont actuellement sources de nombreuses recherches. Les premiers présentent l'intérêt d'avoir la même structure que l'os qui est lui-même un matériau composite. Enfin, les matériaux d'origine naturelle (cellulose, corail, nacre, chitosane,) présentent l'avantage d'être totalement biocompatibles.

#### **I.6 Réalisation d'un biomatériau**

Le développement d'un nouvel implant, créé pour répondre aux demandes du chirurgien, de l'industriel ou du scientifique, se déroule en plusieurs étapes gouvernées par l'importance des coûts, le marché, la disponibilité du matériau et enfin les technologies. Les caractéristiques de l'environnement dans lequel l'implant vivra et la fonction qu'il exercera posent les conditions de son développement. L'organigramme de développement d'un biomatériau, présenté Figure I-3, met en évidence la complexité (et la longueur dans le temps) d'un tel développement ainsi que la nécessité d'une culture commune aux différents acteurs (physiciens, chimistes et biologistes).

La place du métallurgiste dans la production d'un biomatériau se trouve au sommet de l'organigramme. Située à l'une des extrémités, cette place implique, outre la connaissance physico-chimique du matériau, la compréhension des enjeux biologiques, la biofonctionnalité d'un alliage étant tributaire à la fois de paramètres métallurgiques et biologiques. Ainsi, nos efforts iront à la création de matériaux possédant, a priori, des caractéristiques biofonctionnelles intéressantes, et ce à l'aide de notre savoir-faire en métallurgie et en tenant compte des données biologiques existantes sur le système étudié.



**Figure I-3 :** Organigramme de développement d'un biomatériau, d'après Brème [12].

### I.7 Les champs d'application des biomatériaux

Ce paragraphe rassemble un échantillonnage significatif des principales domaines médicaux où l'usage des biomatériaux s'est révélé pertinent. Pour chaque domaine, les types de produits nécessaires sont désignés [13].

#### ➤ **Chirurgie orthopédique :**

Prothèses articulaires (hanche, coude, genou, poignet,...), ligaments et tendons artificiels, cartilage, réparation de fractures (vis, plaques, clous, broches), et matériaux de comblement osseux injectable.

#### ➤ **Cardiovasculaire :**

Valves cardiaques, cœur artificiel, assistance ventriculaire, stimulateurs cardiaques prothèses vasculaires, cathéters endoveineux.

#### ➤ **Chirurgie esthétique :**

Matériaux et implants pour chirurgie esthétique.

#### ➤ **Chirurgie générale et divers :**

Drains de chirurgie, colles tissulaires, peau artificielle, produits de contraste, produits pour embolisation, et produits pour radiologie interventionnelle.

## II Biomatériaux métalliques

On distingue deux grandes classes de biomatériaux métalliques : les métaux purs et les alliages. Pour chaque classe, les matériaux couramment utilisés dans le corps humain sont cités dans le tableau II.1 ainsi que leurs propriétés d'une façon globale et non pas exhaustive.

En gros, les alliages métalliques ont de meilleures propriétés par rapport aux métaux purs. D'ailleurs c'est la raison de mélanger différents métaux : améliorer les propriétés physiques et chimiques des matériaux métalliques.

Pour être adéquat à une utilisation biologique, les différents métaux et alliages doivent satisfaire certains critères d'ordre biométallurgique et aussi des critères purement métallurgiques à savoir le comportement mécanique (paragraphe I.2).

**Tableau II. 1:** Matériaux métalliques pour le corps humain [14].

Classe	Matériau	Propriétés
Métaux purs	Or	Bonne résistance aux effets du milieu. Propriétés mécaniques très médiocres.
	Argent	Non toxique pour l'os. Limite élastique insuffisante.
	Platine	Extrêmement résistant à la corrosion. Propriétés mécaniques médiocres.
Alliages métalliques	Alliages de titane	Excellente biocompatibilité. Très bonne résistance à la corrosion. Bonnes propriétés mécaniques.
	Nitinol (Ni - Ti)	Bonne résistance à la corrosion. Bonnes propriétés mécaniques.
	Chrome - cobalt	Bonne résistance à la corrosion. Bonne tolérance avec les tissus.
	Aciers inoxydables	Dépendent fortement de l'inox en question.
	Alliages de palladium	
	Amalgames Ag - Pb	

Couramment, les matériaux métalliques les plus utilisés pour les implants chirurgicaux incluent les aciers inoxydables 316L, les alliages Cobalt-Chrome et le Titane et ses alliages. De nombreuses études ont montré le relargage des éléments tels que le Ni, Cr et Co en utilisant l'acier inoxydable ou les alliages de Co-Cr à cause de la corrosion dans le milieu biologique. Les effets toxiques de ces métaux ont été résumés par Wapner. Des maladies de la peau telles que la dermatite due à la toxicité du Ni ont été rapportées, ainsi que de nombreuses études ont démontré le caractère cancérogène du Co. De plus l'acier 316L et les alliages Co-Cr ont des modules d'élasticité plus élevés que l'os, conduisant à l'effet de <<stress shielding>>.

donc à la résorption de l'os et au détachement de l'implant quelques années après son introduction dans le corps humain [15].

## II.1 L'acier inoxydable

Les aciers inoxydables sont des alliages ferreux contenant au minimum 10,5% de chrome. Celui-ci forme un film d'oxyde protecteur auto-régénérant, qui est à l'origine de leur caractère d' « inoxydabilité » ou de résistance à la corrosion.

Bien que tous les aciers inoxydables dépendent de la présence du chrome, d'autres éléments d'alliages sont souvent ajoutés pour améliorer leurs propriétés.

Parmi l'ensemble des propriétés d'un matériau donné, il faut faire la distinction entre ses propriétés en volume et ses propriétés de surface. Les propriétés en volume confèrent au matériau ses caractéristiques mécaniques, de durabilité et de fonctionnalité. Ses propriétés de surface régissent le type d'interactions entre ce matériau avec son environnement [16].

### II.1.1 Propriétés de l'acier 316L

#### II.1.1.1 Propriétés volumiques

Le tout premier acier employé dans le domaine biomédical fut le "*Sherman Vanadium Steel*", utilisé comme vis dans le cas de fractures osseuses en 1926. Sa faible résistance à la corrosion en milieu vivant stoppa son utilisation au profit de l'acier inoxydable 18-8 Mo. Cet alliage, mieux connu désormais sous l'appellation 316, contient environ 2 % de molybdène, qui en améliore la résistance à la corrosion en milieu salin. Dans les années 50, le taux de carbone dans l'acier 316 est passé de 0.08 % poids à 0.03 % poids pour augmenter sa résistance à la corrosion en milieu chloré en limitant la présence de carbures métalliques. Cet alliage est désormais utilisé sous l'appellation d'acier AISI 316L. Les aciers inoxydables 316 et 316L font partie de la famille des aciers austénitiques de structure cubique faces centrées et sont non magnétiques. Outre le fer, l'autre élément principal est le chrome, qui confère à l'acier son caractère résistant à la corrosion via la formation en surface d'une couche d'oxyde de chrome (majoritairement sous forme  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) [17]. Le nickel sert à stabiliser la phase austénitique à température ambiante et à augmenter la résistance à la corrosion. La présence de molybdène et d'azote est utilisée pour augmenter la résistance à la corrosion par piqûres et par crevasses (Tableau II.2).

**Tableau II. 2:** Composition chimique de l'acier 316L [16].

Elément	S	P	C	Si	Mn	Mo	Ni	Cr	Fe
Composition (% poids)	0.01	0.025	<0.03	0.75	2	2-3	13-15.5	17-19	<b>60 - 65</b>

Les propriétés mécaniques de l'acier 316L varient d'une manière importante en fonction du type de traitement (à chaud ou à froid) qu'il a subi. Classiquement, l'acier est durci à froid avec des étapes intermédiaires de chauffage thermique le plus homogène possible, pour éviter toute formation de carbure de chrome aux joints de grains (zone préférentielle où s'initialise la corrosion). Pendant ce traitement thermique, un autre effet indésirable est observé : la formation de débris d'oxyde de surface qui doivent être éliminés par traitement acide ou mécanique. Le matériau est enfin stérilisé lorsqu'utilisé comme biomatériau [17].

### II.1.1.2 Propriétés de surface

L'acier 316L est dit inoxydable car il possède en surface une couche passive très adhérente qui le protège de l'environnement extérieur. Elle est principalement formée d'un oxyde de chrome  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  de 1 à 10 nm d'épaisseur et de très faible perméabilité ionique. Plusieurs modèles expliquent la formation de la couche passive et démontrent qu'elle est en fait un milieu dynamique, dont l'équilibre peut être rompu par la présence de contraintes chimiques, thermiques et mécaniques.

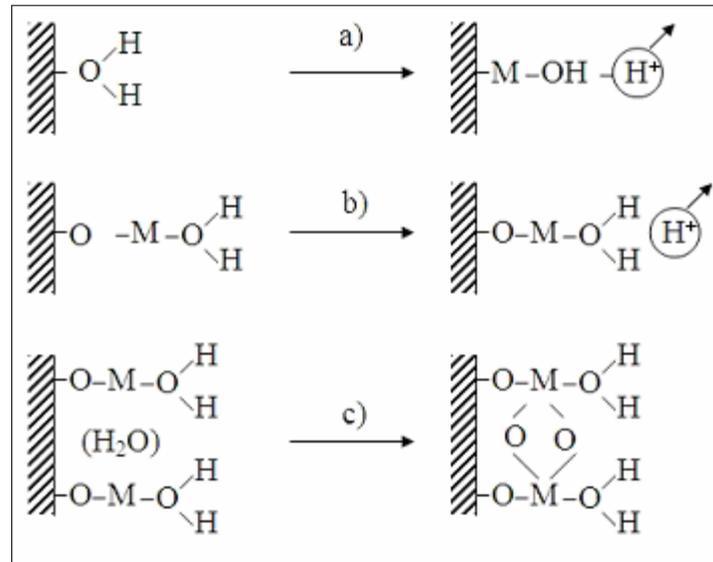
**Tableau II. 3:** Propriétés mécaniques des l'acier inoxydable 316L [16,17].

Propriétés	Valeurs
Module d'Young	190 – 200 GPa
Coefficient de Poisson	0.3
Limite élastique	217 Mpa
Résistance à la traction	520 - 645 Mpa
Allongement à la rupture	40 – 68 %
Densité	7.9
Coefficient de dilatation thermique moyen de 20 à 1000 °C	$16.5 - 19.5 \cdot 10^{-6} / ^\circ\text{C}$
Résistivité électrique	74 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$
Dureté	95 HRB 136 HV
Conductibilité thermique	$14.6 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$

- *Formation de la couche passive :*

Parmi les modèles phénoménologiques qui ont été définis pour expliquer la formation de la couche passive, le modèle dit de "déprotonation de l'eau" semble être le plus probable. La force motrice assurant la croissance et la stabilité de la couche passive est due à l'existence d'une différence de potentiel entre le métal et l'environnement, provoquant ainsi l'apparition d'un champ électrique élevé à l'interface. La couche se développerait à partir d'un film initial de molécules d'eau et aurait un caractère amorphe plus ou moins marqué. Des cations provenant du substrat métallique diffuseraient à travers ce film sous l'influence de la

différence de potentiel, et ce d'autant plus que leur affinité pour l'oxygène est important. La neutralité électrique serait assurée par l'éjection de protons vers l'extérieur, permettant de passer d'une structure d'eau adsorbée vers celle d'un oxyde, avec tous les intermédiaires possibles. Les couches internes du film seraient présentes sous forme d'oxydes ou d'hydroxydes métalliques et les couches externes sous forme d'une structure d'eau liée et/ou d'hydroxydes, conduisant ainsi à une structure d'oxyde hydraté peu organisé [18].



**Figure II. 1:** Formation de la couche passive suivant le mécanisme de "déprotonation de l'eau", a) dissolution d'un cation et déprotonation, b) répétition du processus et c) consolidation du film par "pontage" entre sites voisins [18].

Ce modèle entraîne donc une variation de composition au sein même de l'oxyde, de l'extérieur de la surface vers le cœur du matériau [18].

## II.1.2 Résistance à la corrosion de l'acier inoxydable

### II.1.2.1 Formes de corrosion de l'acier inoxydable

L'acier inoxydable 316L, comme la plupart des métaux passivables est plutôt sensible aux phénomènes de corrosion localisée. Celle-ci est rendue possible par une rupture locale de l'intégrité de la couche passive sous l'action de contraintes mécaniques et/ou chimiques. Trois types de corrosions localisées sont répertoriés [19].

1- La corrosion par piqûres se produit lorsque la couche d'oxyde est endommagée localement en certains points isolés.

2- La corrosion par crevasses survient lorsqu'il existe des craquelures et des crevasses en surface où stagnent certaines substances.

3- La dernière forme de corrosion est la corrosion sous contrainte. Elle survient lorsque sont combinées la présence d'un environnement corrosif à de fortes contraintes mécaniques.

### **II.1.2.2 Corrosion en milieu biologique :**

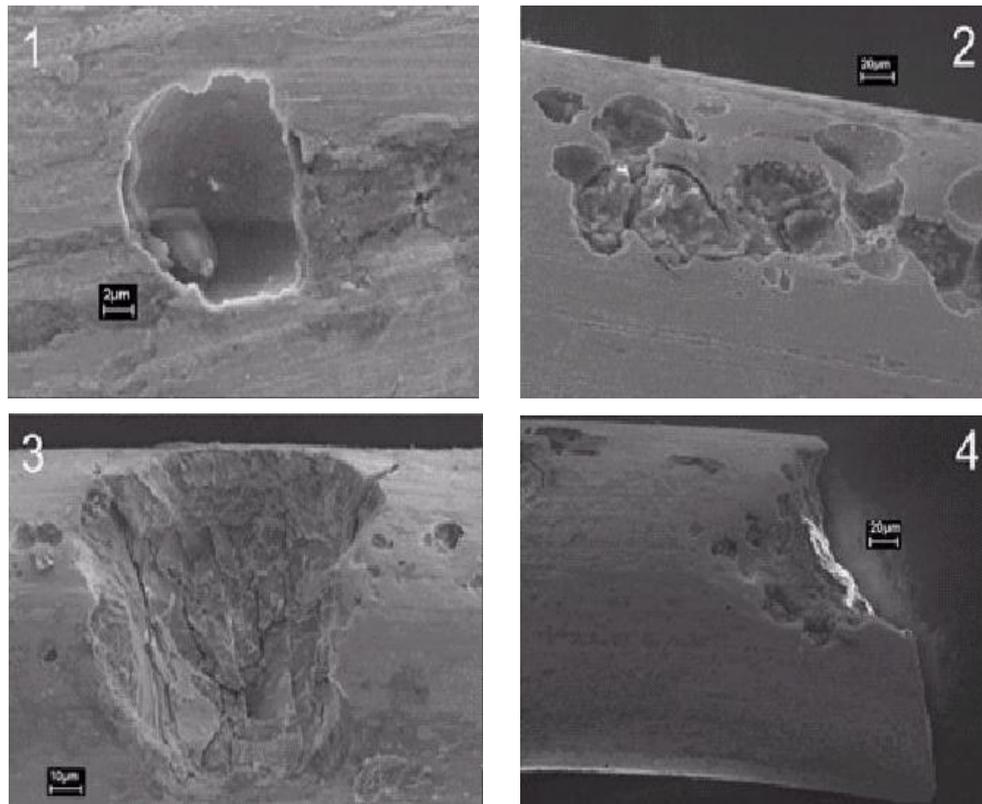
Malgré la présence protectrice de la couche passive sur l'acier inoxydable, celle-ci ne peut que retarder la corrosion du métal, du fait des conditions particulières d'implantation. Plusieurs facteurs sont à l'origine des processus de corrosion localisée qui se produisent au cours des trois étapes successives suivantes : la fabrication du stent, son déploiement au sein de l'artère et son implantation définitive [19].

### **II.1.3 Biocompatibilité de l'acier inoxydable**

Dans le cas de l'acier inoxydable 316L, nous utiliserons le terme de "biocompatibilité" à deux niveaux. Premièrement, la biocompatibilité sera en relation avec le degré de dégradation du matériau. Deuxièmement, elle sera liée aux conséquences sur le milieu hôte qu'engendrent la dissolution et la migration de leurs éléments métalliques.

