



HAL
open science

Elaboration et caractérisation de composites Alumine/Zircone à vocation orthopédique

Katia Deheuvelds Biotteau

► **To cite this version:**

Katia Deheuvelds Biotteau. Elaboration et caractérisation de composites Alumine/Zircone à vocation orthopédique. Autre. INSA de Lyon, 2012. Français. NNT : 2012ISAL0076 . tel-00995100

HAL Id: tel-00995100

<https://theses.hal.science/tel-00995100>

Submitted on 22 May 2014

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THÈSE

**ELABORATION ET CARACTERISATION DE
COMPOSITES ALUMINE / ZIRCONA A VOCATION
ORTHOPEDIQUE**

Présentée devant

L'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon

Pour obtenir

Le GRADE DE DOCTEUR

Ecole doctorale :

Ecole Doctorale Matériaux de Lyon

Spécialité :

Génie des Matériaux

Par

Katia Biotteau-Deheuvets

Ingénieur

Thèse soutenue le 10 Septembre 2012 devant la Commission d'examen

AURELLE Jean-Luc	General Manager SERF	Invité
AYMONIER Cyril	Chargé de Recherche CNRS	Invité
CAMBIER Francis	Professeur	Rapporteur
CHEVALIER Jérôme	Professeur	Directeur de thèse
DE AZA Antonio H.	Senior researcher	Examineur
GREMILLARD Laurent	Chargé de Recherches CNRS	Directeur de thèse
GUINEBRETIERE René	Professeur	Président
MONTANARO Laura	Professeur	Rapporteur
VALDIVIESO François	Maître Assistant	Examineur

SIGLE	ECOLE DOCTORALE	NOM ET COORDONNEES DU RESPONSABLE
CHIMIE	CHIMIE DE LYON http://www.edchimie-lyon.fr Insa : R. GOURDON	M. Jean Marc LANCELIN Université de Lyon – Collège Doctoral Bât ESCPE 43 bd du 11 novembre 1918 69622 VILLEURBANNE Cedex Tél : 04.72.43 13 95 directeur@edchimie-lyon.fr
E.E.A.	ELECTRONIQUE, ELECTROTECHNIQUE, AUTOMATIQUE http://edeea.ec-lyon.fr Secrétariat : M.C. HAVGOUDOUKIAN eea@ec-lyon.fr	M. Gérard SCORLETTI Ecole Centrale de Lyon 36 avenue Guy de Collongue 69134 ECULLY Tél : 04.72.18 60 97 Fax : 04 78 43 37 17 Gerard.scorletti@ec-lyon.fr
E2M2	EVOLUTION, ECOSYSTEME, MICROBIOLOGIE, MODELISATION http://e2m2.universite-lyon.fr Insa : H. CHARLES	Mme Gudrun BORNETTE CNRS UMR 5023 LEHNA Université Claude Bernard Lyon 1 Bât Forel 43 bd du 11 novembre 1918 69622 VILLEURBANNE Cédex Tél : 04.72.43.12.94 e2m2@biomserv.univ-lyon1.fr
EDISS	INTERDISCIPLINAIRE SCIENCES-SANTE http://ww2.ibcp.fr/ediss Sec : Safia AIT CHALAL Insa : M. LAGARDE	M. Didier REVEL Hôpital Louis Pradel Bâtiment Central 28 Avenue Doyen Lépine 69677 BRON Tél : 04.72.68 49 09 Fax :04 72 35 49 16 Didier.revel@creatis.uni-lyon1.fr
INFOMATHS	INFORMATIQUE ET MATHEMATIQUES http://infomaths.univ-lyon1.fr	M. Johannes KELLENDONK Université Claude Bernard Lyon 1 LIRIS - INFOMATHS Bâtiment Nautibus 43 bd du 11 novembre 1918 69622 VILLEURBANNE Cedex Tél : 04.72. 43.19.05 Fax 04 72 43 13 10 infomaths@bat710.univ-lyon1.fr
Matériaux	MATERIAUX DE LYON Secrétariat : M. LABOUNE PM : 71.70 –Fax : 87.12 Bat. Saint Exupéry Ed.materiaux@insa-lyon.fr	M. Jean-Yves BUFFIERE INSA de Lyon MATEIS Bâtiment Saint Exupéry 7 avenue Jean Capelle 69621 VILLEURBANNE Cédex Tél : 04.72.43 83 18 Fax 04 72 43 85 28 Jean-yves.buffiere@insa-lyon.fr
MEGA	MECANIQUE, ENERGETIQUE, GENIE CIVIL, ACOUSTIQUE Secrétariat : M. LABOUNE PM : 71.70 –Fax : 87.12 Bat. Saint Exupéry mega@insa-lyon.fr	M. Philippe BOISSE INSA de Lyon Laboratoire LAMCOS Bâtiment Jacquard 25 bis avenue Jean Capelle 69621 VILLEURBANNE Cedex Tél :04.72.43.71.70 Fax : 04 72 43 72 37 Philippe.boisse@insa-lyon.fr
ScSo	ScSo* M. OBADIA Lionel Sec : Viviane POLSINELLI Insa : J.Y. TOUSSAINT	M. OBADIA Lionel Université Lyon 2 86 rue Pasteur 69365 LYON Cedex 07 Tél : 04.78.69.72.76 Fax : 04.37.28.04.48 Lionel.Obadia@univ-lyon2.fr

