

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

**CARACTÉRISATION DE NiTi POREUX FABRIQUÉ À
PARTIR DE POUDRES MÉTALLIQUES**

ORLANDO SCALZO

**DÉPARTEMENT DE GÉNIE MÉCANIQUE
ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL**

**MÉMOIRE PRÉSENTÉ EN VUE DE L'OBTENTION
DU DIPLÔME DE MAÎTRISE ÈS SCIENCES APPLIQUÉES
(GÉNIE MÉTALLURGIQUE)**

DÉCEMBRE 2005

© Orlando Scalzo, 2005.



Library and
Archives Canada

Bibliothèque et
Archives Canada

Published Heritage
Branch

Direction du
Patrimoine de l'édition

395 Wellington Street
Ottawa ON K1A 0N4
Canada

395, rue Wellington
Ottawa ON K1A 0N4
Canada

Your file Votre référence

ISBN: 978-0-494-16852-3

Our file Notre référence

ISBN: 978-0-494-16852-3

NOTICE:

The author has granted a non-exclusive license allowing Library and Archives Canada to reproduce, publish, archive, preserve, conserve, communicate to the public by telecommunication or on the Internet, loan, distribute and sell theses worldwide, for commercial or non-commercial purposes, in microform, paper, electronic and/or any other formats.

The author retains copyright ownership and moral rights in this thesis. Neither the thesis nor substantial extracts from it may be printed or otherwise reproduced without the author's permission.

AVIS:

L'auteur a accordé une licence non exclusive permettant à la Bibliothèque et Archives Canada de reproduire, publier, archiver, sauvegarder, conserver, transmettre au public par télécommunication ou par l'Internet, prêter, distribuer et vendre des thèses partout dans le monde, à des fins commerciales ou autres, sur support microforme, papier, électronique et/ou autres formats.

L'auteur conserve la propriété du droit d'auteur et des droits moraux qui protègent cette thèse. Ni la thèse ni des extraits substantiels de celle-ci ne doivent être imprimés ou autrement reproduits sans son autorisation.

In compliance with the Canadian Privacy Act some supporting forms may have been removed from this thesis.

Conformément à la loi canadienne sur la protection de la vie privée, quelques formulaires secondaires ont été enlevés de cette thèse.

While these forms may be included in the document page count, their removal does not represent any loss of content from the thesis.

Bien que ces formulaires aient inclus dans la pagination, il n'y aura aucun contenu manquant.


Canada

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL
ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

Ce mémoire intitulé:

Caractérisation de NiTi poreux fabriqué
à partir de poudres métalliques

présenté par: SCALZO Orlando

en vue de l'obtention du diplôme de: Maîtrise ès sciences appliquées

a été dûment accepté par le jury d'examen constitué de:

M. TROCHU François, Ph.D., président

M. TURENNE Sylvain, Ph.D., membre et directeur de recherche

M. BRAILOVSKI Vladimir, Ph.D., membre et codirecteur de recherche

M. YAHIA L'Hocine, Ph.D., membre

DÉDICACE

À mon père qui m'a montré que l'on peut tout faire avec rien, et qui est certainement à la base de mon esprit scientifique. À ma famille pour leur support et les coups de pieds...

À mes amis pour leur compréhension, motivation et distractions...

À un département défunt, qui méritait mieux de tous... moi inclus.

REMERCIEMENTS

J'aimerais premièrement remercier mon directeur de recherche Sylvain Turenne. Sans son instruction et support, cet ouvrage n'aurait pas été possible. Vladimir Brailovski et Maxime Gauthier ont pareillement joué un rôle clé dans la réussite de ce projet et je les remercie d'autant. Il est à noter que ce projet a grandement profité de l'aide de François Trochu et du support financier du CRASP. Je remercie aussi le CRNC qui a aussi partiellement financé ce projet.

J'ai eu le plaisir et l'énorme privilège de travailler avec de nombreuses personnes ressources de l'École Polytechnique de Montréal, de l'École de Technologie Supérieure et de l'Institut des Matériaux Industriels. Je ne les nomme pas puisque j'en oublierais certainement, mais il est clair que sans le sacrifice que ces gens font pour les étudiants chaque jour, des recherches comme celle-ci ne seraient pas possible.

J'aimerais aussi souligner le support et la générosité de mon employeur, Pratt & Whitney Canada. Particulièrement, je voudrais souligner l'aide apportée par mon superviseur Denis Blanchet ainsi que celle que mes collègues m'ont donnée durant cette dernière année et demie.

Du point de vue personnel, j'aimerais remercier de nouveau ma famille et mes amis. Leur amour, support, harcèlement et persistance étaient vitaux.

RÉSUMÉ

Le nickel-titane (NiTi) poreux est jugé par plusieurs comme étant un bon candidat pour l'implantation osseuse. Il montre une bonne biocompatibilité chimique, un module d'élasticité qui se rapproche de celui de l'os et des propriétés d'alliage à mémoire de forme (AMF).

Les chercheurs de l'Institut des Matériaux Industriels (IMI) ont développé une nouvelle technique de production de métaux poreux en utilisant un mélange de poudre préalliée et de polymère qu'on fait mousser dans un four. Le gâteau ainsi produit est ensuite pyrolysé pour éliminer le polymère de façon à obtenir une structure délicate que l'on fritte à haute température. Ceci permet de consolider cette structure et produit un métal poreux. Cette technique a été utilisée lors de ce travail de recherche pour produire du NiTi poreux.

Les échantillons obtenus ont montré une porosité ouverte du même ordre de grandeur que celle généralement recherchée pour faire un implant osseux (400 à 500 μm). La porosité ouverte variait de 50 à 70% avec des pores variant en grandeur de 250 μm à 1 mm. Les échantillons ont clairement démontré des propriétés AMF. La température A_f a été évaluée à 54°C et le retour par mémoire de forme a été aussi grand que 6.4%. Le retour superélastique maximum a été de 7.7%. En combinant le retour superélastique et l'effet mémoire de forme, le retour total a atteint au maximum 14.1%. Il y a tout de même eu une déformation permanente pour ce niveau de déformation. Cependant, avec un cyclage mécanique, la déformation permanente était réduite montrant ainsi qu'il est possible de stabiliser les propriétés mécaniques.

Le module d'élasticité en compression a aussi été évalué sur des échantillons de 1 cm de diamètre. On a observé une diminution du module avec l'augmentation de la porosité, allant de 4.6 à 2.6 GPa. Ces valeurs sont similaires au module de l'os spongieux humain. Bien que prometteurs, ces résultats montrent cependant qu'il y a encore beaucoup de travail à faire pour développer et caractériser ce nouveau produit.

ABSTRACT

Nickel-Titanium (NiTi) is judged by many to be a good candidate for bone implantation. It has a good chemical biocompatibility and its Young modulus is comparable to the one of bone; in addition NiTi is a shape memory alloy (SMA).

Researchers at the Industrial Materials Institute have developed a new production technique for metal foams. It consists of mixing a pre-alloyed metal powder with a polymer that is then foamed in an oven. The resulting cake is debinded to eliminate the polymer and then sintered to consolidate the structure and produce a porous metal. This technique was used during the course of this research project to produce a NiTi foam.

The specimens showed a porosity that was similar to what is generally looked for in bone implants (400 to 500 μm). The opened porosity varied from 50 to 70% with pores varying in size from 250 μm to 1 mm. SMA properties were observed with an A_f temperature of 54°C and a shape memory recovery of up to 6.4%. The superelastic recovery was up to 7.7%. Combining these results, a maximum recovery of 14.1% was obtained but permanent deformation was observed at this level of strain. It must however be noted that with cyclical stresses between constant load levels, the amount of permanent deformation is reduced which proved that stabilising the mechanical properties was possible.

The Young modulus was evaluated in compression on samples having a diameter of 1 cm. The modulus diminished with the increase of the porosity from 4.6 to 2.6 GPa. These values are similar to modulus of cancellous (spongy) human bone. Although these results are encouraging, they also show that there is still a lot of work to be done to develop and characterise this new product.

TABLE DES MATIÈRES

Dédicace.....	IV
Remerciements.....	V
Résumé.....	VI
Abstract	VII
Table des matières.....	VIII
Liste des tableaux.....	X
Liste des figures	XI
Liste des sigles et abréviations.....	XIV
Liste des annexes.....	XV
Introduction	1
Chapitre I : Revue de la littérature	4
1.1 L'os humain	4
1.2 Propriétés et nécessité des implants osseux	7
1.2.1 Aspect mécanique	8
1.2.2 Aspects chimique et biologique	9
1.2.3 Les implants poreux	10
1.3 Le NiTi comme biomatériau	14
1.3.1 Description de l'alliage à mémoire de forme NiTi	14
1.3.2 Attrait mécanique	25
1.3.3 Attraits chimique et biologique	26
1.3.4 Production du NiTi.....	26
1.3.5 Caractéristique du NiTi poreux	28
1.3.5.1 Production de NiTi poreux.....	28
1.3.5.2 Propriétés mécaniques des AMF de NiTi poreux	35
1.3.5.3 Biocompatibilité.....	42
Chapitre II : Procédure expérimentale	44
2.1 Matière première	44
2.2 Méthode de production de l'IMI	44

2.3 Méthodes d'analyse et instruments	47
2.3.1 Inspection visuelle.....	47
2.3.2 Microscopie.....	47
2.3.3 Mesures de densités et dimensions des échantillons.....	49
2.3.4 Calorimétrie différentielle à balayage.....	49
2.3.5 Essais de compression.....	51
2.3.6 Méthode de mesure et chiffres significatifs	53
Chapitre III : Résultats et discussion.....	55
3.1 Matière première	55
3.2 Production de mousse	62
3.3 Caractérisation des échantillons.....	68
3.3.1 Porosité et structure des pores.....	68
3.3.2 Microstructures	73
3.3.3 Propriétés AMF.....	77
3.3.4 Caractérisation mécanique	81
3.3.4.1 Module d'élasticité.....	88
3.3.4.2 Propriété AMF lors des essais de compression.....	90
Conclusion	91
Références	93
Annexes.....	97

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1.1 : Propriétés moyennes d'os compact et spongieux de l'humain. ^{2,3}	7
Tableau 1.2 : Propriétés mécanique du NiTi est l'os cortical ¹⁷	25
Tableau 1.3 : Liste de propriétés mécaniques de NiTi poreux obtenue par combustion de poudres élémentaires. ³¹	36
Tableau 3.1 : Résultats d'essais mécaniques préliminaires.	65
Tableau 3.2 : Hauteur, densité et porosité des cylindres usinés.	68
Tableau 3.3 : Résumé des résultats des essais de compression.....	87

LISTE DES FIGURES

Figure 1.1: Section d'un os long. ¹	5
Figure 1.2 : Variation de la contrainte σ à l'interface os / implant : a) interface os / implant 100% dense; b) interface os / implant poreux avec ostéointégration.....	11
Figure 1.3 : Courbe contrainte/déformation d'un matériau élastique-plastique soumis à une compression. ⁸	13
Figure 1.4 : a) Structure cubique centré B2 du NiTi. b) Structure monoclinique B19' du NiTi. Les atomes de Ti et de Ni sont de couleurs différentes. ¹¹	15
Figure 1.5 : a) austénite, b) martensite déformée, c) martensite maclée.....	16
Figure 1.6: Variation de la fraction volumique de martensite au chauffage et au refroidissement. ¹²	18
Figure 1.7: Croissance préférentielle de variantes de martensite par l'application d'une contrainte. ¹⁰	18
Figure 1.8: Influence d'une contrainte sur M_s , M_f , A_s et A_f . ¹⁴	20
Figure 1.9: L'effet caoutchoutique. ¹²	21
Figure 1.10: Diagramme d'équilibre Ni-Ti. ²⁵	23
Figure 1.11 : Variation de la porosité en fonction de la température de préchauffe pour des échantillons de synthèse par combustion. ³⁴	31
Figure 1.12: Variation du pourcentage de la densité théorique d'échantillon chauffé à des vitesses et températures différentes. La vitesse de chauffe et la température imposée augmentent avec le numéro des échantillon indiqué sur l'axe des 'x'. ²⁶	33
Figure 1.13 : schémas du procédé de moulage par injection. ²⁹	35
Figure 1.14 : Essai de compression de Zhao. ³⁴	37
Figure 1.15 : Essai de compression de Oppenheimer. ³⁵	38
Figure 1.16 : a) Exemple d'essai de compression avec un échantillon 54.2% poreux; b) Variation de la résistance à la rupture par rapport à la porosité. ³⁶	38
Figure 1.17 : Essais mécaniques sur deux mousses de porosités différentes : a) Petit pores de 25 μm avec 50% de porosité; b) Pores jusqu'à 1 mm avec une porosité de 42%. ³⁷	39

Figure 1.18 : DSC des deux mousses produites par Lagoudas : a) Petit pores de 25 μm avec 50% de porosité; b) Pores jusqu'à 1 mm avec une porosité de 42%. ³⁷	39
Figure 1.19 : Récupération de volume par rapport à une déformation appliquée sur un échantillon produit par combustion, avec une porosité de 30%(2), 40%(3), 50%(4), 60%(5), 70%(6) et NiTi dense (1). ³³	40
Figure 1.20 : Variation du pourcentage de retour superélastique par rapport à la température de frittage suite à une prédeformation de 8%. ³²	41
Figure 21 : a) Variation de la limite d'élasticité du NiTi poreux (40 à 50%) par rapport à la température, la ligne pointillée correspond à la contrainte de retour superélastique; b) variation de la température de transformation M_s par rapport à la déformation imposée. ³³	42
Figure 2.1 : Schéma des différentes étapes de production des échantillons : 1) Mélange initial de poudre; 2) Moussage; 3) Pyrolyse; 4) Frittage.	45
Figure 2.2: Cycle thermique typiquement utilisé lors du frittage.	46
Figure 2.3 : Schématisation d'un appareil de DSC avec un exemple du graphique obtenu suite à l'essai. ⁴	50
Figure 2.4 : Machine de compression MTS-810 et enceinte thermique.	52
Figure 2.5 : Procédure utilisée lors des essais des compressions.	53
Figure 3.1 : Photo de la poudre initiale obtenue dans un MEB en mode électrons secondaires. La taille de particule varie entre quelques microns et un peu plus de 50 microns.	56
Figure 3.2 : Vue à plus fort grossissement de la Figure 3.1.	57
Figure 3.3 : Spectre de la poudre initiale obtenue par diffraction des rayons X.	58
Figure 3.4 : Métallographie de la poudre initiale, échantillon poli, mais non attaquée.	59
Figure 3.5 : DSC de la poudre de NiTi initiale.	60
Figure 3.6 : DTA de la poudre initiale.	61
Figure 3.7 : DTA de la poudre initiale entre 1100°C et 1240°C. Les températures des deux pics endothermiques sont identifiées.	62

Figure 3.8 : Vue du dessus et du dessous du bloc final après frittage. Une section du bloc a été coupée pour montrer qu'un frittage complet a été atteint.	66
Figure 3.9 : Cylindres usinés par électroérosion.	67
Figure 3.10: Coupe du cylindre # 11 montrant la porosité : a) Vue générale, b) Vue à plus fort grossissement. L'échantillon était poli et imprégné d'époxy transparent. Le métal poli est noir sur la photo.	71
Figure 3.11 : Coupe du cylindre #9 montrant la porosité: a) Vue générale, b) Vue à plus fort grossissement. L'échantillon était poli et imprégné d'époxy transparent. Le métal poli est noir sur la photo.	72
Figure 3.12 : Microstructure du cylindre d'un échantillon fritté 2 heures à 1160°C, observation au MEB en mode électrons rétrodiffusés.	74
Figure 3.13 : Microstructure du cylindre #1, observation au MEB en mode électrons rétrodiffusés.	74
Figure 3.14 : Microstructure du cylindre #1, observation au MEB en mode électrons rétrodiffusés. Au-dessus sont présentés les spectres d'énergies de rayons X (EDS) obtenus pour chaque phase.	75
Figure 3.15 : Spectre de l'échantillon #1 obtenu par diffraction des rayons X.	77
Figure 3.16 : DSC du NiTi après pyrolyse. Les chiffres soulignés représentent l'aire de chaque pic en Joules.	79
Figure 3.17 : DSC du bloc poreux de NiTi après frittage. Les chiffres soulignés représentent l'aire de chaque pic en Joules.	80
Figure 3.18: Première compression de l'échantillon #6 à température ambiante.	82
Figure 3.19: Première et deuxième compressions de l'échantillon #6.	84
Figure 3.20: Essai de compression complet de l'échantillon #6.	85
Figure 3.21: Essai de compression complet de l'échantillon #1.	86
Figure 3.22 : État final des cylindre suite à l'essai de compression cyclique.	87
Figure 3.23 : Vue interne de l'échantillon #6 une fois cassé en laboratoire.	88

LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS

A_f : Température de fin de transformation austénitique

A_s : Température de début de transformation austénitique

M_f : Température de fin de transformation martensitique directe

M_s : Température de début de transformation martensitique directe

AMF : Alliage à Mémoire de Forme

AMT : Advanced Materials Technologies

CNRC : Conseil National de Recherches du Canada

DSC : Calorimétrie Différentiel à balayage

DTA : Analyse Thermique Différentielle

EDM : Usinage par Électroérosion

EDS : Spectroscopie d'énergie d'émission des rayons X

ÉTS : École de Technologie Supérieure

IMI : Institut des Matériaux Industriels

MEB : Microscope Électronique à Balayage

NiTi : Intermétallique composé à 50% de nickel à 50% de titane (atomique)

LISTE DES ANNEXES

Annexe A Structure des pores des échantillons testés en compression	97
Annexe B Courbes contrainte-déformation obtenues lors des essais de compression .	104

INTRODUCTION

Le corps humain est une machine très complexe, il est composé de plusieurs éléments qui interagissent pour permettre à une personne de faire ses activités de tous les jours. Une de ces composantes est l'os, il est l'armature du corps. Le squelette humain permet au corps d'avoir une rigidité tout en ayant la possibilité de bouger grâce aux muscles et tendons qui s'y rattachent.

L'os est un matériau vieux de 500 millions d'années. Il a la particularité d'être un matériau, comme le bois, qui est vivant et dynamique. Quand il est cassé, il se répare et avec le temps retrouve son intégrité. Cependant, il y a des situations où l'os n'arrive pas à regagner sa forme, il est trop sévèrement endommagé ou encore, avec l'âge et/ou la maladie, n'est plus capable de jouer son rôle de soutien et de protection. La chirurgie orthopédique est alors souvent nécessaire. On doit remplacer l'os endommagé ou malade par un matériau de source externe, souvent artificiel.

Les matériaux utilisés ont évolué avec la recherche médicale et un idéal du matériau de remplacement doit être conçu. Ce matériau doit pouvoir complètement s'intégrer à la structure osseuse et biologique tout en effectuant son rôle de support ou de remplacement. Son interaction doit être la plus transparente possible. En d'autres mots, le corps humain ne doit pas être capable de faire la différence entre l'os original et le matériau de remplacement. Cet idéal n'a pas encore été atteint. Ce qui se rapproche le plus est l'os de donneurs d'organes, mais ceci ne s'applique pas toujours et est limité par le nombre et la compatibilité des donneurs.

Un matériau produit artificiellement est donc recherché. Aujourd'hui, le titane et l'acier inoxydable sont les deux matériaux les plus utilisés. Ceci est principalement dû à leur résistance contre les réactions néfastes avec les fluides du corps. Ils sont cependant beaucoup plus rigide que l'os. On cherche donc des matériaux qui ont une aussi bonne

biocompatibilité chimique que le titane mais une rigidité moindre. En fait, on vise une rigidité d'environ 18 GPa pour le remplacement de l'os corticale (l'os structural du corps).

Un matériau qui montre un bon potentiel est le nickel-titane (NiTi). Celui-ci est composé d'environ 50% de nickel et de 50% de titane. Il montre une biocompatibilité chimique similaire à celle du titane tout en ayant une rigidité, ou module d'élasticité, d'environ 40 GPa, soit 3 fois plus faible que celui du titane.

Un implant poreux permet l'ostéointégration de l'os dans l'implant. Ceci veut dire que l'implant est infiltré par de la matière osseuse. Ceci permet un lien beaucoup plus intime entre l'os et l'implant et permet de réduire les problèmes de descellement des implants. Pour ceci il faut cependant que la porosité soit ouverte et de la bonne taille, de 400 à 500 μm . Il devient alors intéressant d'utiliser le NiTi sous forme poreuse pour faire un implant qui a des propriétés mécaniques similaires à celles de l'os.

En plus de son module d'élasticité plus bas, le NiTi a aussi la particularité d'être un Alliage à Mémoire de Forme (AMF). Ces matériaux peuvent regagner leur forme originale lorsqu'il sont chauffés au-dessus d'une température donnée. Il peuvent aussi avoir un comportement dit superélastique quand ils sont déformés tout juste au-dessus de cette même température. Pour le NiTi dense, la déformation qui peut être restaurée est d'au maximum 8%. Ceci permettrait de produire des implants qui changent de forme à la température du corps ou qui peuvent suivre la grande déformation récupérable de l'os humain (1.5%).

Le NiTi poreux est un produit qui existe déjà dans le monde des implants osseux. Il est principalement produit par la combustion ou le frittage de poudres élémentaires dans des conditions bien spécifiques pour produire un alliage poreux, mais intègre.

Les chercheurs de l'Institut des Matériaux Industriels (IMI) ont développé une nouvelle technique de production de métaux poreux en utilisant un mélange de poudre préalliée et d'un polymère qu'on fait mousser. Le gâteau poreux de métal et de polymère est ensuite pyrolysé pour éliminer le polymère. On obtient ainsi une structure délicate de poudre de métal poreuse que l'on fritte à haute température. Ainsi la structure se consolide et on produit un métal poreux.

Le but de ce travail de recherche était de caractériser, principalement du point de vue mécanique, les propriétés d'une mousse de NiTi produite avec cette nouvelle technique, ceci dans l'optique de pouvoir, un jour, l'utiliser pour produire des implants osseux. Puisque ceci n'avait jamais été fait, plusieurs variables ont dû être déterminées par expérimentation en se fiant sur l'expérience de l'IMI dans la production de titane poreux.

La première partie de ce travail concerne la revue de la littérature pertinente sur l'os humain, les implants osseux et sur les caractéristiques du NiTi. La procédure expérimentale utilisée est ensuite exposée pour illustrer chaque étape qui a été réalisée lors de la production, la manipulation et la caractérisation du NiTi poreux produit.

La dernière partie de ce travail traite des résultats obtenus et ce principalement des points de vue mécanique et structural. De plus, il y a une discussion de la valeur et de la signification de ces résultats pour la future utilisation de ce NiTi poreux dans les implants.

CHAPITRE I : REVUE DE LA LITTÉRATURE

Avant d'exposer les expérimentations qui se rapportent à cette maîtrise, il est nécessaire de faire une revue de la littérature qui s'y applique. Ceci est la base sur laquelle le projet a été construit et est donc une partie essentielle à la compréhension du sujet.

Cette section débute par un exposé sur la nature et les propriétés de l'os humain, suivi d'une revue des caractéristiques recherchées dans un implant osseux. Une explication des propriétés AMF du NiTi et des raisons l'amenant à être utilisé comme biomatériaux sera présentée ainsi que les différentes méthodes de production de NiTi dense et poreux.

1.1 L'os humain

L'os humain est un matériau vivant, dynamique et complexe qui pourrait être décrit sur plusieurs centaines de pages; plusieurs livres le font.¹⁻³ Ici, seulement un sommaire des propriétés biologiques et mécaniques de l'os sera vu dans le but de mieux comprendre les applications des implants.

D'un point de vue biologique, l'os a cinq rôles dans le corps humain. Il accomplit principalement le rôle de soutien et de protection du corps, mais permet aussi le mouvement grâce à tous les muscles et tendons qui utilisent le squelette comme système de leviers. De plus, les os sont un endroit de stockage de graisse et minéraux. Finalement, certains os d'adultes sont responsables de la production de globules sanguins rouges et blancs.¹

L'os est composé principalement de deux phases. Environ 50% du volume est organique et est composé principalement de fibres de collagène (45%) et d'autres protéines (5%). Le rôle de ces autres protéines n'est pas encore clair, mais certaines semblent jouer un rôle dans la calcification et la fixation de l'hydroxyapatite aux fibres

de collagène. L'hydroxyapatite ($[3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2] \cdot (\text{HO})_2$) occupe l'autre moitié inorganique. On obtient ainsi un composite naturel où l'hydroxyapatite apporte une rigidité et une bonne capacité à supporter des charges alors que le collagène confère à l'os la flexibilité.³

On rencontre dans l'os trois types de cellules : les ostéoblastes, les ostéocytes et les ostéoclastes. Les ostéoblastes sont responsables de la production d'os, principalement de collagène et de tissu qui se calcifiera en hydroxyapatite. Les ostéocytes sont des ostéoblastes qui sont emprisonnés dans la matrice osseuse et reliés ensemble par des canalicules (Figure 1.1). Les ostéoclastes sont les cellules responsables de la résorption de l'os. Grâce à ces cellules, le remaniement et la consolidation de la masse osseuse sont possibles.²

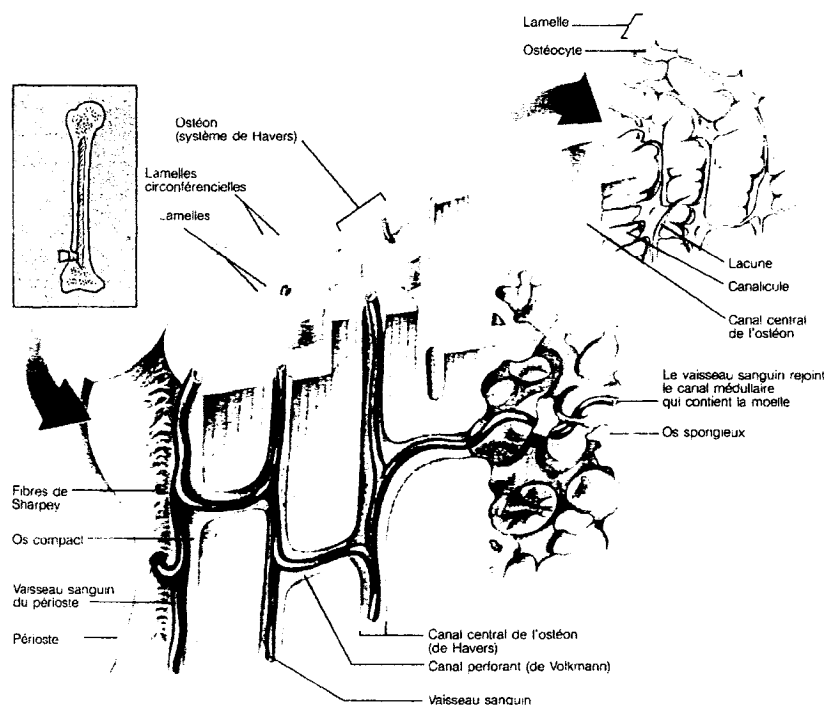


Figure 1.1: Section d'un os long.¹

L'os est un organe dynamique qui se reconstruit continuellement et qui peut se réparer. Le remaniement de la masse osseuse est un processus continu qui se produit à des

endroits et des temps différents. En effet, ceci est effectué par des unités de remaniement qui agissent toujours de la même manière pour éliminer la vieille masse osseuse et la remplacer par une nouvelle. Ceci semble indiquer que ce mécanisme est contrôlé localement par le microenvironnement de l'os. Ce mécanisme se produit toujours suivant les étapes suivantes : activation des ostéoclastes, résorption de la vieille masse osseuse par les ostéoclastes suivie par la réparation du défaut par les ostéoblastes qui produisent de la nouvelle masse osseuse. Les mécanismes d'activation de ce processus ne sont pas encore très clairs. Ce processus prend un temps estimé de 3 à 4 mois, mais diffère selon la structure de l'os.^{2,3}

Il y a deux grandes structures d'os : l'os compact ou cortical et l'os spongieux. L'os cortical est le plus dense des deux et est caractérisé par une structure de canaux que l'on nomme ostéons. La Figure 1.1 montre bien qu'au centre de ces canaux passent des vaisseaux sanguins. Les ostéons sont en majorité alignés selon l'axe de l'os car ils sont à la source de la résistance mécanique de l'os. On peut les voir comme les fibres d'un morceau de bois. La Figure 1.1 montre aussi la structure beaucoup plus aérée de l'os spongieux. Il est composé de fines travées d'os. C'est ici que les fonctions de stockage et de formation de globules sont effectuées. La moelle osseuse occupe de 85% à 75% du volume total de l'os spongieux. Il y a donc beaucoup plus de volume d'interaction biologique comparé à l'os cortical qui a de 80% à 90% de son volume occupé par de la matière calcifiée.³ L'os spongieux sert aussi de renfort structural à l'os cortical et ainsi améliore les propriétés mécaniques de l'os comme un tout.

D'un point de vue mécanique, l'os se divise aussi selon sa structure. Le tableau 1.1 montre les différentes propriétés des parties de l'os. Il est important de comprendre que le pourcentage d'os compact et spongieux varie selon les différentes parties du squelette. Par exemple : les vertèbres sont en majorité constituées d'os spongieux, alors que le milieu du radius (avant bras) est à plus de 95% constitué d'os cortical. Les propriétés de l'os varient même d'un point à l'autre. Pour cette raison, les propriétés des

os compacts et spongieux sont séparées dans le tableau 1.1.³ Il est à noter que l'os cortical est anisotrope. Dû à la direction préférentielle des ostéons, les propriétés dans la direction de ceux-ci sont plus élevées.

Tableau 1.1 : Propriétés moyennes d'os compact et spongieux de l'humain.^{2,3}

Os	Module de Young E (GPa)	Limite d'élasticité R_e (MPa)	Résistance à la rupture R_m (MPa)	Allongement à la rupture e (%)
Cortical dans l'axe	18	130	140 en tension et 200 en compression	1.5 en tension
Cortical transverse	12	--	65	--
Cortical Cisaillement	3.3	--	69	--
Spongieux	0.1 à 3.5	--	--	--

1.2 Propriétés et nécessité des implants osseux

Les implants osseux ont un grand rôle à jouer: remplacer ou consolider une section du squelette humain. Pour ce faire, il est logique de penser que l'implant idéal soit un morceau d'os lui-même. Ceci implique la possibilité de faire croître de l'os humain ou d'en prélever d'un cadavre pour transplantation. La réserve d'os de cadavre est cependant limitée et la production par croissance n'est pas encore possible. De plus, l'os ne peut pas être utilisé dans tous les cas de maladie ou de chirurgie orthopédique.

Bien que l'implantation d'os artificiellement «cultivé» ne soit pas encore une réalité, on peut travailler sur la conception des implants pour s'y rapprocher. On peut alors

diminuer l'importance des problèmes encourus avec l'implantation d'une matière étrangère dans le corps. De plus certaines maladies comme l'arthrite, qui affecte le cartilage des joints, imposent le remplacement de certaines parties du squelette par des pièces artificielles et donc nécessitent le développement d'implants performants.

L'os humain est un produit de millions d'années d'évolution. Il n'est donc pas facile de lui trouver un remplacement. Ce que l'on recherche dans un implant osseux, c'est une imitation de l'os en ce qui concerne les aspects chimique, biologique et mécanique.

1.2.1 Aspect mécanique

Un des grands problèmes avec les implants osseux est la résorption de l'os qui entoure l'implant. Ceci cause le descellement de l'implant et l'échec de l'opération. La cause de la résorption est une diminution des contraintes appliquées localement à l'os entourant l'implant. Ceci semble activer les ostéoclastes qui éliminent l'os non sollicité. En effet, les implants sont en général plus rigides que l'os. Les métaux et céramiques ont des modules d'élasticité allant de 100 à 400 GPa. L'os, comme il a été vu, a un module d'élasticité variant entre 3 et 20 GPa.⁴ Comme dans un composite, les contraintes appliquées à un matériau composé de plusieurs phases ne sont pas réparties également dans chacune des phases. Plus une phase est rigide, plus elle supportera de charge. Si l'implant est plus rigide que l'os, il supporte une plus grande partie de la charge. C'est de cette manière qu'un implant osseux peut canaliser la charge et activer la résorption de l'os (l'atrophie de non-usage).