#### **II.1.3.1 Perte des propriétés mécaniques**

Dans le cas des implants vasculaires à long terme, la résistance à la corrosion *in vivo* de l'acier inoxydable 316L est encore incertaine et reste à démontrer. En effet, l'unique étude clinique disponible sur la corrosion des implants vasculaires (en Nitinol) à long terme a été récemment effectuée sur des durées d'implantation de 1 à 64 mois. Elle montre sans équivoque que le métal est corrodé de diverses manières et de façon prématurée dès les premiers mois d'implantation. Elle démontre aussi que la corrosion augmente avec le temps jusqu'à provoquer dans certains cas extrêmes une fracture du matériau (Figure II.3).



**Figure II. 2:** Différentes formes de corrosion observées sur des stents en Nitinol [19].

### II.1.2.2 Réponse du milieu biologique :

#### ❖ Accumulation et transport des produits de corrosion :

La réponse du milieu biologique est un ensemble de réactions induites par la présence des produits de corrosion à base de fer, chrome et nickel principalement, ces produits de corrosion s'accumulent non seulement dans les tissus entourant l'implant, mais aussi dans le sang et les urines. Ils migrent donc via le réseau vasculaire vers certains organes vitaux où ils sont stockés. Ils sont présents sous forme de complexes organométalliques, d'ions métalliques libres (à différents degrés d'oxydation  $\text{Cr}^0$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{6+}$  et  $\text{Ni}^{2+}$ ) et de sels ou d'oxydes métalliques [17,18].

#### ❖ Réactions de l'organisme à la présence des produits de corrosion :

Les effets des produits de corrosion sur l'organisme peuvent être divisés en quatre catégories : les allergies, la cytotoxicité, la mutagénicité et le potentiel cancérigène. Le tableau II.4 résume la biocompatibilité des divers composés métalliques susceptibles d'être relargués suite à la corrosion d'un stent en acier inoxydable. Ils peuvent donc avoir un potentiel d'action sur l'une des quatre réactions citées précédemment.

**Tableau II. 4:** Synthèse de la biocompatibilité des produits de corrosion de l'acier inoxydable

Composés	Allergies	Cytotoxicité	Mutagenicité Génotoxicité	Cancérogénicité
<b>Ni<sup>0</sup>/ Ni<sup>2+</sup></b>	+++	+++	+++	+++
<b>Cr<sup>6+</sup></b>	+	+++	+++	+++
<b>Cr<sup>3+</sup></b>	+	++	++	++
<b>Cr<sup>0</sup></b>	-	+	-	-

Cas du nickel et du chrome : lorsqu'ils sont très fortement impliqués (+++), fortement impliqués (++) , impliqués (+) et non impliqués (-) dans les diverses réactions de l'organisme.

## II.2 Le titane et ses alliages

Le titane a été découvert par le révérend William Gregor en 1790, minéralogiste et chimiste britannique. Suite à plusieurs manipulations physico-chimiques (extraction du fer par des procédés magnétiques et traitement du résidu par de l'acide chlorhydrique), il produisit un oxyde impur d'un métal inconnu. Il a fallu attendre plus d'un siècle après la découverte de Gregor pour que l'américain Matthew Albert Hunter, chercheur au Rensselaer Institut Polytechnique à Troy (New York), soit capable, en 1910, de produire du titane pur à 99 %. Les premières obtentions de titane par Hunter ne furent pas suivies du moindre développement industriel. En 1939, le procédé industriel de production fut finalement mis au point par Wilhelm Justin Kroll, métallurgiste et chimiste luxembourgeois, par réduction du TiCl<sub>4</sub> avec du magnésium [6].

Les alliages de titane sont des matériaux intéressants pour les applications aéronautiques, spatiales, chimiques et biomédicales qui requièrent une faible densité, une bonne résistance mécanique et une bonne tenue à la corrosion.

La plus grande utilisation du titane (95%) est faite sous sa forme de dioxyde de titane TiO<sub>2</sub> (anatase), qui est un pigment important utilisé à la fois dans les peintures domestiques et les pigments des artistes, les matières plastiques, le papier, les médicaments...

### II.2.1 Propriétés du titane :

#### II.2.1.1 Propriétés physiques [6]:

Les caractéristiques physiques remarquables du titane :

- Sa masse volumique est environ 60 % de celle de l'acier.
- Sa tenue à la corrosion est exceptionnelle dans de nombreux milieux tels que l'eau de mer ou l'organisme humain.
- Ses caractéristiques mécaniques restent élevées jusqu'à une température d'environ 600°C et restent excellentes jusqu'aux températures cryogéniques.

-Sa transformation en demi-produits et en pièces de formes différentes par les techniques usuelles (forgeage, emboutissage, filage, coulée, soudage, usinage, etc.) est raisonnablement aisée.

-Il est disponible sous des formes et des types de produits très variés : lingots, billettes, barres, fils, tubes, brames, tôles, feuillets.

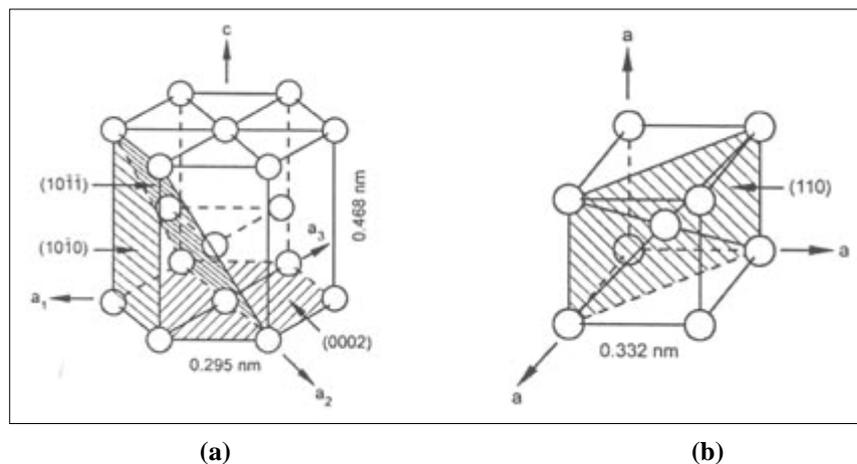
-Il est non magnétisable.

-Son coefficient de dilatation, légèrement inférieur à celui de l'acier, est moitié moins que celui de l'aluminium. On prendra pour valeur moyenne un coefficient de dilatation de  $10,5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ .

-Son module de Young est très proche de celui des structures osseuses.

### II.2.1.2 Propriétés cristallographiques :

Le titane pur est le siège d'une transformation allotropique de type martensitique au voisinage de  $882 \text{ }^\circ\text{C}$ . En-dessous de cette température, la structure est de type hexagonale compacte, appelée phase  $\alpha$ , dont les paramètres sont:  $a_\alpha = 2,9508 \text{ \AA}$  et  $c_\alpha = 4,6855 \text{ \AA}$ . Ces valeurs conduisent à un rapport  $c_\alpha/a_\alpha (=1,587)$  sensiblement inférieur au rapport de compacité idéale ( $\sqrt{8/3}=1,633$ ). Au-dessus de cette température, la structure est cubique centrée ( $a=0,332 \text{ nm}$ ) et est appelée phase  $\beta$ . La température de transition  $\alpha \rightarrow \beta$  est appelée transus  $\beta$ . La température exacte de transformation est largement influencée par les éléments substitutifs et interstitiels. Elle dépend donc fortement de la pureté du métal [9]. La figure (II.4) représente la structure cristallographique des mailles  $\alpha$  et  $\beta$  respectivement :



**Figure II. 3:** Représentation de la structure cristallographique des mailles  $\alpha$  (a) et  $\beta$  (b)

### II.2.1.3 Propriétés biologiques :

Le titane est un métal hautement réactif. A l'air ou dans l'eau, se forme spontanément une couche d'oxyde dont l'épaisseur est de quelques centaines d'angström. Paradoxalement, c'est cette grande réactivité qui rend le métal si résistant à l'attaque par les environnements aqueux en effet, ce métal (potentiel :  $1,75\text{V}$ ) est protégé par une couche d'oxydes de titane qui se forme spontanément et se reforme également très rapidement après lésion de celle-ci.

De ce fait, le titane apparaît aujourd'hui comme le métal le plus résistant à la corrosion, d'autant que la couche de protection peut être renforcée par oxydation anodique.

En réalité, la couche d'oxyde ne se compose pas seulement de dioxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ ) mais consiste en plusieurs oxydes :  $\text{TiO}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Ti}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ti}_3\text{O}_4$ . Au cours du temps la couche d'oxyde se renforce. Cette croissance en épaisseur de la couche d'oxyde est considérablement plus marquée dans l'os qu'à l'air [4].

La biocompatibilité de chaque métal est régie par le degré de corrosion et la toxicité des ions métalliques libérés. Pour le titane, son excellente résistance à la corrosion et le taux très bas de diffusion des ions métalliques à l'intérieur des tissus, associés à l'apparente absence d'effets biologiques du métal, laissent augurer d'une bonne biocompatibilité.

### II.2.2 Alliages de titane :

Les alliages de titanes sont principalement utilisés dans les industries aéronautiques et automobiles, mais ils sont de plus en plus utilisés pour des applications biomédicales, notamment pour la réalisation de prothèses de la hanche. En effet, ces alliages sont de très bons candidats par leur faible masse volumique ( $4,6 \text{ g/cm}^3$ ) comparées à celles des autres alliages déjà utilisés mais aussi pour leurs propriétés mécaniques (élasticité, résistance mécanique...) très favorables. Actuellement, l'alliage  $\text{Ti6Al4V}$  (Ti allié à 6% d'aluminium et 4% de vanadium en masse) est utilisé, mais celui-ci contient l'élément vanadium, et dans une moindre mesure l'aluminium, connus pour être toxiques pour l'organisme humain. Pour l'instant cet alliage est toléré, mais l'évolution des normes de toxicité ne peut que condamner son utilisation en médecine [20].

#### II.2.2.1 Alliage monphasé $\alpha$

Le carbone, l'oxygène et l'azote en solution d'insertion stabilisent le Titane  $\alpha$ . Mais ils ne peuvent intervenir qu'en faibles teneurs, sous peine de diminuer la ductilité. Quelques éléments en solution de substitution stabilisent également le Titane  $\alpha$  ; le principal est l'aluminium dont le taux de solubilité est 25 %. Des alliages  $\alpha$  typiques sont l'alliage à 5%Al, l'alliage à 5% Al et 2.5% Sn et l'alliage à 11% Mo, 5.5% Zr et 4.5% Sn, qui présente une résistance plus élevée à la traction, soit 150 Hbar à la température ambiante après traitement approprié [9,4].

#### II.2.2.2 Alliage monphasé $\beta$

Dans les alliages pseudo- $\beta$  ou alliages  $\beta$  métastables, la concentration en éléments bêtagènes est suffisante pour déplacer les points  $M_s/M_f$  de transformation martensitique en dessous de la température ambiante. La cinétique de germination de la phase  $\alpha$  est fortement ralentie si bien qu'il est possible de retenir sous forme métastable 100% de la phase  $\beta$  à température ambiante.

Les alliages Ti-Ta-Mo et Ti-Ta-Mo-Fe appartiennent à cette catégorie, le molybdène et le fer étant des éléments bêtagènes puissants et tendent à stabiliser la phase  $\beta$ . Le tantale est aussi un élément bêtagène mais de pouvoir bêtagène plus faible que les deux précédents. Ce dernier aura par contre une influence importante sur la résistance à la corrosion [20,6].

Dans les alliages  $\beta$  stables (ex. le Ti20V), la concentration en éléments bêtagènes est telle que la phase  $\beta$  est stable thermodynamiquement ou faiblement métastable à température ambiante. Les traitements thermiques ultérieurs n'entraînent alors plus sa décomposition et tout mécanisme de durcissement structural est inexistant. Ces alliages présentent donc un intérêt industriel limité, mais présentent toutefois une formabilité à froid autorisant la mise en œuvre de cycles de mise en forme complexes.

### II.2.2.3 Alliage Biphase $\alpha + \beta$

Cette catégorie représente la grande majorité des alliages de titane développés sur le marché. Les éléments alphagènes et bêtagènes 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  $\beta$  peut se décomposer partiellement en phase  $\alpha$  ou en martensites  $\alpha'$  (hexagonale) ou  $\alpha''$  (orthorhombique) selon la composition chimique de l'alliage et la vitesse de trempe. Les traitements de mise en solution dans le domaine  $\alpha/\beta$  conduisent à des structures bimodales constituées de grains  $\alpha$  primaires dans une matrice «  $\beta$ -transformée » [20].

### II.2.3 Corrosion du titane :

Le titane est un métal extrêmement oxydable. Dans la série des potentiels électrochimiques standards, il se place au voisinage de l'aluminium, entre le magnésium et le zinc. Il n'est donc pas un métal noble, son domaine de stabilité thermodynamique ne présente, en effet, aucune partie commune avec le domaine de stabilité thermodynamique de l'eau et est situé fortement au-dessous de ce dernier. L'une des causes de la résistance à la corrosion du titane est le développement d'une couche protectrice passive de quelques fractions de micromètre, constituée majoritairement d'oxyde  $\text{TiO}_2$ , mais il est reconnu qu'elle peut contenir d'autres variétés. Cette couche est intègre et très adhérente. En cas de rayure de la surface, l'oxyde se reforme spontanément en présence d'air ou d'eau. Il y a donc inaltérabilité du titane dans l'air, l'eau et l'eau de mer. De plus, cette couche est très stable sur une large gamme de pH, de potentiel et de température [5].

Des conditions très réductrices, ou des environnements très oxydants, ou encore la présence d'ions fluor (agent complexant), diminuent le caractère protecteur de cette couche d'oxyde ; les réactifs d'attaque pour relever les micrographies sont le plus souvent à base d'acide fluorhydrique. Lors d'une réaction par cet acide, il y a formation de cation titane (II) et (III). La réactivité des solutions acides peut néanmoins être réduite par l'adjonction d'agents oxydants et/ou d'ions lourds métalliques. L'acide chromique ou nitrique et les sels de fer, nickel, cuivre ou chrome sont alors d'excellents agents inhibiteurs. Cela explique pourquoi le titane peut être utilisé dans des procédés industriels et des environnements où les matériaux conventionnels se corroderaient. On peut bien entendu modifier les équilibres électrochimiques par adjonction d'éléments d'addition qui réduisent l'activité anodique du titane ; cela conduit à améliorer la tenue à la corrosion. Selon les *desiderata* de modifications, on ajoute des éléments spécifiques. Une liste non exhaustive de quelques adjuvants classiques est reprise ci-dessous.

- Déplacement du potentiel de corrosion et renforcement du caractère de cathode : adjonction de platine, palladium ou rhodium.

- Accroissement de la stabilité thermodynamique et réduction de la propension à la dissolution anodique : adjonction de nickel, molybdène ou tungstène.

- Augmentation de la tendance à la passivation : adjonction de zirconium, tantale, chrome ou molybdène.

Ces trois méthodes peuvent être combinées.

## **II.2.4 Biocompatibilité**

Le titane est l'un des métaux les plus biocompatibles [79. 80], avec l'or et le platine, c'est-à-dire qu'il résiste totalement aux fluides corporels. Il n'a absolument aucune toxicité [81]. De plus, il possède une haute résistance mécanique et un module d'élasticité très bas, ce qui le rend compatible avec les structures osseuses.

La notion de biocompatibilité repose sur les critères suivants :

- Propriétés chimiques: oxydation, corrosion, dégradation.
- Propriété biologiques: bioadhésion (intégration osseuse), réactions immunitaires (allergiques, toxiques, cancérigènes,...) [6].

## **II.3 Les alliages Co-Cr**

### **II.3.1 Composition chimique et rôle des constituants**

En 1907, HAYNES a déposé un alliage de cobalt chrome sous le nom de «stellite». Plus tard, il ajouta du tungstène et du molybdène pour augmenter la dureté et la résistance à l'abrasion. C'est en 1909 que ERDLE et PRANGE des laboratoires «Austenal» ont développé les alliages cobalt-chrome-tungstène (Co-Cr-W) et cobalt-chrome-molybdène (Co-Cr-Mo) pour des usages dentaires. L'alliage cobalt-chrome-molybdène a été appelé «vitallium», en 1932. À la fin des années 30, VENABLE et STUCK ont mené une série d'études sur les alliages disponibles à l'époque, dont ce nouveau cobalt-chrome-molybdène, afin de déterminer les effets de l'électrolyse sur les os et les tissus environnants. Ils ont trouvé que le «vitallium» avait une meilleure résistance aux fluides corporels et pas d'effet sur les tissus environnants [22].