*ScSo : Histoire, Géographie, Aménagement, Urbanisme, Archéologie, Science politique, Sociologie, Anthropologie

Résumé

Ce travail de thèse a pour objectif l'élaboration et la caractérisation de composites Alumine/Zircone obtenus par voies conventionnelles, et dédiés à un usage orthopédique. Les composites alumine-zircone présentent une biocompatibilité prouvée, d'excellentes propriétés mécaniques ainsi qu'une grande stabilité. Ils sont plus résistants, plus fiables que l'alumine ou la zircone seules et permettent d'envisager des composants de tailles et formes plus exigeantes mécaniquement. Actuellement ces composites semblent les plus adaptés pour la réalisation de prothèses orthopédiques mais ils peuvent encore être optimisés via la modification des microstructures.

La première partie de ce travail a concerné la faisabilité de la réalisation industrielle de composants de grande taille à partir d'une poudre déjà connue. Les différentes étapes de l'élaboration sont traitées, notamment le pressage des composants, leur frittage et leur usinage. Une part importante de cette première partie est consacrée à l'étude des gradients thermique dans une sphère lors du frittage. Nous montrons qu'il est possible de modéliser et de mesurer les gradients thermiques dans le matériau de manière très réaliste, ainsi que d'obtenir des ordres de grandeur des contraintes mécaniques. On pourra ainsi envisager de tester numériquement les cycles de frittage en fonction de la géométrie des pièces à fritter. Nous étudions par ailleurs la possibilité de réaliser un usinage des composants après un traitement de préfrittage, qui devrait permettre de diminuer sensiblement les coûts et simplifier l'élaboration de composants de grande taille.

La seconde partie de ce mémoire a permis de montrer que différents types de microstructures, présentant des propriétés mécaniques différentes dues à des principes de renforcement variés, peuvent être obtenus par simple mélange de poudre. Ceci est possible par l'utilisation d'un traitement thermique adapté, la variation du taux de zircone et grâce à l'ajout de dopants (Si, Ca et Mg) jouant sur la mobilité des joints de grains d'alumine. Lors de l'utilisation de Ca ou Mg, le taux de zircone et la température ont un effet prépondérant sur l'aspect des microstructures, permettant d'obtenir des micro/micro-composites (<16vol% de zircone et >1500°C) et nano/nano-composites (25vol% de zircone et T<1500°C). Seul l'ajout conjoint de silice et de calcium pour des échantillons contenant peu de zircone (2,5vol%) permet de conduire à des micro/nano composites contenant une proportion très importante de zircone intragranulaire. Les observations sur des composites pour lesquels le taux de zircone est proche du seuil de percolation (16vol% de zircone) permettent de mettre en évidence l'ensemble des types de renforcement observés dans la littérature, en fonction de la température et des dopants utilisés.

La variété des microstructures obtenues permet d'une part de progresser dans le contrôle des microstructures des composites alumine-zircone, et d'autre part d'envisager d'autres applications de ces composites en fonction des mécanismes de renforcement observés et de leurs propriétés mécaniques et structurales.

Abstract

The aim of this work was to elaborate and characterize zirconia toughened alumina composites with different microstructures, using a simple process. These composites are obtained by colloidal process and are dedicated to orthopedic applications. ZTA composites offer both higher strength and toughness than alumina, a lower sensitivity to ageing than zirconia, and also a proven biocompatibility. They open the door to component designs not reachable with other, more brittle materials. Nowadays, these composites are the safest for orthopedic implants application, but can still be improved.