Il a été montré que l'immobilisation complète d'un patient pour un an peut apporter une perte de 40% de sa masse osseuse par manque de sollicitation. Rester une demi-heure par jour debout peut éliminer cet effet. La relation entre le gain de masse osseuse et la sollicitation mécanique n'est pas linéaire. La masse osseuse subit une forte augmentation avec peu de sollicitation, mais se stabilise avec une augmentation de

l'effort. Ceci se voit par le fait que le gain en masse osseuse de gens actifs se limite à quelques pourcents.³

Donc, plus un implant peut permettre à l'os de supporter des charges, moins il y a de chances qu'il y ait résorption. Il faut viser l'obtention d'un module d'élasticité le plus près possible de celui de l'os qui lui sera adjacent.

L'os a un retour élastique élevé allant jusqu'à 1.5%. Il est aussi vital qu'un implant soit capable de suivre la déformation de l'os. Un implant déformé, brisé ou qui casse une portion de l'os auquel il est fixé est un échec encore plus important que son descellement. Les matériaux typiquement utilisés en chirurgie orthopédique ont une déformation élastique de moins de 0.2%.

1.2.2 Aspects chimique et biologique

La biocompatibilité chimique ou biologique d'un implant peut être caractérisée de trois manières : bioinerte, bioactif ou bioincompatible. Un implant bioinerte ne provoque pas de réaction négative des tissus environnants, il est simplement enveloppé de fins tissus granuleux pour l'isoler. Un matériaux bioactif interagit de manière positive avec les tissus et prend part aux différents mécanismes de régénération. C'est ce qui est recherché dans tous bons implants. Ce qui n'est pas voulu, c'est un matériau bioincompatible. Celui-ci provoque une réaction négative du corps et l'échec éventuel de l'implant.⁵

Chimiquement, un implant doit être stable dans le corps humain, et ceci à long terme si l'implant est permanent. Ceci veut dire qu'il ne doit pas se dégrader ou se corroder dans le corps. Le milieu aqueux du corps humain est salin et donc corrosif pour beaucoup de métaux. La corrosion d'un implant implique d'abord une dégradation résultant en un

changement de sa taille, de sa forme et en la libération de matières potentiellement toxiques. Il peut alors se desceller ou induire une infection, le rendant non fonctionnel.⁵

1.2.3 Les implants poreux

Une des nouvelles techniques envisagées pour éviter la résorption de l'os est l'utilisation d'implant poreux. Les implants poreux luttent contre le phénomène de résorption de deux manières. Premièrement et de manière plus simple, la porosité du matériau diminue sa rigidité effective. La porosité implique qu'il y a moins de matière pour supporter la charge en comparaison à un implant dense de même dimension. Ainsi, le module d'élasticité est réduit. La diminution de l'écart de propriétés mécaniques entre l'os et l'implant aide à limiter le phénomène de résorption.

Deuxièmement, la possibilité de l'ostéointégration de l'implant est aussi bénéfique. Un implant poreux a une surface spécifique beaucoup plus élevée qu'un implant 100% dense, de 5 à 10 fois plus grande.⁶ Il y a plus de surface pour l'adhérence de cellules et pour une pénétration de l'os dans l'implant. Ceci veut dire que le contraste mécanique sera encore moins important car il y aura une région de transition entre l'implant et l'os (voire Figure 1.2). La région où l'os a pénétré devient un composite de implant et de l'os qui partagent le chargement mécanique.

L'ostéointégration permet aussi une meilleure fixation de l'implant. La pénétration de l'os implique un lien mécanique fort entre l'implant et l'os. On évite le mouvement de l'implant et ainsi certains problèmes d'abrasion.

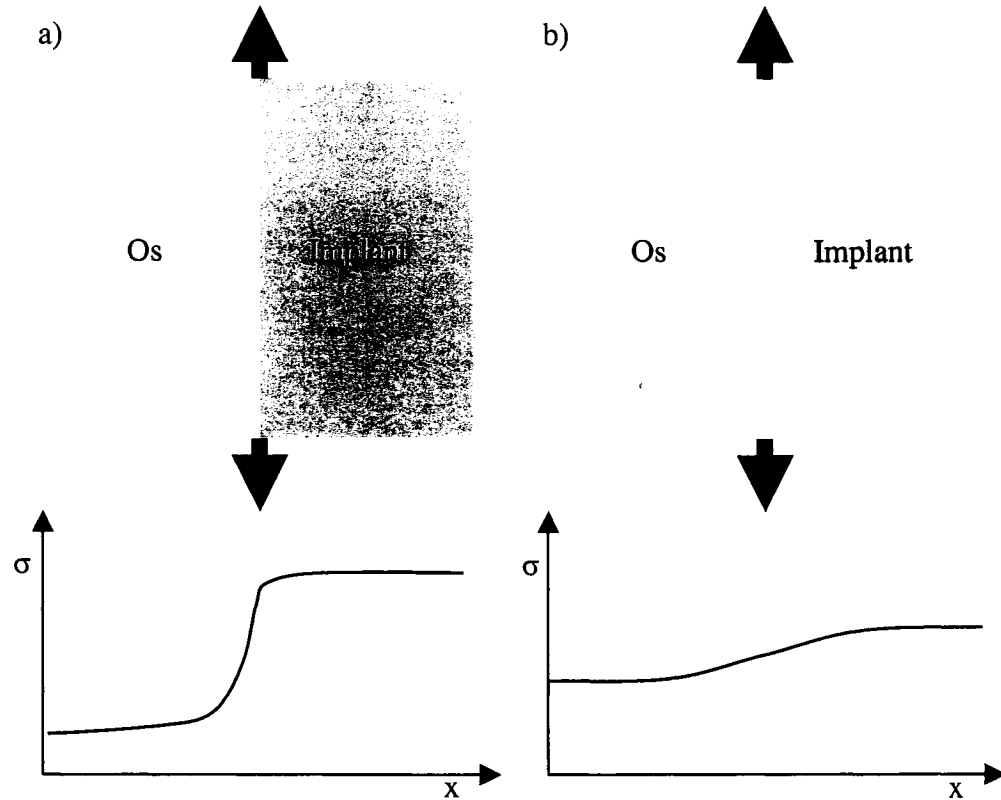


Figure 1.2 : Variation de la contrainte σ à l'interface os / implant : a) interface os / implant 100% dense; b) interface os / implant poreux avec ostéointégration.

Les implants poreux semblent prometteurs mais il y a tout de même certaines préoccupations à leur utilisation. Bien que la porosité donne un meilleur jumelage des propriétés mécaniques, c'est aussi la source d'autres problèmes potentiels.

L'augmentation de la surface spécifique rend les possibilités de corrosion d'autant plus grandes. Si le matériau a de petits problèmes de corrosion qui sont acceptables dans un implant 100% dense, il est fort probable que le problème devienne inacceptable pour l'implant poreux. Il a été démontré que des implants poreux libèrent plus de métal ionique qu'un métal dense, mais que cette augmentation n'était pas du même ordre de grandeur que l'augmentation de la surface.⁷

La porosité exige une stérilisation plus attentive. Un implant poreux est plus isolant thermiquement qu'un implant dense. Il faut donc revoir les temps et températures de stérilisation pour ces implants. Dépendant du mode de production de l'implant poreux, il faut aussi porter une attention à la présence de corps étrangers dans les pores de l'implant. Tout au long de sa production, différentes matières dangereuses, comme un liquide de refroidissement lors de l'usinage par exemple, pourraient se loger dans les pores et ne pas être éliminées lors de la stérilisation.

Le comportement en fatigue de l'implant sera certainement affecté par sa porosité. Le nombre de cycles de contrainte que subissent les os du corps humain sont de l'ordre de 10^8 pour toute une vie.⁶ Il est donc primordial de vérifier que l'implant ait une bonne résistance en fatigue et une bonne ténacité. Si les propriétés superélastiques sont exploitées, elles ne devraient pas changer avec le temps. Ceci peut être facilité par un précyclage de l'implant (voir la section 1.3.1.).

Il est aussi nécessaire de considérer le phénomène d'usure. Un implant poreux qui n'est pas bien fixé à l'os ou qui frotte contre un autre matériau implanté peut être la source de particules d'usure dans le corps. La nature poreuse de l'implant implique que certaines parties à la surface de celui-ci ne tiennent que par de petits ponts minces et faibles. Idéalement, une ostéointégration de l'implant permettra de fixer l'implant à l'os et évitera son usure. Si ceci ne se produit pas, en plus de la production de particules étrangères, il pourrait y avoir usure de l'os dû à des micromouvements de l'implant dans son socle.

Il est important de noter qu'il ne suffit pas d'avoir un matériaux poreux pour avoir de l'ostéointégration. À part des comportements de biocompatibilité et de résistance à la corrosion du matériau, il faut une porosité appropriée. Il faut qu'elle soit ouverte, c'est-à-dire que les pores soient interconnectés par des fenêtres ou trous qui vont permettre le

déplacement des fluides du corps. De plus, la taille des pores est aussi importante. À partir de quelques microns (μm), on obtient une infiltration de tissus fibreux dans les pores, mais pour obtenir une pénétration de tissu minéralisé (os), on doit augmenter la taille des pores. Ceci débute à $50\ \mu\text{m}$ et l'organisation et la vitesse d'intégration augmentent avec la taille des pores. On obtient une taille optimale de pores entre 400 et $500\ \mu\text{m}$. À cette taille, il y a la formation rapide d'ostéons, l'élément structural de base de l'os cortical.²

L'attrait des matériaux poreux vient aussi de la possibilité d'avoir un phénomène de capillarité. Dépendant du matériau utilisé, il est possible d'avoir une mousse qui va aspirer les liquides biologiques dans sa structure. Ceci se produit quand on jumelle la bonne taille de pores (400 et $500\ \mu\text{m}$) avec une bonne mouillabilité du matériau. Ainsi, l'ostéointégration de l'implant est encore plus favorisée.

Le comportement mécanique des matériaux poreux diffère de celui des matériaux denses. Typiquement la courbe de contrainte/déformation est caractérisée par la présence d'un plateau de densification qui n'est pas présent pour un matériau dense. La Figure 1.3 montre une courbe typique pour un matériau élastique-plastique comme un métal.

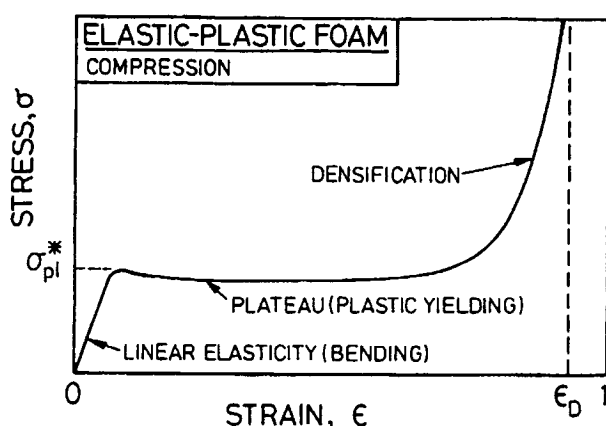


Figure 1.3 : Courbe contrainte/déformation d'un matériau élastique-plastique soumis à une compression.⁸

Le plateau est causé par la déformation et la rupture des ponts de matière qui forment la matrice poreuse du matériau. Leur déformation n'est pas uniforme, mais est initialement concentrée sur les ponts plus chargés de par leur orientation préférentielle (généralement perpendiculaire à la charge appliquée). La déformation de ces ponts sollicite d'autres ponts initialement moins chargés et ainsi de suite. Une fois que ce processus évolue assez pour que les parois supérieures et inférieures des pores commencent à se toucher, il y a une densification du matériau et un retour à un comportement plus typique d'un matériau dense.⁸

1.3 Le NiTi comme biomatériau

1.3.1 Description de l'alliage à mémoire de forme NiTi

Le comportement de mémoire de forme et de superélasticité de l'alliage équiatomique de nickel et de titane est bien connu. Ces propriétés ont été découvertes en 1961 par Buehler et al.⁹ Depuis ce temps, la recherche dans la métallurgie et les applications des AMF ont beaucoup évolué.^{9, 10}

Un alliage à mémoire de forme peut être déformé à basse température et il regagnera sa forme lorsqu'il sera chauffé. À la base du phénomène de mémoire de forme, il y a la transformation martensitique réversible de la structure cristalline du métal. Le NiTi est stable à haute température sous une forme austénitique de structure cubique centrée B2 (CsCl). Lorsqu'on diminue la température, il y a une transformation martensitique qui se produit et on obtient une nouvelle structure de type B19' (monoclinique), la Figure 1.4 montre bien les deux structures.

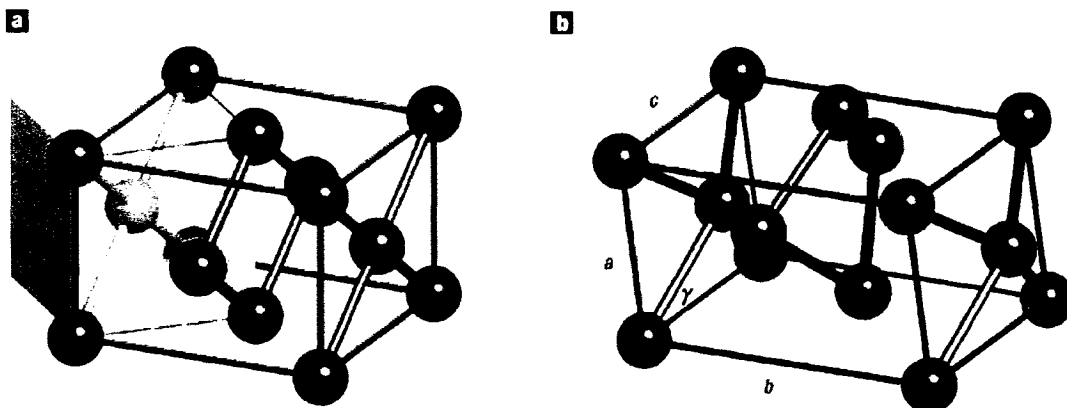


Figure 1.4 : a) Structure cubique centré B2 du NiTi. b) Structure monoclinique B19' du NiTi. Les atomes de Ti et de Ni sont de couleurs différentes.¹¹

La transformation martensitique du NiTi est similaire à celle que l'on obtient dans les aciers, c'est-à-dire qu'elle "est une transition structurale displacive du premier ordre présentant une déformation homogène de réseau cristallographique, constituée essentiellement par un cisaillement".¹² Ceci veut dire qu'il y a un déplacement de plusieurs atomes en même temps sur une très petite distance (plus petite qu'une distance interatomique) et qu'il en résulte une déformation en cisaillement du cristal. C'est analogue à la transformation cristallographique lors du maillage.

La différence entre la transformation que l'on trouve dans l'acier et celle dans le NiTi est que l'énergie qui est associée à la transformation est plus petite dans le NiTi. En effet, la variation de l'énergie libre d'une transformation martensitique peut se diviser en quatre parties: l'énergie de surface, l'énergie de volume transformé, l'énergie élastique emmagasinée et l'énergie de déformation plastique. Dans les AMF, deux de ces termes sont très petits et peuvent être négligés. Premièrement, puisque l'interface entre la lentille de martensite formée et l'austénite est cohérente, le terme d'énergie de surface est grandement diminué. Deuxièmement, il y a un mécanisme d'accommodement qui se produit lors de la formation de la martensite. La transformation martensitique se produit par germination et croissance de lentilles. Ces lentilles ont une structure cristalline

différente de l'austénite et subissent des déformations, car elles doivent tout de même occuper le même volume qu'avant la transformation. Ces déformations peuvent se produire grâce à deux mécanismes: la déformation plastique ou le maclage. Dans les AMF, c'est le maclage qui se produit en général¹³. Ceci permet d'obtenir la déformation voulue tout en gardant la continuité cristallographique (voir Figure 1.5).

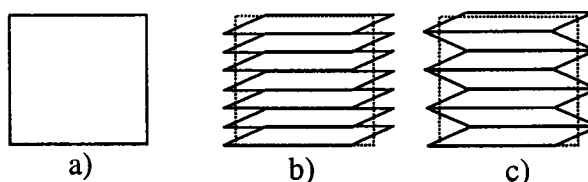


Figure 1.5 : a) austénite, b) martensite déformée,
c) martensite maclée.

Le maclage, qui est représenté à la Figure 1.5c), montre deux variantes de martensite qui se compensent l'une et l'autre pour qu'il y ait une déformation moyenne nulle. En réalité, il existe 24 de ces variantes dans le système cubique et c'est pour cela que l'on ne voit pas de déformation macroscopique lors du refroidissement d'un AMF due à la transformation martensitique.

L'accommodation de la martensite et l'interface cohérente austénite-martensite font qu'il ne reste que les termes d'énergie de volume transformé et d'énergie élastique emmagasinée qui contrôlent la transformation martensitique. Ceci permet d'activer la germination avec de petites variations de température (de 20 à 100 K pour le NiTi). De plus, les interfaces austénite-martensite sont très mobiles grâce à la petite quantité d'énergie nécessaire à la transformation directe et inverse. Il est à noter que Olson et Cohen¹³ ont montré expérimentalement que la moitié de l'énergie libre associée à la transformation martensitique est emmagasinée en déformation élastique et n'est donc pas perdue.

La mobilité des interfaces et les multiples variantes de martensite sont à la base du comportement mémoire de forme du NiTi. Avant d'expliquer ce phénomène, il est cependant nécessaire de clarifier les différents stades de la transformation martensitique et de la transformation inverse. La transformation martensitique débute à une température donnée (M_s) et se termine quand tout le métal a été transformé à une température plus basse (M_f). La situation est la même pour la transformation inverse, mais les températures de début (A_s) et de fin (A_f) ne sont pas les mêmes que M_s et M_f . Ceci peut être représenté par une boucle d'hystérésis en température suite au chauffage et au refroidissement. On voit sur la Figure 1.6 la variation de la fraction volumique de martensite lors du chauffage et du refroidissement. L'ampleur de l'hystérésis est une mesure de l'énergie nécessaire à la transformation.

Le phénomène de mémoire peut se produire lorsqu'on chauffe un AMF au-dessus de la température A_s . Lors du refroidissement les différentes variantes de martensite se sont formées aléatoirement et aucune déformation macroscopique n'est présente. Quand on déforme le métal dans cet état, les contraintes de cisaillement induites favorisent la croissance des variantes qui produisent une déformation dans le même sens que la contrainte appliquée, au détriment des autres variantes qui décroissent. Ceci se fait grâce à la grande mobilité des interfaces entre variantes. La Figure 1.7 montre bien le phénomène.

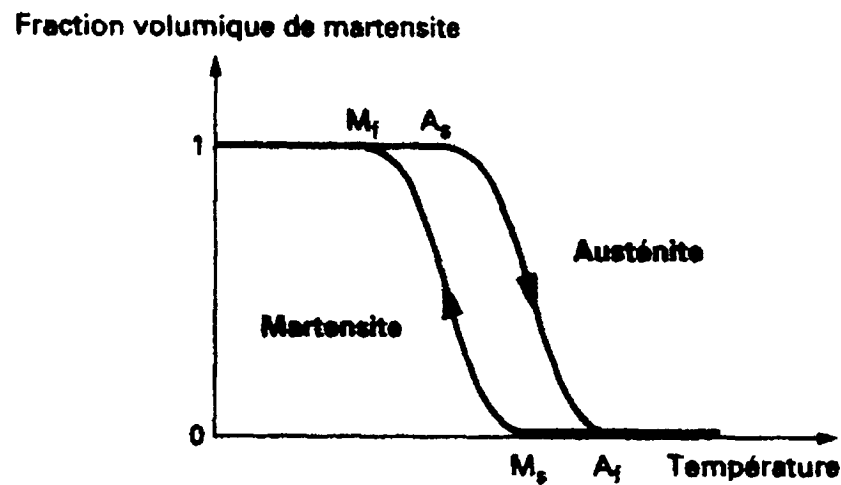


Figure 1.6: Variation de la fraction volumique de martensite au chauffage et au refroidissement.¹²

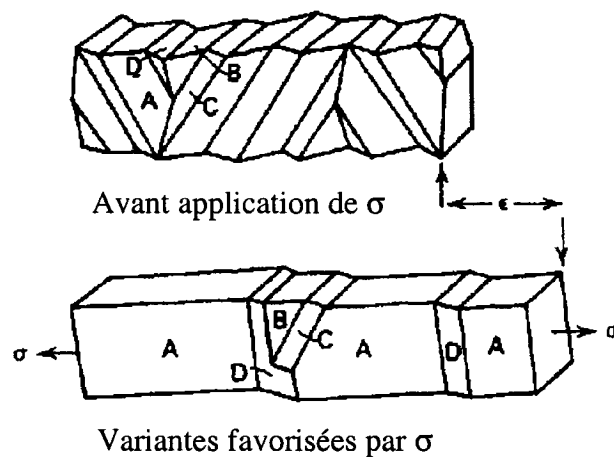


Figure 1.7: Croissance préférentielle de variantes de martensite par l'application d'une contrainte.¹⁰

Suite à l'application d'une contrainte, la déformation est permanente sous la température A_s . C'est en chauffant la pièce déformée au-dessus de A_s qu'apparaît le phénomène de mémoire de forme. La transformation inverse induit une déformation qui ramène la pièce à sa forme initiale. C'est ici que la continuité cristallographique est importante.

Puisque chaque atome n'a bougé que très peu, il peut regagner sa position initiale de la phase mère austénitique. Dans le NiTi, il y a trois chemins possibles de la structure B19' vers la structure B2. Cependant, seulement un de ces chemins ne résulte pas en la destruction de l'ordre initial de la phase mère ordonnée et d'une augmentation de l'énergie du système. Ceci assure la réversibilité de la structure en favorisant le retour à l'ordre initial des atomes de la phase mère et donc le phénomène de mémoire de forme. Quand la température dépasse A_f , on retrouve entièrement la forme initiale.

En plus d'une variation de la température, puisque le résultat de la transformation martensitique est la déformation du réseau cristallin, l'application d'une contrainte et donc d'une déformation incite la germination et la croissance de la martensite. En effet, si le métal est entre M_s et M_f , l'application d'une contrainte favorise la croissance de la martensite. Or, on peut voir ceci comme une augmentation des températures de transformation. Ceci peut être expliqué par l'équation de Clapeyron modifiée et est montré graphiquement sur le diagramme d'état à la Figure 1.8.

$$\text{Équation de Clapeyron : } \left(\frac{d\sigma}{dT} \right)_{eq} = \frac{\Delta h}{TV_m \varepsilon}$$

Où : Δh = Enthalpie de formation de la martensite

V_m = Volume molaire de martensite

T = Température

ε = Déformation

σ = Contrainte

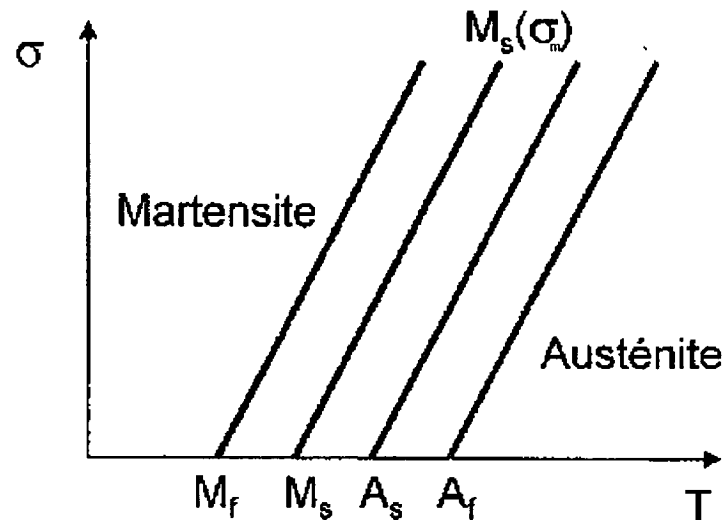


Figure 1.8: Influence d'une contrainte sur M_s , M_f , A_s et A_f .¹⁴

L'influence de la contrainte sur les températures de transformation est la source du phénomène de superélasticité. Si on déforme un AMF au dessus de la température A_f , la contrainte que l'échantillon subit peut causer deux phénomènes: la déformation plastique du matériau par création et déplacement de dislocations (glissement) ou la déformation par transformation martensitique de l'austénite. Le mécanisme nécessitant la plus petite contrainte se produira en premier. Lorsque la transformation martensitique demande une contrainte plus basse, on obtient le phénomène de superélasticité. Ceci veut dire que l'on peut déformer la pièce (jusqu'à 8% en traction pour le NiTi) et que, quand on retire la contrainte, la pièce retrouve sa forme initiale par retour superélastique. La transformation inverse est obtenue car au-dessus de A_f , en l'absence d'une contrainte, la phase austénitique est favorisée d'un point de vue thermodynamique.

Un autre phénomène qui se produit dans les AMF est l'effet caoutchoutique. Ceci se produit lorsqu'on applique une contrainte à un AMF qui est en dessous de M_f et qu'il y a eu déformation suivie d'un vieillissement d'environ 14 heures sous la phase martensitique.¹³ On obtient alors un effet similaire à la superélasticité mais en restant

toujours sous forme martensitique. Bien que ce phénomène ne soit pas encore totalement compris, on peut l'expliquer par un mouvement partiel des interfaces entre variantes.¹² Le résultat de ce processus est qu'il y a une diminution du module d'élasticité apparent de la martensite. La Figure 1.9 montre bien ce comportement.

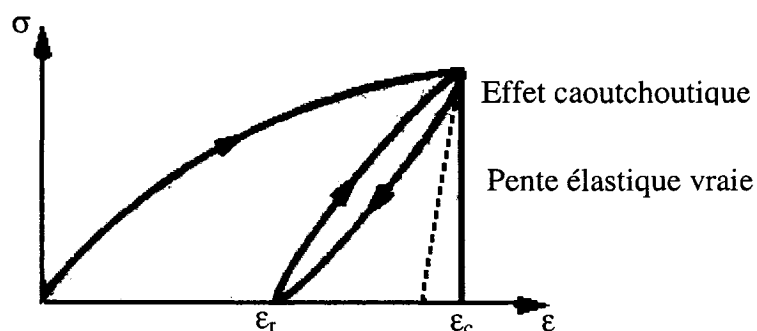


Figure 1.9: L'effet caoutchoutique.¹²

Les AMF ont aussi la possibilité d'avoir un comportement à double sens. Ils peuvent retourner à une forme donnée lors du chauffage et lors du refroidissement. Pour ce faire, il faut introduire des contraintes résiduelles dans le matériau qui incitent la germination et la croissance de certaines variantes de martensite lors du refroidissement. Ces contraintes résiduelles peuvent être produites par déformation excessive, par vieillissement sous contrainte ou par cyclage thermique. Il faut entraîner le matériau pour que l'énergie associée au défaut produisant les contraintes internes soit la plus basse pour une variante de martensite donnée. Ceci favorise cette variante par rapport aux autres et donne une déformation moyenne non nulle lors de la transformation martensitique au refroidissement.

Bien que pour les alliages presque équiatomiques de nickel et de titane complètement recuits, la transformation martensitique se produit de la phase mère B2 à la phase monoclinique B19', ceci n'est pas le cas pour les alliages cyclés thermiquement ou mécaniquement et ceux qui sont plus riches en Ni. En effet, on observe alors une

transformation en deux étapes. La phase B2 se transforme premièrement en une phase R de structure rhomboédrique et ensuite cette phase se transforme en B19'. Cette première transformation est du type martensitique aussi, mais implique un niveau d'énergie plus faible que celle pour passer directement à la phase monoclinique. En effet, l'hystérésis associée à cette transformation est de quelques degrés seulement.

Le diagramme d'équilibre nickel-titane montre bien la région restreinte de l'intermétallique NiTi à basse température (voir Figure 1.10). On voit que le nickel est soluble dans l'intermétallique, mais qu'à basse température la limite de solubilité baisse à 50.5% Ni.¹³ Il est donc possible d'avoir précipitation si on vieillit l'alliage. Des précipités métastables de Ti_2Ni_3 et de Ti_3Ni_4 ont été observés. Le Ti_3Ni_4 est intéressant puisqu'il se forme au début du vieillissement, à basse température, sous forme de plaquettes cohérentes qui modifient les propriétés de l'alliage. En effet, la précipitation du Ti_3Ni_4 permet un bon durcissement structural. À l'équilibre, ces phases se transforment en $TiNi_3$ ce qui a un effet négatif sur les propriétés mécaniques du matériau.¹⁵

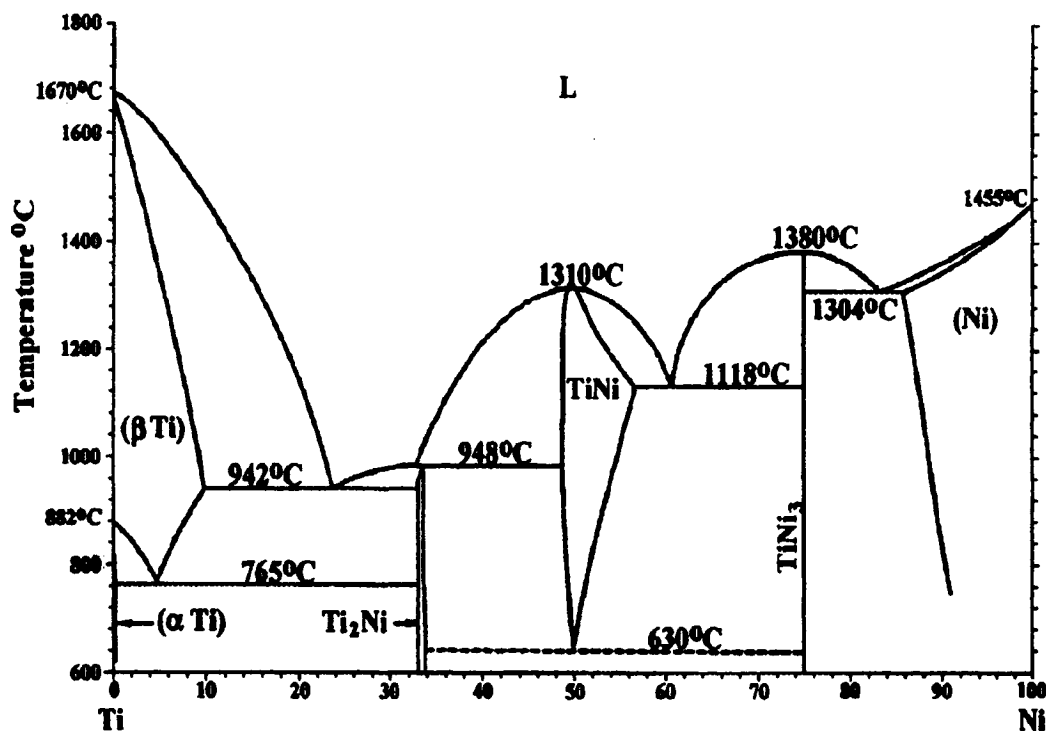


Figure 1.10: Diagramme d'équilibre Ni-Ti.²⁵

Il a déjà été mentionné qu'il est essentiel pour les AMF que le maclage de la martensite soit favorisé par rapport au glissement. Le glissement entraîne une déformation permanente que l'on ne peut inverser. Le NiTi à l'état recuit ne présente pas des propriétés d'AMF parfaites. Il semble qu'une certaine déformation permanente se produise lors de la déformation, que ce soit dans des conditions mémoire de forme ou de superélasticité. Pour remédier à cette situation, il faut augmenter la contrainte nécessaire au glissement. Il y a trois techniques pour faire ceci: on peut faire un traitement thermomécanique, une précipitation ou une diminution de la taille des grains. Le traitement thermomécanique consiste en une déformation à froid de l'ordre de 20%, suivie d'un revenu qui permet une restauration partielle et évite la recristallisation. La précipitation de Ti₃Ni₄ dans les alliages riches en nickel permet un durcissement structural.¹⁵ Finalement, la diminution de la taille de grains à moins de 50 μm montre aussi de très bons résultats.¹³

Le cyclage thermique ou mécanique des AMF en NiTi a un effet stabilisateur sur les propriétés. La contrainte nécessaire à la production de martensite (σ_m , Figure 1.8) pour le comportement superélastique diminue et l'hystérésis de mémoire de forme est aussi diminuée car M_s augmente avec le nombre de cycles. Ces effets peuvent être diminués en introduisant des précipités de Ti_3Ni_4 ou une haute densité de dislocations.⁷

La température M_s est grandement affectée par la teneur en nickel de l'alliage. Pour une variation de 2%, M_s peut varier de 250°C. Plus il y a de nickel, plus M_s est basse. Le nickel n'est cependant pas le seul élément important : tout élément ajouté à l'alliage peut changer ces propriétés d'une manière importante.