**Tableau II. 5:** Compositions chimiques générales des alliages non nobles Co-Cr [22].

Alliages à base de Cobalt	Eléments majeurs (>10%)	Eléments mineurs (<10%)
Couronnes, inlays	Cobalt, Chrome	Molybdène, Nickel, Fer
Armatures céramisées	Cobalt, Chrome, Tungstène, Molybdène	Cuivre, Silicium, Gallium, Aluminium, Nickel, Tantale, Ruthénium
Châssis pour prothèse amovible	Cobalt, Chrome, Nickel	Molybdène, Tantale, Manganèse, Gallium, Silice, Carbone, Tungstène

Le rôle de chacun de ces éléments est comme suit :

**-le chrome** : améliore la résistance à la corrosion et au ternissement, ne doit pas être présent à plus de 29% au risque de fragiliser l'alliage.

**-cobalt** : augmente le module d'élasticité et la résistance à la flexion à des niveaux plus importants que le nickel-chrome.

**-molybdène** : diminue le coefficient d'expansion thermique et augmente la résistance à la corrosion.

**-tungstène** : augmente la résistance à la corrosion.

**-nickel** : augmente la ductilité et diminue la dureté de l'alliage.

**-silice, manganèse, carbone et fer** : peuvent être retrouvés dans la composition des chrome-cobalt. Ces éléments interagissent avec le carbone pour former des carbures qui peuvent précipiter aux joints de grains et modifient ainsi les propriétés mécaniques de l'alliage en les améliorant.

### II.3.2 Propriétés physiques et mécaniques

#### ➤ Physiques :

- Intervalle de fusion entre 1250° et 1450°C.
- Dilatométrie et retrait de coulée :
  - Coefficient d'expansion thermique linéaire moyen, entre 25° et 600°C, allant de 13.9 à 14.9X10<sup>-6</sup>/°C.
  - Retrait de coulée théoriquement peut atteindre 2 à 2.3%.
- Conductivité thermique elle est d'environ 14.2 W/m/°K.
- Masse volumique de 7.7 à 8.8 g/m<sup>3</sup>.

➤ **Mécaniques :**

- Limite élastique de 255 à 450 Mpa.
- Module d'élasticité, les alliages Co-Cr sont les plus rigides (valeur la plus élevée du module d'élasticité).
- Allongement permanent, peuvent avoir des valeurs d'allongement atteignant les 10%.
- Dureté : sont généralement durs par rapport aux autres alliages.

### **II.3.3 Résistance à la corrosion**

Concernant les chrome-cobalt, les études électrochimiques et de dissolution in vitro ont montré une meilleure résistance à la corrosion [23] de ces alliages par rapport aux autres alliages dans une solution de Na-Cl, dans une solution chlorée, dans une solution de FUSAYAMA, en salive artificielle. Bonne résistance à la corrosion est due à la formation de chromates à sa surface. La revue de la littérature a permis de conclure que les alliages chrome-cobalt sont de bons substituts aux alliages nobles pour la prothèse fixée et que leur utilisation ne doit pas se limiter aux infrastructures de PAPIM ou chape de CCM.

### **II.3.4 Biocompatibilité**

En ce qui concerne la biocompatibilité, on peut dire qu'il n'y a guère de différence dans la réaction tissulaire à court et à moyen terme pour les alliages cobalt chrome ou les alliages de titane ; ce sont plutôt les conditions dans lesquelles ces métaux sont implantés qui sont importantes et il a été expérimentalement démontré que des implants solides d'alliage chrome-cobalt étaient susceptibles d'ostéointégration, tout comme le titane, lorsqu'ils étaient implantés avec la même technique sophistiquée. Des différences peuvent apparaître à plus ou moins long terme, avec formation d'une membrane de tissus mous entre la surface de l'implant et l'os. Celle-ci peut résulter du traumatisme de l'implantation, d'une micro-instabilité de l'implant et/ou de la corrosion de ce dernier.

Une étude de dissolution comparant la perte de substance totale entre du Ni-Cr-Mo et du Cr-Co-Mo a montré [24] que le Cr-Co-Mo avait un taux de relargage d'ions inférieur au Ni-Cr-Mo sur une période de 35 jours, dans une solution Na-Cl et d'acide lactique. Cette étude a montré que les courbes de dissolution de la plupart des alliages de Co-Cr-Mo s'aplatissent après une période initiale de 1 à 2 semaines, indiquant la formation d'une couche d'oxyde de surface (passivation).

## II.4 Conclusion

Les matériaux utilisés en chirurgie tombent dans la catégorie des métaux passifs, qui se caractérisent par une couche d'oxyde en surface.

Les aciers et les alliages à base de cobalt se couvrent d'une couche d'oxyde de chrome  $Cr_2O_3$ . Les alliages à base de titane voient leur surface protégée par une couche d'oxydes de  $TiO_2$ . Le potentiel de rupture au repos caractérise la résistance à la corrosion. Il en résulte que le titane et ses alliages ne corrodent jamais, ceux à base de cobalt rarement. Le matériau 316L stainless est celui susceptible de se corroder le plus souvent. Les différentes corrosions et phénomènes d'usure rendent complexe l'interaction du milieu avec l'implant. Des ions issus de la couche de passivation peuvent se retrouver dans le tissu, le sérum ou l'urine en haute teneur. Pour le titane, cette contamination est bénigne car il est stable chimiquement [22,25].

La présence de mouvements et de frottements dégrade rapidement un implant, dans le cas où la couche d'oxyde est abrasée. Dans des alliages à base de cobalt, une usure par corrosion intergranulaire provoque une dissolution sélective du cobalt et la formation de particules riches en carbone et recouvertes d'oxyde.

Dans un objectif de prothèse à long terme et de survie de l'implant, l'intégrité mécanique de la couche d'oxyde est essentielle à cette stabilité. Tous les phénomènes qui peuvent se produire à l'interface métal-oxyde-solution, doivent être pris en compte. De nombreuses prothèses ont échoué à cause d'une mauvaise fabrication, de mauvais alliages sélectionnés ou d'une mauvaise combinaison de couple métal-métal.

Les tissus entourant des implants modernes peuvent inclure des zones de résorption osseuse et d'encapsulation fibreuse, avec des réponses aux corps étrangers. Les implants, ainsi que leur débris d'usure, peuvent relarguer des ions métalliques chimiquement actifs dans le tissu. Bien que ces ions puissent rester dans le tissu localement, ils sont susceptibles d'être transportés dans le réseau sanguin ou lymphatique en se liant à des protéines ou en formant des composés organométalliques [25].

Il y a quatre facteurs importants dans le relargage d'ions métalliques :

La quantité d'ions largués,

L'endroit où les ions sont transportés et leur quantité,

La forme chimique : précipité inorganique, complexe organométallique,

Les conséquences physiopathologiques.

**Deuxième partie**

# Expériences et résultats

### III Matériaux et Technique expérimentales

#### III.1 Objectif

L'objectif général de notre étude est de comparer entre des résultats obtenus d'une série de techniques de caractérisations structurales (microscopie optique et électronique à balayage MEB, microsonde électronique EDS, diffraction des rayons-X) et mécanique (microdureté), pour trois types de matériaux à caractère biomédical, avant et après un traitement thermique, à différentes températures, dans un four fonctionnant sous vide, afin de voir leurs comportements vis-à-vis de la température.

Dans ce qui se suit, nous identifions les matériaux utilisés, et nous décrivons le mode opératoire de notre étude.

#### III.2 Identification des matériaux utilisés

Les matériaux utilisés sont des matériaux disponibles dans le commerce. Les trois matériaux utilisés sont les suivants : l'acier inoxydable 316L, un alliage de cobalt-chrome (Wironit) et un alliage de Fe-Cr-Ni (Mesa).

##### III.2.1 L'acier inoxydable 316L

L'acier **316L**, selon la norme AISI, correspond à un acier inoxydable austénitique à faible teneur en carbone avec une structure cubique à faces centrées (CFC). Il est caractérisé par une résistance correcte à la corrosion. Sa composition chimique est indiquée dans le (tableau III.1). Les échantillons utilisés dans cette étude sont découpés à partir de tôles de 2mm d'épaisseur.

**Tableau III. 1:** Composition chimique de l'acier 316L.

Elément	S	P	C	Si	Mn	Mo	Ni	Cr	Fe
Composition (% poids)	0.01	0.025	<0.03	0.75	2	2-3	13-15.5	17-19	<b>60 - 65</b>

##### III.2.2 Le Wironit

C'est un alliage non précieux à base de cobalt et chrome. Le tableau III.2 montre les différentes caractéristiques de cet alliage données par le fournisseur. Sa composition chimique est illustrée dans le tableau III.3. Cet alliage a été fourni sous forme de petits cylindres de diamètre  $D = 7$  mm et de longueur  $L = 20$  mm.

**Tableau III. 2:** Les différentes caractéristiques du Wironit.

Densité [g/cm <sup>3</sup> ]	8.2
Intervalle de fusion [°c]	1320-1350
Température de coulée [°c]	Environ 1460
Allongement à la rupture (A <sub>s</sub> )	6.2 %
Résistance à la traction (R <sub>m</sub> )	880 Mpa
Limite élastique (R <sub>p0.2</sub> )	600 Mpa
Module d'élasticité [GPa]	Environ 211 GPa
Dureté Vickers (HV10)	350

**Tableau III. 3:** Composition chimique du Wironit en masse-%.

Elément	Co	Cr	Mo	Si	MN	C
Composition (masse-%)	64 %	28.6 %	5 %	1 %	< 1 %	< 1 %

### III.2.3 Le MESA

C'est un alliage de Ni-Cr-Fe. Le tableau III.4 nous montre les différentes caractéristiques mécaniques et physiques de cet alliage, ainsi que sa composition chimique illustrée dans le tableau III.5 (d'après le fournisseur). Cet alliage a été fourni sous forme de pastilles cylindriques de diamètre  $D = 10$  mm et d'épaisseur  $e = 5$  mm.

**Tableau III. 4:** Composition chimique du MESA (Ni-Cr-Fe) en masse-%.

Elément	Ni	Cr	Fe	Si	Mo
Composition (masse-%)	28 %	22 %	42 %	4 %	3 %

**Tableau III. 5:** Les différentes caractéristiques mécaniques et physiques du MESA (Ni-Cr-Fe).

Densité [g/cm <sup>3</sup> ]	7.8
Température solidus-liquidus [°c]	1333-1380
Température de fusion [°c]	Environ 1420
Allongement à la rupture (A <sub>s</sub> )	24.9 %
Limite élastique (R <sub>p0.2</sub> )	252 Mpa
Module d'élasticité [GPa]	Environ 205 GPa
Dureté Vickers (HV10)	168

### III.3 Préparation métallographique des échantillons

Avant d'effectuer les analyses, tests, caractérisations, les échantillons doivent être préparés, dans le but de faciliter les manipulations, également les résultats soient issus. Cela est possible à l'aide des opérations ci-après.

#### III.3.1 Tronçonnage

La caractérisation microscopique nécessite la réalisation de petits échantillons, d'environ 5 mm de diamètre et 3 mm d'épaisseur découpés à l'aide d'une tronçonneuse. Cette opération est utilisée seulement pour découper des échantillons de l'alliage Co-Cr à cause de leurs formes. Pour l'acier 316L, les échantillons sont découpés à l'aide d'une scie à métaux. Concernant l'alliage Fe-Cr, les échantillons étant des pastilles, la découpe n'était pas nécessaire. Cette opération a été effectuée au sein de notre laboratoire de métallurgie à l'aide d'une micro-tronçonneuse.

#### III.3.2 Enrobage

L'enrobage se fait pour faciliter le polissage et l'observation microscopique. Dans notre cas on a effectué l'enrobage à froid. Il consiste à utiliser un moule, dans lequel on met notre échantillon, avec un mélange résine + durcisseur. Après un certain temps la résine se solidifie, et on obtient un échantillon enrobé, comme le montre la figure III.1.



**Figure III. 1:** Échantillon enrobé.

#### III.3.3 Polissage

Il permet d'obtenir une surface plane, non rugueuse et d'éliminer la couche d'oxyde superficielle. Le polissage a été effectué en deux étapes:

- ✓ Polissage grossier (abrasion) : passer les échantillons enrobés sur des papiers abrasifs de granulométrie décroissante (320, 400, 600, 800, 1000 et 1200).
- ✓ Polissage de finition : il est réalisé sur un papier feutre à l'aide de poudre d'alumine de granulométrie inférieure à 0.1 $\mu$ m. Cette opération permet d'améliorer l'état de surface de nos échantillons et la rendre miroir.

Lors du polissage, il est indispensable de suivre les consignes suivantes :

- Utiliser un lubrifiant (eau) pour éviter l'échauffement de l'échantillon ;

- A chaque fois que la granulométrie est changée, il faut effectuer une rotation de 90° pour éliminer les stries ;

A la fin de chaque granulométrie, le disque de la polisseuse doit être rincé pour éviter la contamination ;

A la fin du polissage, les échantillons doivent être rincés à l'eau et séchés à l'air chaud.

La figure III.2 montre la polisseuse, disponible au sein de notre département de génie métallurgique.



**Figure III. 2:** Polisseuse.

### III.3.4 Attaque micrographique

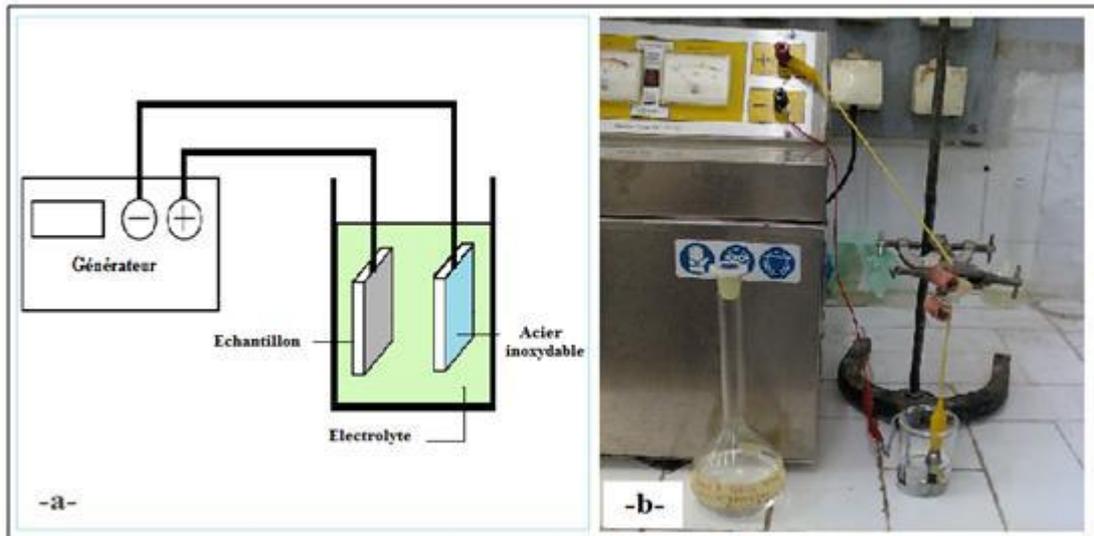
L'attaque a pour but de révéler les joints de grains, et de différencier les phases ou les constituants de l'alliage. La méthode la plus répandue consiste à tremper la face de l'échantillon à attaquer dans un réactif choisi pendant un temps convenable. L'attaque a lieu généralement à la température ambiante. Les méthodes d'attaque peuvent être classées en deux principales catégories:

#### *a)- Attaque chimique*

Elle a pour but d'attaquer la surface de l'échantillon poli à l'aide d'un réactif chimique approprié.

#### *b)- Attaque électrolytique*

Dans ce travail on a utilisé une deuxième technique qui est l'attaque électrolytique. Cette attaque a été effectuée à l'aide d'un dispositif qui se compose d'un générateur de courant continu (entre 1.5 et 2 V) et d'un Becher contenant une solution de HCl de concentration 69% (figure III.3). L'échantillon (anode) est placé à quelques millimètres de la cathode en acier inoxydable.