The first part of our study is dedicated to a numerical modeling of large femoral heads during sintering. It is possible to obtain a realistic model of thermal and mechanical strain gradients. However, the modeling should be enhanced by a thorough study of the elastic-viscous-plastic behavior of the composite at high temperature. Then some experiments of sintering with various load or pressure and speed should be conducted to determine precisely the sintering related strain. The possibility of machining in the pre-sintered state, with the aim of reducing machining costs and simplify the process of large components, is investigated.

The second part is focused on the development of various microstructures with specific mechanical properties and reinforcement behaviors. Such structures were achieved by adjusting the amount of zirconia, controlling the grain growth with dopants to improve or inhibit the alumina grain growth (Si, Ca and Mg), and by adjusting the sintering thermal treatment. The use of calcium associated or not with magnesium seems useless as compared to the predominant influence of the zirconia content. Adjusting zirconia amount led to micro-composites (<16vol% of zirconia and >1500°C) and nano-composites (25vol% of zirconia and <1500°C). Only Si/Ca co-doped ZTA composites with small amount of zirconia (2.5vol %) lead to almost homogeneous micro/nano composites with a large proportion of intragranular zirconia particles at high temperature. Around the percolation threshold (16vol% of zirconia) all types of reinforcement mechanisms occurring in ZTA composites (referred to literature) can be observed, depending on the thermal treatment and the dopants used.

The range of microstructures obtained in this study leads us to investigate other applications for these composites depending of its reinforcement behavior and its mechanical and structural properties.

"Il n'existe qu'un seul moyen : plongez en vous-même, recherchez la raison qui vous enjoint d'écrire ; examinez si cette raison étend ses racines jusqu'aux plus extrêmes profondeurs de votre cœur ; répondez franchement à la question de savoir si vous seriez condamné à mourir au cas où il vous serait refusé d'écrire. Avant toute chose, demandez-vous, à l'heure la plus tranquille de votre nuit : est-il nécessaire que j'écrive ? Creusez en vous-même en quête d'une réponse profonde. Et si elle devait être positive, si vous étiez forcé à répondre à cette question grave par un puissant "je ne peux pas faire autrement", construisez alors votre existence en fonction de cette nécessité ; jusque dans ses moindres instants les plus insignifiants, votre vie doit être le signe et le témoin de cette impulsion."

Rainer Maria Rilke, Lettres à un jeune poète (1903-1908).

Remerciements

Le seul moyen de se délivrer d'une tentation est d'y céder paraît-il...alors voilà le temps des remerciements. Un moment émouvant, beau et difficile, car il clôturera quatre années de travail acharné, de découvertes et d'apprentissage, mais aussi d'amitiés nouvelles. Il est annonciateur d'un départ vers de nouveaux horizons, mais aussi d'une arrivée à échéance. Un moment à double tranchant.

Mes premiers remerciements iront à mes encadrants de thèse.

A Jérôme Chevalier pour m'avoir fait confiance malgré les connaissances plutôt légères que j'avais en octobre 2008 sur les céramiques et les céramiques biomédicales plus particulièrement. Je le remercie de m'avoir guidée, encouragée, conseillée et donné la chance d'aller jusqu'au bout de ce travail. Sa rigueur scientifique et ses compétences m'ont beaucoup apporté. J'espère avoir la chance de le recroiser, dans le domaine des céramiques et/ou sur les pistes de ski.

Je tiens aussi à remercier Laurent Gremillard pour sa disponibilité, ses conseils toujours teintés d'humour, et la patience qu'il a manifestée à mon égard. Je lui souhaite tout le bonheur possible dans son nouveau rôle de père de famille.

Je remercie aussi Joël Courbon, directeur du laboratoire MATEIS pour m'avoir accueillie, et de sa préoccupation de la vie de chacun des membres de son institution.

La thèse n'est pas seulement un laboratoire, un étudiant et ses encadrants, mais aussi un financement, et souvent aussi une partie émergée d'un plus grand organisme. Je voudrais donc remercier le projet ANR OPT HIP et la région Rhône-Alpes pour m'avoir donné la chance d'apporter ma contribution à ce vaste projet. Mes pensées vont vers tous les autres participants du projet pour les moments partagés ensemble, ainsi que pour les intervenants qui m'ont soit accueillie dans leur équipe (comme Cyril Aymonier), soit apporté leur aide (comme Francois Valdivieso).