Le fer ou le cobalt en substitution du nickel abaissent la température M_s . De plus, le fer favorise la transformation en deux étapes $B2 \rightarrow$ phase $R \rightarrow B19'$. La substitution par le cuivre a un effet plus important sur l'hystérésis qui diminue à 20°C pour un ajout de 10% de Cu. La phase R est défavorisée et la transformation martensitique est plus nette avec l'ajout de cuivre.¹² La substitution du titane par le vanadium, le chrome, le manganèse ou l'aluminium conduit aussi à une diminution de M_s . L'or et le palladium sont les seuls éléments connus qui augmentent M_s .¹³

Il est possible d'avoir une contamination en oxygène ou en carbone de l'alliage. L'oxygène augmente la teneur en Ni en formant du Ti_4Ni_2O , ce qui diminue M_s . Plus il y a d'oxygène, plus M_s est basse. De plus, l'oxygène affecte négativement la ductilité, la croissance des grains et la résistance en fatigue.¹⁶ Il a été démontré que le carbone diminue la teneur en Ti en produisant des carbures TiC ce qui diminue M_s de la même manière que l'oxygène. Cependant, le carbone semble aussi être soluble dans le NiTi et diminue M_s d'environ 15°C. Le carbone a aussi un effet sur l'allongement à la rupture qui tend à être augmenté.¹³

1.3.2 Attrait mécanique

Du point de vue mécanique, les phénomènes AMF donnent au NiTi des propriétés qui varient avec la température et la sollicitation. En effet, le module d'élasticité et les autres propriétés du NiTi sont différents pour la martensite et l'austénite. Le tableau 1.2 résume ces propriétés et les compare avec celles de l'os cortical. La variation des propriétés dans le tableau pour le NiTi est due à leur dépendance à la température.

Tableau 1.2 : Propriétés mécaniques du NiTi et l'os cortical¹⁷

Matériaux	Module d'élasticité (GPa)	Limite d'élasticité (MPa)
NiTi austénitique	83	195 à 690
NiTi martensitique	28 à 41	70 à 140
Os cortical dans l'axe long	18	130

En théorie, on voit qu'il serait possible avec la bonne quantité de porosité d'approcher les propriétés de l'os avec le NiTi. C'est le premier grand attrait de ce matériau comme implant poreux. Son module d'élasticité est encore plus bas que celui du titane (120 GPa), que ce soit sous forme austénitique ou martensitique.

Du point de vue des propriétés AMF, la superélasticité est très attrayante par le fait qu'elle permettrait de produire des implants qui ont un retour complet suite à une déformation allant jusqu'à 8%. Le tableau 1.1 montre que l'os peut soutenir une déformation de 1.5%. L'implant de NiTi pourrait alors suivre la déformation de l'os sans subir de déformation permanente ou de descellement. Les métaux conventionnels n'ont pas cette capacité.⁴

1.3.3 Attraits chimique et biologique

La biocompatibilité du NiTi vient, comme pour le titane, de la formation d'une couche passive d'oxyde de titane (TiO_2) à la surface du métal. Le danger potentiel de l'alliage vient de sa forte teneur en nickel. Il a été établi dans la littérature que le nickel in vivo est très toxique, produisant des inflammations sévères. Il est un élément cancérigène potentiel.⁴

Plusieurs études ont déjà été effectuées sur la biocompatibilité chimique du NiTi. Rondelli⁴ a montré, dans des fluides simulant les conditions du corps humain, une résistance à la corrosion localisée du NiTi similaire au Ti-6Al-4V. Putters et al.⁴ ont constaté que le NiTi avait une biocompatibilité similaire à celle du titane. Les essais in vitro et in vivo supportent généralement la biocompatibilité du NiTi. Des résultats cliniques en Chine et en Russie ne révèlent aucun effet négatif des implants de NiTi et ceci depuis plus de dix ans.^{4,18,19} Sous forme poreuse, la question de libération plus élevée de nickel peut tout de même se poser.

Une étude affirme tout de même que la présence de précipités de NiTi_2 peut produire des sites préférentiels pour la piqûration du NiTi.²⁰ Il est donc important d'essayer de produire un matériaux contenant le moins possible d'intermétalliques autres que le NiTi.

1.3.4 Production du NiTi

La production conventionnelle de NiTi est obtenue par la fonte de la matière première (Ni et Ti) et la coulée en lingots. La difficulté de la fonte de l'alliage peut se résumer en trois facteurs. Premièrement, l'alliage est très réactif à l'état liquide dû à la réaction du titane avec l'oxygène. Deuxièmement, un contrôle de la composition et primordial. Le rapport Ni/Ti doit être précis à 0.1 % pour avoir un bon contrôle de la température M_s . Ceci est particulièrement difficile puisque le titane est consommé lors de la production

de carbure, de nitrure et d'oxyde. Finalement, les impuretés de Fe, Cr, Co et Al tendent à fortement diminuer M_s .

La production de lingots de NiTi est caractérisée par deux problèmes majeurs : la réactivité du métal liquide et la ségrégation. La ségrégation se retrouve à l'échelle macroscopique et microscopique. Le VIM (fusion par induction sous vide) est la méthode de fusion la plus utilisée dans l'industrie. On obtient un excellent brassage, un bas coût et l'ajout d'additifs est facile. Cependant, le creuset de graphite amène la production de carbure de titane. La fusion par faisceau d'électrons est la première technique qui a été utilisée pour produire du NiTi dans des volumes commerciaux. Une pureté élevée et l'élimination des carbures en sont les principaux avantages. Les désavantages sont les multiples fusions nécessaires et le dégazage du titane qui coûte cher en matière première ou qui nécessite des pompes spéciales. Ces facteurs font que cette technique est relativement dispendieuse.

Deux autres techniques de fonte existent, le VAR (refonte par arc sous vide) qui utilise des électrodes consommables et le PAM (fusion à arc de plasma) qui se produit dans une atmosphère de gaz inerte contrairement aux autres techniques sous vide. Une utilisation intéressante du VAR est la fusion directe des lingots, ce qui évite la formation de carbure et réduit les coûts. Cependant, cette méthode pose encore des difficultés sur le contrôle de M_s et sur la construction des électrodes. Le PAM permet un contrôle précis d'additifs ternaires à pression partielle élevée comme le Ni-Ti-Cu ou le Ni-Ti-Ag.²¹ Bien qu'il ne semble pas y avoir de problème fondamental avec cette technique, le niveau d'impuretés est relativement élevé et des problèmes de coulée ont été rapportés.²¹

Les techniques à base de poudres préallées ont été introduites dans le but de diminuer les coûts d'usinage et d'améliorer l'uniformité de M_s dans les pièces.¹⁶ À ce jour, les principales lacunes de ces procédés sont le contrôle du niveau d'oxygène, le contrôle de M_s et les coûts élevés. Les deux méthodes de production les plus communes de poudres

préallées sont l'atomisation au gaz et par centrifugation. Le taux d'oxygène et le haut rapport surface/volume amplifient les problèmes de contrôle de M_s . Il est suggéré d'utiliser des poudres bien tamisées et atomisées dans un environnement de haute pureté. Une technique développée par Special Metals Corp. pour surmonter les problèmes de contrôle de la composition est de mesurer M_s pour chaque lot de poudre et de les mélanger proportionnellement pour obtenir une température M_s à $\pm 5^\circ\text{C}$.

Il existe aussi des techniques moins conventionnelles comme la synthèse par combustion et par explosion qui utilise la réaction exothermique $\text{Ni} + \text{Ti} = \text{NiTi}$ pour produire l'AMF. La technique de synthèse par combustion est devenue une des plus utilisée pour la production de NiTi poreux.

1.3.5 Caractéristique du NiTi poreux

1.3.5.1 Production de NiTi poreux

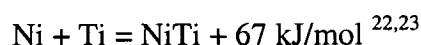
La production de pièces en NiTi poreux passe typiquement par l'utilisation de poudres métalliques. La métallurgie des poudres est une approche de fabrication qui utilise un matériau sous forme de poudre pour lui donner une forme finale. La poudre peut être produite par plusieurs méthodes différentes, mais typiquement on passe par la fonte du métal et par son atomisation.

En général, on applique une pression sur la poudre pour mettre en forme la pièce dans une matrice. En se déformant les unes sur les autres, les particules forment un lien mécanique entre elles et on obtient une pièce fragile, mais manipulable que l'on appelle pièce à vert. On transfère cette pièce dans un four pour sa consolidation. En portant la température du four à près de 80% de la température de fusion du métal, on obtient le soudage ou frittage des particules. On produit ainsi une pièce consolidée qui a déjà plus ou moins la forme voulue.

L'obtention de pièces poreuses par cette technique est cependant difficile. Le fait que l'on veut une pièce poreuse cause deux grands problèmes. Pour produire une pièce poreuse, on ne peut pas appliquer beaucoup de pression sur la poudre, car on veut garder une certaine quantité de vide entre les particules. Cela implique que les pièces à vert seront faibles et trop fragiles pour être manipulées. De plus, il n'y a aucun système de contrôle de la porosité finale à l'exception du contrôle de la granulométrie de la poudre qui est un facteur limitant.

Une variante du procédé conventionnel est ainsi proposée pour donner plus de flexibilité lors de la mise en oeuvre de pièces poreuses. L'ajout d'une deuxième poudre polymère qui pourra, suite au pressage, être éliminée permet de résoudre le problème. En variant la granulométrie et le pourcentage de cet agent de remplissage, on peut jouer sur la dimension et le pourcentage des pores. Suite au pressage, on élimine l'agent de remplissage par des moyens chimiques ou thermiques avant de passer à l'étape de frittage. Pour le NiTi, le frittage doit être fait sous une atmosphère d'argon très pure pour éviter toute oxydation des pièces. Le procédé qui a été utilisé lors de cette étude sera expliqué de façon plus approfondie dans la section sur les techniques expérimentales.

Le fait que le NiTi est un intermétallique ouvre la porte à d'autres techniques. Si on regarde le diagramme d'équilibre du nickel et du titane, Figure 1.10, on constate que le NiTi est stable jusqu'à 1310°C. C'est sur ce fait que la synthèse par combustion est basée. En mélangeant de la poudre de titane et de la poudre de nickel et en allumant le mélange, on obtient une réaction exothermique :



Pour obtenir un métal poreux par cette technique, il suffit de mélanger de la poudre de Ti pure et de Ni pure dans un rapport équiatomique. Suite à ceci, des échantillons faiblement comprimés (à vert contenant de 40% à 58% de porosité) sont produits. On

préchauffe ensuite de 200°C à 600°C.²²⁻²⁴ La réaction entre le Ni et le Ti n'est pas très exothermique et c'est pour cette raison qu'il faut une préchauffe. Une préchauffe de 153°C ne montre pas une propagation du front de combustion lors de l'allumage.²³ L'allumage du mélange est la prochaine étape. Ceci est produit par un filament de tungstène dans lequel on passe un courant. Un front de combustion est alors initié et il se propage à travers la pièce. La réaction exothermique fait monter la température de l'échantillon à 868°C et quelquefois même jusqu'au-dessus de la température de fusion à 1310°C.²³⁻²⁴

La porosité du matériau produit dépend de la porosité initiale de la pièce à vert, mais aussi de la température de préchauffe. Ceci vient de la réaction exothermique des matériaux causant une expansion rapide des gaz emprisonnés lors du passage du front de combustion. En augmentant la température de préchauffe, on augmente la proportion de phase liquide présente au front de combustion. On passe par un maximum de porosité (Figure 1.11) où il y a juste assez de liquide pour permettre de produire de gros pores sans voir leurs coalescences.

À basse température de préchauffe, l'expansion des gaz est restreinte par le matériau qui a une faible quantité de liquide. Le lien mécanique entre les particules est aussi faible par ce manque de liquide. À température de préchauffe trop élevée, il y a trop de liquide. Le matériau n'est pas assez visqueux pour emprisonner les gaz et la porosité diminue par rapport au maximum.²⁴ Il y donc une température de préchauffe idéale. Selon une étude, cette température est d'environ 400°C,²⁴ mais une autre suggère 500°C.²³

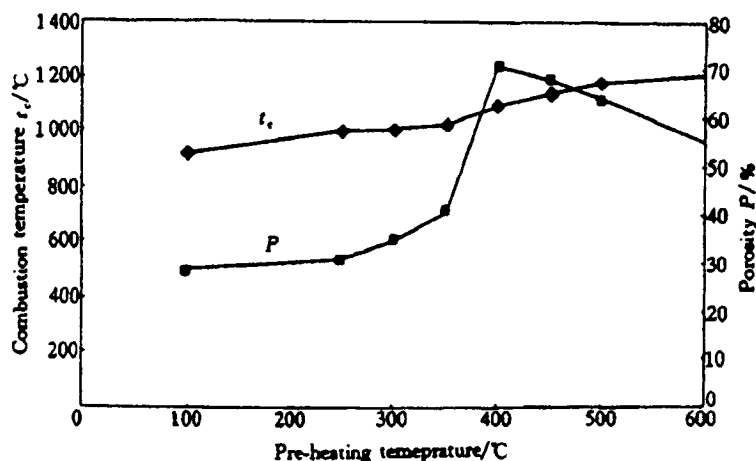


Figure 1.11 : Variation de la porosité en fonction de la température de préchauffe pour des échantillons de synthèse par combustion.³⁴

Trois études rapportent une porosité ouverte variant entre 45% et 70%.²²⁻²⁴ Deux de celles-ci^{22,23} rapportent des pores allant de 50 μm à 600 μm . La porosité ouverte est due à la sortie des gaz du matériau lors du passage du front de combustion. Du point de vue mécanique, les résultats sont difficiles à comparer puisque la porosité des échantillons était différente. Une étude rapporte une résistance à la rupture de 100 MPa pour un échantillon à 70% poreux.²⁴ Une autre obtient des résultats variant entre 180 et 380 MPa pour des échantillons de 45 à 65% poreux.²² Les trois études ont aussi montré que le NiTi produit par cette technique avait des propriétés de mémoire de forme ou de superélasticité. Certains^{22,24} ont fait des essais de compression et observé un retour superélastique ou un retour par mémoire de forme une fois chauffé. Des essais de calorimétrie différentielle peuvent aussi confirmer ces comportements²³. Les trois études notent la présence de Ti_2Ni et deux¹⁶⁻³⁵ ont trouvé la présence de TiNi_3 , mais en plus faible quantité par rapport au NiTi.

Une autre technique utilisée pour la production de NiTi poreux est très similaire à la synthèse par combustion. Le mélange des deux poudres et l'étape de compaction sont

les mêmes. La différence est dans le traitement thermique. Ici, on élève la température du mélange suffisamment pour qu'il y ait formation de NiTi poreux par diffusion et frittage. Ceci ressemble beaucoup plus aux méthodes conventionnelles de production par métallurgie des poudres. Il faut cependant éviter d'augmenter la température trop rapidement quand on approche les 800°C afin d'éviter que le mélange n'explose.^{25,26} Ce paramètre semble être le facteur le plus important dans le contrôle du procédé.²⁵⁻²⁷

Bien que la synthèse par explosion soit une technique de production de NiTi dense, les températures sont trop élevées durant la réaction pour éviter la fonte excessive des poudres.²⁸ Les gaz internes peuvent ainsi facilement s'échapper du liquide. On obtient un matériau dense allant à l'encontre de la production de pièces poreuses.²⁷

La porosité et les propriétés des mousses de NiTi produites par les méthodes plus conventionnelles varient selon la vitesse de chauffage. Le graphique de la Figure 1.12 montre le pourcentage de la densité théorique d'échantillons chauffés à des vitesses et des températures différentes. On voit que plus la température et la vitesse de chauffage sont élevées, plus le matériau devient poreux. Les études²⁵⁻²⁷ concordent sur le fait que ceci est dû à l'activation de différents mécanismes avec l'augmentation de la température. Une augmentation de la vitesse de chauffe se traduit aussi par une augmentation de la température de l'échantillon car la réaction entre le Ni et le Ti se fait plus rapidement et il y a moins de temps pour évacuer la chaleur. La formation d'une phase liquide est à la base de ces mécanismes. Avant l'apparition de liquide, la majorité de la porosité vient de la faible compaction des pièces à vert. Une certaine porosité est tout de même attribuée au phénomène de diffusion. L'interdiffusion du Ni dans l'alliage est plus rapide que celle du Ti. On obtient alors des pores dans les régions riches en Ni dû au phénomène de Kirkendall.²⁵⁻²⁷ On obtient typiquement des pores d'environ 25 µm et une porosité variant entre 15% et 65%.

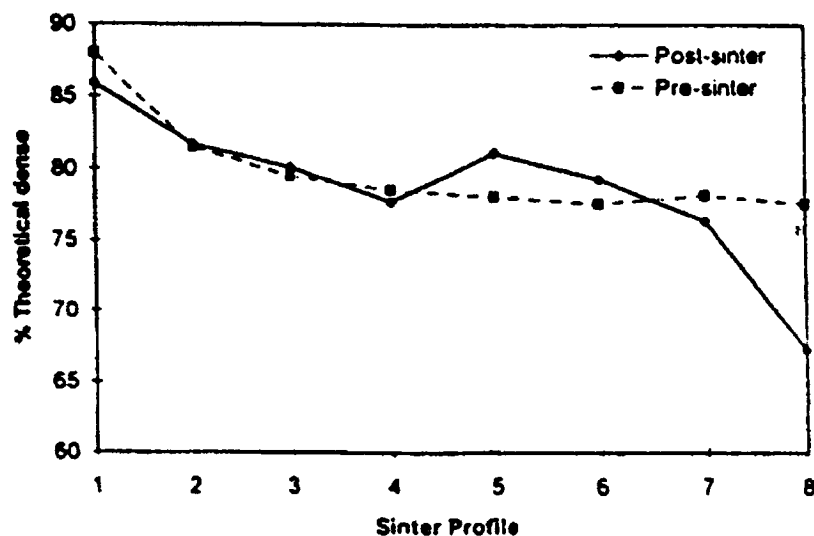


Figure 1.12: Variation du pourcentage de la densité théorique d'échantillon chauffé à des vitesses et températures différentes. La vitesse de chauffe et la température imposée augmentent avec le numéro des échantillon indiqué sur l'axe des 'x'.²⁶

À plus haute température, une phase liquide apparaît. Elle peut apparaître à une température aussi basse que 942°C. On observe alors une augmentation de la porosité et un grossissement des pores. Ceci est dû au fait que le liquide en faible proportion du volume total est aspiré par capillarité dans le matériau et laisse des vides. On obtient ainsi un gonflement des échantillons et une augmentation de la porosité. Il est alors possible d'avoir des pores de 75 μm à 100 μm avec une structure d'éponge. La porosité peut atteindre 45%.²⁷

Du point de vue chimique, les études indiquent que la présence de liquide apporte une meilleur homogénéité de la composition. La principale phase produite est le NiTi, mais on note toujours la présence de TiNi₃, plus importante que le Ti₂Ni.²⁵⁻²⁷

Schüller et associés²⁹ ont évalué la présence de transformation martensitique du NiTi par calorimétrie différentielle. Ils notent que tous leurs échantillons produits par les méthodes plus conventionnelles (frittage de poudre préalliée) montrent cette transformation.

Lors du frittage de poudre préalliée, des vitesses de chauffe élevées produisent une proportion trop importante de liquide et il y a dégazage du matériau. La porosité tend alors à diminuer et on obtient une microstructure dendritique semblable à celle d'un matériau coulé.^{25,27} La dimension des pores diminue à environ 50 μm et on ne voit plus de structure en éponge.²⁵

Un groupe de recherche^{23,30} a utilisé cette technique (plus conventionnelle), mais a substitué une certaine portion du Ti par du TiH_2 dans le but d'accélérer le frittage et d'améliorer l'homogénéité. De plus, le TiH_2 est moins cher que la poudre de Ti pure et peut aider à limiter l'oxydation du Ti lors du frittage. Les résultats montrent que le TiH_2 a diminué et uniformisé la taille des pores en augmentant la porosité qui devient plus ouverte. Ceci est dû à la décomposition du TiH_2 et à la libération d'hydrogène. De plus, la décomposition du TiH_2 est une réaction exothermique qui produit du titane plus actif et amène un rétrécissement des pores par un meilleur frittage.

Schüller et associés²⁹, dont le but n'était pas de produire du NiTi poreux, ont utilisé une technique qui montre tout de même du potentiel. Des pièces de NiTi ont été produites par moulage par injection. On a combiné une poudre de NiTi préalliée avec un polymère dans une extrudeuse afin de produire des granules qui ont été injectées dans la cavité d'un moule. Les pièces produites ont ensuite été déliantées et frittées dans un four. La Figure 1.13 montre un schéma du procédé.

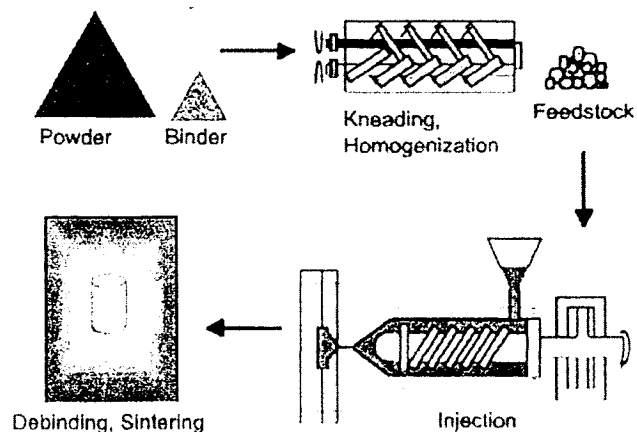


Figure 1.13 : schémas du procédé de moulage par injection.²⁹

Une porosité maximum de 20% a été obtenue avec cette technique. Les propriétés AMF ont été maintenues bien que les températures de transformation aient augmenté en moyenne avec l'augmentation de la température de frittage. La technique de production de NiTi poreux utilisée dans la présente maîtrise s'apparente quelque peu à cette dernière technique.

1.3.5.2 Propriétés mécaniques des AMF de NiTi poreux

Plusieurs autres études se sont concentrées plus sur la caractérisation du NiTi poreux que sur les aspects de production.³¹⁻³⁷ Chernushov et al.³¹ se sont concentrés sur la caractérisation mécanique d'échantillons produits par combustion. Six échantillons ont été produits selon deux classes de porosité. La classe A était plus poreuse (71-74%) alors que la classe B l'était moins (64-67%). Les propriétés en compression, tension et torsion ont été évaluées pour chaque échantillon. Le Tableau 3 donne les valeurs de propriétés mécaniques pour les deux classes. Il est aussi à noter que la taille des pores était de 233 μm pour la classe A et de 200 μm pour la classe B.

Dans le cas des deux classes, on voit que le module d'élasticité est relativement faible. Ces matériaux pourraient être utilisés pour des implants en contact avec de l'os spongieux, mais seraient trop faibles pour supporter les charges plus importantes des os corticaux. On remarque aussi que les résultats sont plus élevés pour la classe moins poreuse. Il y a cependant une grande variation de propriétés pour une petite variation de porosité.

Tableau 1.3 : Liste de propriétés mécaniques de NiTi poreux obtenue par combustion de poudres élémentaires.³¹

Mode de sollicitation	Propriétés	Classe A (71-74% poreux)	Classe B (64-67% poreux)
Compression	Module d'élasticité (GPa)	0.44-0.84	0.8-2.1
	Limite d'élasticité 0.2% (MPa)	7.7-14.7	10.6-33.9
	Déformation élastique max. (%)	1.9-3.3	1.8-5.8
	Contrainte à la rupture (MPa)	17-53	34-85
	Déformation à la rupture (%)	6.4-48.0	11.0-36.9
Tension	Module d'élasticité (GPa)	0.34-0.49	0.68-0.99
	Limite d'élasticité 0.2% (MPa)	4.0-6.6	9.4-14.4
	Déformation élastique max. (%)	1.4-2.0	1.5-2.7
	Contrainte à la rupture (MPa)	5.8-10.2	13.8-16.6
	Déformation à la rupture (%)	2.4-3.8	2.4-3.7
Torsion	Module d'élasticité (GPa)	4.9-6.1	7.0-8.0
	Limite d'élasticité 0.2% (MPa)	91.6-110.3	126.3-153.2
	Déformation élastique max. (%)	0.020-0.024	0.021-0.025
	Contrainte à la rupture (MPa)	158-198	193-238
	Déformation à la rupture (%)	0.050	0.036-0.049

Zhao et al.³⁴ ont produit par combustion du NiTi poreux de 13% et de 25% de porosité. La Figure 1.14 montre les résultats d'essais de compression d'échantillons dans le domaine superélastique. On y voit une diminution importante des propriétés avec l'augmentation de la porosité. Ceci est expliqué par un manque de lien entre les particules à une porosité plus élevée. Il faudrait cependant une porosité plus importante pour que le matériau soit un meilleur candidat pour un implant.

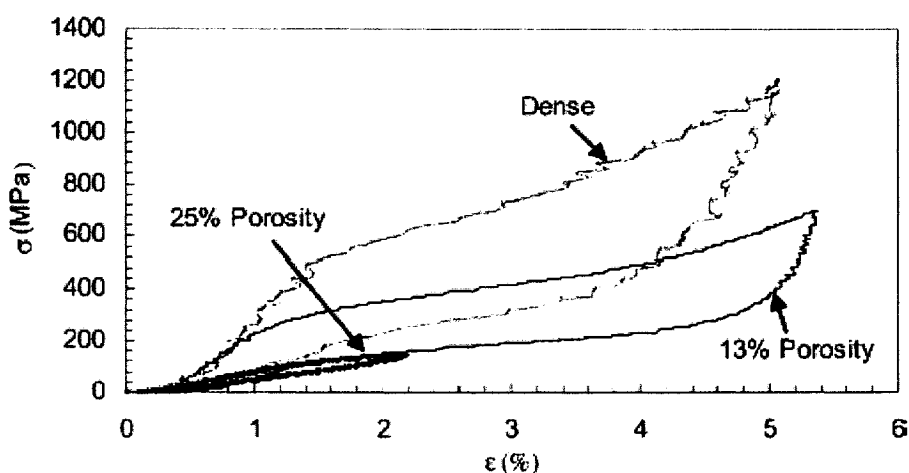


Figure 1.14 : Essai de compression de Zhao.³⁴

Pour une porosité de 17%, Oppenheimer et al.³⁵ ont obtenu la courbe d'essai de compression montrée à la Figure 1.15. Il faut noter ici que bien qu'un retour superélastique de 7% ait été mesuré pour le plus grand chargement, une déformation permanente en a aussi résulté. On rapporte un module d'élasticité de 9 GPa. Cette valeur se situe entre celle de l'os spongieux et l'os cortical. La structure était cependant de porosité fermée ce qui est moins intéressant pour un implant. Les auteurs jugent que la résistance à la rupture élevée du matériau est due à cette caractéristique.

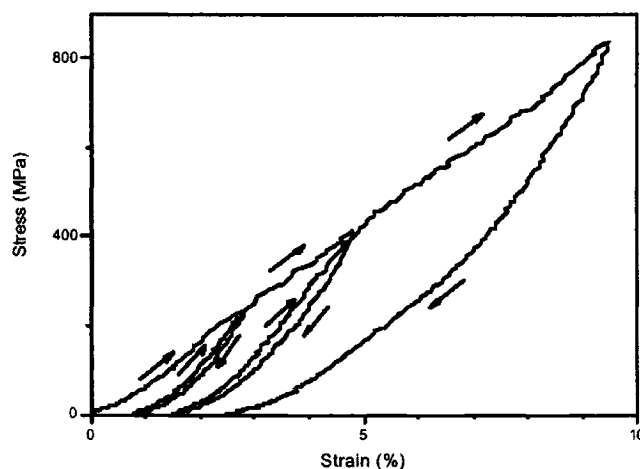


Figure 1.15 : Essai de compression de Oppenheimer.³⁵

Le "Journal of Alloys and Compounds" a publié³⁶ en 2002 des résultats préliminaires sur des essais de compression d'échantillons de NiTi poreux. La Figure 1.16a montre le graphique d'un essai de compression sur un échantillon avec 54.2% de porosité. La porosité variait de 49 à 65% dans les échantillons étudiés et les pores avaient en moyenne une taille de 120 et 600 μm respectivement. On montre aussi la grande variation de la résistance à la rupture par rapport à la porosité, Figure 1.16b. Les échantillons ont été produits par combustion.

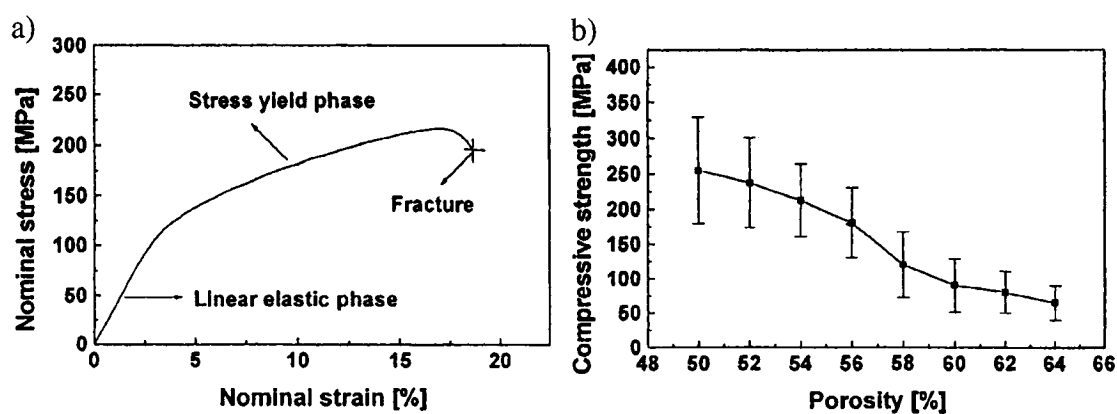


Figure 1.16 : a) Exemple d'essai de compression avec un échantillon 54.2% poreux;
b) Variation de la résistance à la rupture par rapport à la porosité.³⁶

Dans le but de modéliser le comportement mécanique du NiTi poreux, Lagoudas et al.³⁷ ont produit deux mousses de NiTi par pressage isostatique à chaud. Ces deux mousses se différenciaient par la taille moyenne et le pourcentage de leur pores : une avait des pores d'environ 25 μm et une porosité de 50%, l'autre avait des pores allant jusqu'à 1 mm et une porosité de 42%. La Figure 1.17 montre les résultats des essais de compression effectués sur des cylindres de 13 mm de diamètre et de 35 mm de hauteur. Ceux-ci ont été effectués à 60°C, juste au-dessus de A_f . La Figure 1.18 montre le résultat des DSC pour chaque mousse.

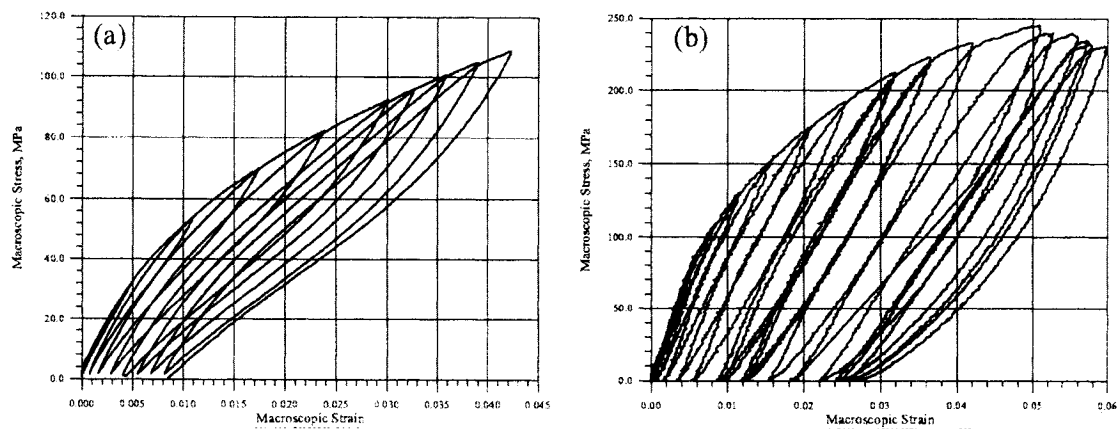


Figure 1.17 : Essais mécaniques sur deux mousses de porosités différentes : a) Petit pores de 25 μm avec 50% de porosité; b) Pores jusqu'à 1 mm avec une porosité de 42%.³⁷

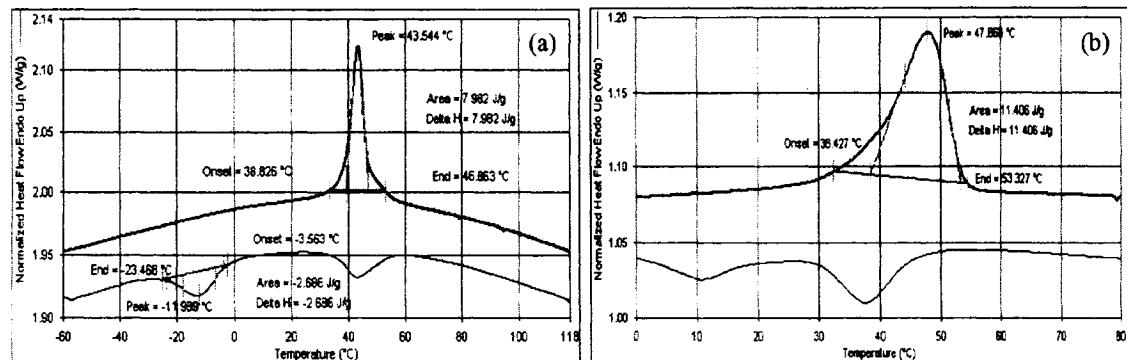


Figure 1.18 : DSC des deux mousses produites par Lagoudas : a) Petit pores de 25 μm avec 50% de porosité; b) Pores jusqu'à 1 mm avec une porosité de 42%.³⁷

En général, ces résultats montrent la grande dépendance des propriétés mécaniques sur la porosité. D'autres études^{32,33} se sont concentrées sur les propriétés AMF du NiTi poreux. Le comportement mécanique d'une mousse métallique n'est pas le même que celui d'un métal dense. Pour une déformation donnée, certaines régions sont plus déformées que d'autres. C'est pour cette raison que, dès le début de l'application de contrainte sur ce type de matériau, on observe une déformation permanente.^{7,32,33,37} La Figure 1.19 montre ceci.