**Figure III. 3:** a) Schéma de l'attaque électrolytique, b) Montage expérimentale.

### III.3.5 L'observation microscopique

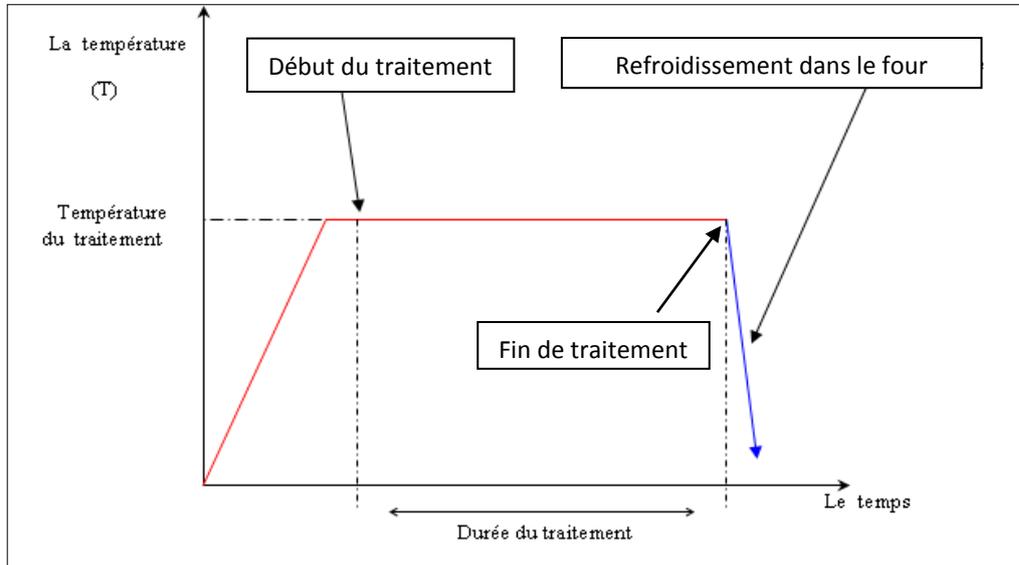
Un microscope optique de type OLYMPUS (figure III.4) permet l'observation des échantillons avec un grossissement compris entre 50 et 1000. Ce microscope est équipé d'une caméra reliée à un ordinateur muni d'un logiciel de traitement d'image « **Analysis** » de type Archimed qui permet de lire et de sauvegarder les images. L'avantage de la microscopie optique, outre sa grande facilité d'utilisation, est de permettre l'observation de grandes surfaces et de collecter ainsi une information globale sur l'aspect de la zone observée.



**Figure III. 4:** Microscope optique de type OLYMPUS.

### III.4 Traitement thermique

Le traitement thermique choisi est schématisé sur la figure III.5.



**Figure III. 5:** Traitement thermique appliqué à nos échantillons.

Ce traitement consiste à :

- 1- Chauffer les échantillons à l'état brut jusqu'à une température donnée.
- 2- Maintenir à cette température pendant 2 heures.
- 3- Laisser les échantillons refroidir pendant le temps nécessaire.

Les températures de travail sont les suivantes : 400 °C, 600 °C et 800 °C.

Pour que ce traitement ait lieu, les échantillons (acier 316L, Wironit Co-Cr et le Mesa Ni-Cr-Fe) ont été déposés dans un four à résistance électrique fonctionnant sous vide, dont la température maximale est de 1200 °C. Après avoir mis les échantillons dans le four, on met le système de pompage en marche jusqu'à obtention du vide limite (environ  $10^{-2}$ Torr). Lorsque cette pression est atteinte, on met en marche le four et on règle l'intensité qui traverse la résistance chauffante pour obtenir la température désirée. La figure III.6 décrit le dispositif expérimentale.



**Figure III. 6:** Montage expérimentale du four sous vide.

### III.5 Techniques de caractérisations

Les caractérisations structurales et mécanique des matériaux étudiés ont été obtenues par différentes méthodes d'investigation telles que : la microscopie optique et électronique à balayage, la microsonde électronique, la diffraction de rayon X et la microdureté. Nous donnons ci-après les principes de mise en œuvre et les caractéristiques de ces méthodes qui ont été utilisées durant notre étude.

#### III.5.1 Caractérisations structurales

##### III.5.1.1 Microscopies

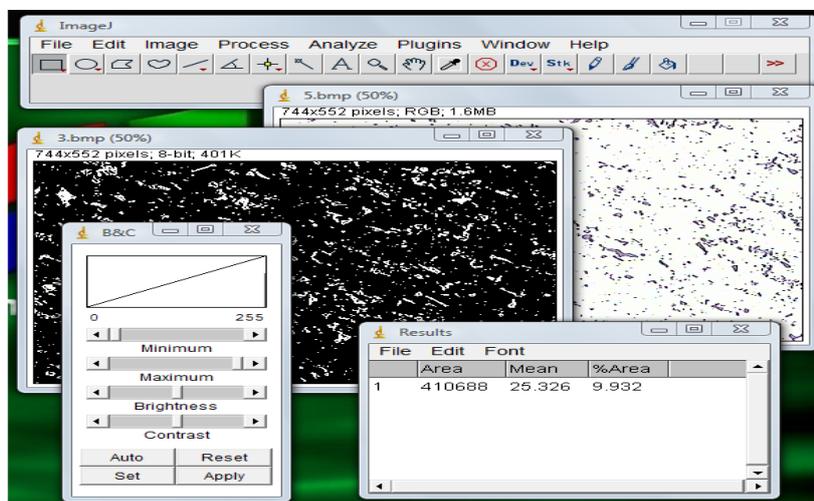
###### *a)- Microscopie optique*

L'étude au microscope métallographique (OLYMPUS relié à un système d'acquisition numérique) permet d'évaluer l'évolution de la microstructure. Eclairant l'objet à travers l'objectif lui-même, l'échantillon doit pouvoir réfléchir la lumière.

###### *❖ Traitement d'image*

Les images ainsi obtenues de cette observation sont ensuite traitées avec un logiciel de traitement d'images « image J », afin de dégager la taille moyenne des grains.

Image J (figure III.7) est un logiciel de traitement et d'analyse d'images. Le J indique que le programme a été écrit en Java et c'est un logiciel utilisable sur différents systèmes d'exploitation. Il permet de dénombrer des particules, de mesurer diverses grandeurs (distances, fraction, la taille de grain, ...) et d'extraire des coordonnées de contours.



**Figure III. 7:** Traitement d'image par image J.

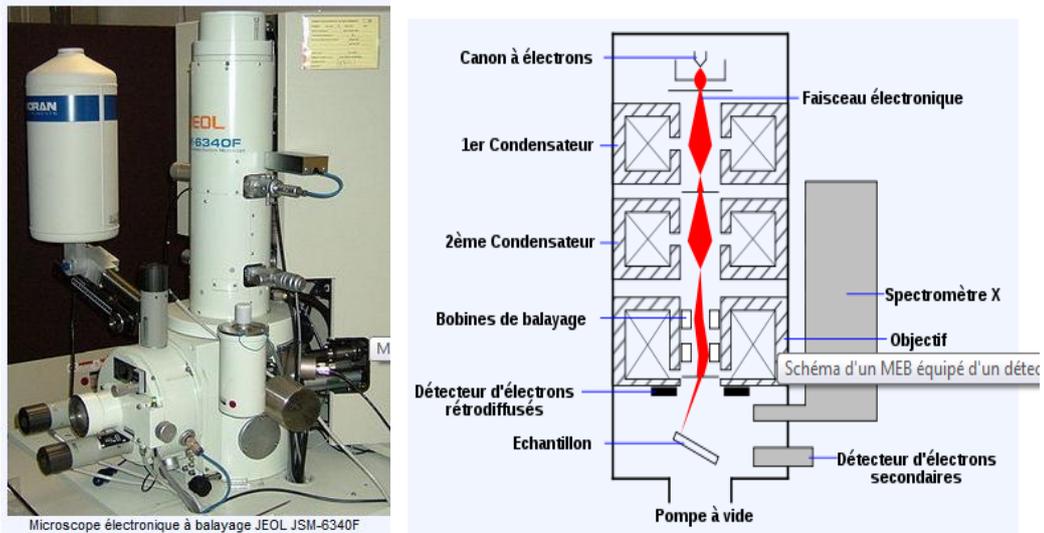
### *b)- Microscopie électronique à balayage (MEB)*

la figure III.8 représente une photo d'un MEB et sans schéma de principe.

Cette technique consiste à bombarder l'échantillon par un faisceau d'électrons très fin qui balaie point par point sa surface. La synchronisation du balayage du faisceau avec le signal reçu par le détecteur permet de décrire une image sur un écran.

L'information reçue des électrons secondaires et rétrodiffusés permet d'obtenir des images avec une résolution de l'ordre de la dizaine de nanomètre. L'étude des émissions X permet l'analyse de la composition de l'échantillon. La figure III.10 représente les différents phénomènes d'interaction électron-matière. Cette technique est très utilisée car elle est rapide et non destructive si la surface de l'échantillon est conductrice. Si cette surface n'est pas suffisamment conductrice alors il est nécessaire de métalliser la surface en la recouvrant d'un film mince d'or environ ou de carbone. Cette métallisation permet l'évacuation des charges créées par le bombardement électronique.

Plusieurs photographies ont été prises pour chaque échantillon pour montrer les phases en présence.

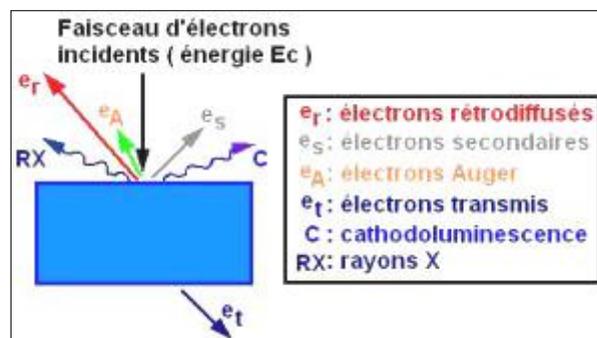


**Figure III. 8:** (a) Photo d'un MEB, (b) Schéma d'un MEB équipé d'un détecteur de R-X.

### c)- Microsonde électronique EDS

Le spectromètre à dispersion d'énergie EDS (Energy Dispersive Spectrometer) fonctionne par conversion de l'énergie du photon en paires électron-trou dans une diode, ou détecteur solide, constituée d'un cristal de silicium dopé au lithium Si(Li). Lorsqu'un photon X pénètre dans le détecteur, il engendre des paires électron-trou qui permettent le passage d'un courant électrique sous forme d'une impulsion. La hauteur de chaque impulsion étant proportionnelle à l'énergie de chaque photon, il est ainsi possible de distinguer, d'après leur énergie, les photons X émis par l'échantillon analysé.

L'analyse EDS permet de connaître la composition élémentaire qualitative et quantitative d'un échantillon, par séparation des énergies et comptage des photons X émis par la région de l'échantillon bombardée par le faisceau d'électrons.



**Figure III. 9:** Interaction électron-matière.

### III.5.1.2 La diffraction des rayons X

Les diagrammes de diffraction des rayons X nous permettent d'identifier les phases et de calculer les paramètres des mailles. Pour cela, nous avons utilisé un diffractomètre de type X'Pert PRO (figure III.10) au sein de laboratoire de Génie des Procédés de l'Université de Bejaia, équipé d'un tube radiogène céramique à anticathode de cuivre utilisant la radiation  $K_{\alpha}$  de longueur d'onde  $\lambda_{K_{\alpha 1}} = 1,5405 \text{ \AA}$ . Les conditions de travail sont  $U = 40 \text{ KV}$  et  $I = 30 \text{ mA}$ .



**Figure III. 10:** Diffractomètre de type X'Pert PRO.

#### ❖ *Principe de la méthode*

Un faisceau de RX sort de la fente du tube prévu à cet effet, et tombe sur l'échantillon sous un angle  $\Omega$ . Il est diffracté suivant un angle  $2\theta$  et rentre dans la fente du détecteur afin d'être mesuré. L'échantillon tourne autour de l'axe perpendiculaire au plan des angles, et passant par lui, avec une vitesse  $\omega$ . Le dispositif comprend (figure III.11-a):

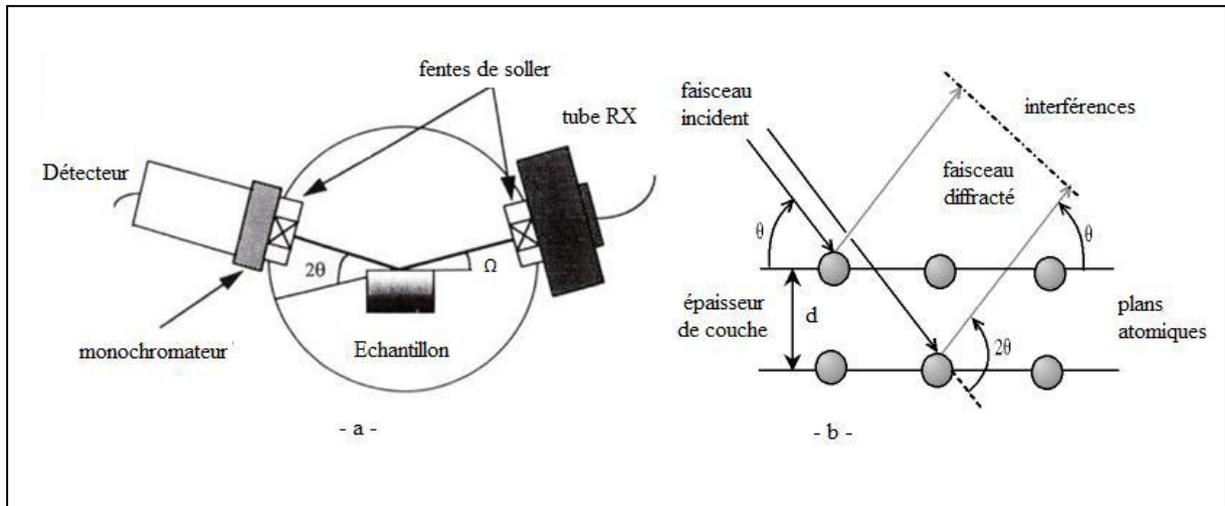
- Un tube à rayons X.
- Un détecteur pour recueillir les rayons diffractés.
- Un goniomètre pour la mesure des angles.

Lorsqu'un rayonnement incident de longueur d'onde fixée rencontre un matériau cristallin, la périodicité des positions atomiques engendre des interférences alternativement constructives et destructives des ondes renvoyées par chacun des atomes (figure III.11-b). Le résultat équivaut à des réflexions de l'onde incidente sur chacune des familles (h, k, l) de plans cristallins lorsque la condition exprimée par la loi

de Bragg est satisfaite :  $2d_{hkl} \sin \theta = n \lambda$

Où  $\lambda$  est la longueur d'onde du rayonnement incident,  $\theta$  l'angle d'incidence,  $d_{hkl}$  la distance des plans (h, k, l) et n un nombre entier.

Pour chaque angle  $2\theta$ , une intensité est mesurée par le détecteur, ce qui donne un diagramme  $I=f(2\theta)$  appelé diffractogramme, que l'on dépouillera par la suite pour déterminer les différentes structures en présence, calculer le paramètre de maille des phases observées, et l'identification de la nature des composés présents.



**Figure III. 11:** a) Dispositif pratique, b) Diffraction d'une onde incidente par une famille de plans atomiques d'un cristal.

### III.5.2 Caractérisation mécanique

#### I.5.2.1 La microdureté Vickers

Elle permet la mesure de la dureté des matériaux sans les endommager.

##### a)- Description

Un microduremètre semi-automatique à pénétration **Vickers** avec une charge de mesure de (300 et 500g) relié à un micro-ordinateur, permet la mesure automatique de la microdureté grâce à un logiciel approprié.

##### b)- Principe de la méthode

Il consiste à exercer sur la surface de l'échantillon à étudier une force constante pendant un temps ( $t$ ) donné à l'aide d'un poinçon en diamant très dure appelé pénétrateur; ce dernier ayant une forme pyramidale à base carrée. La dureté **Vickers** (Vickers Hardness) est alors définie par le rapport :  $Hv = F/S$ .