Je tiens également à remercier MedicalGroup pour leur accueil, à travers : Julia Espinouse, Aurélien Bignon, Dominique Drutel et son directeur Richard Vandeveld. Ils m'ont guidé à travers l'univers de l'industrie, et m'ont ainsi fait cadeau d'une nouvelle idéologie de l'entreprise.

Et comme tout travail de thèse conduit la plupart du temps à son aboutissement par une soutenance, je tiens à remercier mon jury de s'être déplacé pour participer à cette journée si importante pour moi. Une pensée particulière va vers mes rapporteurs Laura Montanaro et Francis Cambier, que je remercie sincèrement pour avoir pris le temps de relire mon conséquent manuscrit et pour leurs commentaires positifs.

Lorsque l'on réalise une thèse il y a toujours les personnes avec qui l'on travaille directement et qui participent au projet, mais aussi toutes celles qui vous entourent et rendent vos journées plus belles.

Pour la première catégorie, je remercie chaleureusement les trois stagiaires du master NSE, les PFE de l'INSA de Lyon : Marianne et Clémence, ainsi que l'étudiant d'IUT Aurélien qui m'ont secondée et permis de découvrir les défis de l'encadrement de projet.

J'espère leur avoir donné une vision objective de la recherche et un bagage solide pour le futur. Je tiens enfin à remercier Philippe pour le temps et l'énergie qu'il m'a accordée afin de dénouer les stratagèmes obscurs d'Ansys et de Matlab. Que Serj continue de l'inspirer et qu'il reste égal à lui-même!

Pour la seconde catégorie la liste est fournie. Je remercie l'ensemble du personnel de MATEIS, les secrétaires Liliane, Antonia, Sandrine, Corinne et Erika, ingénieurs, techniciens et ATER. J'ai une pensée émue pour les amies qui nous ont quittées trop tôt. Agnès, dont la voix et les petits plats manqueront à tous, et Jacqueline avec son franc parlé, qui savait écouter et partager.

Armel, Thierry, Jérôme, Annie...merci de m'avoir fait découvrir le monde de la microscopie, de la tomographie...et d'être de si bonne humeur le matin, avec ou sans café.

Merci à l'ensemble des doctorants et post-doctorants du laboratoire MATEIS, trop nombreux pour tous être cités. Je retiendrai en particulier mes co-bureaux successifs : Sylvie, Martin, Grégory, Zélie et Déborah.

Un grand merci à Lucile (dit Lulu), Concetta et Florian pour leur soutien dans les moments durs - car il y en a eu - et pour leur dynamisme le reste du temps.

Pour ceux que je n'aurais pas cités, j'ai malgré tout une pensée pour vous!

Merci enfin à l'ensemble des enseignants du premier cycle, Brice Gautier, et les enseignants des filières GMC et GMD : Jean-Yves Buffière et Arnaud Fazekas, pour m'avoir fait une place dans leur équipe le temps d'un monitorat et d'un ATER. J'espère pouvoir un jour enseigner à mon tour avec le même dévouement.

Mes derniers remerciements sont dédiés à mes amis et à ma famille.

Merci Lolotte et Ju (et Alice) pour les soirées, les apéros, les karaokés, et votre présence tout simplement. Merci Nadège pour avoir été témoin à mon mariage et pour tes conseils culinaires.

Merci à ceux qui sont partis explorer ailleurs. Martin, la Réunion n'a qu'à bien se tenir, on viendra faire du rhum avec toi. Romain, ton humour et tes glaces, on compte bien venir en profiter sur Paris ou Lorient. On n'oublie pas Aude, qu'on laissera peut-être gagner aux Aventuriers du rail.

Merci à Arnaud, parce qu'un ami comme ça, on n'en rencontre pas toutes les décennies. Qu'il trouve enfin tout ce qu'il désire et surtout mérite. Une pensée émue pour Flopitou, ses super soirées et sa joie de vivre.

Morgane, que je n'ose plus remercier encore tellement son amitié m'est indispensable.

Merci à Simon pour son grain de folie et à Laura Martin pour sa perpétuelle bonne humeur et son dragon, dont les aventures ont paré tous les bureaux de Blaise Pascal et ce mémoire.