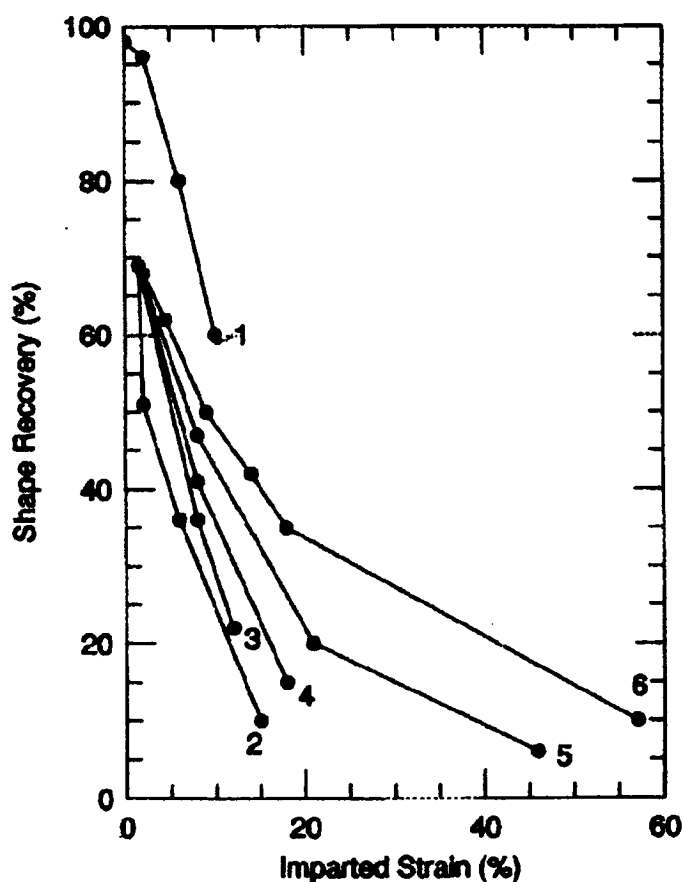


Figure 1.19 : Récupération de volume par rapport à une déformation appliquée sur un échantillon produit par combustion, avec une porosité de 30%(2), 40%(3), 50%(4), 60%(5), 70%(6) et NiTi dense (1).³³

Les propriétés superélastiques sont tout de même très bonnes pour le NiTi poreux. Suite à la première déformation, le retour élastique s'améliore de plus en plus avec chaque cycle de contrainte pour finalement devenir complet.³³ La Figure 1.20 montre le retour superélastique obtenu pour des échantillons produits par frittage conventionnel. Il est à noter que ces échantillons avaient déjà subi une déformation de 8% avant ces essais.

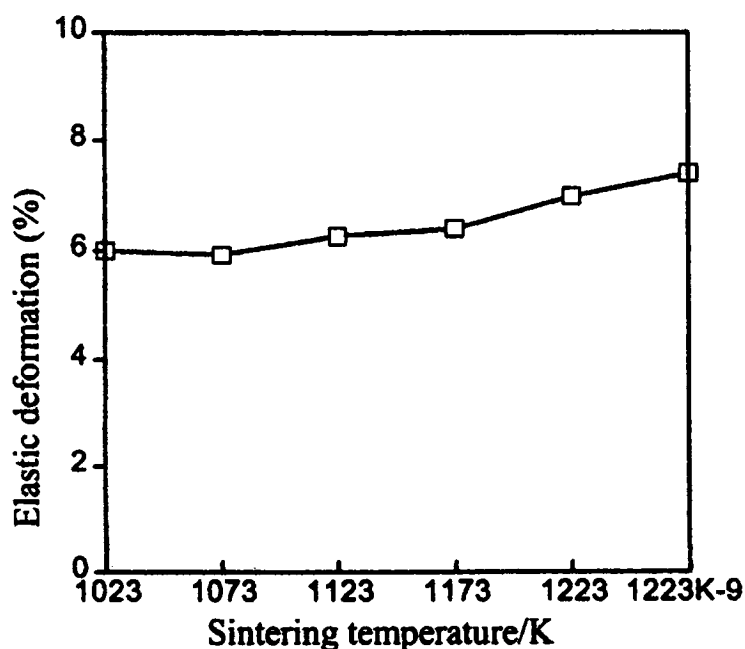


Figure 1.20 : Variation du pourcentage de retour superélastique par rapport à la température de frittage suite à une prédeformation de 8%.³²

Comme il a déjà été expliqué, les propriétés mécaniques des AMF varient avec la température de même que les températures de transformation varient avec la sollicitation mécanique. Le NiTi poreux ne fait pas exception à ces règles. La Figure 21 montre bien la variation de la limite d'élasticité et de la température de transformation M_s en fonction de la température et de la déformation respectivement.

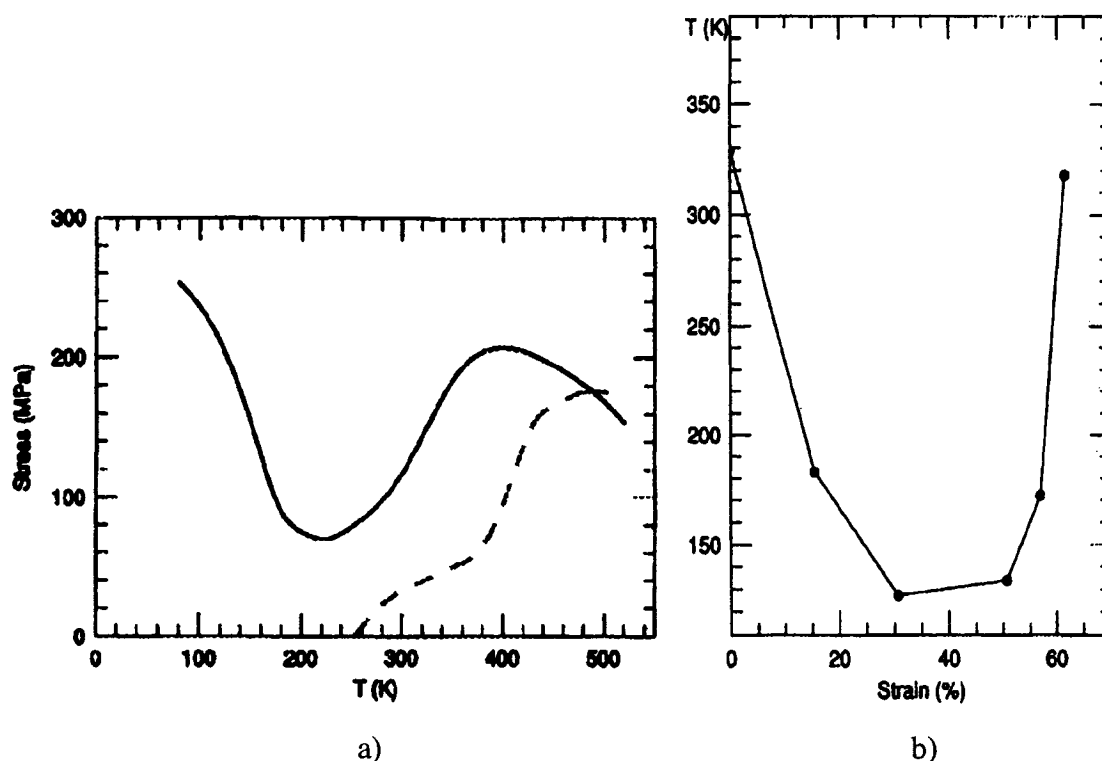


Figure 21 : a) Variation de la limite d'élasticité du NiTi poreux (40 à 50%) par rapport à la température, la ligne pointillée correspond à la contrainte de retour superélastique; b) variation de la température de transformation M_s par rapport à la déformation imposée.³³

1.3.5.3 Biocompatibilité

Bien que la biocompatibilité du NiTi dense soit généralement vue comme similaire à celle du titane, il semble que ceci soit tout aussi vrai pour le NiTi poreux. Plusieurs études ont conclu que le NiTi était un bon candidat comme matériau à implants osseux.^{19,38,39} De plus, le NiTi montre une bonne ostéointégration lors de son implantation. Ayers et al.⁴ ont démontré une infiltration de matière osseuse dans des implants crâniens de lapin dans des délais de 6 semaines. Une autre étude⁴⁰ a montré une ostéointégration de 78.3% d'un implant poreux après 6 semaines d'implantation dans le tibia de lapin blanc de la Nouvelle-Zélande. La bonne biocompatibilité du NiTi

poreux ne se limite pas seulement aux os, mais s'applique aussi aux tissus musculaires. La littérature au sujet de la biocompatibilité du NiTi est vaste¹⁹ et il n'a pas été considéré nécessaire pour cette étude d'approfondir ce sujet puisque aucun essai de biocompatibilité ne sera effectué.

CHAPITRE II : PROCÉDURE EXPÉRIMENTALE

Cette section expose les différentes techniques et procédures expérimentales utilisées lors de ce projet pour produire et caractériser le NiTi poreux. La caractérisation inclut celle de la poudre initiale jusqu'aux essais mécaniques et à l'observation de la porosité et de la microstructure des différents échantillons.

2.1 Matière première

La matière première qui fut utilisée est une poudre fine de NiTi préalliée. Elle a été obtenue de Advanced Materials Technologies (AMT) en Belgique. Elle a, selon le manufacturier, un D_{50} de 23.7 μm et moins de 5% poids des particules sont de taille plus grande que 60 μm . De plus, le manufacturier rapporte une température A_f de 18°C. Ces caractéristiques ont été vérifiées par microscopie électronique et par calorimétrie différentielle.

Une poudre aussi fine est nécessaire pour produire une structure poreuse appropriée au tissu biologique en utilisant la nouvelle technique développée à l'IMI du Conseil National de Recherches du Canada (CNRC).

2.2 Méthode de production de l'IMI

Le groupe de recherche de l'IMI a mis au point une nouvelle technique de production de métaux poreux. Lors de ce projet, elle a été pour la première fois adaptée à la production de NiTi poreux. La Figure 2.1 illustre schématiquement le procédé.

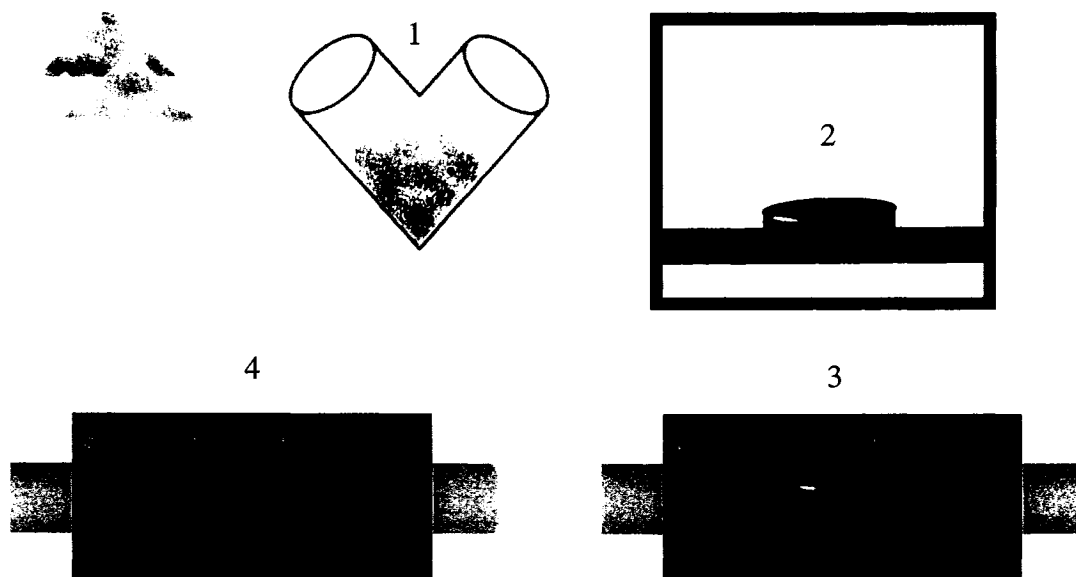


Figure 2.1 : Schéma des différentes étapes de production des échantillons : 1) Mélange initial de poudre; 2) Moussage; 3) Pyrolyse; 4) Frittage.

La poudre de NiTi a premièrement été mélangée avec un polymère et un agent gonflant. Le mélange s'est fait dans un mélangeur rotatif en forme de "V". Le mélange était ensuite placé dans un moule et légèrement comprimé. Le moule était placé dans un four où le polymère a fondu et l'agent gonflant l'a fait mousser. Ensuite, le polymère s'est consolidé par réticulation et une pièce à porosité fermée composée de polymère et de poudre de métal a été obtenue.

En plaçant la pièce dans un autre four, on a procédé au déliantage ou pyrolyse. Cette étape a permis d'éliminer la majorité du polymère par sa décomposition à haute température. Il restait ainsi une mousse de métal très fragile avec peu de liens mécaniques. Il est à noter qu'une atmosphère d'argon purifié (jusqu'à 10^{-9} ppm de O_2) a été utilisée pour éviter toute oxydation du Ti. Des blocs de mousse de Ti pur ont été placés devant et derrière les échantillons comme blocs sacrificiels. Leur oxydation permettait d'éliminer encore plus d'oxygène.

La pièce pyrolysée a ensuite été coupée délicatement à l'aide d'un couteau pour donner plusieurs échantillons. Ces échantillons ont été frittés pour consolider leur structure. La température de frittage était de 1180°C. Bien que le cycle de chauffe ait varié durant l'expérimentation, la Figure 2.2 montre le cycle thermique typiquement utilisé lors du frittage.

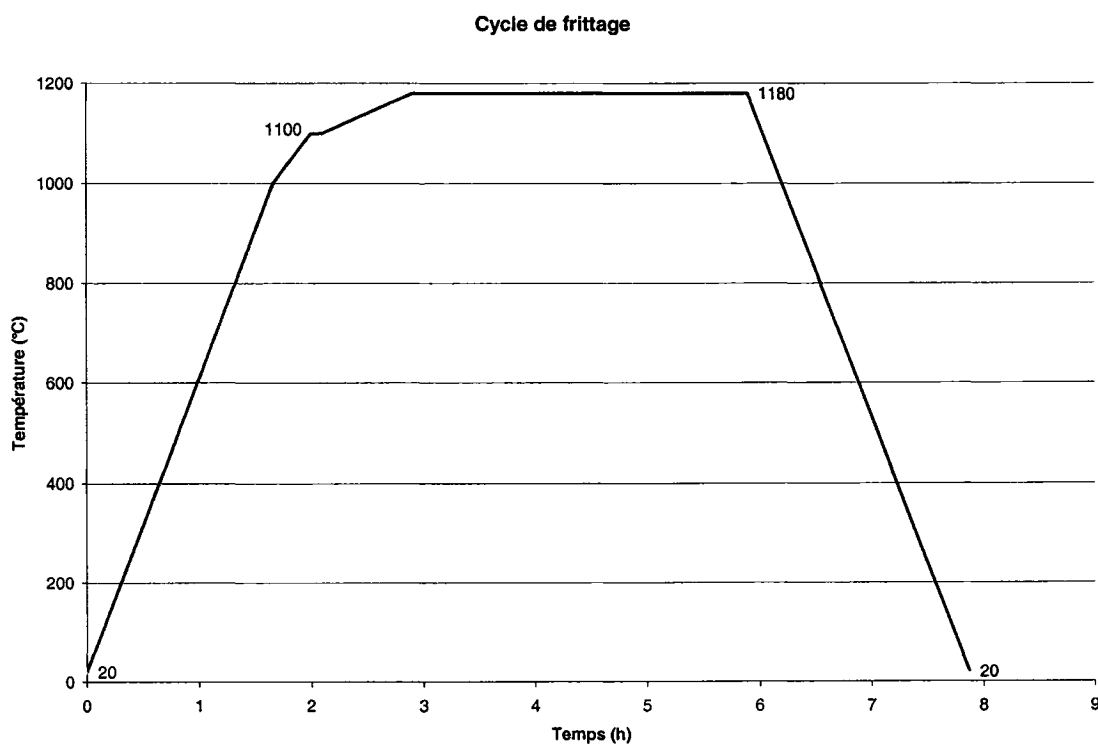


Figure 2.2: Cycle thermique typiquement utilisé lors du frittage.

Il était important que la poudre utilisée soit fine car les particules forment les parois des pores. Si les particules avaient été trop grosses, elles auraient été de la même grandeur que la taille de pores visée, soit environ 400 μm .

Les échantillons produits étaient typiquement des cylindres d'environ un centimètre de diamètre et 1.5 centimètres de hauteur. Certains ont été usinés suite à un pré-frittage et d'autres suite au frittage final. Après le pré-frittage, les échantillons étaient assez

résistants pour utiliser des techniques d'usinage conventionnelles. Un tour a donc été utilisé. Les échantillons totalement frittés étaient trop difficiles à usiner de manière conventionnelle. Un usinage par électroérosion (EDM) a alors été utilisé.

2.3 Méthodes d'analyse et instruments

Dans le but de caractériser les différents échantillons produits durant l'expérimentation, plusieurs appareils et techniques ont été utilisés. La section suivante fournit une description de ceux-ci.

2.3.1 Inspection visuelle

Durant la production des échantillons et suite aux différents essais sur ceux-ci, une inspection visuelle a toujours suivie. Ceci permettait de voir s'il y avait des fissures dans un échantillon ou tout autre défaut. L'utilisation d'un stéréoscope a permis des grossissements de 10X à 50X. Il était possible de prendre des photos avec cet appareil. Il a aussi permis de faire une évaluation préliminaire de la qualité du frittage.

Pour évaluer si le frittage final était adéquat, un essai d'égratignure pouvait être effectué sous un microscope. Ceci consistait en l'utilisation d'un trombone déplié pour essayer d'égratigner la surface poreuse d'un échantillon. Si la paroi des pores s'effritait et cassait facilement, on considérait que le frittage était incomplet.

2.3.2 Microscopie

Deux types de microscopes pouvaient être utilisés pour observer les échantillons à plus fort grossissement. Pour examiner la microstructure de certains échantillons, ceux-ci ont été coupés et enrobés dans de la résine. On a utilisé de la résine époxy puisque la nature poreuse des échantillons nécessitait l'utilisation d'une substance liquide qui pouvait aller prendre la place du vide des pores. Une fois enrobés, les échantillons ont été polis.

Les échantillons polis étaient généralement observés à l'aide d'un microscope optique. Celui-ci permettait d'atteindre des grossissements de 1000X. Cet instrument était idéal pour faire un balayage rapide de l'échantillon et identifier les régions de plus grand intérêt. Il était aussi possible de prendre des photos avec cet appareil.

Le microscope électronique à balayage (MEB) a été le deuxième instrument utilisé pour faire des observations. Celui-ci pouvait atteindre des grossissements de 300 000X avec une profondeur de champ beaucoup plus grande que celle d'un microscope optique. Ceci a permis d'observer des surfaces irrégulières à fort grossissement. De plus, l'utilisation du détecteur d'électrons rétrodiffusés permettait d'obtenir un contraste entre les éléments de numéros atomiques différents. Ce contraste ne se limitait pas seulement aux éléments purs; les intermétalliques sont un mélange ordonné et intime d'éléments qui paraissent comme un élément de numéro atomique moyen par rapport aux éléments qui les forment. Il a été alors possible de faire la différence entre les intermétalliques de Ni-Ti. L'analyse des rayons X émis de la surface observée au MEB a permis de déterminer qualitativement sa composition chimique.

Chaque échantillon a été observé suite à l'usinage final et après les essais de compression. L'utilisation du MEB à vide moins poussé (15 Pa) a permis l'observation d'échantillons enrobés et polis bien qu'ils n'étaient pas conducteurs.

Le MEB utilisé était un Hitachi model S-3500N avec un système d'acquisition des rayons X d'Oxford. L'utilisation de cet appareil a été rendue possible grâce à la collaboration du laboratoire des matériaux et d'enquêtes techniques de Pratt & Whitney Canada.

2.3.3 Mesures de densités et dimensions des échantillons

Chaque échantillon produit a été mesuré et pesé dans le but d'évaluer sa porosité. La méthode utilisée est la suivante. On débutait par une mesure des dimensions de l'échantillon à l'aide d'un vernier. On calculait alors le volume de l'échantillon. On a pesé ensuite l'échantillon. La porosité est donnée par :

$$Porosité = \left(1 - \frac{masse/volume}{Densité théorique} \right) \times 100$$

La densité théorique du NiTi est de 6.45 g/cm^3 ⁽¹⁷⁾

Pour mesurer la porosité ouverte, on a utilisé la technique de pesée dans l'eau. Il s'agissait de peser d'abord l'échantillon sec. Ensuite, on l'a imbibé d'eau sous vide. On l'a pesé de nouveau submergé et imprégné d'eau. On a utilisé ensuite la formule suivante pour trouver la porosité ouverte en stipulant que la densité de l'eau était égale à 1 g/cm^3 :

$$Porosité ouverte = \left(1 - \frac{Densité de l'eau \times masse_{sec} / (masse_{imprégné} - masse_{submergé})}{Densité théorique} \right) \times 100$$

Procédure pour imprégnation :

- 30 minutes de vide
- 10 minutes submergées sous l'eau en gardant le vide
- Une heure submergée sous l'eau à la pression atmosphérique

2.3.4 Calorimétrie différentielle à balayage

La calorimétrie différentielle à balayage (DSC) permet de déterminer les différentes températures de transition d'un métal AMF (M_s , M_f , A_s et A_f). La transformation martensitique est une réaction exothermique tandis que son inverse est endothermique. On peut donc voir à quelles températures les transformations se produisent en

comparant la variation de la température d'un échantillon lors de son chauffage et de son refroidissement par rapport à une pièce de référence qui ne subit pas de transformation.

Une fine tranche de chaque échantillon a été coupée avec une scie au diamant à basse vitesse. Il faut environ 20 mg de matière pour effectuer un essai. Certains échantillons ont été analysés plusieurs fois pour assurer la reproductibilité des essais. Il est à noter que la poudre de NiTi ainsi que des échantillons pris à différentes étapes de la production ont été analysés. Ceci a permis de suivre l'évolution des propriétés AMF résultant des différentes étapes du procédé de fabrication.

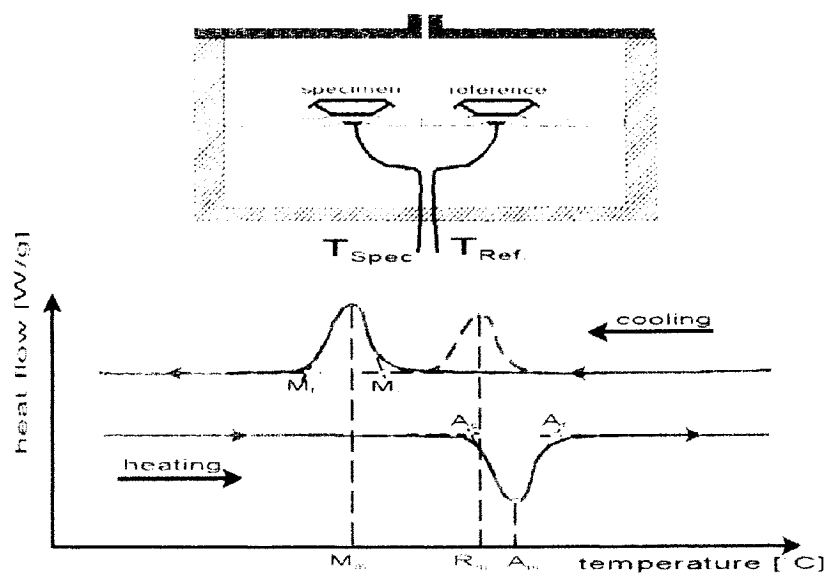


Figure 2.3 : Schématisation d'un appareil de DSC avec un exemple du graphique obtenu suite à l'essai.⁴

Pour trouver les point M_s , M_f , A_s et A_f , on a utilisé la technique de la tangente. Les différentes températures se trouvent aux points de croisement des tangentes des sections droites de la courbe. De plus, l'aire sous chaque pic correspond à l'énergie absorbée ou dégagée lors de la transformation. Il est alors possible de comparer ces énergies pour

s'assurer qu'il n'y ait pas une transformation qui ne se soit pas produite à une température plus élevée ou plus basse.

L'appareil de DSC utilisé était un Pyris 1 de Perkin Elmer du Laboratoire sur les alliages à mémoire et les systèmes intelligents (LAMSI) de l'École de Technologie Supérieures (ÉTS).

2.3.5 Essais de compression

La caractérisation mécanique des échantillons produits a été accomplie par des essais de compression sur des cylindres d'environ 1 cm de diamètre. Ces essais ont permis d'évaluer les propriétés AMF et superélastique des échantillons.

Les essais ont été effectués à l'ÉTS sur une MTS-810 équipée d'un système d'acquisition de données. Les essais étaient à charge contrôlée pour éviter de rompre brutalement les échantillons. De plus ceci s'apparente plus aux vraies conditions de chargement dans le corps humain.

La température des échantillons pouvait être modifiée grâce à une enceinte thermique. Ceci a permis de monter la température au-dessus de A_f et ainsi évaluer les propriétés superélastiques des échantillons (voir Figure 2.4).

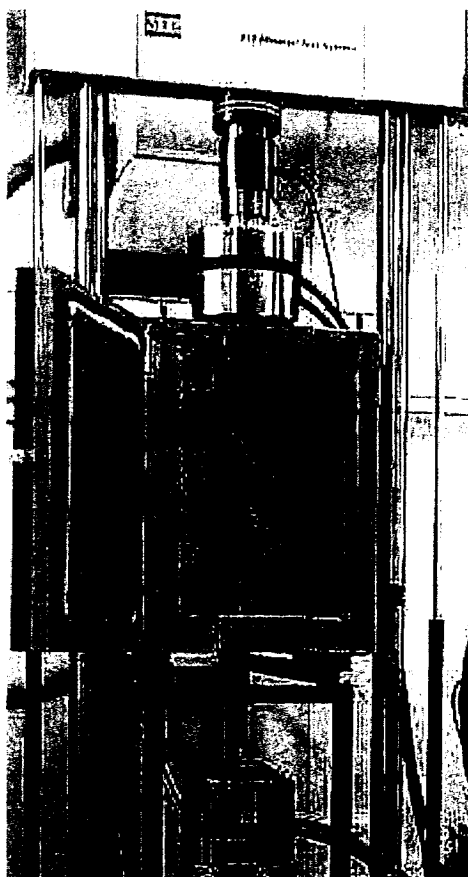


Figure 2.4 : Machine de compression
MTS-810 et enceinte thermique.

Pour évaluer les propriétés de mémoire de forme des échantillons, on les a chauffés au-dessus de A_f suite à leur déformation et on a mesuré leur hauteur pour noter le taux de restitution de forme. La Figure 2.5 schématise le processus. La hauteur des échantillons était mesurée avant la compression, suite à la compression et après un chauffage de 5 minutes dans de l'eau chaude (80°C) et un refroidissement dans de l'eau à température ambiante. Chaque échantillon a été refroidi à -50°C pour 15 minutes et ensuite réchauffé à température ambiante avant chaque routine de compression. Ceci a permis d'avoir un retour au même état cristallographique entre chaque essai pour chaque échantillon.

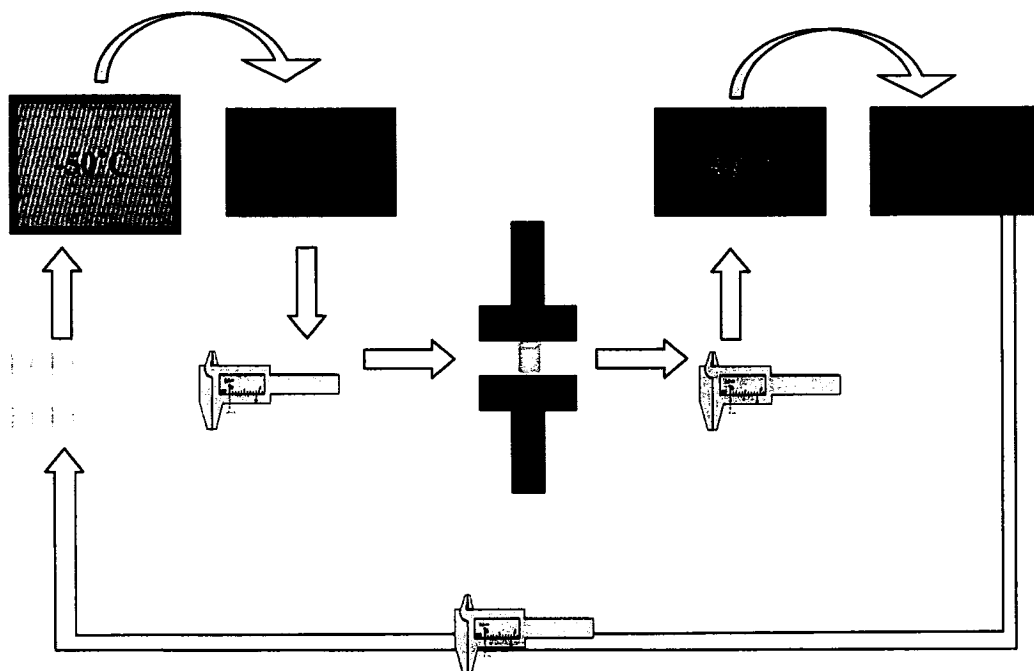


Figure 2.5 : Procédure utilisée lors des essais des compressions

2.3.6 Méthode de mesure et chiffres significatifs

La plus grande rigueur possible à été utilisée pour faire les mesures lors de l'expérimentation. Il est cependant clair qu'une erreur existe toujours.

Pour les essais de compression, il n'y a pas eu d'utilisation d'extensomètre puisque les échantillons étaient trop irréguliers et qu'il y avait toujours le risque qu'ils s'effondrent lors des l'essais. Il n'a pas été jugé nécessaire de risquer un appareil fragile et coûteux pour ces résultats initiaux. De plus, les grandes déformations obtenues (2 à 8%) lors des essais préliminaires ont montré que la précision d'un extensomètre n'était pas primordiale.

Les seuls résultats qui ont nécessité un calcul d'erreur sont les porosités. L'erreur sur la porosité a donc été calculée suivant les règles d'incertitude relative et absolue, tout en

respectant les notions des chiffres significatifs.⁴¹ Les formules de calcul d'erreur pour la porosité totale et la porosité ouverte sont :

$$\pm Porosité = \left(\frac{\pm m}{m} + 2 \times \frac{\pm r}{r} + \frac{\pm h}{h} \right) \times porosit $$

$$\pm Porosité ouverte = \left(\frac{\pm m_{sec}}{m_{sec}} + \frac{(\pm m_{imprégné} + \pm m_{submergé})}{(m_{imprégné} - m_{submergé})} \right) \times Porosité ouverte$$

où m = masse; r = rayon; h = hauteur

Notons que les constantes comme la densité théorique du NiTi et de l'eau ont été consid r es exactes. L'erreur du vernier utilisé pour mesurer les dimensions des cylindres était de ± 0.02 mm, l'erreur sur les masses était de ± 0.001 g à l'exception des pes es impr gn es qui ont été jug es moins précises à ± 0.01 g puisqu'il était difficile de gérer la quantité d'eau excédentaire sur l'échantillon ou celle qui s'en était  chapp e.