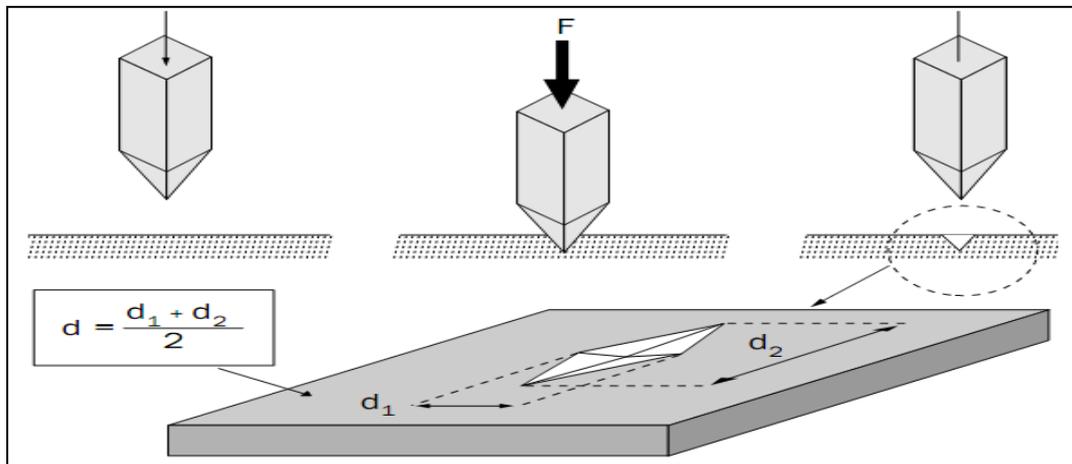
Avec

**F**: La charge appliquée (en kg) par le pénétrateur.

**S**: La surface latérale (en mm<sup>2</sup>) de l'empreinte pyramidale et elle est définie par:

$$S = \frac{1}{2} \frac{d^2}{\sin(136^\circ)/2} \text{ et donc ; } Hv = 1,8544 * F/d^2$$

Il suffit de mesurer les longueurs de diagonales de la base carrée de l'empreinte pour accéder à la valeur de la dureté **Vickers**. On déduit donc les valeurs de la dureté à partir de la mesure  $d_1$  et  $d_2$  des deux diagonales et on en calcule la moyenne (figure III.12). Cette procédure est répétée pour plusieurs empreintes, et la moyenne des valeurs obtenues est prise comme valeur de Hv pour le matériau étudié.



**Figure III. 12:** Procédure d'un essai de dureté Vickers.

## IV. Résultats et interprétation

Ce présent chapitre se trouve organisé en deux parties :

La première partie consiste en une présentation générale des résultats obtenus par les différents techniques, (microscopie optique et MEB, microsonde électronique, diffraction des ray-X et essais de microdureté), effectués sur les trois matériaux étudiés, (acier 316L, Co-Cr et Ni-Cr-Fe), à l'état brut et après avoir subi un traitement thermique à différentes températures sous vide primaire.

La deuxième : consiste en une synthèse et une comparaison entre les différents matériaux.

### IV.1 Caractérisation des échantillons

#### IV.1.1 Etude de l'acier 316L

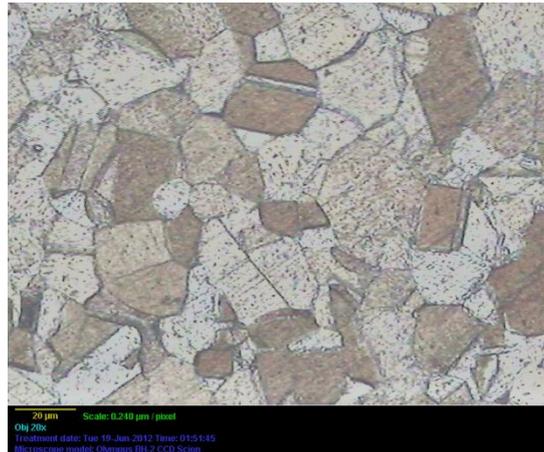
##### IV.1.1.1 Observation microscopique

Les résultats des observations par microscopie sont représentés par les figures IV.1 à IV.5.

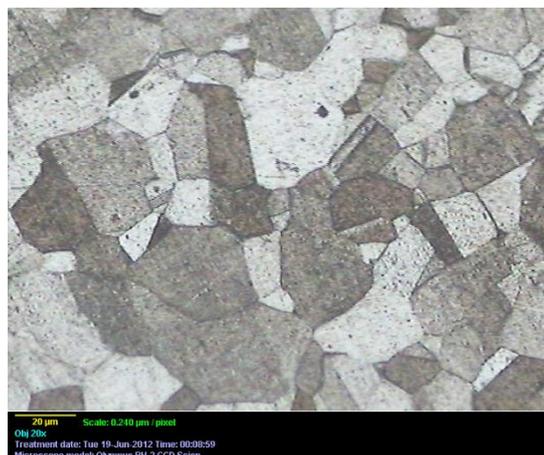
L'acier 316L est un acier inoxydable austénitique qui contient des teneurs en éléments d'addition de l'ordre 17-19% de chrome et 13-15.5% de nickel et une faible teneur en carbone. Avant l'observation, les échantillons ont été poli, fini jusqu'à 3 $\mu$ m puis a subi une attaque électrolytique à l'acide HCl à 69% sous une tension de 1.5 volts. Les micrographies indiquées dans les figures fig IV.1, fig IV.2, fig IV.3 et fig IV.4 montrent les microstructures de l'acier inoxydable 316 L respectivement dans son état de réception, traité à 400°C, traité à 600°C et traité à 800°C, observées au microscope optique. On remarque qu'à l'état brut (fig IV.1) la structure est homogène (à 100% austénitique avec quelques macles) caractéristique d'un système monophasé, avec des grains équiaxes pratiquement identiques. La même structure est observée dans les figures IV.2, IV.3 et IV.4 qui correspondent aux échantillons traités à 400°C, 600°C et 800°C respectivement. La seule différence observée entre eux c'est la variation de la taille des grains. Le logiciel ImageJ nous a permis de calculer la taille moyenne des grains pour les quatre échantillons. Les résultats sont donnés dans le tableau IV.1 et représentés par la courbe de la figure IV.6. On note une légère augmentation de la

taille des grains résultant d'une meilleure réorganisation de la surface. En effet, la recristallisation engendre généralement une augmentation de la taille moyenne des grains.

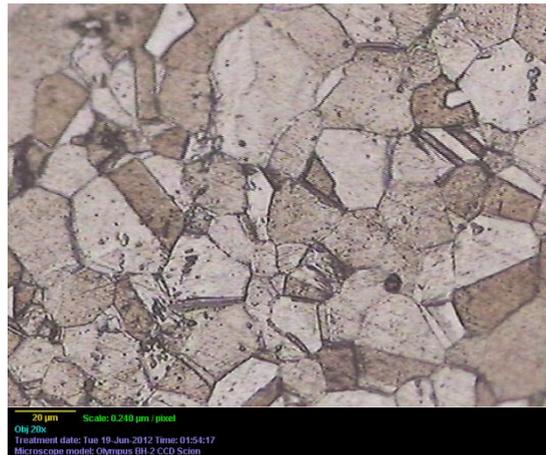
La figure IV.5 montre une image de la surface du substrat après un traitement thermique à 800°C qui a été prise en utilisant un microscope électronique à balayage. Cette image confirme les résultats obtenus par microscopie optique.



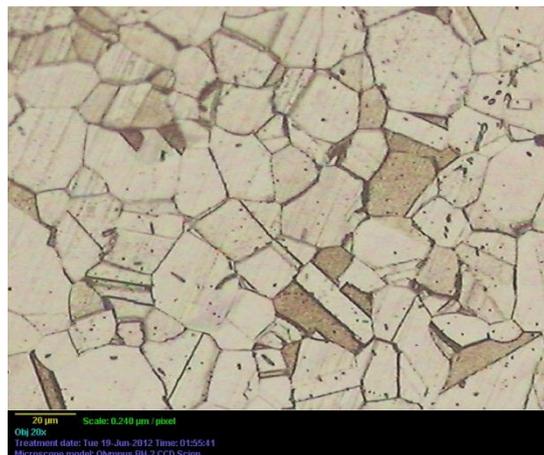
**Figure IV. 1:** Microstructure de l'acier inoxydable 316L à l'état de réception observée au microscope optique.



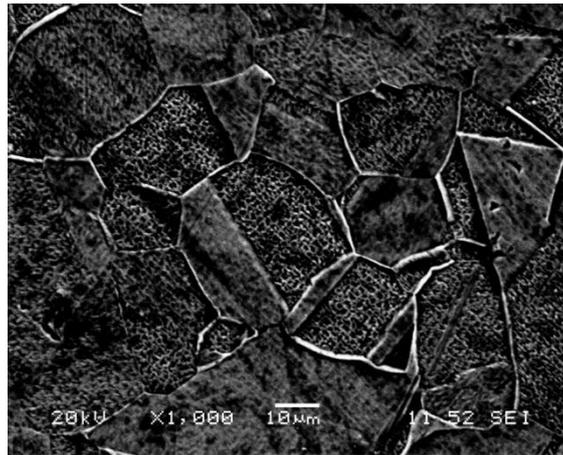
**Figure IV. 2:** Microstructure de l'acier inoxydable 316L traité à 400°C observée au microscope optique.



**Figure IV. 3:** Microstructure de l'acier inoxydable 316L traité à 600°C observée au microscope optique.



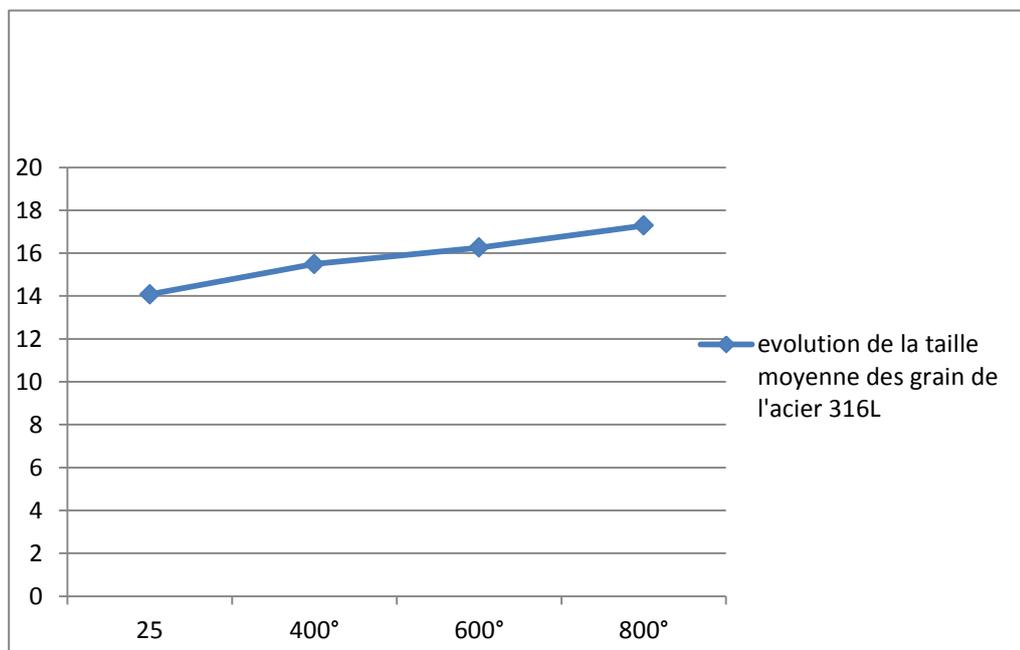
**Figure IV. 4:** Microstructure de l'acier inoxydable 316L à traité à 800°C observée au microscope optique.



**Figure IV. 5:** Image de l'acier inoxydable 316L traité à 800°C, faite au MEB.

**Tableau IV. 1:** La taille moyenne des grains.

Echantillon	Non traité	Traité à 400°C	Traité à 600°C	Traité à 800°C
Taille moyenne (µm)	16.59	17.70	18.53	19.12

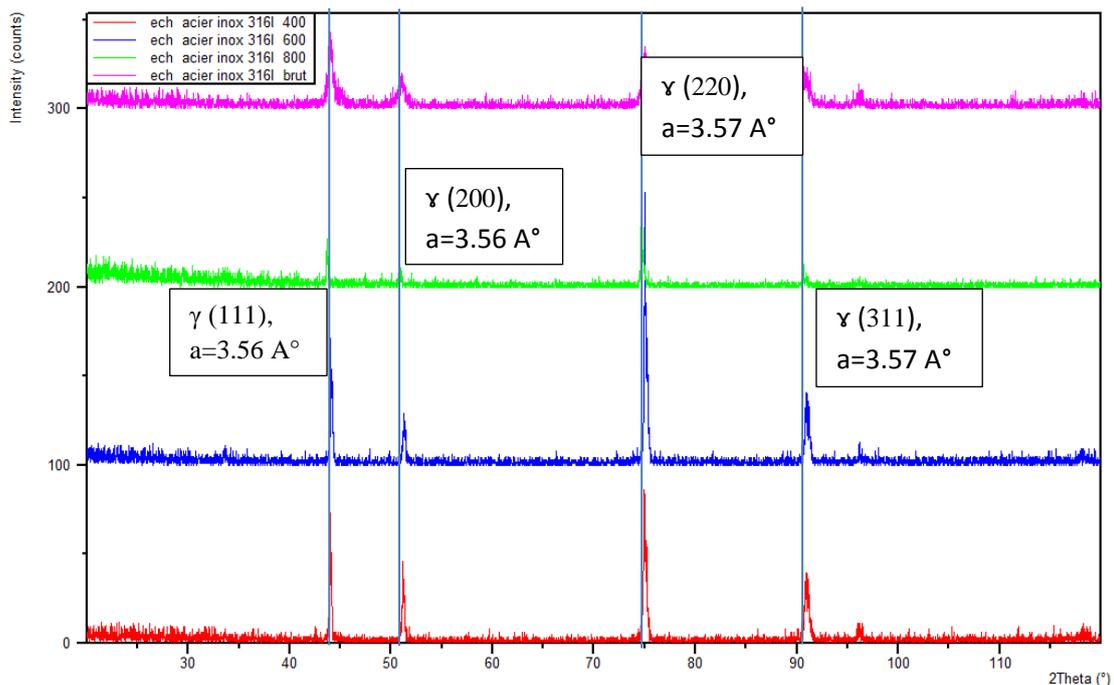


**Figure IV. 6:** Evolution de la taille moyenne des grains de l'acier 316L.

### IV.1.1.2 Analyse par diffraction des rayons X

Les résultats de l'analyse par diffraction des rayons X sont représentés par la figure IV.7. On note que par suite des traitements thermiques, les pics sont mieux définis et présentent moins de bruit de fond. Ceci confirme une meilleure cristallisation.

Par ailleurs, on note une légère réorganisation de la surface. Ainsi l'intensité du pic à  $2\theta=75^\circ$  augmente avec la température de traitement. La position des pics est caractéristique de la structure CFC de l'acier inoxydable 316L.



**Figure IV. 7:** Spectres de diffraction des rayons-X des échantillons de l'acier 316L.

Par ailleurs, la position des pics est comparée à celle calculée théoriquement en se basant sur une structure CFC. On note un bon accord entre les valeurs expérimentales et les valeurs calculées.

On obtient une valeur moyenne du paramètre du maille  $a=3.56 \text{ \AA}$ .

L'indexation des pics correspond à la formule chimique  $\text{Fe}_{0.64}\text{Ni}_{0.36}$  qui cristallise dans le même système CFC. D'après la fiche de référence 00-047-1405.

**Tableau IV. 2:** Interprétation de diagrammes de diffraction des rayons X.

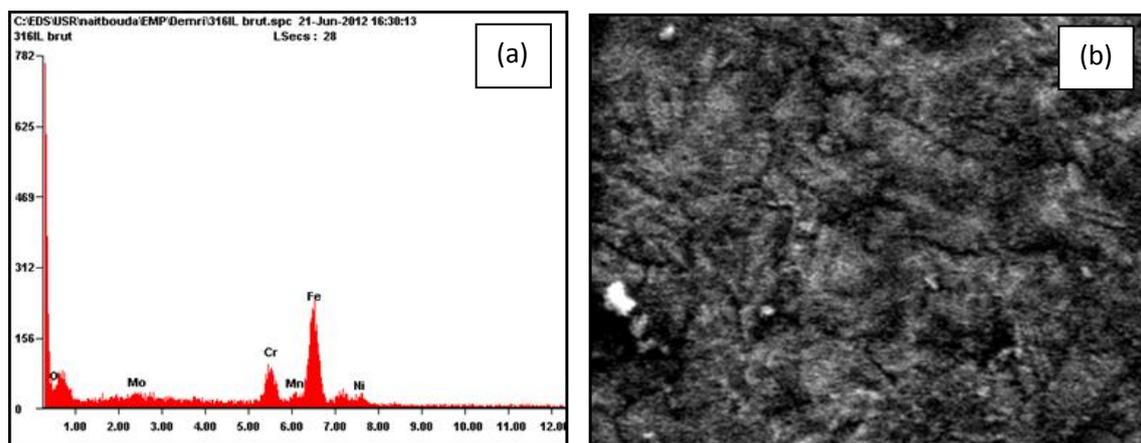
$2\theta$	$d_{hkl}$	$d^2_{hkl}$	$(D_o/D_i)^2$	$3*(D_o/D_i)^2$	$h^2+k^2+l^2$	hkl	$a=d*\sqrt{(h^2+k^2+l^2)}$
44.066	2.055	4.223	1	3	3	111	3.559
51.252	1.782	3.177	1.3291	3.99	4	200	3.565
75.021	1.265	1.600	2.6389	7.92	8	220	3.578
75.269	1.264	1.599	2.6407	7.92	8	220	3.576
90.917	1.080	1.168	3.6157	10.85	11	311	3.584
91.246	1.077	1.161	3.6361	10.91	11	311	3.574
96.196	1.034	1.071	3.9428	11.83	12	222	3.585
103.066	0.983	0.967	4.3632	13.09	13	320	3.547
103.227	0.982	0.965	4.3730	13.12	13	320	3.543

#### IV.1.1.3 Analyse par EDS

Les deux échantillons analysés par cette technique sont celui non traité et celui qui a subi un traitement thermique à 800°C. Les résultats sont donnés par les figures IV.8 et IV.9.