CHAPITRE III : RÉSULTATS ET DISCUSSION

Dans le processus de développement du NiTi poreux, il y avait un facteur limitant les possibilités de mise au point d'une méthode de production pour obtenir une mousse uniforme et de porosité contrôlée. La quantité de poudre de NiTi était limitée à 5.8 kg dû à son coût élevé (380\$ US/kg). Cette limite de quantité a imposé un processus d'essais et erreurs pour trouver la procédure de production de la mousse. Une fois qu'une méthode a été identifiée, une première vague d'échantillons a été produite et caractérisée. Selon les résultats, une deuxième vague, de meilleure qualité, a été produite pour la caractérisation finale. Les résultats obtenus dans ces deux vagues d'échantillons sont décortiqués dans cette section et mis en relation avec les objectifs de ce projet.

3.1 Matière première

Avant de commencer la production du NiTi poreux, les propriétés de la poudre initiale ont été évaluées pour guider le choix des manipulations à venir. La poudre a été examinée du point de vue de la composition, de la granulométrie, de sa température de fusion et de ses propriétés AMF.

La granulométrie a été vérifiée dans un MEB. La Figure 3.1 montre une vue générale de la poudre initiale. La taille des particules concordait avec l'évaluation fournie par le fabricant. Puisque la taille moyenne (D_{50}) de 23.5 μm semblait aussi être exacte, il n'a pas été jugé nécessaire de réévaluer la granulométrie. La Figure 3.2, à plus fort grossissement, montre la morphologie des particules. Elles étaient généralement sphériques, mais parsemées de satellites. Ceci se produit lorsqu'il y a de la turbulence dans la chambre d'atomisation. Les particules plus fines, déjà solidifiées, entrent en contact avec les plus grosses, encore à l'état liquide. Certaines particules semblaient agglomérées. Ces caractéristiques n'étaient pas néfastes puisque la méthode de

production de l'IMI fonctionne mieux avec des particules irrégulières. Une poudre irrégulière permet un meilleur ancrage entre les particules suite à la pyrolyse. Bien que des poudres irrégulières de NiTi étaient aussi disponibles sur le marché, leur coût était trop élevé.

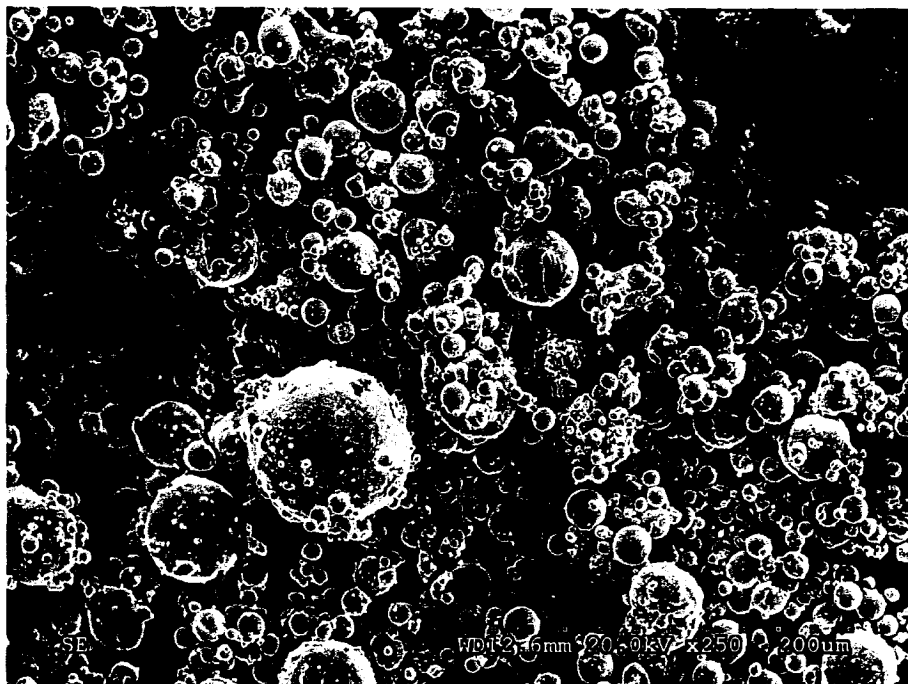


Figure 3.1 : Photo de la poudre initiale obtenue dans un MEB en mode électrons secondaires. La taille de particule varie entre quelques microns et un peu plus de 50 microns.

Chimiquement, il est difficile d'évaluer la teneur exacte en titane et en nickel de la poudre et le manufacturier soutenait ne pas avoir cette information. Une analyse par spectroscopie des rayons X (EDS) a été effectuée sur la poudre dans le MEB. Sans bloc étalon de NiTi, les valeurs n'étaient donc pas fiables. Elles ont été utilisées comme point de comparaison seulement. Ainsi la poudre initiale montrait une teneur moyenne en titane de 48.2% (atomique) et une teneur en nickel de 51.8%.

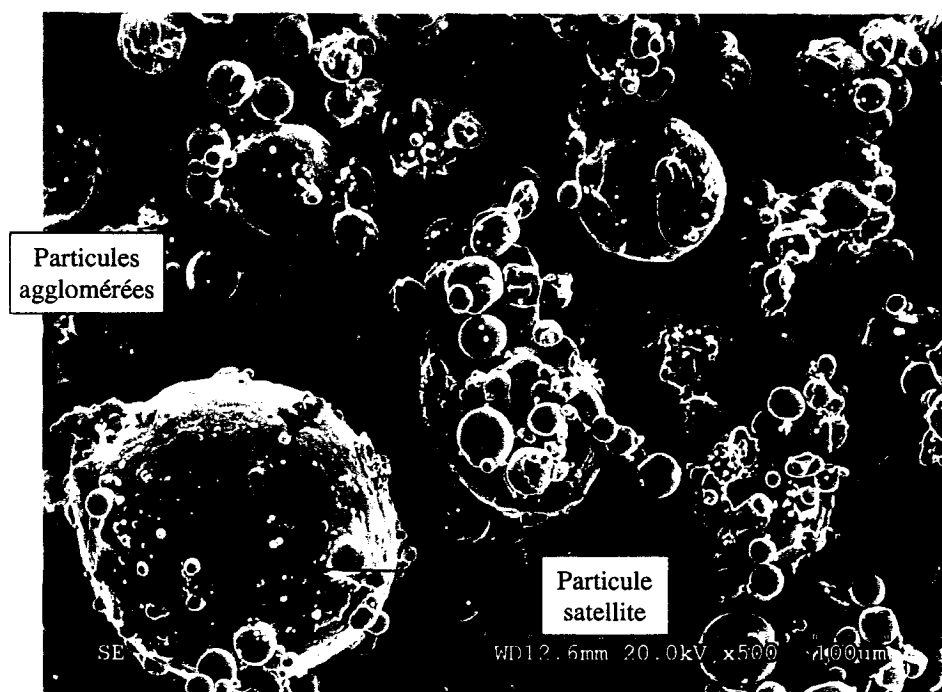


Figure 3.2 : Vue a plus fort grossissement de la Figure 3.1.

Une analyse par diffraction des rayons X a permis de confirmer que la structure cristalline de la poudre était celle du NiTi cubique (austénite). La structure cubique était prévisible puisque la température A_f de la poudre était de 19°C . À température ambiante (22°C), elle était 100% austénitique. Voir la Figure 3.3 pour le spectre en rayon X de la poudre.

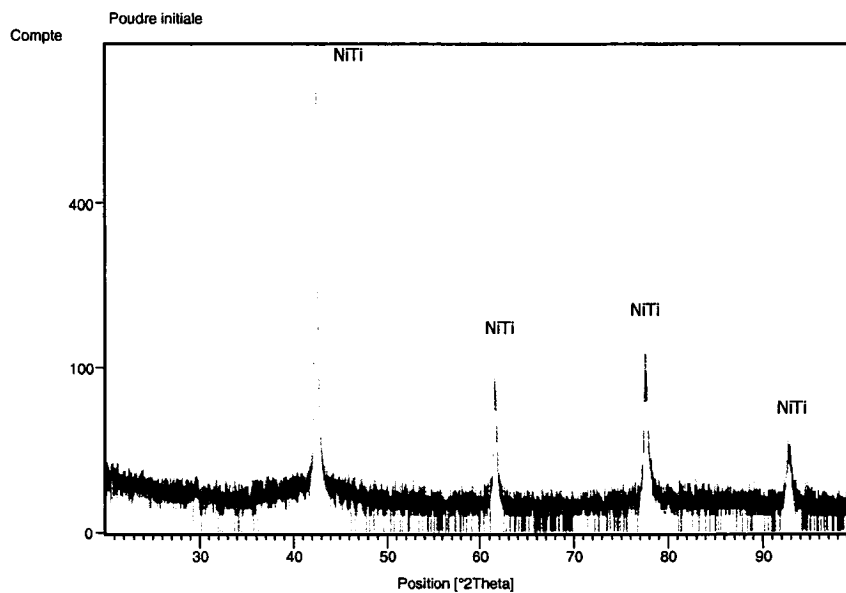


Figure 3.3 : Spectre de la poudre initiale obtenue par diffraction des rayons X.

Du point de vue microstructural (Figure 3.4), il n'y avait pas d'évidence de la présence de deuxième phase, confirmant les résultats de diffraction. On y voit cependant que certaines particules semblent vides. Ceci s'est produit lors de l'atomisation et serait normalement vu comme un obstacle à la pleine densification du matériau en métallurgie des poudres conventionnelle. Puisque des échantillons poreux étaient visés ici, ce genre de défaut ne posait pas de problème.

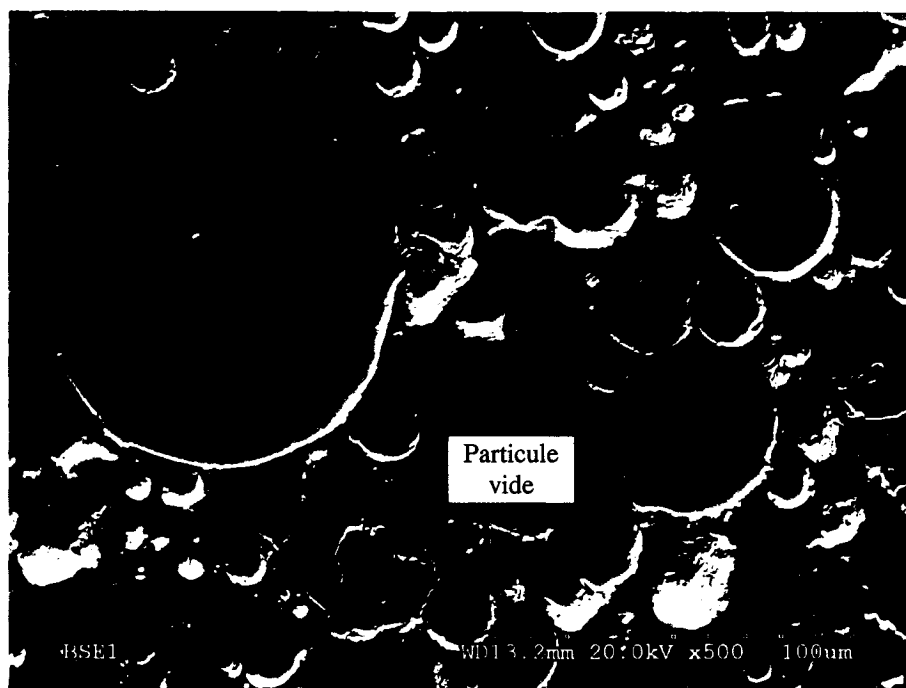


Figure 3.4 : Métallographie de la poudre initiale, échantillon poli, mais non attaquée.

Des essais de calorimétrie différentielle (DSC) ont été effectués dans le but d'évaluer les propriétés AMF initiales de la poudre. Trois essais ont été réalisés pour assurer l'exactitude des résultats ainsi que la reproductibilité de l'appareil. Les essais se sont déroulés sous atmosphère d'argon avec un débit de 20 ml/min. Le cycle thermique était le suivant :

1. Atteinte de 50°C (100°C pour le premier essai) et maintien pour 1.0 min.
2. Refroidissement de 50°C à -60°C à 10°C/min.
3. Maintien pour 1.0 min. à -60°C.
4. Chauffage de -60°C à 50°C à 10°C/min.

La Figure 3.5 montre le résultat du deuxième essai qui est représentatif des trois essais effectués. Le graphique confirme que la température A_f rapportée par le fabricant était bien de 19°C. Bien que la fin de la transformation austénitique soit clairement visible, les autres températures de transformation n'étaient pas clairement identifiables.

L'appareil utilisé pour faire ces mesures avait une limite de température minimale de -60°C . Comme on peut le voir sur le graphique, cette température n'a pas été atteinte et la courbe est irrégulière dans la région de fin de refroidissement. Il est possible que la transformation martensitique se terminait sous -60°C et que la transformation inverse débutait aussi sous cette température.

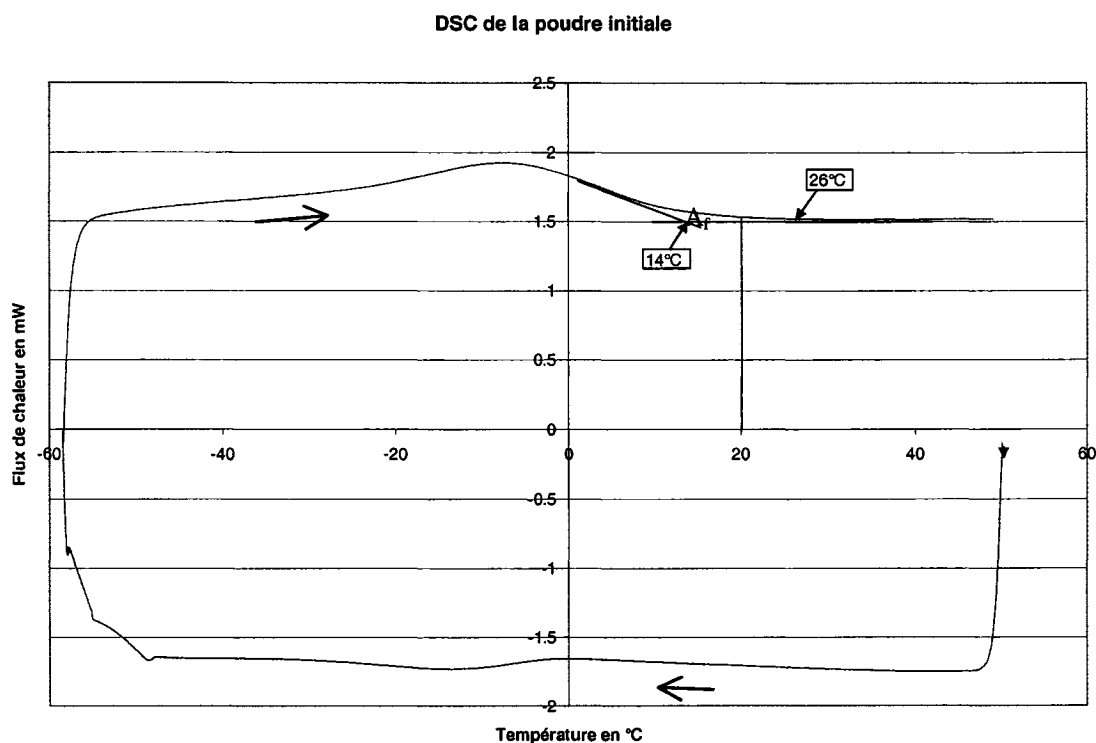


Figure 3.5 : DSC de la poudre de NiTi initiale.

Un autre appareil similaire à celui utilisé pour faire la DSC a permis de faire une analyse thermique différentielle (DTA). La DTA permet de voir s'il y a un changement de phase lors du chauffage de la poudre à des températures près de la température de fusion du NiTi (1310°C). Comme la DSC, la DTA mesure un flux de chaleur en mW. Les Figures 3.6 et 3.7 montrent les résultats pour la poudre initiale. Il y a un changement brusque à 1118°C qui est la température de l'eutectique entre le NiTi et le Ni_3Ti . Il y avait alors la possibilité de l'apparition d'une phase liquide au dessus de

1118°C. Pour cette raison, les premiers essais de frittage ont été effectués sous 1100°C. Ceci n'a cependant pas été adéquat pour produire des échantillons satisfaisants.

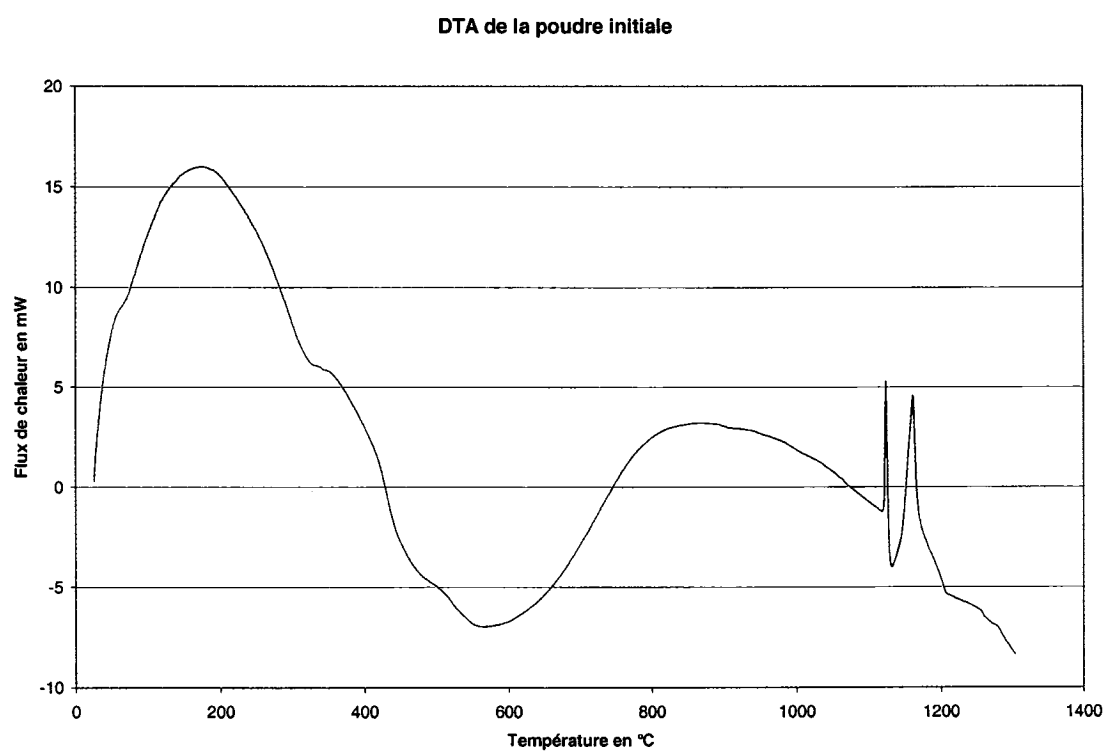


Figure 3.6 : DTA de la poudre initiale.

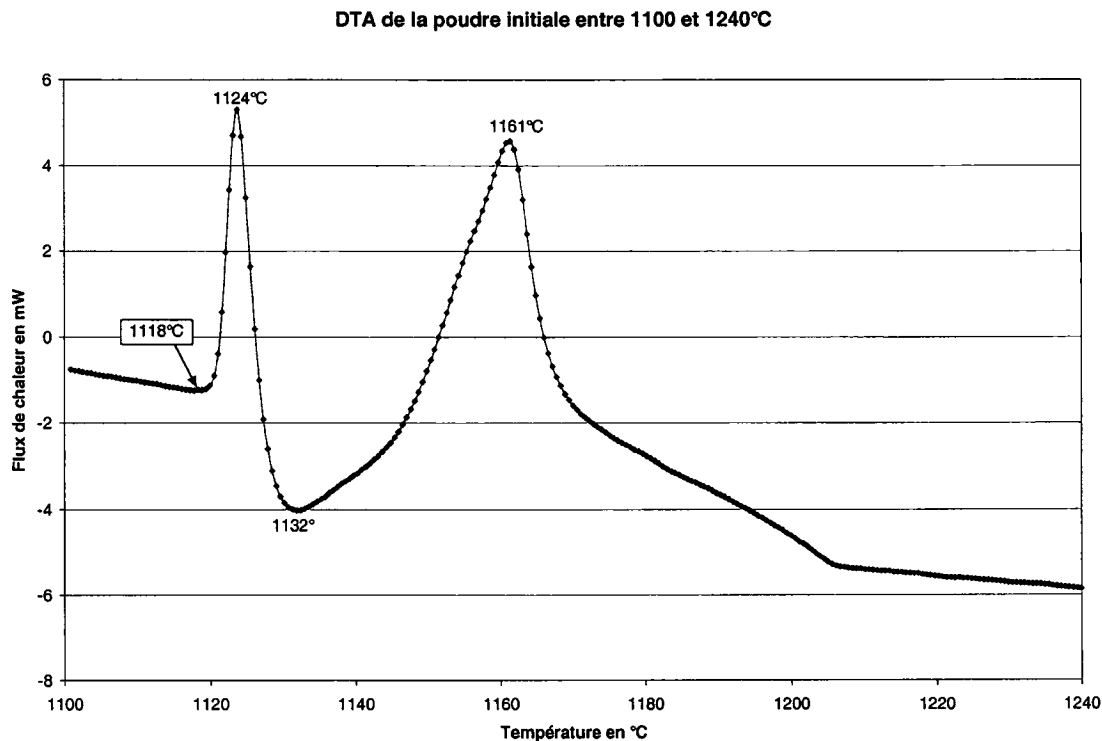


Figure 3.7 : DTA de la poudre initiale entre 1100°C et 1240°C. Les températures des deux pics endothermiques sont identifiées.

3.2 Production de mousse

Une fois la poudre initiale caractérisée, les premiers essais de mélange de poudre, de polymère et d'agent gonflant ont été effectués. Quinze mélanges ont été préparés pour ensuite être transformés en mousse. Bien que le moussage de certains gâteaux était médiocre et que d'autres étaient très irréguliers, ils ont tous été pyrolysés et frittés pour faire une sélection finale. Avant frittage, les gâteaux ont été coupés en deux pour permettre de faire des essais de frittage à différentes températures.

Suite aux résultats de la DTA, le premier frittage a été effectué à 1075°C pour deux heures. Ceci a produit des échantillons qui n'ont pas passé le test d'égratignure (section 2.3.1). En effet, ils étaient fragiles et ne montraient aucune résistance mécanique.

Le deuxième essai de frittage a été effectué à 1200°C. Un comportement différent du premier a été obtenu. Les échantillons se sont déformés et ont beaucoup rétréci. De plus, il était évident que certaines sections des échantillons avaient fondu. Ceci a confirmé qu'il y avait un liquide qui se formait en dessous de 1200°C.

Par essais et erreurs, l'équilibre entre un frittage adéquat et une perte de forme (porosité) a été trouvé à une température de 1180°C. De plus, la marge d'erreur était faible car à 1160°C le cœur des échantillons ne frittait pas assez et à 1200°C il y avait fonte. Pour cette raison, un thermocouple de type K était toujours positionné le plus près possible des échantillons.

Le temps de frittage n'a pas beaucoup varié durant les essais. Il variait entre 2 et 3 heures en général et il a été conclu que la température avait un effet beaucoup plus grand sur le frittage. Ceci est expliqué par l'apparition d'une phase liquide qui accélérerait grandement le frittage. Des essais de frittage systématiques en faisant varier le temps et la température de frittage pourraient permettre de raccourcir le temps de frittage. Il n'était cependant pas possible de faire ces essais avec la quantité limitée d'échantillons produits. Il semblait aussi y avoir un effet de la taille des échantillons, les plus gros étaient plus difficiles à fritter. Seule une masse thermique plus grande et un phénomène d'isolation par la porosité ont été vu comme explication pour ceci. Bien que les conditions optimales pour le frittage n'ont pas nécessairement été trouvées lors des expérimentations, un temps plus qu'adéquat de trois heures a été choisi.

Pour produire des cylindres d'approximativement 1 cm de diamètre et de 1.5 cm de haut, deux techniques ont été utilisées. Le NiTi est un matériau très difficile à usiner. La consolidation rapide, le faible module d'élasticité et la faible conductivité thermique en sont les principales raisons. De plus les échantillons étaient poreux. Un échantillon

100% fritté s'est fracassé dans les mors du tour lors d'un essai d'usinage. Il a donc été nécessaire de développer des techniques de mise en forme alternatives.

La première alternative utilisée était d'usiner les cylindres à partir d'un bloc préfrittés à 1110°C pendant 30 minutes. Le frittage partiel des blocs permettait d'avoir assez de résistance pour les manipuler, tout en étant assez fragile pour permettre un usinage facile. Les cylindres étaient usinés avec une taille environ 10% plus grande pour compenser pour le rétrécissement lors du frittage final. Ce facteur de correction a été obtenu en mesurant la dimension d'échantillons avant et après les différents frittages.

Cette technique s'est montrée facile, mais a produit des échantillons de mauvaise qualité. En effet, les cylindres préusinés avaient tendance à s'affaisser lors du frittage final. Une forme d'échantillon conique a été obtenue. Ceci est un des désavantages typiques du frittage en phase liquide.

Bien que les échantillons étaient de mauvaise qualité, quelques uns étaient assez uniformes pour permettre de faire les premiers essais mécaniques. Ceci allait permettre d'avoir un ordre de grandeur des propriétés du matériau produit. Lors des essais, deux des échantillons semblaient être représentatifs du matériau 100% fritté. Les autres ont fissuré par manque de qualité et de frittage. Le tableau 3.1 résume les résultats obtenus. La DSC pour chacun des échantillons était similaire. Ils avaient une température de transformation austénitique finale (A_f) de 60°C. La porosité des échantillons était d'environ 60%.

Tableau 3.1 : Résultats d'essais mécaniques préliminaires.

Echantillon	État de sollicitation	Charge = 56 MPa		Charge = 112 MPa	
		Retour	Module d'Young E (GPa)	Retour	Module d'Young E (GPa)
5	20°C et ensuite réchauffé au-dessus de 60°C.	4.5% mémoire de forme	4.2	8% mémoire de forme	5.3
10	Au-dessus de 60°C	2.50% Superélastique	3.7	4.20% Superélastique	5.3

Les premiers résultats montrent que le matériau produit avait des propriétés mémoire de forme ainsi que des propriétés superélastiques. L'échantillon #5 a montré un retour mémoire de forme de 8% ce qui est égal au retour maximum du NiTi 100% dense. Il est alors devenu essentiel de produire de nouveaux échantillons, plus uniformes et avec moins de défauts.

Une deuxième technique d'usinage, l'électroérosion, a été utilisée pour produire les cylindres finaux. Un gros bloc a été complètement fritté en une seule étape. Le bloc de frittage final a été coupé à partir d'une demi galette ronde de 30.5 cm de diamètre. Suite à la pyrolyse, cette demi galette était fissurée. Le bloc a été extrait d'une région la moins endommagée possible. Un meilleur contrôle de la température de frittage a été atteint en introduisant un thermocouple recouvert d'une gaine d'alumine dans le bloc. Il a été maintenu à 1180°C pour trois heures suivant le cycle de chauffage montré à la Figure 2.2.

La Figure 3.8 montre l'état du bloc après le frittage. Il était très fissuré et ceci a limité le nombre et la qualité des échantillons finaux. Pour remédier à ces problèmes de fissuration, il serait nécessaire de faire une étude sur l'effet des vitesses de chauffage et de refroidissement lors du frittage. Il est possible que des plateaux de température

durant la chauffe et/ou le refroidissement pourraient remédier au problème. L'observation de l'échantillon durant le frittage pourrait indiquer dans quelle région du cycle thermique les dommages se produisent.

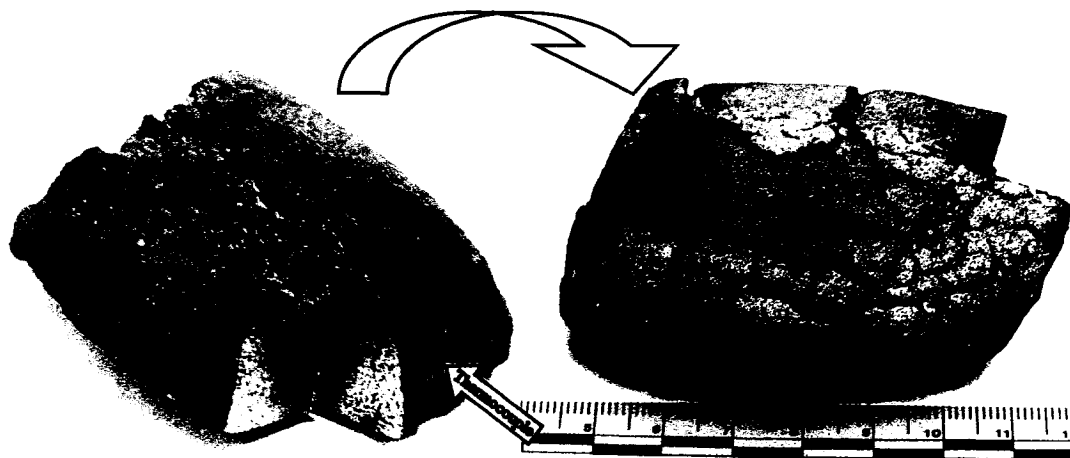


Figure 3.8 : Vue du dessus et du dessous du bloc final après frittage. Une section du bloc a été coupée pour montrer qu'un frittage complet a été atteint.

La Figure 3.8 montre aussi que la surface du bloc était oxydée. Ceci était constant pour tous les échantillons produits. Le purificateur et les blocs de titane sacrificiels n'arrivaient pas à complètement éliminer l'oxygène de l'argon. Un frittage sous vide pourrait résoudre ce problème. Il faut cependant noter que l'intérieur des échantillons poreux n'était pas oxydé et que le problème n'était donc pas majeur.

À partir de ce bloc, onze cylindres de 1 cm de diamètre ont été usinés par électroérosion. La Figure 3.9 montre les cylindres encore dans le bloc ainsi qu'une fois retirés de celui-ci. De ces onze cylindres, seulement six étaient adéquatement libres de défauts pour poursuivre avec des essais mécaniques.

Les cylindres 1, 5, 6, 7, 9, et 11 ont été retenus. À l'aide d'une tronçonneuse et d'une lame en carbure de silicium, les six cylindres ont été coupés à chaque bout pour que leurs extrémités soient parallèles. Une proportion hauteur/diamètre de 1.5 était visée

pour minimiser les effets de friction avec les plateaux de la presse, tout en évitant la possibilité que les échantillons flambent. Ceci impliquait une hauteur de 1.5 cm, puisque le diamètre des échantillons était fixe à 1 cm.

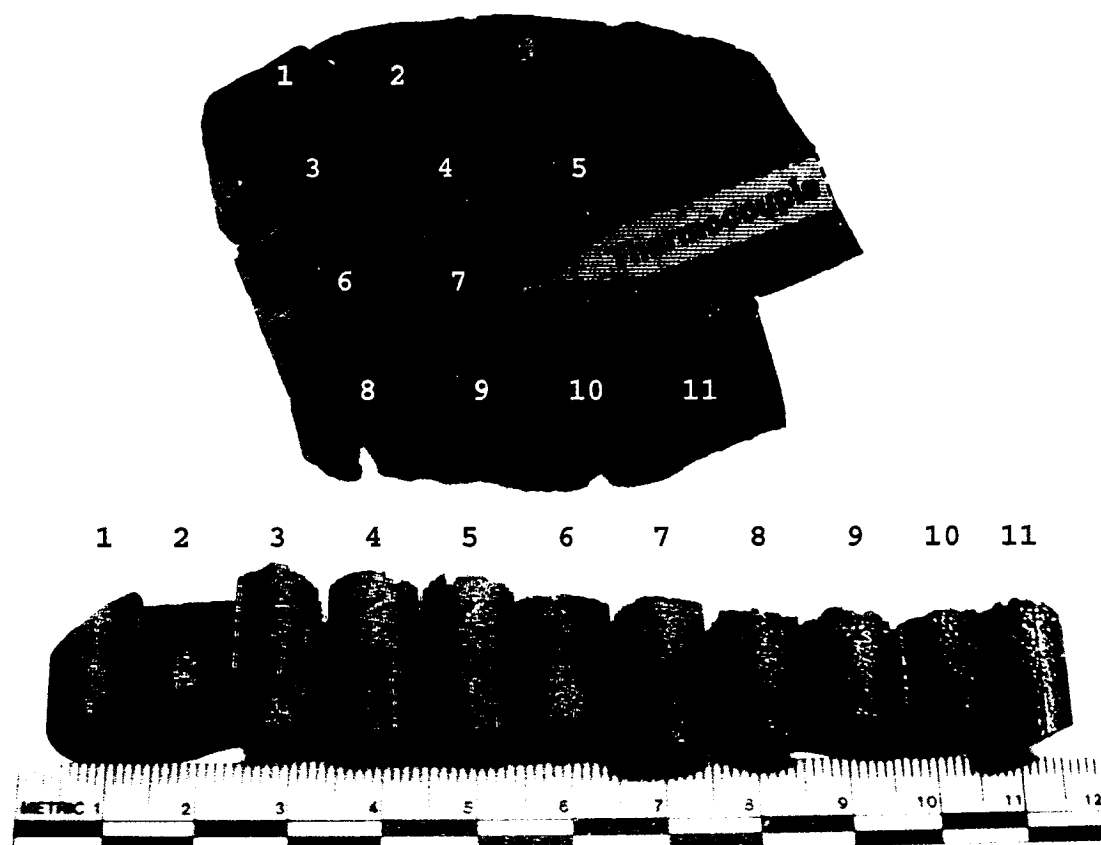


Figure 3.9 : Cylindres usinés par électroérosion.

3.3 Caractérisation des échantillons

Une fois l'usinage des cylindres terminé, ils ont été caractérisés pour voir s'ils répondaient aux caractéristiques requises pour la production d'implants osseux. De plus, ceci a permis de les comparer avec les résultats obtenus par d'autres techniques de production. Il est à noter que les biocompatibilités chimique et biologique n'ont pas été évaluées. L'étude s'est limitée aux caractéristiques de la structure poreuse, aux changements de la microstructure du matériau, aux propriétés mémoire de forme ou superélastique et aux propriétés mécaniques obtenues.

3.3.1 Porosité et structure des pores

Les dimensions des cylindres usinés ont premièrement été mesurées et leur porosité a été évaluée suivant la technique décrite dans la section 2.3.3, le tableau 3.2 montre les résultats obtenus.

Tableau 3.2 : Hauteur, densité et porosité des cylindres usinés.

Cylindre	Hauteur (mm)	Densité (g/cm ³)	Porosité	Porosité ouverte
1	7.27 ±0.02	3.28 ±0.04	49.2 ±0.6%	47.6 ±1.0%
5	9.73 ±0.02	2.61 ±0.03	59.6 ±0.6%	60.1 ±0.9%
6	11.52 ±0.02	2.53 ±0.03	60.8 ±0.6%	59.4 ±0.8%
7	6.89 ±0.02	1.91 ±0.02	70.4 ±0.8%	71.0 ±1.5%
9	7.50 ±0.02	2.66 ±0.03	58.7 ±0.7%	57.6 ±1.1%
11	8.90 ±0.02	2.78 ±0.03	56.9 ±0.6%	49.0 ±0.9%

En examinant les résultats, on constate premièrement que la hauteur des cylindres est nettement sous le 1.5 cm visé. L'irrégularité des échantillons en est la cause principale. Il a été nécessaire de couper plusieurs millimètres de certains échantillons dans le but de rendre leurs bouts parallèles ou pour enlever un défaut majeur qui aurait risqué de fausser les résultats des essais mécaniques. L'effet de la friction sur les plateaux a été jugé moins important que celui d'un défaut ayant un ordre de grandeur plus grand que la

porosité des échantillons. De plus, il est possible que cette même porosité agisse comme tampon contre l'effet de friction. La porosité des échantillons diminue la surface de contact réel entre les plateaux et l'échantillon. Les portions qui sont en contact ont aussi moins de matériel qui les entoure pour restreindre leur expansion. Ceci reste cependant à vérifier.

La deuxième constatation venant des résultats du tableau 3.2 porte sur la porosité. Les porosités obtenues varient de 49 à 70 %. Ceci égale les résultats obtenus en utilisant les autres techniques de production exposées dans la section 1.3.5. Le pourcentage de porosité ouverte montre aussi que la grande majorité de la porosité est ouverte, ce qui est critique pour l'ostéointégration d'un implant poreux. Du point de vue macroscopique, seules la taille et la distribution des pores restaient à vérifier.

Puisque les bouts de chaque échantillon ont été coupés dans le but de les rendre parallèles, les retailles ont été utilisées pour caractériser la taille et la distribution de leurs pores. Ceci a aussi permis de vérifier la taille des fenêtres entre les pores. La Figure 3.10 montre une vue des pores obtenus dans le cylindre #11. On voit que ceux-ci varient en taille de plus de 1 mm à moins de 250 μm avec des fenêtres variant de plus de 100 μm à moins de 50 μm . La distribution de la porosité n'était pas égale. Les pores étaient plus gros dans la moitié droite et plus fins dans la moitié gauche. L'échantillon #1 avait une structure similaire. Les quatre autres échantillons avaient des pores moins ronds avec des passages plus irréguliers, les pores étaient moins définis. La Figure 3.11 illustre ce type de pores observés dans l'échantillon #9. Toutefois, la taille des pores était généralement similaire pour tous les échantillons.

Une explication pour cette différence de structure réside dans l'endroit duquel les échantillons #1 et #11 ont été extraits du bloc fritté. La Figure 3.9 montre que ces deux échantillons sont ceux qui ont été extraits très près du bord du bloc. Il a été vu que durant les essais de frittage, le cœur de l'échantillon était souvent moins bien fritté que les

surfaces externes. Il est possible que dans le bloc, il y ait eu un frittage plus important dans les régions d'extraction des échantillons #1 et #11, causant plus de rétrécissement et d'arrondissement des pores dans ces régions. Ceci expliquerait aussi le fait que leur porosité était plus faible. De plus, l'échantillon #11 est le seul qui a une porosité ouverte significativement différente de sa porosité totale, un autre indice de la présence plus importante d'une phase liquide dans cet échantillon durant le frittage. La variation en structure implique qu'il faut encore travailler sur l'uniformité de la structure lors de la production. Il faut cependant noter que le temps de moussage a été écourté par erreur durant la production de ces échantillons et que ceci peut être une autre cause du manque d'uniformité. Des photos de structure pour tous les spécimens sont données en annexe.

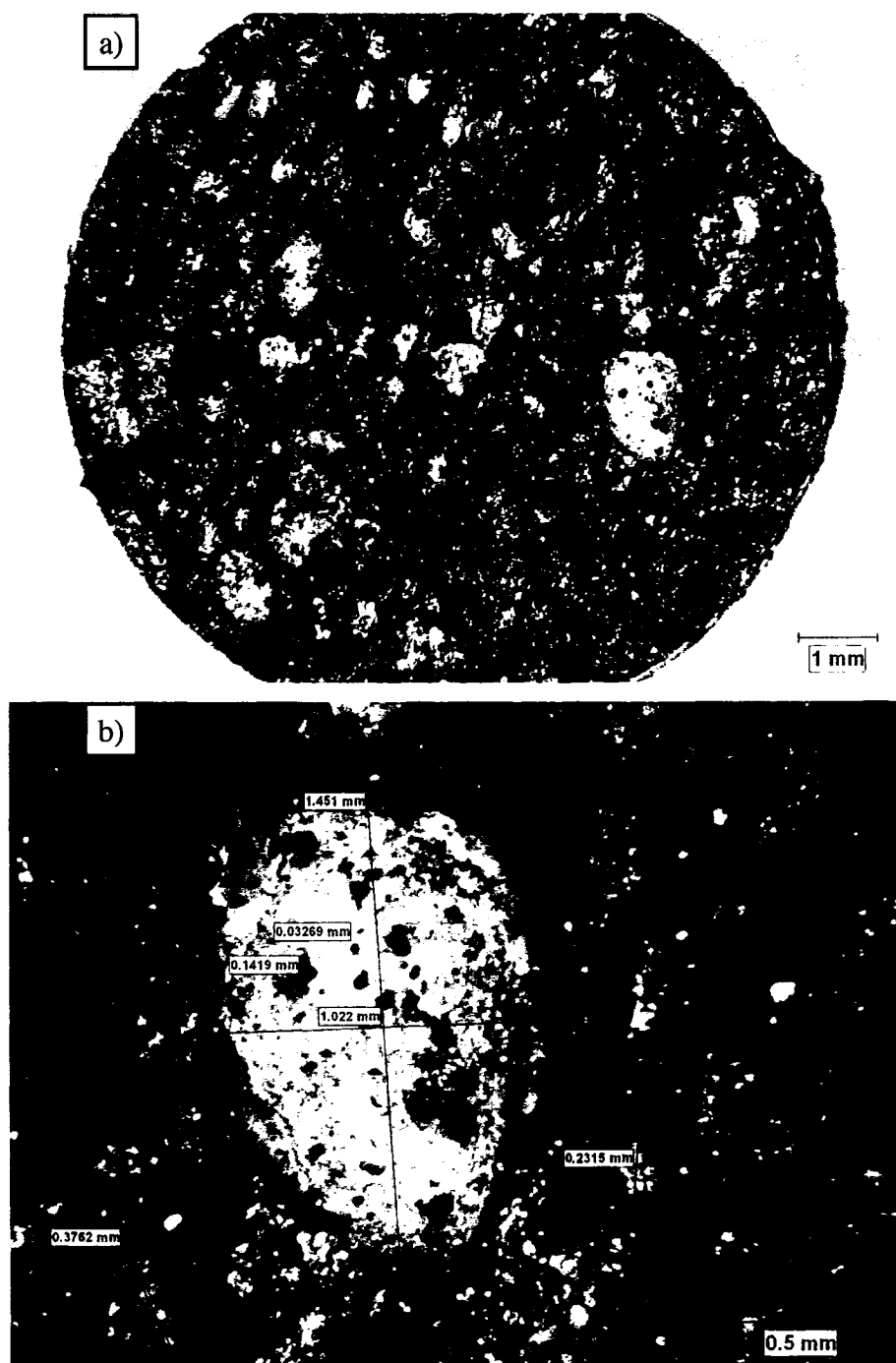


Figure 3.10: Coupe du cylindre # 11 montrant la porosité : a) Vue générale, b) Vue à plus fort grossissement. L'échantillon était poli et imprégné d'époxy transparent. Le métal poli est noir sur la photo.

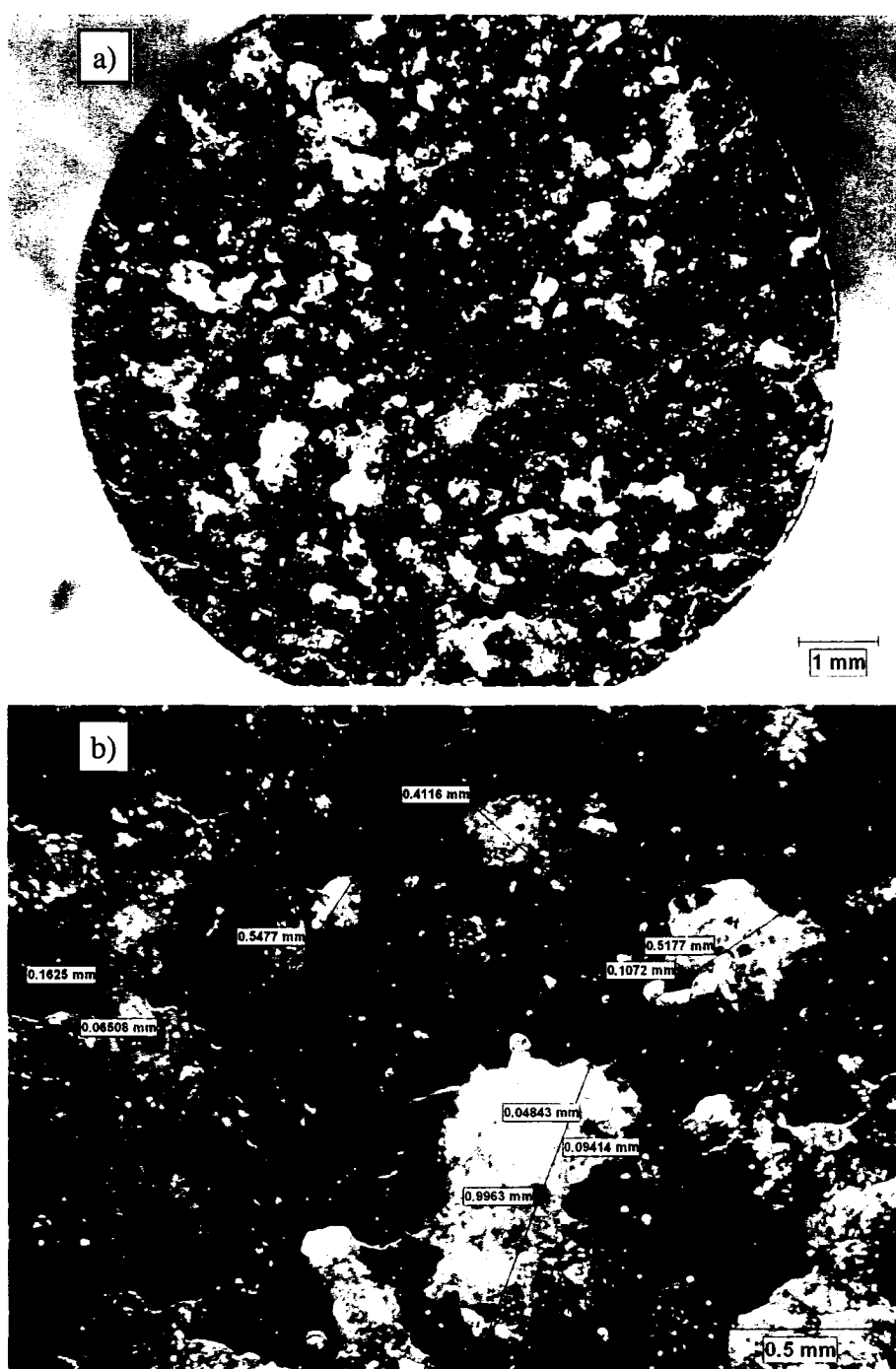


Figure 3.11 : Coupe du cylindre #9 montrant la porosité: a) Vue générale, b) Vue à plus fort grossissement. L'échantillon était poli et imprégné d'époxy transparent. Le métal poli est noir sur la photo.

Les résultats obtenus du point de vue de la structure et de la porosité sont prometteurs. Avec un investissement en développement, il est envisageable de produire une mousse métallique à partir de poudre de NiTi dont les caractéristiques structurales seraient celles nécessaires pour un implant osseux. En fait, la mousse produite lors de cette recherche est déjà très près de ce qui est désiré (porosité ouverte de 400 à 500 μm). Il sera nécessaire d'uniformiser la porosité des galettes produites. La taille des pores est du bon ordre de grandeur mais leur distribution n'est pas uniforme. De plus, il y a possiblement quelques pores trop gros, de plus de 1 mm. Des études d'ostéointégration permettront de vérifier le potentiel des échantillons une fois que le procédé de production aura été raffiné.

3.3.2 Microstructures

Dans le but de suivre l'évolution de la microstructure, plusieurs des échantillons produits lors de la recherche de la température de frittage ont été encapsulés et polis. Toutes les retailles d'échantillons finaux ont aussi été examinées.

Les échantillons polis ont été observés premièrement avec un microscope optique. Les échantillons finaux ont tous montré la même microstructure. Il y avait cependant une grande différence quand on comparait cette structure avec celle d'échantillons frittés à une température plus basse. Le frittage est l'étape où la microstructure a été la plus affectée puisque c'est lors de cette étape que le lien entre les particules de NiTi s'est établi et que la phase liquide apparaissait. Les Figures 3.12 à 3.14 montrent les microstructures observées.

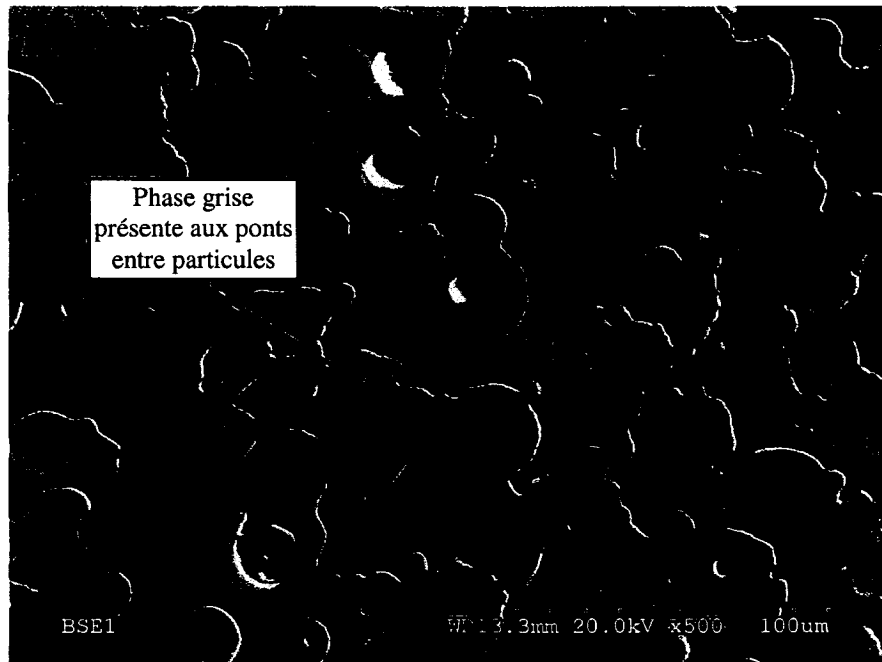


Figure 3.12 : Microstructure du cylindre d'un échantillon fritté 2 heures à 1160°C, observation au MEB en mode électrons rétrodiffusés.

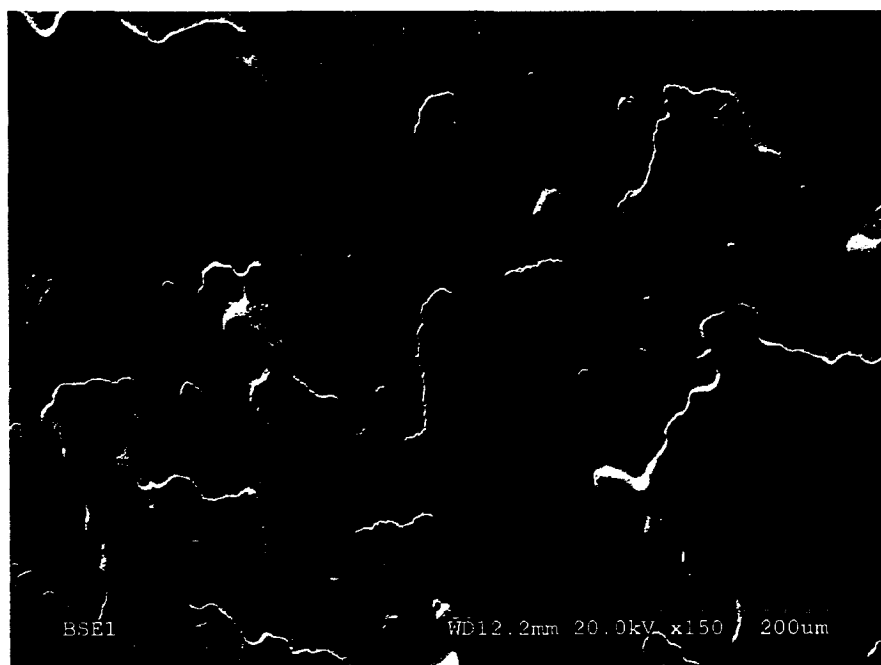


Figure 3.13 : Microstructure du cylindre #1, observation au MEB en mode électrons rétrodiffusés.

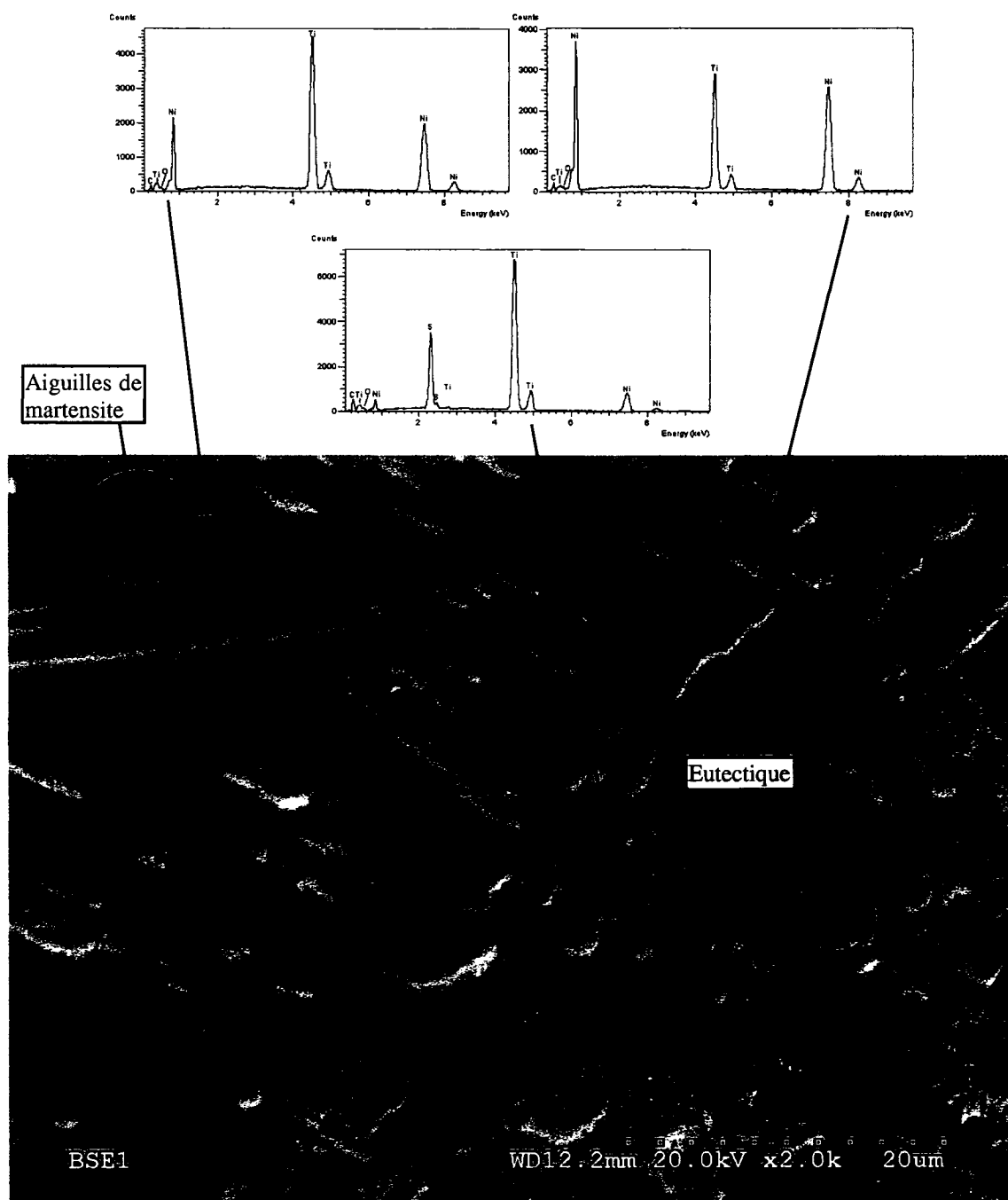


Figure 3.14 : Microstructure du cylindre #1, observation au MEB en mode électrons rétrodiffusés. Au-dessus sont présentés les spectres d'énergies de rayons X (EDS) obtenus pour chaque phase.

Contrairement à la microstructure de la poudre initiale, trois phases distinctes étaient présentes dans les structures frittées. La Figure 3.12, obtenue d'un échantillon fritté pendant 2 heures à 1160°C, montre la formation de ponts dans les zones de contact entre les particules. Elle montre aussi que dans ces zones, il y a apparition d'une deuxième phase de teinte grise plus foncée. Cette phase était aussi présente dans les échantillons finaux et elle indiquait l'emplacement original des particules de poudre avant frittage, Figure 3.13. Une vue à plus fort grossissement, Figure 3.14, montre qu'il y avait aussi une troisième phase présente. Un spectre d'énergies des rayons X a été obtenu pour chacune de ces phases. Ils ont montré que la phase grise foncée était composée principalement de titane et de soufre, la phase plus claire était composée de nickel et de titane ainsi que la matrice (grise). La teinte plus claire de la phase grise indiquait que celle-ci contenait plus de nickel que la phase grise de la matrice.

Pour identifier quelle composante était présente, un spectre de diffraction des rayons X a été obtenu pour l'échantillon #1. La Figure 3.15 montre ce spectre. Bien qu'il y avait plusieurs pics qui étaient superposés, les trois phases ont été identifiées comme étant du Ti_2S_3 (grise foncée), Ni_3Ti (grise claire) et la matrice était du $NiTi$ sous les formes cubique et monoclinique. Les aiguilles de martensite sont même visibles dans le coin supérieur gauche de la Figure 3.14.

Le soufre est vu comme un résidu de la pyrolyse qui n'a pas dû être complète. L'agent gonflant utilisé contient du soufre. En réagissant avec le titane, le soufre semble avoir diminué la composition locale du $NiTi$ au point d'amener la formation d'un liquide qui, lors du refroidissement, a donné des îlots de structure eutectique $NiTi-Ni_3Ti$. De plus, lors du refroidissement, la solubilité du nickel dans le $NiTi$ diminue, ce qui a produit une précipitation de Ni_3Ti et la formation des régions de phase grise claire (voir le diagramme d'équilibre $Ni-Ti$ à la Figure 1.10).

La teneur en nickel n'a cependant pas vraiment changé dans la phase NiTi, l'analyse du spectre des rayons X de cette phase montrant une teneur de 48% (atomique) en titane et de 52% en nickel. C'est une variation de 0.2% avec la poudre initiale et qui peut être considérée négligeable dans le contexte d'absence d'un bloc étalon de NiTi.

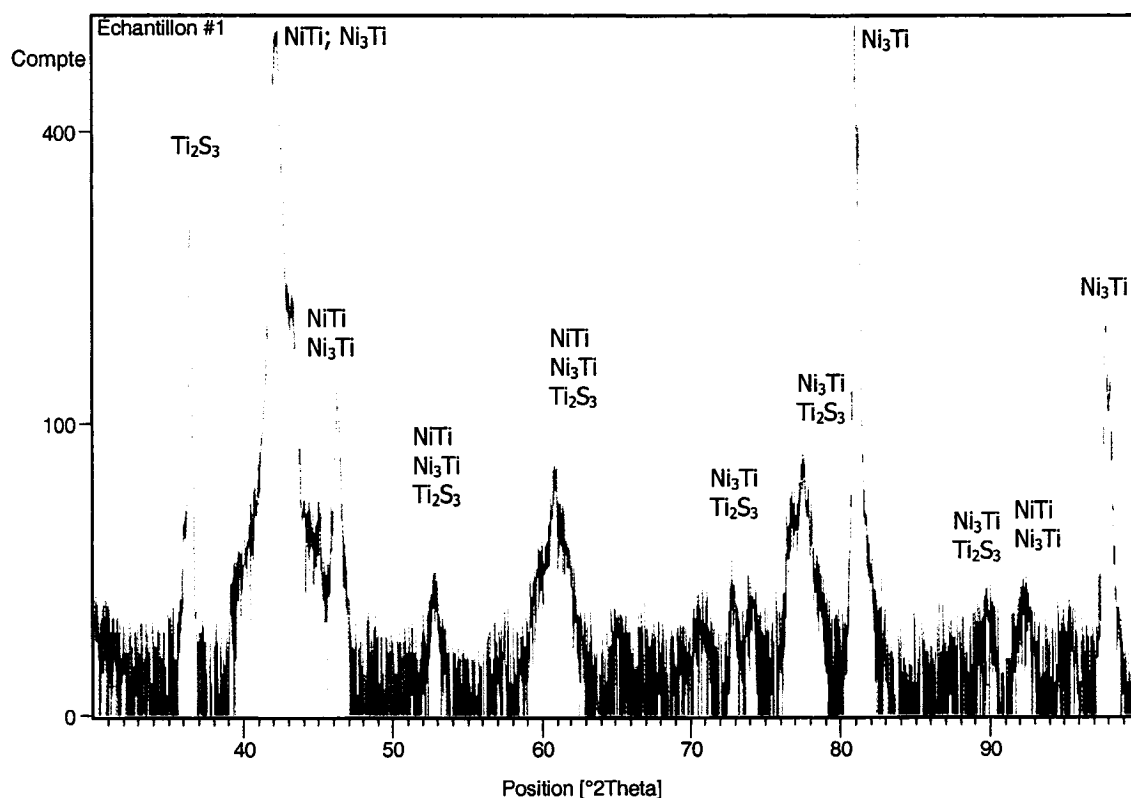


Figure 3.15 : Spectre de l'échantillon #1 obtenu par diffraction des rayons X.

3.3.3 Propriétés AMF

Suite à l'observation de la structure des échantillons produits, une analyse de leurs propriétés mémoire de forme a suivi. En fait, une DSC a été faite de manière répétée tout au long des étapes de production dans le but de voir l'effet de chacune de celles-ci sur les propriétés AMF de l'alliage.

Il n'y a pas eu d'analyse suite au moussage de la poudre puisque le polymère et les différents additifs auraient faussé les résultats. Suite à la pyrolyse, la Figure 3.16 montre le résultat obtenu. En comparaison à la poudre initiale, il y a eu d'importants changements. Premièrement les pics de transformation sont beaucoup plus clairs. La température de début de transformation austénitique (A_s) a augmenté à 44°C. La température de fin de transformation (A_f) a aussi augmenté à 54°C. La transformation martensitique a non seulement changé de température de début et de fin de transition, elle s'est aussi divisée en deux transformations de phases distinctes. Une qui débute à 55°C et finit à 41°C et une autre qui débute vers 2°C et se termine à environ -18°C. Ceci est attribuable à une transformation de la phase austénitique B2 à une phase R de structure rhomboédrique et ensuite cette phase se transforme en B19' (martensite). Plusieurs facteurs ont pu causer ce changement, mais puisque la température de pyrolyse se limitait à 400°C, il est fort probable que ceci soit dû à un traitement thermique. Une métallographie de la poudre pyrolysée n'a montré aucun changement par rapport à celle de la poudre initiale.

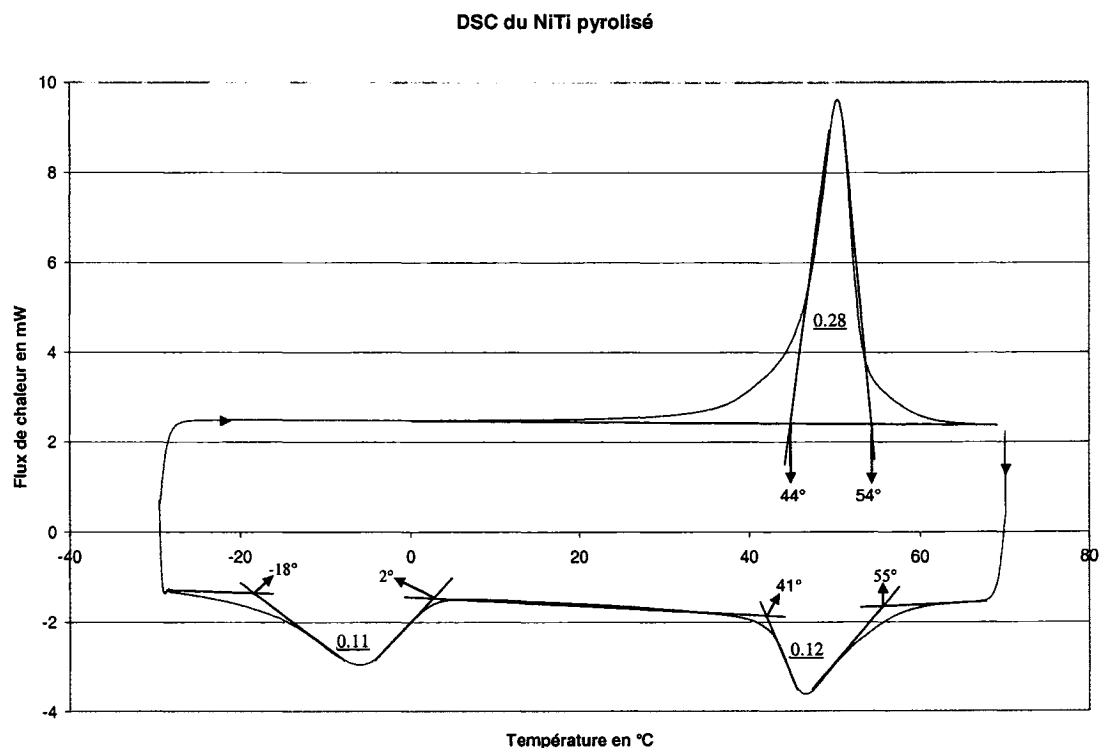


Figure 3.16 : DSC du NiTi après pyrolyse. Les chiffres soulignés représentent l'aire de chaque pic en Joules.