La figure IV.8 (a) montre le spectre EDS de la surface d'un échantillon d'acier inoxydable n'ayant subi aucun traitement thermique et la figure IV.8 (b) la micrographie correspondante.

- Pour l'échantillon non traité



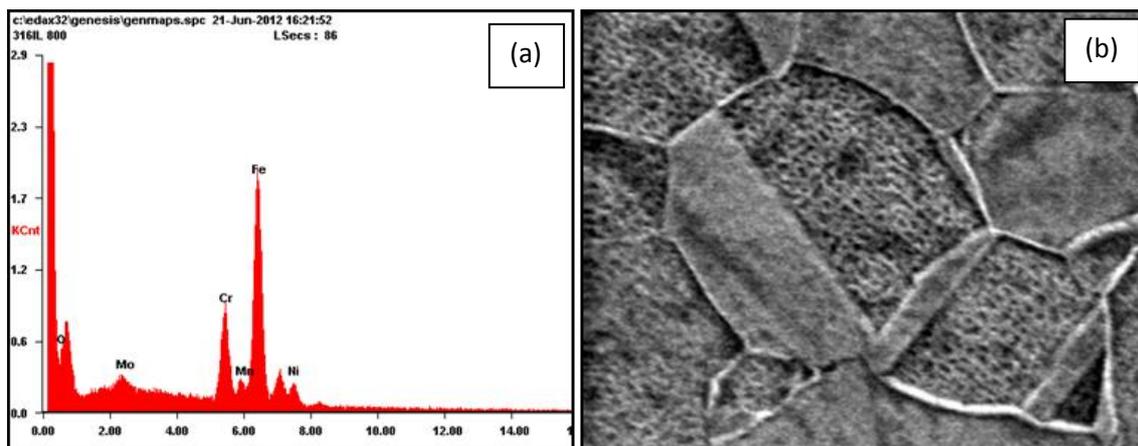
**Figure IV. 8:** (a) Spectre EDS de la surface de l'échantillon 316L (non traité), (b) la micrographie correspondante.

Les concentrations des éléments détectés sont données par le tableau IV.2. Ces concentrations sont en bonne accord avec celles des aciers inoxydable.

<i>Elément</i>	<i>Wt%</i>	<i>At%</i>
<i>Mo L</i>	04.32	02.54
<i>Cr K</i>	17.01	18.02
<i>Mn K</i>	03.04	03.12
<i>Fe K</i>	65.06	66.63
<i>Ni K</i>	10.54	09.97

**Tableau IV. 3:** Résultats de l'analyse par EDS (composition chimique en %massique et en %atomique).

La figure IV.9 donne le spectre EDS d'un échantillon traité à 800°C (a) et la micrographie correspondante (b). On note sur le spectre l'apparition d'un pic d'oxygène.



**Figure IV. 9:** (a) Spectre EDS de la surface de l'échantillon 316L (traité à 800°C), (b) la micrographie correspondante.

Le tableau IV.4 donne les concentrations des différents constituants. On note sur ce tableau l'apparition de l'oxygène. Ce pendant les diverses concentrations des principaux constituants restent dans les mêmes rapports entre eux. Ceci laisse supposer que l'oxygène n'est lié aux divers éléments.

**Tableau IV. 4:** Résultats de l'analyse par EDS (composition chimique en %massique et en %atomique)

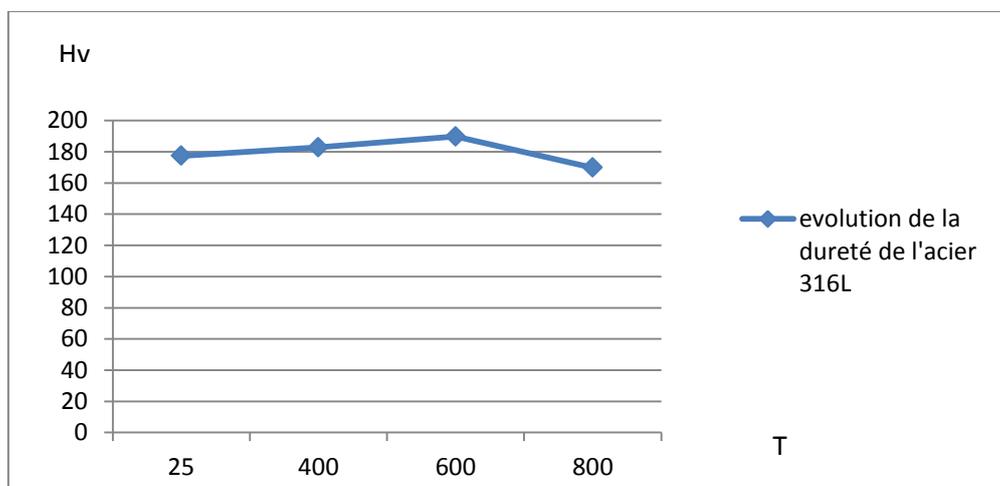
<i>Elément</i>	<i>Wt%</i>	<i>At%</i>
<i>O K</i>	10.72	29.57
<i>Mo L</i>	02.40	01.10
<i>Cr K</i>	16.07	13.64
<i>Mn K</i>	01.21	00.97
<i>Fe K</i>	62.35	49.27
<i>Ni K</i>	07.25	05.45

#### IV.1.1.4 La microdureté

Le tableau IV.5 donne l'évolution de la microdureté Hv de l'acier inoxydable en fonction de la température de traitement. On constate que celle-ci est pratiquement inchangée. Ces valeurs sont représentées sous forme de graphique dans la figure IV.10.

**Tableau IV. 5:** La microdureté Hv Vickers de l'acier 316L en fonction de la température de traitement.

Température (°C)	25°	400°	600°	800°
Microdureté Vickers (Hv)	177.4	182.8	189.8	169.8

**Figure IV. 10:** Evolution de la microdureté Hv de l'acier 316L en fonction de la température de traitement.

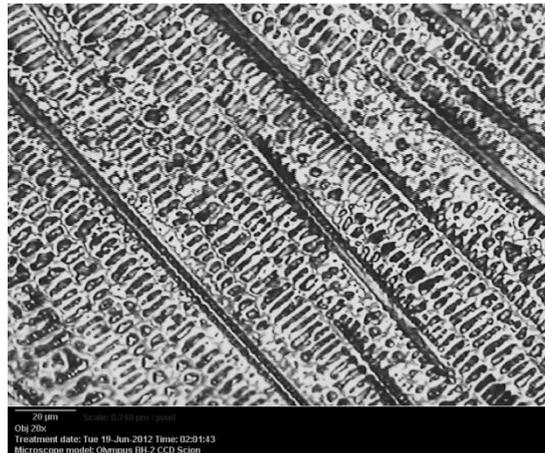
## IV.1.2 Etude de l'alliage Co-Cr

### IV.1.2.1 Observation microscopique

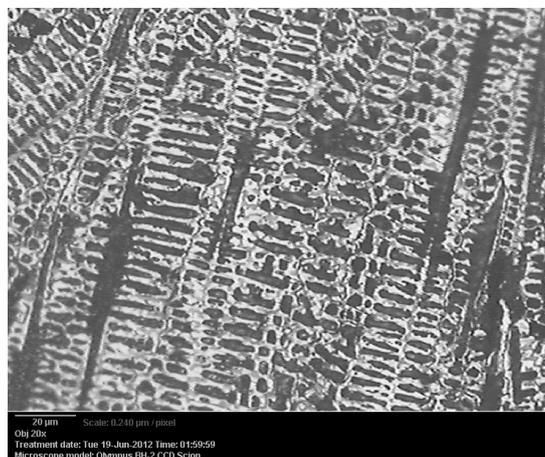
L'ensemble des micrographies présentes dans les figures fig IV.11 à IV.14, montre l'évolution de la microstructure des échantillons de l'alliage Co-Cr non traité et traités à différentes températures 400°C, 600°C et 800°C (b, c et d respectivement) observées au microscope optique. La figure IV.11 montre l'alliage Co-Cr dans son état brut. Cette microstructure dendritique est hétérogène ; on remarque la présence des dendrites allongées dans le sens du front de solidification et des dendrites régulières dans le sens épitaxial. Les dendrites indiquées dans les micrographies de la figure IV.12 et figure IV.13 sont homogènes par rapport celles représentés dans la micrographie (fig IV.11). Par contre, dans la micrographie figure IV.13 les dendrites ont tendance à disparaître.



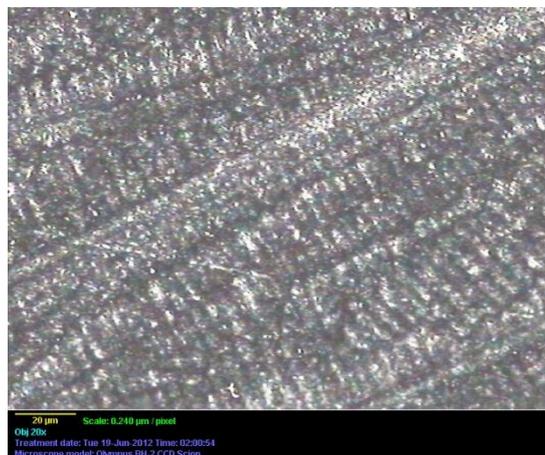
**Figure IV. 11:** Microstructure de l'alliage Co-Cr à l'état de réception.



**Figure IV. 12:** Microstructure de l'alliage Co-Cr traité à 400°C.

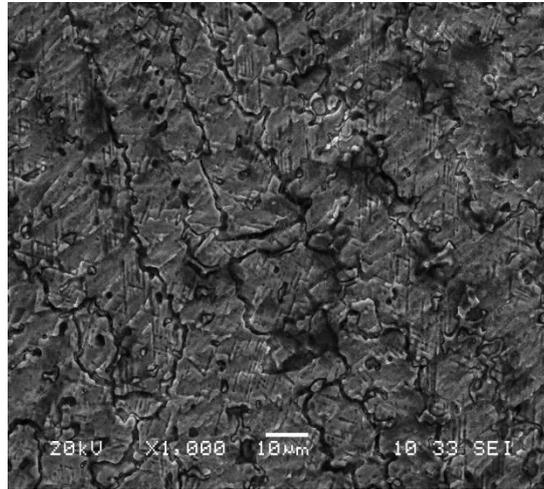


**Figure IV. 13:** Microstructure de l'alliage Co-Cr traité à 600°C.



**Figure IV. 14:** Microstructure de l'alliage Co-Cr traité à 800°C.

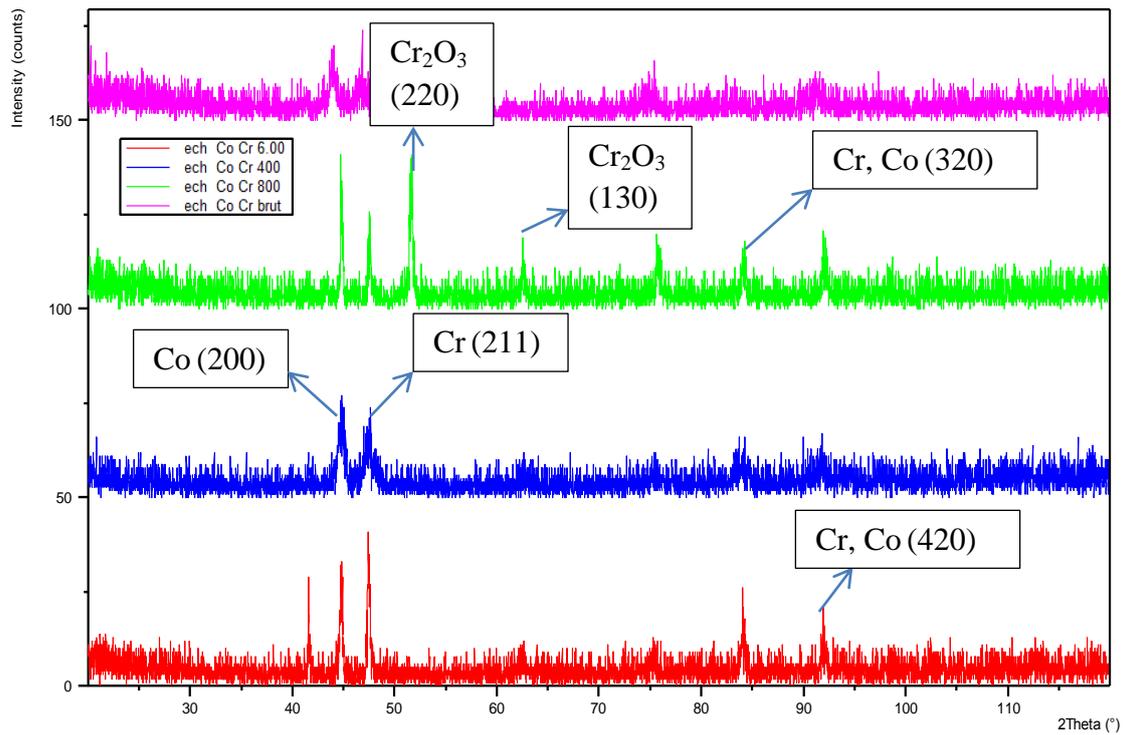
La figure IV.15 montre une image de l'alliage Co-Cr traité à 800°C, faite au MEB. Cette image confirme ce qu'on vient de dire sur la disparition des dendrites. Par ailleurs, la limite entre les dendrites est bien visible.



**Figure IV. 15:** Image de l'alliage Co-Cr traité à 800°C, faite au MEB.

#### IV.1.2.2 Analyse par diffraction des rayons X

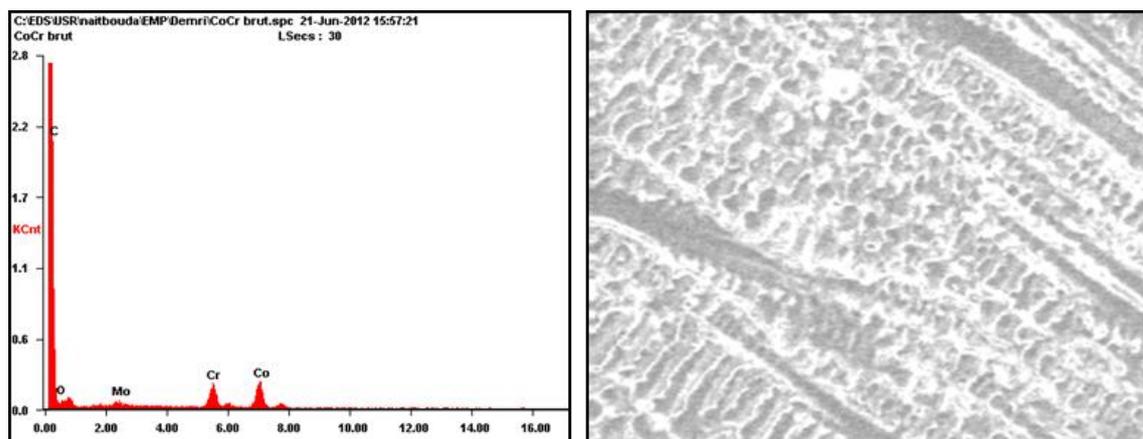
La figure IV.16 montre les spectres de diffraction des rayons X de l'alliage Co-Cr à différentes températures. A température ambiante les spectres de diffraction sont constitués essentiellement des pics de chrome et de cobalt. A 600 et 800°C il y a apparition de deux pics, l'un à  $2\theta = 51.6^\circ$  et l'autre à  $62.5^\circ$ . Ceux-ci sont attribuables à l'oxyde de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (220) et  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (130).



**Figure IV. 16:** Spectres de diffraction des rayons-X des échantillons de l'alliage Co-Cr.

#### IV.1.2.3 Analyse par EDS

Les deux échantillons sélectionnés pour cette analyse sont celui non traité et celui qui a subi un traitement à 800°C.les résultats sont donnés par les figure IV.17 et IV.18.



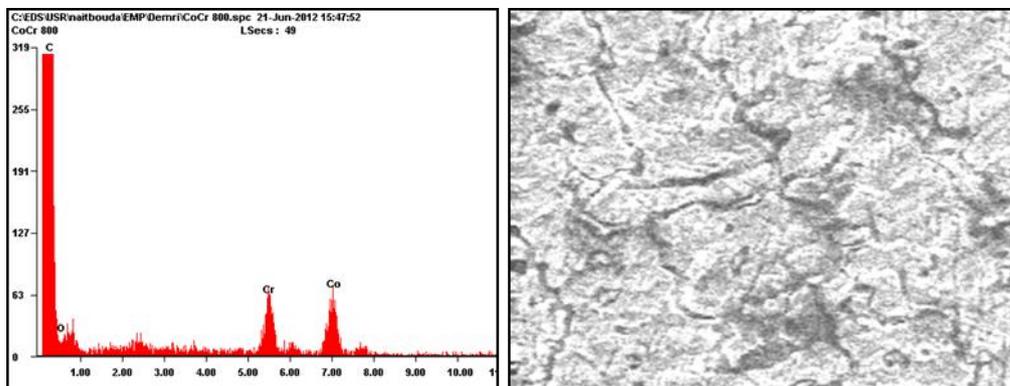
**Figure IV. 17:** (a) Spectre EDS de la surface de l'échantillon Co-Cr (non traité), (b) la micrographie correspondante.

Le tableau IV.6 donne les concentrations des différents éléments pour l'échantillon non traité. On note la présence d'oxygène sur cet échantillon même à température ambiante, cet élément provenant probablement de la contamination naturelle. Les concentrations de Mo et Cr sont en accord avec celles données par le fournisseur. En revanche, pour le Co nous obtenons 57% au lieu de 64%.

**Tableau IV. 6:** Résultats de l'analyse par EDS (composition chimique en %massique et en %atomique).

<i>Elément</i>	<i>Wt%</i>	<i>At%</i>
<i>O K</i>	06.97	21.50
<i>Mo L</i>	07.86	04.04
<i>Cr K</i>	27.98	26.56
<i>Co K</i>	57.20	47.90

Après traitement thermique nous obtenons les mêmes concentrations. Les résultats sont donnés par la figure IV.18 et le tableau IV.7.



**Figure IV. 18:** (a) Spectre EDS de la surface de l'échantillon Co-Cr (traité à 800°C), (b) la micrographie correspondante.

**Tableau IV. 7:** Résultats de l'analyse par EDS (composition chimique en %massique et en %atomique).

<i>Elément</i>	<i>Wt%</i>	<i>At%</i>
<i>O K</i>	10.32	28.88
<i>CrK</i>	29.60	25.48
<i>CoK</i>	60.08	45.64

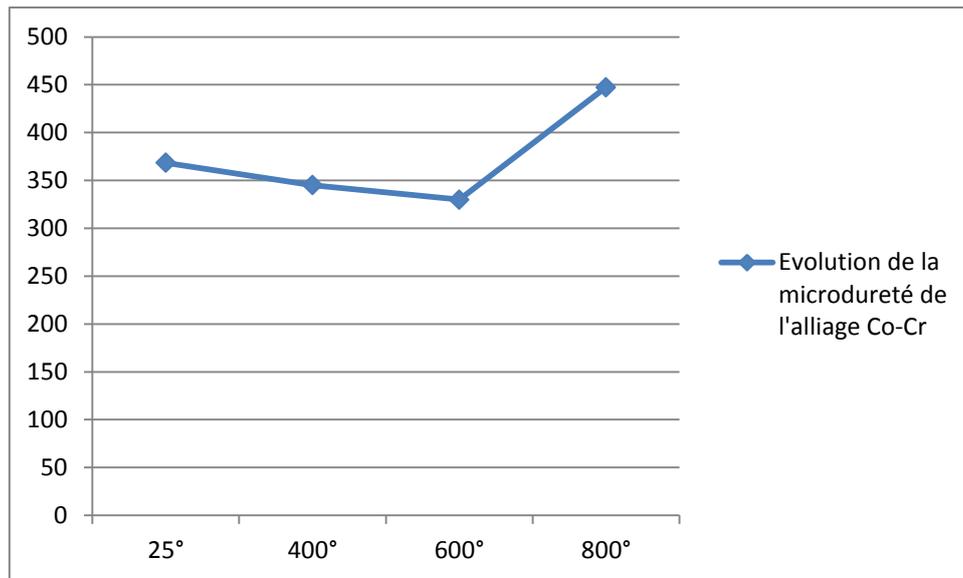
#### IV.1.2.4 La microdureté

Les résultats des essais de dureté sont donnés par le tableau IV.8. Les valeurs obtenues sont proche de celles données par le fournisseur (350 Hv10). Ce pendant on observe une nette augmentation de la dureté pour les échantillons traités à 800°C.

La figure IV.19 donne le graphe de l'évolution de la dureté.

**Tableau IV. 8:** La microdureté Hv de l'alliage Co-Cr en fonction de la température de traitement.

<b>Température (°C)</b>	25°	400°	600°	800°
<b>Microdureté Vickers (Hv)</b>	368.4	345.1	330	447.3

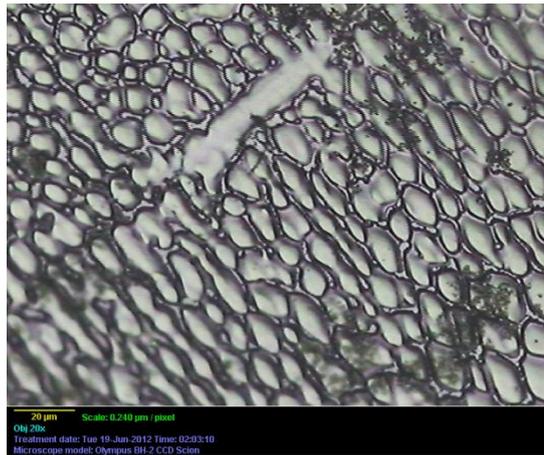


**Figure IV. 19:** Evolution de la microdureté de l'alliage Co-Cr en fonction de la température de traitement.

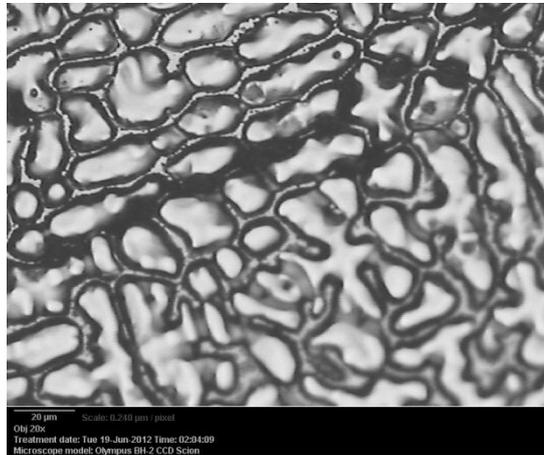
### IV.1.3 Etude de l'alliage Fe-Cr-Ni

#### IV.1.3.1 Observation microscopique

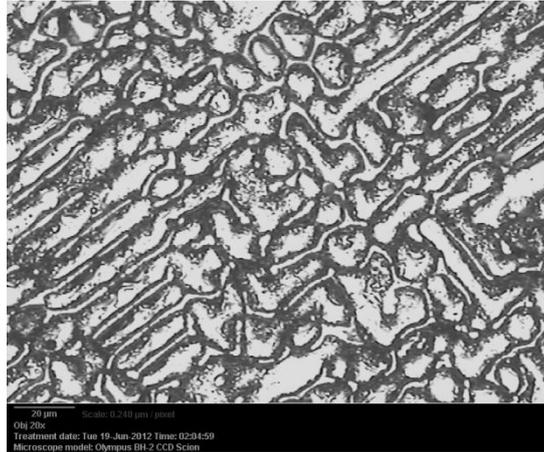
L'ensemble des micrographies présentes dans les figures IV.20 à IV.23, montre l'évolution de la microstructure des échantillons de l'alliage Fe-Cr-Ni non traité et traités à différentes températures 400°C, 600°C et 800°C respectivement. Dans toutes ces figures on remarque une microstructure dendritique pratiquement en bandes suivant une direction cristallographique privilégiée (sens réel), avec des dendrites orientées suivant un axe perpendiculaire au premier.



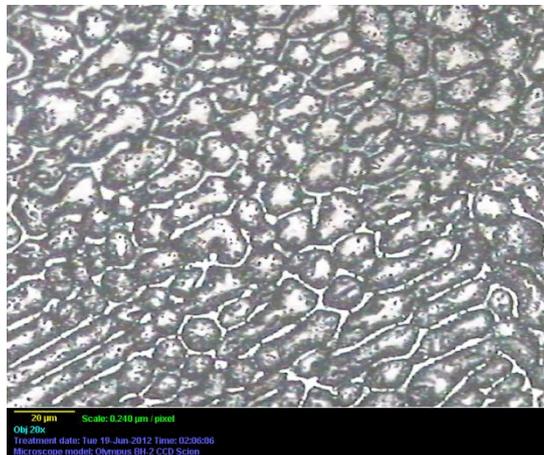
**Figure IV. 20:** Microstructure de l'alliage Fe-Cr-Ni à l'état brut.



**Figure IV. 21:** Microstructure de l'alliage Fe-Cr-Ni après traitement thermique à 400°C.

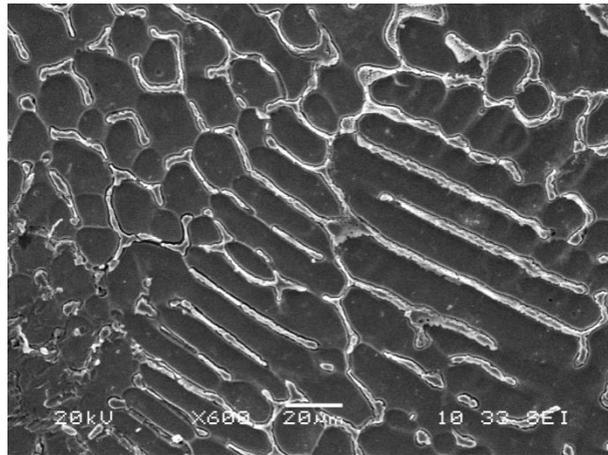


**Figure IV. 22:** Microstructure de l'alliage Fe-Cr-Ni après traitement thermique à 600°C.

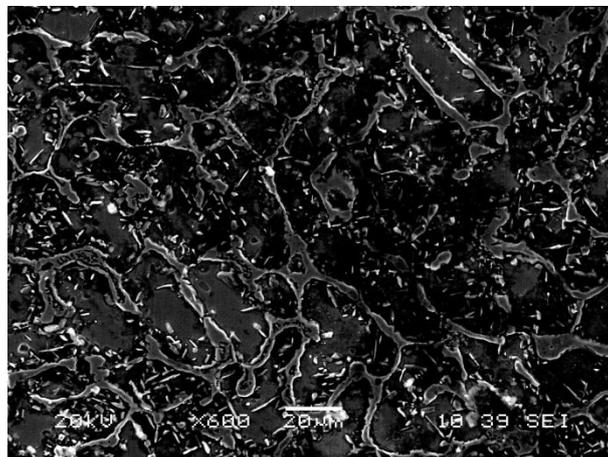


**Figure IV. 23:** Microstructure de l'alliage Fe-Cr-Ni après traitement thermique à 800°C.

La figure IV.24 et IV.25 montrent deux images de la surface du substrat à l'état brut et après un traitement thermique à 800°C, qui ont été prise en utilisant un microscope électronique à balayage. La figure IV.24 est comparable à celle observée en microscopie optique. Par contre la microstructure devient désorganisée à 800°C.



**Figure IV. 24:** Image de l'alliage Fe-Cr-Ni à l'état brut, faite au MEB.

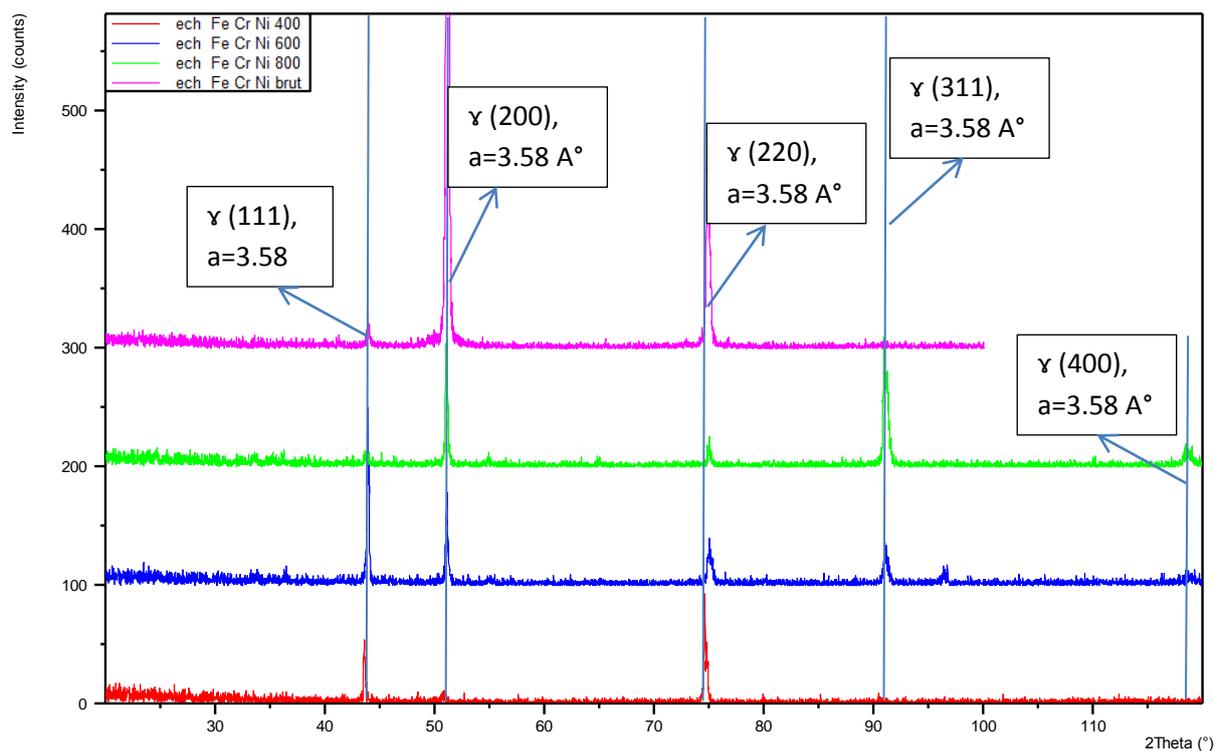


**Figure IV. 25:** Image de l'alliage Fe-Cr-Ni après traitement thermique à 800°C, faite au MEB.

#### IV.1.3.2 Analyse par diffraction des rayons X

Les résultats de l'analyse par diffraction des rayons X sont représentés par la figure IV.26. On note que par suite des traitements thermiques, les pics sont plus apparents et présentent moins de bruit de fond. Ceci est dû à une amélioration de la cristallisation.

Par ailleurs, on note une légère réorganisation de la surface. Au-delà de 600°C il y a apparition des pics à  $2\theta = 81^\circ$  et  $118^\circ$ . L'indexation de ces pics est donnée par le tableau IV.9.



**Figure IV. 26:** Spectres de diffraction des rayons-X des échantillons de l'alliage Fe-Cr-Ni.

Par ailleurs, la position des pics est comparée à celle calculée théoriquement en se basant sur une structure CFC. On note un bon accord entre les valeurs expérimentales et les valeurs calculées.

On obtient une valeur moyenne du paramètre du maille  $a = 3.58 \text{ \AA}$ .