Le frittage a aussi influencé le comportement AMF du NiTi. La Figure 3.17 montre le résultat de la DSC effectué sur le bloc duquel ont été usinés les échantillons finaux. On voit que le pic de transformation austénitique s'est élargi avec une A_s qui a diminué à environ -5°C . De plus, les pics de la transformation de la phase R se sont convolués avec les pics principaux.

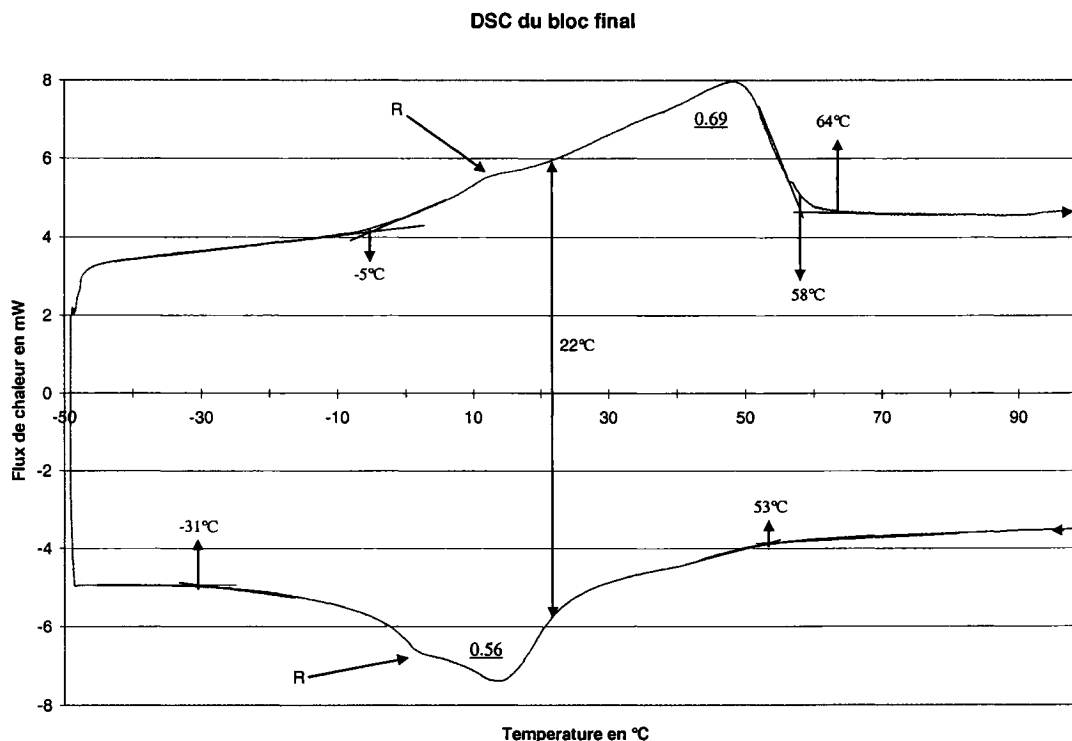


Figure 3.17 : DSC du bloc poreux de NiTi après frittage. Les chiffres soulignés représentent l'aire de chaque pic en Joules.

Il est évident que ces températures de transformation ne seraient pas acceptables pour une utilisation superélastique dans le corps humain. La DSC montre qu'il faut solliciter le matériau final au dessus de 60°C pour obtenir ce comportement. L'idéal sera de modifier la composition initiale et de perfectionner le mode de production pour avoir le comportement voulu à la température du corps humain (37°C). Il faudra travailler sur le processus de pyrolyse, puisque c'est lors de celui-ci que les changements de température de transformation les plus importants ont eu lieu. Il serait essentiel d'avoir davantage d'informations sur la poudre initiale, particulièrement la composition exacte de celle-ci et quels éléments ont été ajoutés pour ajuster les températures de transformations. Un traitement thermique pourrait aussi changer les températures de transformations. Il est possible qu'une mise en solution suivie d'une trempe et d'une précipitation contrôlée

pourrait donner de meilleurs résultats en permettant de mettre en solution le Ni_3Ti pour augmenter ainsi le pourcentage de Ni dans la matrice (voir la section 1.3.1).

Bien que les échantillons finaux n'avaient pas des températures de transformations idéales pour des applications biomédicales, ils ont montré tout de même qu'il est possible de produire du NiTi poreux en utilisant la technique développée à l'IMI et de la poudre préalliée. Ceci ouvre la porte à de nouvelles recherches et au perfectionnement de la technique. Ceci motive aussi la prochaine section du projet, la caractérisation mécanique des échantillons.

3.3.4 Caractérisation mécanique

Les échantillons produits ont été soumis à des essais de compression utilisant la méthode décrite à la section 2.3.5. Chaque échantillon a subi trois cycles de compression à température ambiante suivi de dix chargements consécutifs à 60°C. Tous les résultats ont été traités dans un chiffrier (Excel) et toutes les courbes de compression (contrainte/déformation) obtenues sont fournies en annexe. Dans le but de faciliter la compréhension, l'essai effectué sur l'échantillon #6 sera premièrement décortiqué. La Figure 3.18 montre la courbe de contrainte/déformation obtenue après la première compression. Notons que les contraintes ont été calculées en relation à la surface apparente des échantillons, incluant la porosité. Ceci représente le comportement du matériau qui serait observé lors de son utilisation comme implant ou dans toutes autres applications.

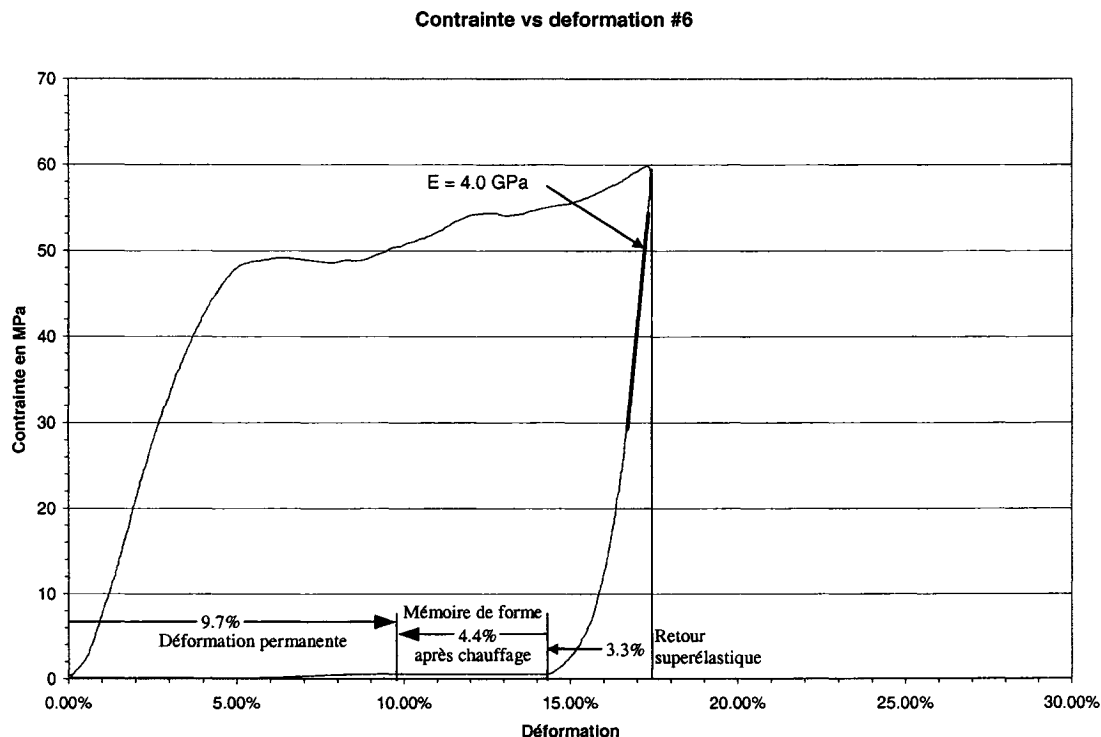


Figure 3.18: Première compression de l'échantillon #6 à température ambiante.

La première remarque sur cet essai est la très grande déformation obtenue à une contrainte relativement stable (50 à 60 MPa). La rupture des ponts les plus faibles du matériau en est la cause. L'échantillon en s'écrasant a permis de répartir la charge sur les régions moins sollicitées du matériau. Pour l'échantillon #6, le premier chargement a causé une rupture partielle de l'échantillon et a donné une déformation permanente importante ($\approx 10\%$). Ceci était probablement dû à un défaut du matériau qui n'était pas visible initialement.

Une déformation permanente lors du premier chargement est souvent observée dans les matériaux poreux et c'est pour cette raison que la mise sous contrainte des échantillons n'a pas été analysée. Lors de l'augmentation de la charge, les contraintes réellement subies par le matériau varient avec sa structure locale, si bien que dans certaines régions, le matériau est peu sollicité alors que d'autres régions peuvent être contraintes

au point de casser. En analysant la région de déchargement, on obtient une représentation des propriétés élastiques du matériau. Dans cette région, les contraintes de déformation élastique ne sont pas entremêlées avec les contraintes liées à la déformation plastique ou même à la fissuration de l'échantillon. Pour ces raisons, le module d'élasticité (4.0 GPa) a été évalué dans la région de diminution de la charge de la courbe. Il a cependant été nécessaire de se limiter à l'utilisation des valeurs au dessus de 30 MPa, puisque la courbe n'est plus clairement droite sous cette valeur.

Sous 30 MPa, on remarque que la déformation n'est plus directement proportionnelle à la charge, elle ne respecte plus la loi de Hooke. En examinant de plus près la DSC (Figure 3.17), on voit qu'à température ambiante, il y a une proportion du matériau qui est sous forme austénitique. Le retour superélastique de cette proportion du matériau explique la déviation. On obtient ainsi un retour total de 3.3%. Cette valeur est de loin supérieure aux matériaux métalliques conventionnels (en dessous de 0.2%). Il est à noter que bien que le matériau semble suivre la loi de Hooke dans la région supérieure, il est fort probable qu'il y ait une composante de superélasticité qui y soit superposée. Ceci pour la même raison que la déformation plastique et la rupture interfèrent lors du chargement. Il a donc été convenu de caractériser la totalité du retour comme un retour superélastique.

Suite au chauffage de l'échantillon à 80°C ($>A_f$), un retour de 4.4% additionnel a été observé. C'est l'effet mémoire de forme du matériau. Si on additionne le retour superélastique et le retour par mémoire de forme, on obtient 7.7%. Comme il a déjà été expliqué, le retour maximum observé pour le NiTi dense est de 8%. Il faut cependant noter qu'il a eu 9.7% de déformation permanente due à l'affaissement du matériau.

La Figure 3.19 montre la même courbe que pour la première compression, mais avec l'addition du deuxième essai de compression. On remarque qu'il n'y a plus de région plateau associée à l'affaissement du matériau. Le retour superélastique était de 4.2% et

le retour mémoire de forme était de 3.8%. Cette fois la déformation permanente était beaucoup moins élevée à 1.9%. Le module d'élasticité était similaire a celui du premier essai.

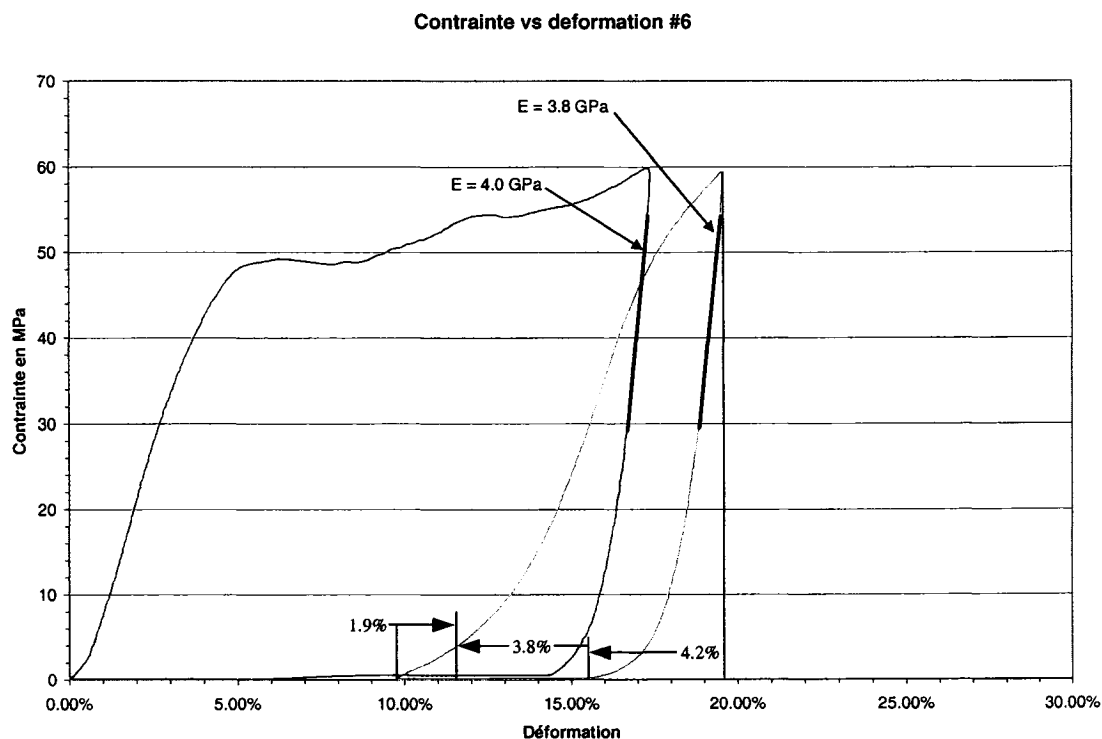


Figure 3.19: Première et deuxième compressions de l'échantillon #6.

Le même processus d'analyse a été effectué pour le troisième cycle de compression et ceci a été fait pour chaque échantillon. Chaque échantillon a ensuite subi 10 cycles de compression consécutifs à une vitesse de chargement 10 fois plus grande et à une température de 60°C. Ceci avait pour but de vérifier le comportement des échantillons dans le domaine superélastique de l'alliage. La Figure 3.20 montre la courbe de l'essai de compression complet pour l'échantillon #6. Toutes les courbes en annexe utilisent le même code de couleur que celui utilisé ici.

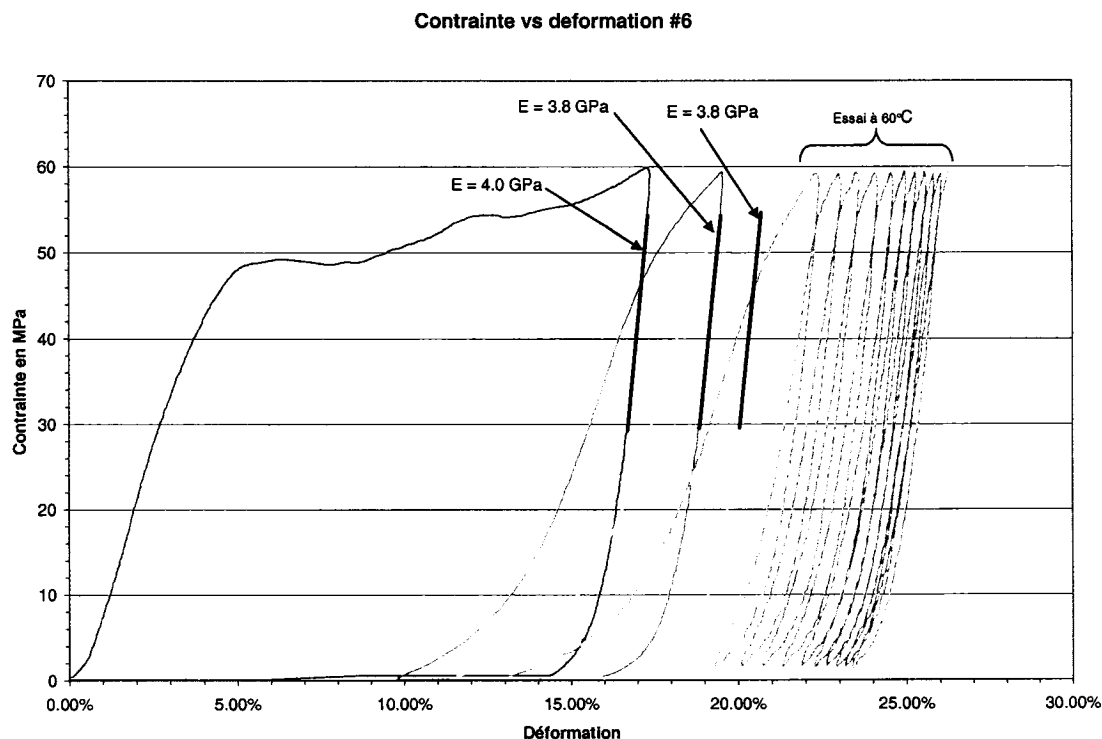


Figure 3.20: Essai de compression complet de l'échantillon #6.

Le chargement cyclique de l'échantillon #6 à 60°C montre que la déformation permanente de chaque essai diminue avec le nombre de mises sous charge. Ceci est souvent vu dans les alliages à mémoire de forme et est dû à la déformation du métal qui se consolide et apporte une stabilisation des propriétés superélastiques.⁴² Cette stabilisation des propriétés AMF sera essentielle à l'utilisation pratique du matériau poreux.

Comme on peut le voir en annexe, tous les échantillons n'ont pas le même comportement lors des essais. La Figure 3.21 montre la courbe de compression de l'échantillon #1. On voit qu'il y a peu de déformation permanente lors du premier chargement. En revanche, le retour superélastique et l'effet mémoire de forme sont aussi moindres. La seule différence notable entre les échantillons #6 et #11 était la porosité. L'échantillon #6 avait 60% de porosité et l'échantillon #1 était le moins poreux de tous

avec une porosité de 50%. De plus, il a été vu que les échantillons #1 et #11 étaient différents des autres du point de vue de la structure des pores. Il est aussi probable que l'échantillon #6 avait plus de défauts dans sa structure comme en témoigne le grand plateau de déformation permanente lors du premier chargement. Ces observations renforcent la théorie que les échantillons #1 et #11 ont atteint un niveau de frittage plus grand que les autres échantillons.

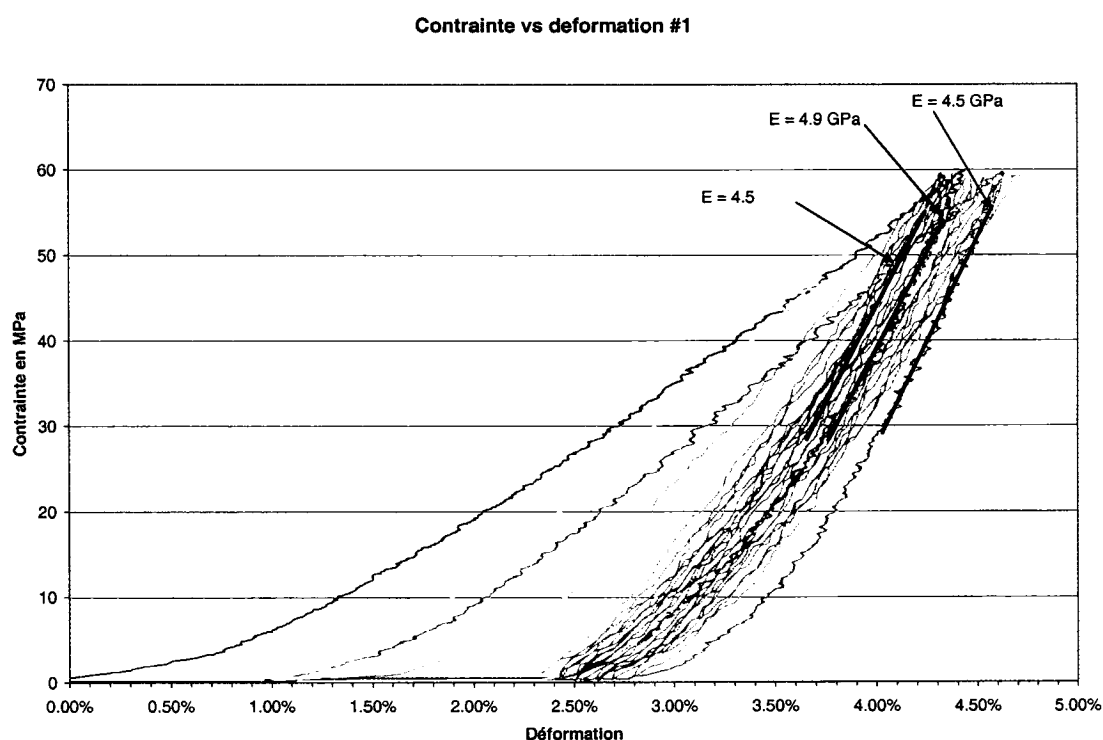


Figure 3.21: Essai de compression complet de l'échantillon #1

Pour mieux comprendre les résultats de chaque échantillon, ils ont été rassemblés dans un tableau. Le tableau 3.3 montre tous les retours superélastiques moyens (SE) et mémoire de forme moyens (MF) pour chaque échantillon ainsi que le module d'élasticité moyen (E_{moyen}), la porosité et la déformation permanente au dernier cycle de chargement à 60°C (DPDC 60°C). Notons que toutes les propriétés augmentent avec l'augmentation de la porosité à part le module d'élasticité qui diminue avec celle-ci. La

Figure 3.22 montre l'état final de chaque échantillon et la Figure 3.23 montre une vue interne de l'échantillon #6 une fois cassé en laboratoire.

Tableau 3.3 : Résumé des résultats des essais de compression.

Échantillon #	Porosité (%)	Retour SE* (%)	Retour MF* (%)	Retour total (%)	DPDC* 60°C (%)	E _{moyen} * (GPa)
1	49.2 ±0.6%	1.7	1.6	3.3	0.0	4.6
11	59.6 ±0.6%	2.6	1.1	3.7	0.0	4.4
5	70.4 ±0.8%	3.8	2.4	6.2	0.0	3.2
9	60.8 ±0.6%	3.7	3.1	6.8	0.0	3.3
6	58.7 ±0.7%	3.9	3.9	7.8	0.3	3.8
7	56.9 ±0.6%	7.7	6.4	14.1	0.6	2.6

*Superélasticité moyenne (SE), Mémoire de Forme moyenne (MF), module d'Élasticité moyen (E_{moyen}), Déformation Permanente au Dernier Cycle de chargement à 60°C (DPDC 60°C)

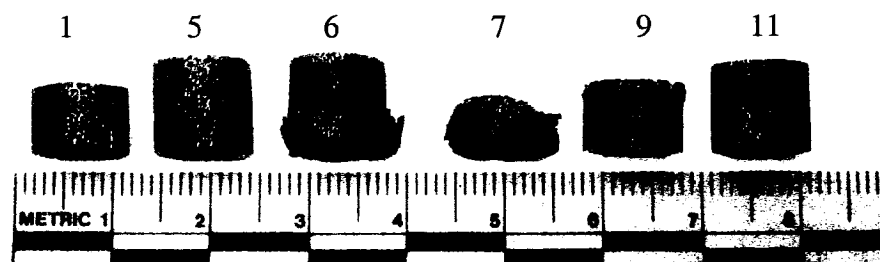


Figure 3.22 : État final des cylindre suite à l'essai de compression cyclique.

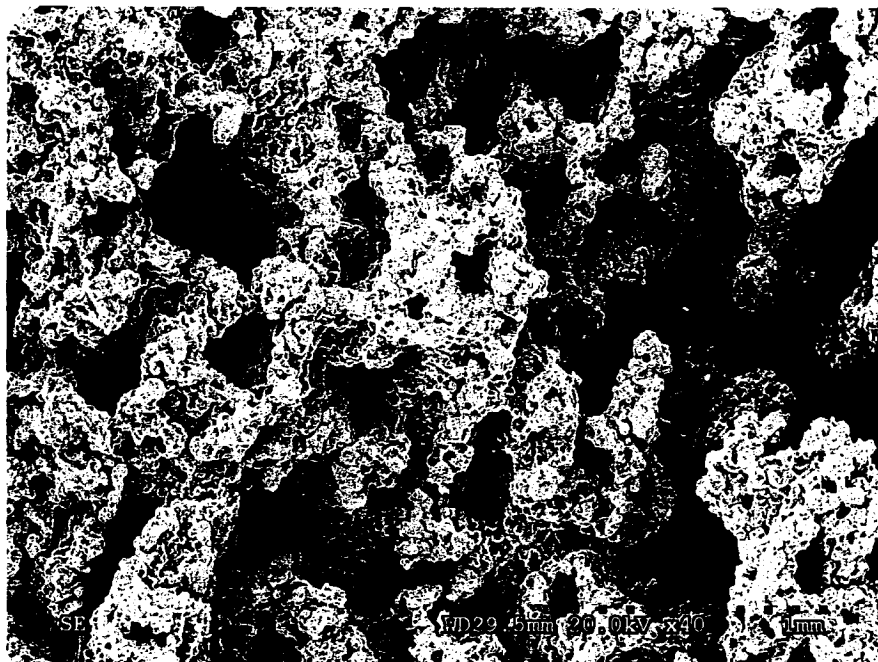


Figure 3.23 : Vue interne de l'échantillon #6 une fois cassé en laboratoire.

3.3.4.1 Module d'élasticité

Plus les échantillons étaient poreux, plus leur module d'élasticité apparent était faible. Ceci s'explique par la diminution de la matière qui supporte la charge. Les contraintes ainsi appliquées à la matière sont plus élevées et par conséquent, la déformation est plus grande.

Les valeurs de module d'élasticité (variant de 2.6 à 4.6 GPa) correspondent à celle de l'os spongieux (tableau 1). Du point de vue mécanique, le matériau serait un bon candidat pour les implants qui sont en contact avec de l'os spongieux. Pour l'os cortical, les modules sont trop faibles. Une diminution de la porosité pourrait permettre d'atteindre des valeurs plus élevées de l'ordre de celles de l'os cortical.

Il faut aussi se demander si l'objectif est d'égaliser le module d'élasticité de l'os adjacent à l'implant ou d'être inférieur. Quand il y aura ostéointégration de l'implant, le module

pourra augmenter à une valeur équivalente à celle de l'os qui l'entoure. Dans tous les cas, une fois que la mise au point du processus de fabrication sera faite, il faudra ensuite pouvoir varier la porosité du matériau pour satisfaire les besoins de chaque type d'implant. Ceci pour des implants utilisés pour leurs propriétés superélastiques, pour ceux utilisés pour leur mémoire de forme ou tout simplement pour leurs propriétés mécaniques.

Si l'on compare ces résultats avec ceux obtenus dans d'autres études qui ont utilisé d'autres techniques de production (section 1.3.5.2), on remarque que nos valeurs de module d'élasticité sont supérieures pour une porosité équivalente obtenue par Chernushov et al.³¹ Les raisons pour ces différences ne sont toutefois pas claires puisque nos résultats sont du même ordre de grandeur que ceux de Li³⁶ et Lagoudas³⁷. La structure de la porosité n'a pu être comparée adéquatement, mais est probablement un facteur important. Lagoudas et Li montrent tout de même des structures de pores qui sont semblables à celles obtenue dans la présente étude ce qui pourraient expliquer le fait que leurs résultats sont très semblables aux nôtres.

Bien que la porosité soit la caractéristique qui fasse varier le module d'élasticité, le nombre d'échantillons était trop faible et leur variation en structure trop grande pour permettre de formuler une relation définitive entre la porosité et le module. Par ailleurs, la hauteur des échantillons n'était pas la même. Comme on peut le voir dans le tableau 3.3, il y a un saut d'environ 1 GPa entre les échantillons #11 et #9 alors qu'il n'y a presque pas de différence entre leur porosité ($\approx 2\%$), mais que leur structure de pores est différente. Cette différence en structure pourrait aussi expliquer la différence entre les résultats obtenus dans d'autres études. Pour faire une corrélation entre la porosité et le module d'élasticité, il faudrait produire des échantillons en plus grand nombre avec une porosité qui varie tout en conservant la structure des pores.

3.3.4.2 Propriété AMF lors des essais de compression

Plus les échantillons étaient poreux, plus leurs propriétés de mémoire de forme et de superélasticité étaient grandes. Pour les mêmes raisons qu'il y avait une variation du module d'élasticité, les propriétés AMF augmentent avec la porosité. Puisque les échantillons plus poreux avaient une matrice plus sollicitée, elle se déformait plus sous une même force appliquée. On obtient alors un retour plus grand, qu'il soit mémoire de forme ou superélastique. Ce qui est très intéressant, c'est qu'il est possible de dépasser le retour maximum habituellement de 8% pour le NiTi. L'échantillon le plus poreux (#7) montrait des retours moyens de 14%. On explique ce comportement de la même manière qu'un ressort en acier dépasse facilement la déformation élastique de l'acier même. La structure poreuse des échantillons permet une déformation macroscopique importante de l'échantillon tout en dépassant le moins possible la limite de déformation récupérable du matériau. Pour les mêmes raisons, il faut noter que les échantillons les plus poreux avaient encore une déformation permanente lors de la dernière mise sous charge des essais au-dessus de 60°C. Il faudrait plus de cycles pour stabiliser cette structure, ceci se produisant par consolidation des régions les plus sollicitées de la matrice.

Comme pour le module d'élasticité, les propriétés AMF des échantillons #1 et #11 sont différentes de celles des autres échantillons. Le retour total de l'échantillon #11 est presque la moitié de celui de l'échantillon #9. Tout semble indiquer que ces deux échantillons étaient simplement mieux structurés (frittés) pour supporter les charges. Il est prévisible qu'en augmentant les charges appliquées à ces échantillons, ils montreraient un comportement comparable aux autres échantillons.

CONCLUSION

Les résultats obtenus dans le cadre de ce travail de recherche mènent à deux affirmations générales. Premièrement, il est tout à fait possible de produire du NiTi poreux en utilisant la technique développée par l'IMI.

Les échantillons obtenus ont montré une porosité ouverte du même ordre de grandeur que celle généralement recherchée pour faire un implant osseux (400 à 500 μm). La porosité variait de 50 à 70% avec des pores variant en grandeur de 250 μm à 1 mm. Les échantillons ont clairement démontré des propriétés AMF comparables à ceux du NiTi 100% dense. Par calorimétrie différentielle, la température A_f a été déterminée à 54°C et le retour par mémoire de forme a été aussi grand que 6.4%.

La microstructure du matériau contenait trois phases distinctes. La majorité était du NiTi, mais la contamination en surface de soufre, venant de l'agent gonflant, a produit du Ti_2S_3 . La diminution en Ti dans l'alliage a donc amené la formation d'une troisième phase riche en nickel, le Ni_3Ti . L'effet de ces phases sur le comportement de l'alliage n'a toutefois pas été déterminé. La composition de NiTi ne semblait pas avoir été modifiée par rapport à la poudre originale.

Du point de vue mécanique, des échantillons d'un centimètre de diamètre ont été testés en compression. On a observé une diminution du module d'élasticité avec l'augmentation de la porosité, allant de 2.6 à 4.6 GPa. Ces valeurs sont similaires au module de l'os spongieux humain, mais inférieures au module de l'os cortical (18 GPa). Le retour superélastique maximum a été de 7.7%. En combinant le retour superélastique et mémoire de forme, le retour total a atteint au maximum 14.1%. Il y a tout de même eu une déformation permanente pour ce niveau de déformation, mais avec un cyclage

répété à charge constante, la déformation permanente tendait vers zéro et a prouvé la possibilité de stabiliser les propriétés mécaniques.