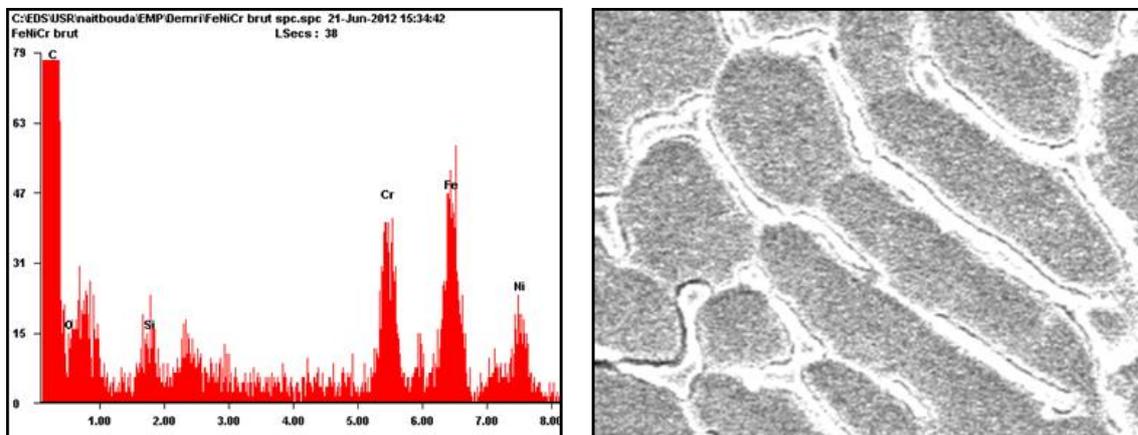
L'indexation des pics correspond à la formule chimique  $\text{Cr}_{0.19}\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.11}$  qui cristallise dans le même système CFC. D'après la fiche de référence 00-033-0397 donnée en annexe.

**Tableau IV. 9:** Interprétation de diagrammes de diffraction des rayons X.

$2\theta$	$d_{hkl}$	$d_{hkl}^2$	$(D_o/D_i)^2$	$3*(D_o/D_i)^2$	$h^2+k^2+l^2$	hkl	a (Å)
43.70	2.070	4.288	1	3	3	111	3.587
51.00	1.790	3.206	1.337	4.0124	4	200	3.581
74.95	1.266	1.605	2.671	8.0154	8	220	3.583
90.94	1.080	1.167	3.673	11.020	11.02	311	3.586
91.26	1.080	1.166	3.675	11.027	11.02	311	3.585
96.46	1.032	1.066	4.020	12.062	12	222	3.577
118.51	0.896	0.803	5.339	16.017	16	400	3.585

#### IV.1.3.3 Analyse par EDS

Les résultats de l'analyse EDS de l'échantillon brut sont donnés par la figure IV.27. les concentration du Fe et du Ni (tableau IV.9) sont légèrement inférieures à celles données par le fournisseur.

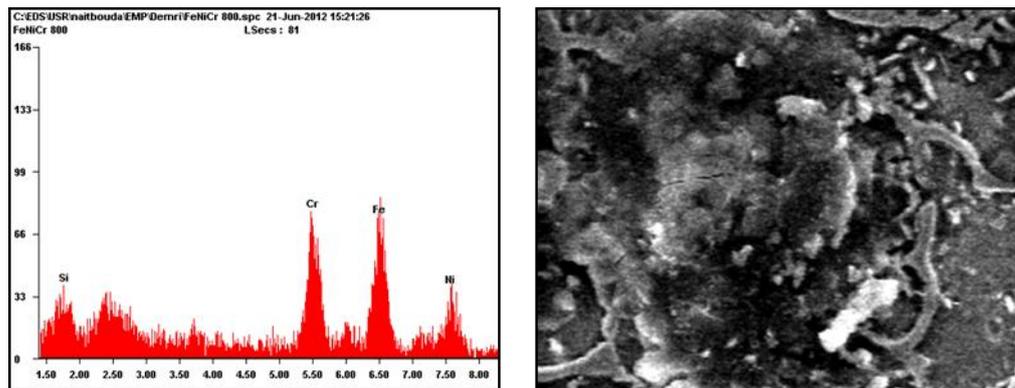


**Figure IV. 27:** (a) Spectre EDS de la surface de l'échantillon Fe-Cr- Ni (non traité), (b) la micrographie correspondante.

**Tableau IV. 10:** Résultats de l'analyse par EDS (composition chimique en %massique et en %atomique).

<i>Elément</i>	<i>Wt%</i>	<i>At%</i>
<i>O K</i>	09.06	24.35
<i>Si K</i>	06.79	10.39
<i>Cr K</i>	22.84	18.90
<i>Fe K</i>	38.27	29.48
<i>Ni K</i>	23.04	16.88

Les résultats de l'analyse EDS de l'échantillon traité à 800°C sont donnés par la figure IV.28 et le tableau IV.10. On remarque l'augmentation de la concentration de l'oxygène et une diminution des concentrations de Fe et de Ni. Ce résultat peut s'expliquer par une éventuelle oxydation de ces deux éléments.

**Figure IV. 28:** (a) Spectre EDS de la surface de l'échantillon Fe-Cr-Ni(traité à 800°C), (b) la micrographie correspondante.**Tableau IV. 11:** Résultats de l'analyse par EDS (composition chimique en %massique et en %atomique).

<i>Elément</i>	<i>Wt%</i>	<i>At%</i>
<i>O K</i>	23.01	48.36
<i>SiK</i>	08.20	09.81
<i>CrK</i>	20.54	13.29
<i>FeK</i>	30.58	18.42
<i>NiK</i>	17.68	10.13

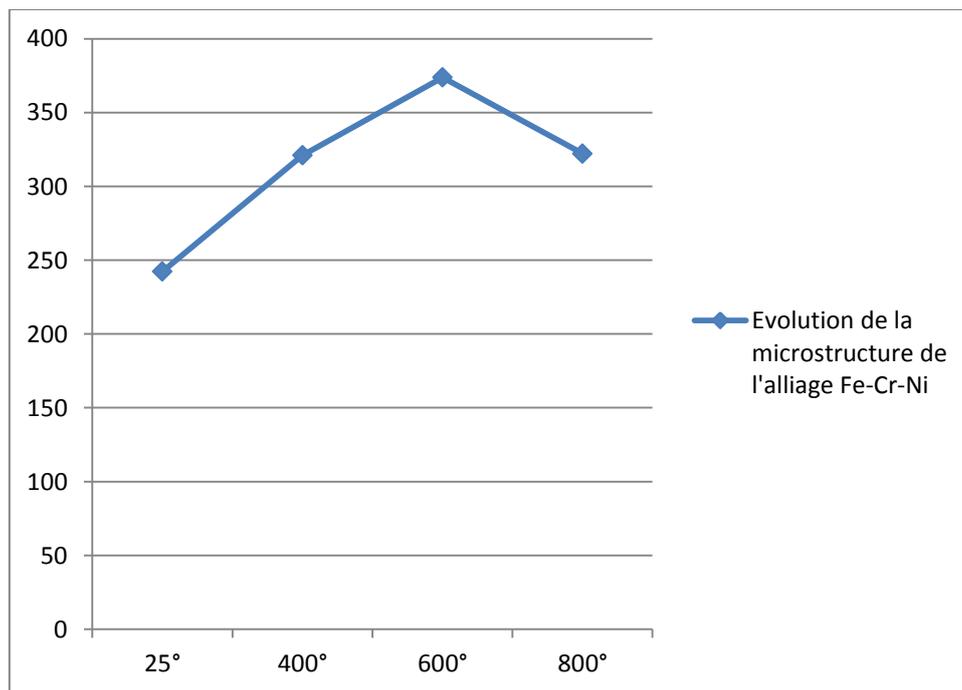
#### IV.1.3.4 La microdureté

Le tableau IV.11 résume les résultats des essais de dureté effectués sur les échantillons Fe-Cr-Ni. On constate d'une part une augmentation de la dureté avec la température de traitement et d'autre part, la dureté à température ambiante est supérieure à celle donnée par le fournisseur.

Les différentes valeurs de la dureté sont reportées sur le graphe de la figure IV.29.

**Tableau IV. 12:** La microdureté Hv Vickers de l'alliage Fe-Cr-Ni en fonction de la température de traitement.

Température (°C)	25°	400°	600°	800°
Microdureté Vickers (Hv)	242.3	321	373.8	322.2



**Figure IV. 29:** Evolution de la microdureté de l'alliage Fe-Cr-Ni en fonction de la température de traitement.

## IV.2 Synthèse

De nos études on remarque parmi les biomatériaux disponibles sur le marché local que l'alliage Co-Cr présente la meilleure dureté comprise entre 350 et 450 Hv, par ailleurs, les traitements thermiques ne semblent pas l'affecté sur le plan physico-chimique et cristallographique.

L'acier 316L a une structure cristallographique stable vis à vis des traitements thermiques. Cependant, cet alliage a de moins bonne performance mécanique : sa dureté ne dépasse pas 200 Hv.

Concernant l'alliage Fe-Cr-Ni, celui-ci a été identifié comme étant un acier 304L par diffraction des rayons X. ce matériau possède de bonne performance mécanique mais il réagit vis-à-vis des traitements thermiques comparativement aux alliages précédents.

## Conclusion générale

Les biomatériaux constituent de nos jours une part très importante dans les dépenses médical. Initialement, ils étaient réservés à des cas cliniquement critiques. Au cours de ces cinquante dernières années ils se développent de plus en plus et sont utilisés parfois pour de simples problèmes de confort ou d'esthétique. De ce fait, la gamme des matériaux utilisés est de plus en plus vaste, englobant des matériaux bioinertes (les métaux, les céramiques, les polymères et résines), les matériaux bioactif (céramiques à base de phosphates de calcium) et les matériaux d'origine végétale ou animale.

Le but du présent travail est d'étudier quelques biomatériaux métalliques disponibles sur le marché local, sur les plans physico-chimique et mécanique. Nous avons par la suite effectué des traitements thermiques afin d'évaluer l'impact de ceux-ci sur leurs propriétés.

Pour cela nous avons disposé de trois types de biomatériaux : l'acier inoxydable 316L (disponible sur le marché local) à usage courant, un alliage Co-Cr à usage biomédical (dentaire) et , un alliage Fe-Cr-Ni également à usage dentaire.

Les méthodes d'investigation que nous avons utilisées sont :

- Les microscopies optique et électronique ;
- La diffraction des rayons X ;
- L'analyse par EDS ;
- La microdureté.

Nous, à l'issu de cette étude obtenu les résultats essentiels ci-après.

L'acier inoxydable 316L étudié a une composition chimique conforme au cahier des charges requis pour l'usage biomédical. Il présente une structure granulaire homogène et présente quelques macles. Vis-à-vis du traitement thermique, il a une bonne stabilité structurale, mécanique et physique. Cependant on observe une légère augmentation de la taille de ses grains après traitement.

L'alliage Co-Cr a une composition conforme à la composition requise pour son utilisation dans le domaine biomédical. A température ambiante, il a une structure dendritique irrégulière. Après traitement thermique, la structure devient plus homogène et s'accompagne d'une réorganisation cristallographique de la surface. Par ailleurs des traces d'oxyde de chrome sont détectés après chauffage à 800°C.

L'alliage dénommé Fe-Cr-Ni à une structure dendritique, pratiquement en bandes. Sur le plan cristallographique il est identifiable à de l'acier 304 L. Après traitement thermique, il y a une grande modification sur le plan orientation cristallographique. Par ailleurs le traitement thermique implique une augmentation de la dureté/

Ce mémoire consiste en un premier travail de test sur les biomatériaux au niveau local. Il mérite d'être poursuivi et à long terme déboucher sur une institution d'homologation nationale des biomatériaux.

## Références bibliographique

- [1].D. Muster, JL.Vouillot, JH. Dubruille, "Biomatériaux, biomatériaux, et bio-ingénierie en chirurgie Oral et maxillo-facial", ENCYCLOPEDIE MEDICO-CHIRURGICALE Stomatologie 22-014-F-10,1999, Elsevier, Paris.
- [2]. Biomaterials Science: An introduction to Materials in Medicine. (B. D. Ratner, A. S. Hoffman, F. J. Schoen & J.E. Lemons ed) Academic Press, San Diego 1996, p 2.
- [3]. Dr .J. PERISSE, Dr. P. MISSUD, Dr J. M.ROUGE, Dr J. ANSELMETTI, Dr F.CARPENTIER, "Tolérance tissulaire vis à vis des implants: la biocompatibilité " Volume1, numéro 5, Centre de recherche implantaire Atoll, 1998.
- [4]. S. INGRACHEN "Elaboration d'un biomatériau (Co, Cr, W) par métallurgie des poudre et traitement de surface par plasma ionique" thèse Magister. Ecole Nationale Polytechnique. Année 2006-2007.
- [5].Gwénaél TEXIER "Elaborations et caractérisations micro et nanostructurales d'alliages à base de titane à destination biomédicale". Thèse doctorat. Institut National des Sciences Appliquées de Rennes.2005.
- [6].F. Guillemot " Etude métallurgique d'alliages de titane pour applications biomédicales". Thèse doctorat. INSA de Rennes. Année 2000.
- [7]. D.A Pulo et A. Nanci "understanding and controlling the bone implant interface" biomatériaux Tome 20 (1989) p 2311.
- [8]. H.J Breme "surface modification an tailoring metals as biomatériaux, and. Wiley and Sons 1998. P 153.
- [9]. S.G. Stienemann, "surface reaction of titanium in living tissue. Surface performance of titanium ".TMS (1997). P 33.
- [10]. C. Piconi et G. Maccauro, "Zirconia as a ceramic biomatériau ". Biomatériaux tome 20(1999) p.1-25.
- [11]. R. Schmidt : "comportement des matériaux dans les milieux biologiques". Traité des matériaux. Presses polytechnique et universitaire Romands. 7(1999).
- [12]. H.J Breme et J.H. Helsen "Sélection of martiales. Matériels as biomatériaux". Ed. J .Wiely ans Sons (1998) p.1-35.
- [13]. BIOMATERIAUX. Rapport rédigé sous la co-responsabilité de S. Laurent Président de l'Intercommission n° 1 de l'INSERM - Faculté de Médecine Lariboisière Paris et C. JANOT Professeur à l'Université Joseph Fourier - ILL Grenoble.

- [14]. Y. ELHACHI "Etude par microscopie à force atomique de l'état de surface d'un dépôt de titane sur l'inox AISI 316L".projet de fin d'études. Ecole Nationale Polytechnique. Année 2008.
- [15]. C. CHOLLET "Intérêt de la maîtrise de la microtopochimie superficielle pour contrôler les interactions matériaux-tissus". Thèse doctorat. EDSC de Bordeaux. Année 2007.
- [16]. M.HAÏDOPOULOS "étude expérimentale d'optimisation de procédés de modifications de surface de l'acier inoxydable 316 pour application aux dispositifs endovasculaires". Thèse doctorat. FSG de Laval. Année 2005.
- [17]. Y.V.Murty, "Use of stainless steels in medical application", in: Materials and processes for medical devices conference, Anaheim, Calif. USA, 2004.
- [18]. M. Haidopoulos, Etude expérimentale d'optimisation de procédés de modification de surface de l'acier inoxydable 3161 pour application aux dispositifs endovasculaires. Thèse de doctorat en génie de la métallurgie .Université haval : faculté de la science et génie 2005.
- [19]. J.H Qiu, Possitivity and its breakdown on stainless steels and alloys. Surface interface Anal .2002; 33,-830-833;
- [20].S. MAHMOUDI, "Etude comparative entre deux métaux passifs en milieu neutre, alcalin et acide. Un acier inoxydable 304L et un alliage Ti6Al4V".Thèse de magister. UM de Constantine. Année 2008.
- [21]. I. Gurappo "matériaux caractérisation 49(2002). 73-79.
- [22]. P. COMPAIN, "Comportement des matériaux prothétiques dentaires en solution saline - approche expérimentale -". Thèse doctorat. UHP Nancy 1. Année 2010.
- [23]. Ameer M-A. ; Khamise; Al-Motaq M .Electrochemical Behavior of Ni-Cr and Co-Cr non precious.
- [24]. Roach, M. base "metal alloys used for dental restoration and implants Dent-clin", North Aun. , 2007, 603-627;
- [25]. J.J. Jacobs, J.L. Gilbert, et R.M. Urban "corrosion of metal orthopedic implants, the Journal of bone and Joint surgery 80: 268-282 ed 1998.