Ces résultats sont très prometteurs pour l'utilisation future de cette technologie pour produire des implants poreux de NiTi. Ceci ouvre la porte à de nouvelles recherches avec un investissement plus grand en temps et en argent.

Deuxièmement, le développement sera primordial: il y a encore beaucoup de travail à faire. Chaque section de cette recherche nécessiterait un développement approfondi.

Commençons par la production du matériau. Il doit être uniforme avec la possibilité de faire varier la structure des pores et leur proportion. Ceci nécessitera un effort de compréhension sur le comportement durant le moussage. La pyrolyse devra ensuite être ajustée pour éviter la fissuration du matériau et si possible éliminer la contamination en soufre. Le frittage doit être beaucoup mieux compris, avec une caractérisation de l'effet de l'atmosphère, de la température et du temps sur la structure et la microstructure obtenue. Une fois qu'un matériau uniforme et stable sera obtenu, une deuxième caractérisation des propriétés mécaniques et AMF devra être effectuée avec beaucoup plus d'échantillons de qualité uniforme. On obtiendra alors une bonne compréhension des caractéristiques du matériau produit. Bien sûr, il faudra aussi ajuster les propriétés AMF du NiTi poreux en faisant varier les caractéristiques de la poudre initiale et en étudiant l'effet de différents traitements thermiques. Suite à tout ceci, il faudra faire des études sur la biocompatibilité du NiTi poreux. En 2005, une première étude effectuée sur le NiTi poreux produit lors de cette recherche a débuté. Les résultats obtenus guideront les études futures.

RÉFÉRENCES

- 1- MARIEB, N. E., LAURENDEAU, G., Anatomie et physiologie humaine, 1992, édition ERPI, p. 157 à 167.
- 2- COWIN, C. S., Bone mechanics, 1989, CRC PRESS, p.8; 182.
- 3- THE AMERICAN SOCIETY FOR BONE AND MINERAL RESEARCH. Primer on the metabolic bone diseases and disorders of mineral metabolism, 1999, Fourth edition. Lippincott Williams & Wilkins. p. 3-4; 8 ; 30-31; 39; 263.
- 4- YAHIA, L., Shape memory implants, 2000, Springer, p. 73.
- 5- SCHMIDT, R., Comportement des matériaux dans les milieux biologique : application en médecine et biotechnologie, 1999, Lausanne : Presse polytechnique et universitaire romande, p. 279-293.
- 6- NOTE DE COURS, Biomatériaux, 2002, p.302; 282; 301.
- 7- LUCAS, C. L., LEMONS, E. J., LEE, J., DALE, P., In vitro corrosion of porous alloys, 1987, ASTM, p. 136; 126.
- 8- GIBSON, L. J., ASHBY, M. F., Cellular solids: structure & properties, 1988, Pergamon press, p.120-168.
- 9- KAUFMENT, G. B., The Story of Nitinol: The Serendipitous Discovery of the Memory Metal and Its Application, 1996, the Chemical Educator, vol. 2, no. 2, p.1-21.
- 10- HODGSON, D. E., WU, M. M., BIERMANN, R. J., Shape memory alloys, 1990, ASM tome 2 dixième édition, p. 897-901.
- 11- http://www.nature.com/nmat/journal/v2/n5/fig_tab/nmat884_f1.html , 2005.
- 12- GUÉNIN, G. Alliages à mémoire de forme, Technique de l'ingénieur, traité Matériaux métalliques M 530, p. 14.
- 13- OTSUKA, K., WAYMAN, C. M., Shape Memory Materials, 1998, Cambridge university press, Cambridge, p. 284.
- 14- TURENNE, S., 1999, Note de cours, 5.310 : Transformations de phases, École Polytechnique de Montréal, p. 220.

- 15-FREDMOND, M., MIYAZAKI, S., Shape memory alloys, 1996, Springer Weien New York, p. 147.
- 16-DUERIG, T.W., The synthesis of Ni-Ti alloys, 1992, Proceedings of the first international conference on advanced synthesis of engineered material, California, p.141 à 147.
- 17- http://www.sma-inc.com/html/selected_properties.html.
- 18-HERNENDEZ, R., POLIZU, S., TURENNE, S., YAHIA, L'H., Characteristics of porous nickel-titanium alloys for medical applications, 2002, Bio-Medicals and Engineering 12, IOS Press, p. 37-45.
- 19-RHALMI, S., ODIN, M., ASSAD, M., TABRIZIAN, M., RIVARD, C.H., YAHIA, L'H., Hard, Soft Tissue and In Vitro Cell Response to Porous Nickel-Titanium: A Biocompatibility Evaluation, Bio-Medical Materials and Engineering, 1999, Bio-Medical Materials and Engineering, Vol. 9, No. 3, pp.151-162.
- 20-DUTTA, R.S., MADANGOPAL, K., GADIYAR, H. S., BANERJEE, S., Biocompatibility of Ni-Ti shape memory alloy, 1993, British Corrosion Journal, Vol. 28 No 3, p. 217-220.
- 21-ILLINGWORTH, T., GERGELY, V., CLYNE, T.W.,
http://www.msm.cam.ac.uk/mmc/research/metallic-foams/illingworth/illingworth_prj.html
- 22-YONGHUA, L., RONG, L., Li, Y., Porous NiTi alloy prepared from combustion synthesis, 2002, Key engineering materials, Vol. 217, p. 137-142.
- 23-LI, B.Y., RONG, L-J., GJUNTER, V. E., LI, Y-Y., Porous Ni-Ti shape memory alloys produced by two different methods, 2000, Z. Metallkd. 91 4, p 291-295.
- 24-CHENGLIN, C., BO, L., SHIDONG, W., SHUGE, Z., XIAOXI, Y., ZHONGDA, Y., Preparation on NiTi shape memory alloy porosint by SHS, 1997, Trans. Nonferrous Met. Soc. China, Vol. 7, No. 4, p. 84-87.
- 25-HEY, J. C., JARDINE, A. P., Shape memory synthesis from elemental poewders, 1994, Materials science and engineering, A188, p. 291-300.

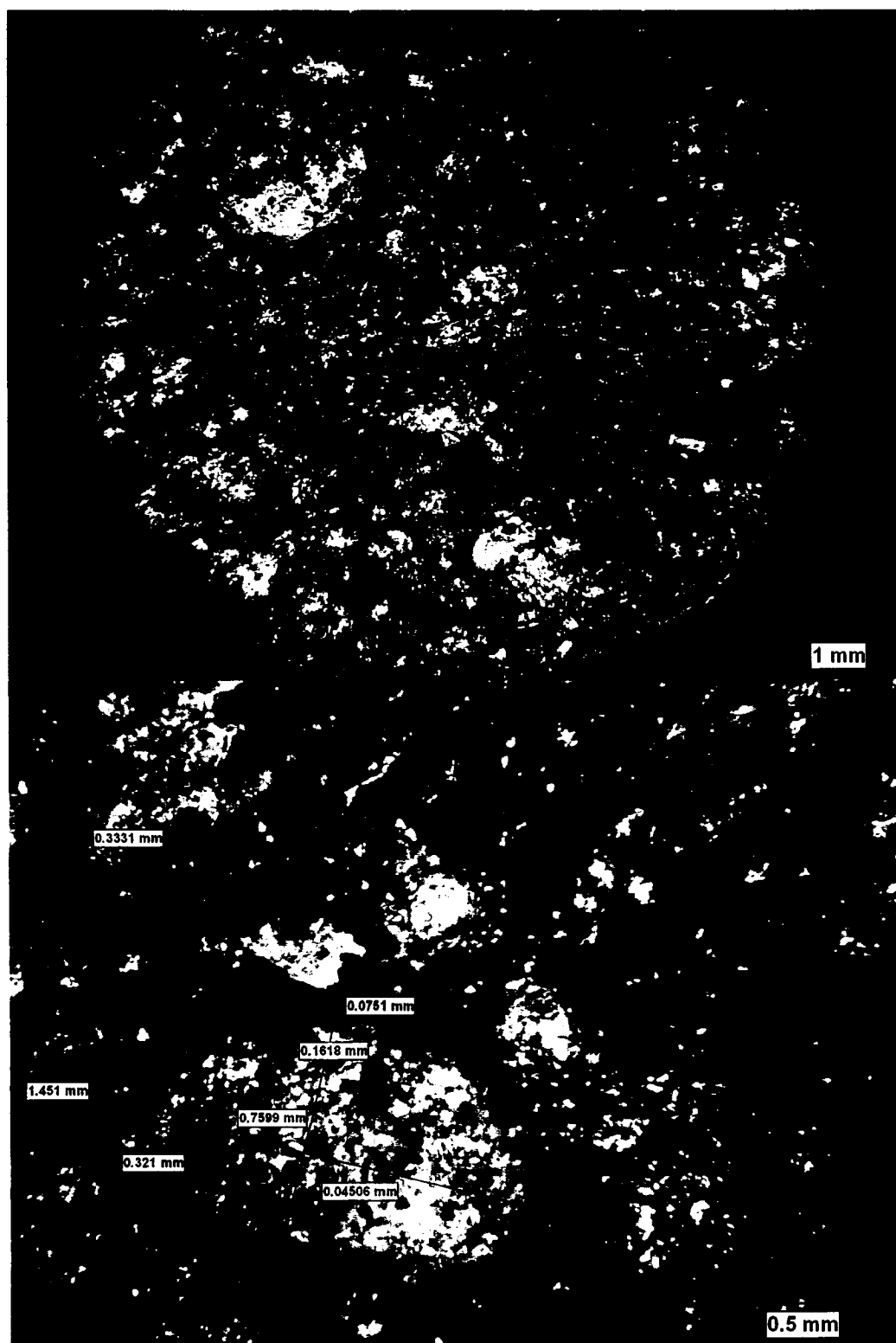
- 26- GREEN, S. M., GRANT, D. M., KELLY, N. R., Powder metallurgical processing of Ni-Ti shape memory alloy, 1997, Powder metallurgy Vol. 40 No. 1, p. 43-47.
- 27- HEY, J. C., JARDINE, A. P., Porous TiNi synthesis from elemental powders, 1995, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 360, p. 483-488.
- 28- DUERIG, T.W., Ni-Ti alloys by powder metallurgical methods, 1994, Proceedings of the first international conference shape memory and superelastic technologies, SMST international committee, p. 31-36.
- 29- SCHÜLLER, E., BRAM, M., BUCHKREMER, H. P., STÖVER, D., Metal injection molding for NiTi alloys, 2003, SMST-2003 Proceedings.
- 30- LI, B-Y., RONG, L-J., LI, Y., Porous NiTi alloy prepared from elemental powder sintering, 1998, Journal of material research, Vol.13, No. 10, p. 2847-2851.
- 31- CHERNYSHOV, A., LEROUX, M., ASSAD, M., DUJOVNE, A., GARCIA-BELENQUER, E., Influence of porous TiNi morphology on mechanical properties, 2002, Advanced Materials for Biomedical Applications, COM 2002, Met Soc, p. 109-119.
- 32- LI, B-Y., RONG, L-J., LI, Y., Microstructure and superelasticity of porous NiTi alloy, 1999, Science in china (Series E), No. 1 Vol. 42, p. 94-99.
- 33- ITIN, V. I., GYUNTER, V. E., SHABALOVSKAYA, S.A., SACHDEVA L, C., Mechanical properties and shape memory of porous Nitinol, 1994, Materials characterization No. 32, p. 179-187.
- 34- ZHAO, Y., TAYA, M., KANG, Y., KAWASAKI, A., Compression behaviour of porous NiTi shape memory alloy, 2005, Acta Materiala 53, p. 337-343.
- 35- OPPENHEIMER, S. M., O'DWYER, J. G., DUNAND, D. C., Porous, Superelastic NiTi Produced by Powder-Metallurgy, 2004, TMS Letters Vol. 1, Issue 5, p. 93-94.
- 36- LI, Y.-H., RONG, L.-J., LI, Y.-Y., Compressive property of porous NiTi alloy synthesized by combustion synthesis, 2002, Journal of Alloys and Compounds, vol. 345, p. 271-274.

- 37-LAGOUDAS, D. C., ENTCHEV, P. B., VANDYGRIFF, E. L., The effect of transformation induced plasticity on the mechanical behaviour of porous SMAs, 2004, Journal de physique IV, France, Vol. 115, p. 153.
- 38-ITIN, V. I., GYUNTER, V. É., KHODORENKO, V. N., CHOBENYAN, M. L., MIRGAZIZOV, M. Z., Dynamics of ingrowth of porous permeable titanium nickelide with living tissue and mechanical behaviour of “titanium nickelide-living tissue” composites., 1996, Tech. Phys. Lett., vol. 22, no. 3, p 242-244.
- 39- ASSAD, A., CHERNYSHOV, A. V., JARZEM, P., LEROUX, M. A., COILLARD, C., CHARETTE, S., RIVARD, C. H., Porous titanium-nickel for intervertebral fusion in sheep model: part 2. surface analysis and nickel release assessment, 2003, Journal of Biomedical Materials Research (Applied Biomaterials), 64B(2), p. 121-129.
- 40- KANG, S-B, YOON, K-S, KIM, J-S, NAM, T-H, GJUNTER, V.E., In vivo result of porous TiNi shape memory alloy: bone response and growth, 2002, Materials transactions, Vol. 43, No. 5, p. 1045-1048.
- 41- <http://platon.lacitec.on.ca/~dberge/maths/notion3.htm>.
- 42- BRAILOVSKI, V., TURENNE, S., TROCHU, F., Fatigue and degradation of SME, 2003, Shape Memory Alloys: fundamentals, modeling and applications, École de technologie superieure, p. 311-342.

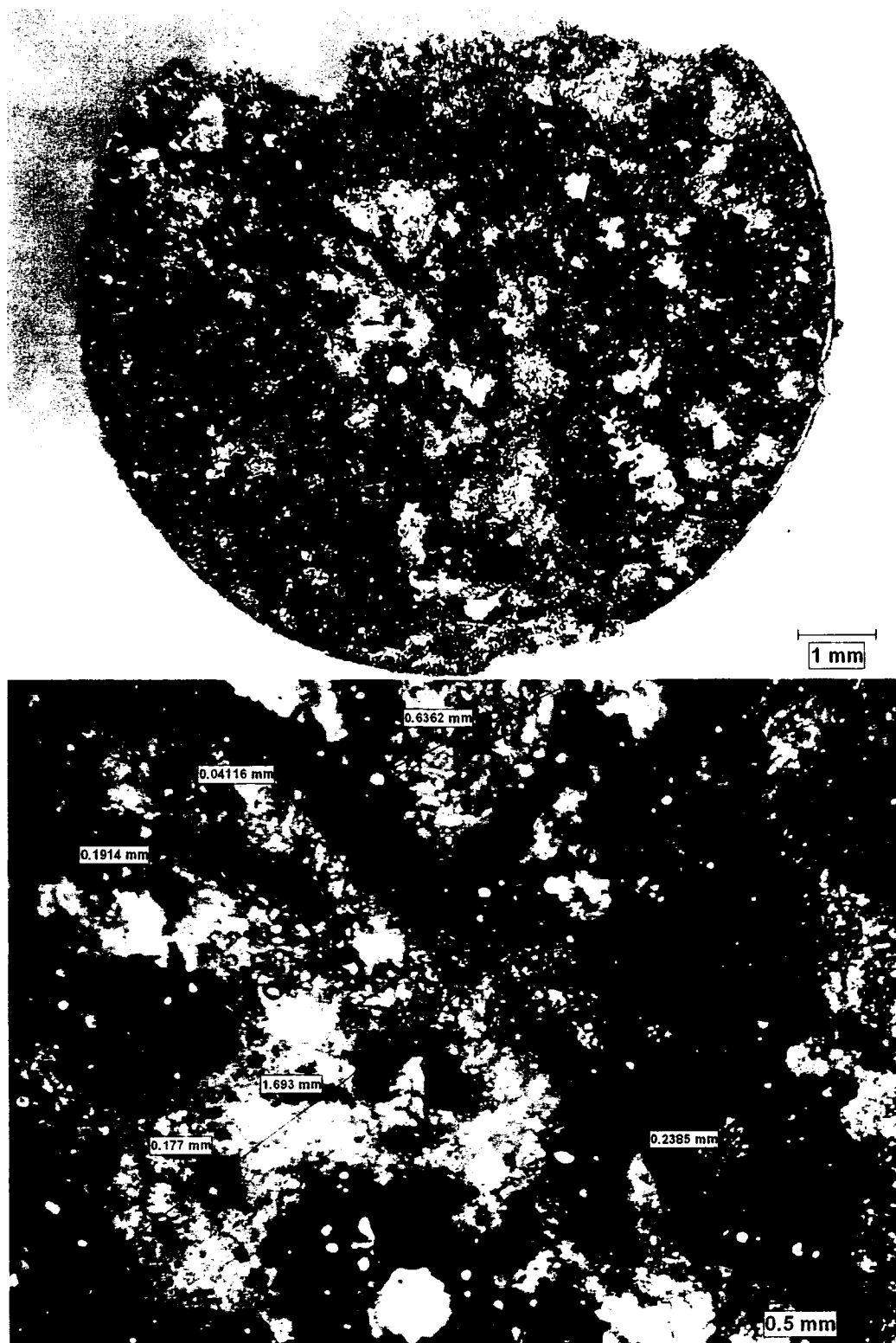
ANNEXE A

Structure des pores des échantillons testés en compression

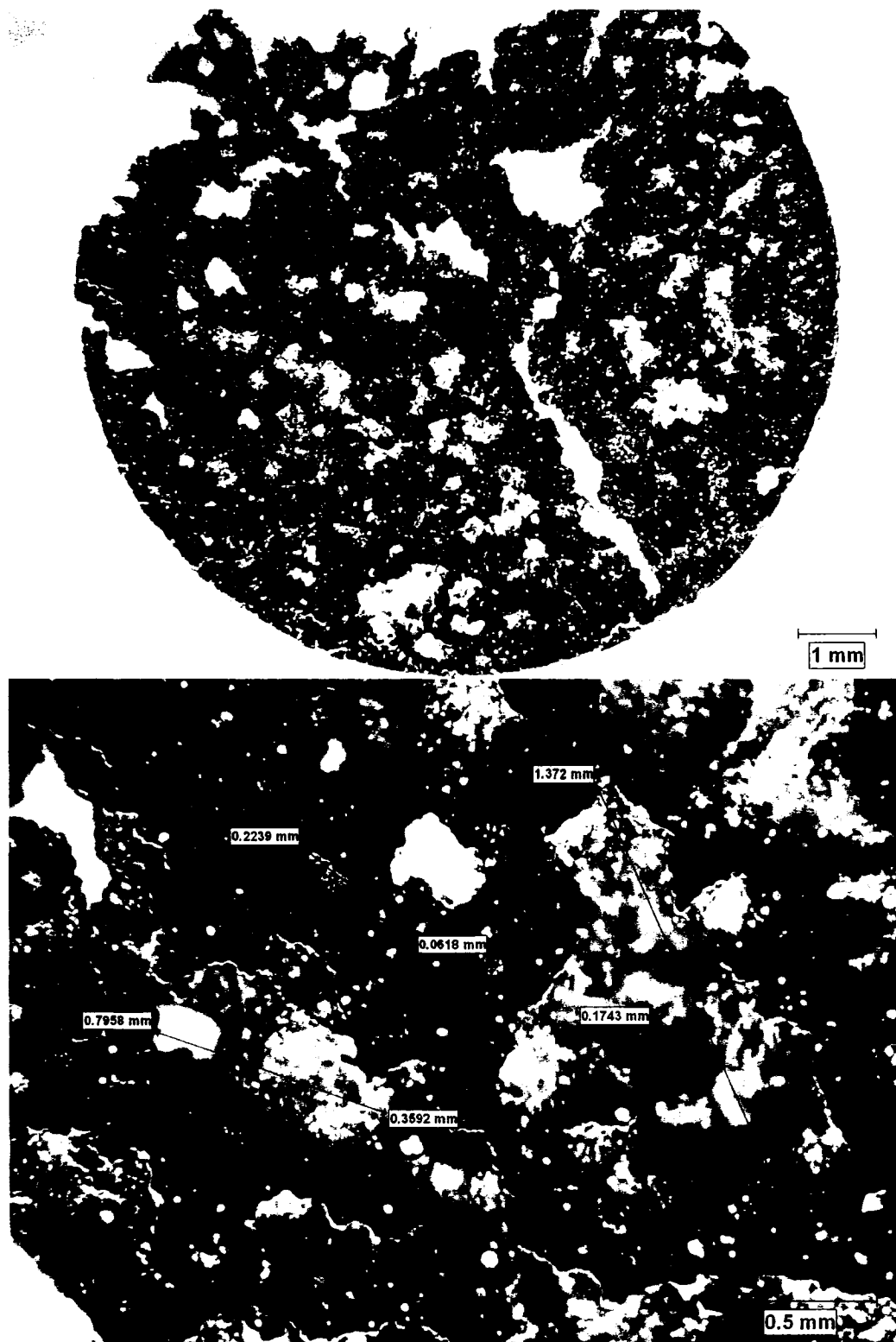
Échantillon #1



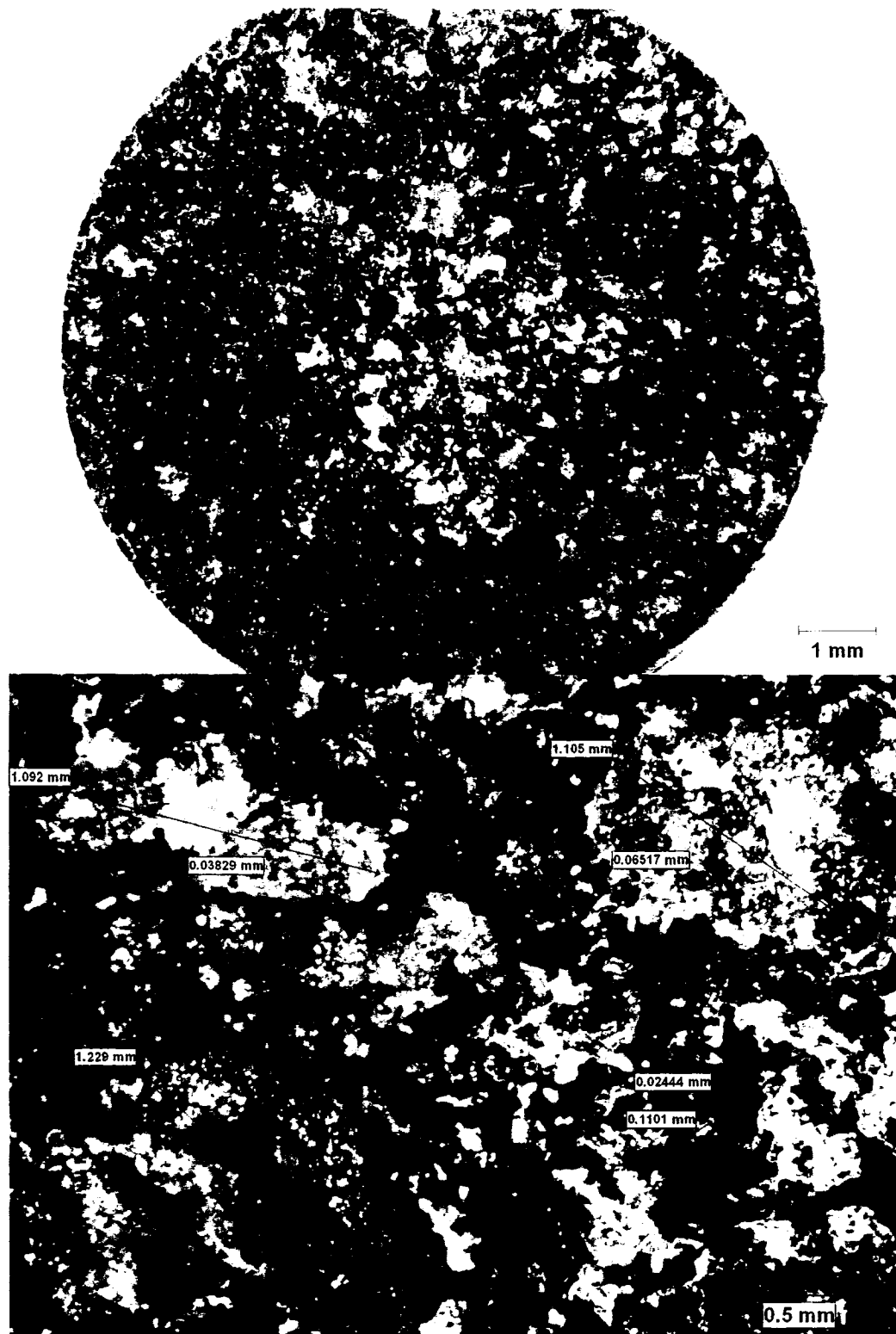
Échantillon #5



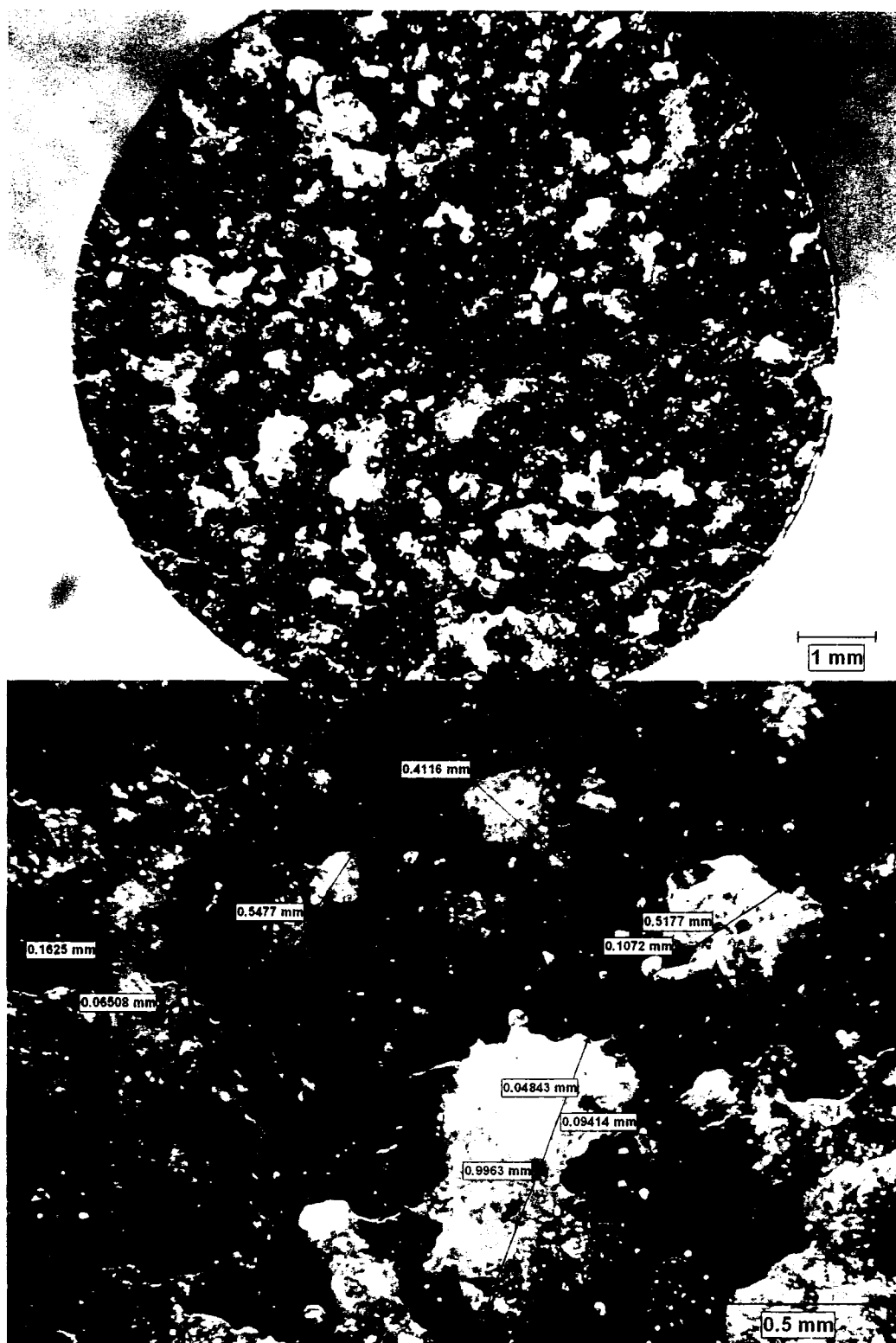
Échantillon #6



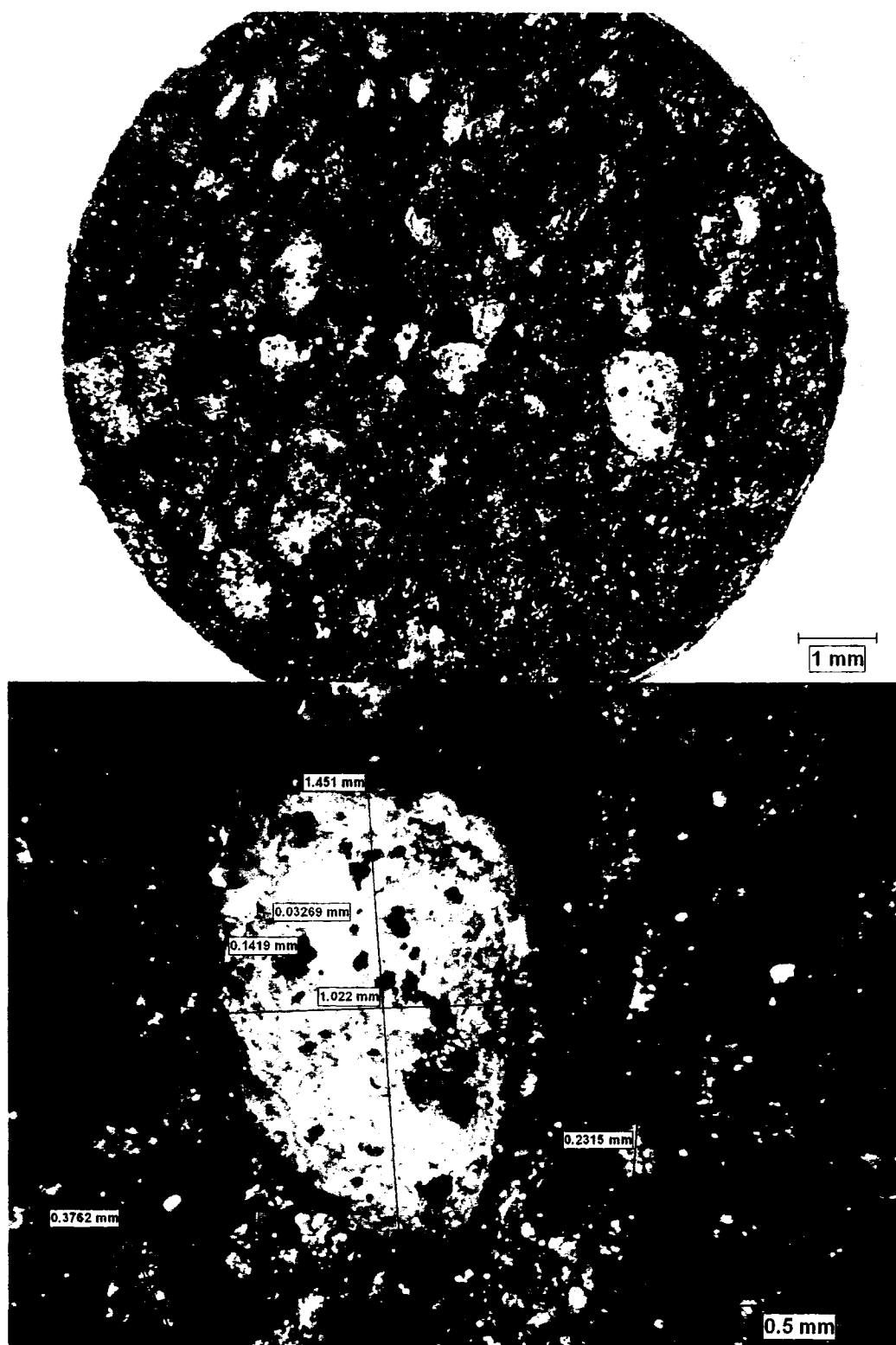
Échantillon #7



Échantillon #9



Échantillon #11



ANNEXE B

***Courbes contrainte-déformation obtenues lors des essais de
compression***