Merci enfin à ma famille pour leur soutien inconditionnel et à Ewen mon mari, pour sa patience (immense quoiqu'il en dise), ses encouragements et d'être lui, mais de l'être avec moi. Ce travail n'aurait pas vu le jour sans lui.

Table des matières

<i>Résumé</i>	<i>iii</i>
<i>Abstract</i>	<i>v</i>
<i>Remerciements</i>	<i>8</i>
<i>Table des matières</i>	<i>11</i>
<i>Liste des tables</i>	<i>21</i>
<i>Introduction</i>	<i>23</i>
CHAPITRE I	25
1 Les prothèses de hanche : Le fer de lance	26
1.1 L'articulation de la hanche	26
1.2 Les indications pour l'arthroplastie de la hanche	27
1.3 Les balbutiements	27
1.4 Des premières prothèses à la naissance des couples de frottement	28
1.5 Les différents couples de frottement	29
1.5.1 Composants des prothèses et les solutions matériaux	29
1.5.2 Les premiers essais : Couple Métal/Cartilage	30
2 Les évolutions des Prothèses Totales de Hanche	30
2.1 Des matériaux divers et variés	31
2.1.1 Ultra High Molecular Weight Polyethylene (UHMWPE)	32
2.1.2 Métaux	32
2.1.3 Les Céramiques	32
2.2 Les couples de frottement utilisés en orthopédie	37
2.2.1 Couple Métal/Métal	37
2.2.2 Couple Métal/Polyéthylène	38
2.2.3 Couple Céramique/Polyéthylène	38
2.2.4 Couple céramique/céramique [41-43]	39
2.3 Optimisation du concept [63]	41
2.3.1 Les prothèses à double mobilité	41
2.3.2 Le resurfaçage	43
2.3.3 L'évolution des diamètres des têtes fémorales	44
2.4 Les tendances futures : Evolution de l'ancrage, des procédés, des matériaux	47
2.5 Conclusion et bilan économique	48
3 Composites (ZTA)	49
3.1 Microstructures	50
3.1.1 Elaboration de composites ZTA	50
3.1.2 Développement de nanopoudres composites	52
3.2 Propriétés mécaniques	58
3.2.1 Seuil de propagation et de ténacité dans les céramiques	58
3.2.1 Mécanismes de renforcement	62
3.3 Vieillessement des composites alumine-Zircone	66
4 Contrôle de la taille des grains d'alumine : vers des nanocomposites	66
4.1 Introduction et rôle des dopants	67
4.1.1 L'ingénierie des cinétiques d'interface	67
4.1.2 Le phénomène de complexion	68
4.2 Effets des dopants sur la densification et la cinétique de frittage	73
4.3 Alumine : les principaux dopants utilisés	75
4.3.1 Caractéristique de l'alumine sans dopants : le grossissement anormal des grains	75
4.3.2 Effets du Calcium	75
4.3.3 Effets du Magnésium	76
4.3.4 Effets de la Silice	76
4.3.5 Le dopage Silice/Calcium et Silice/Calcium/Magnesium	77
5 Conclusion	78

CHAPITRE II	80
<i>1 Techniques d'élaboration</i>	<i>81</i>
1.1 Poudres de départ.....	81
1.1.1 Poudres composites industrielles (Medical Group).....	81
1.1.2 Poudres industrielles : Zircon et Alumine	81
1.2 Mise en forme des échantillons.....	82
1.2.1 Pressage.....	82
1.2.2 Coulage en barbotine.....	82
1.2.3 Densité des crus.....	85
1.3 Frittage.....	85
1.3.1 Suivi du frittage par dilatométrie.....	85
1.3.2 Préfrittage et Frittage naturel.....	86
1.4 Usinage et polissage des surfaces	87
<i>2 Méthodes de caractérisation</i>	<i>87</i>
2.1 Caractérisation physico-chimique.....	87
2.1.1 Granulométrie Laser.....	87
2.1.2 Densités vrac et tassées des granules.....	88
2.1.3 Mesures des densités des échantillons frittés	88
2.2 Caractérisation microstructurale	89
2.2.1 Diffraction des Rayons X.....	89
2.2.2 Microscopie optique.....	89
2.2.3 Observations MEB.....	90
2.2.4 Mesure de la taille des grains	90
2.3 Caractérisation mécanique	90
2.3.1 Essais de compaction des poudres.....	90
2.3.2 Caractérisation mécanique des matériaux denses.....	93
CHAPITRE III	98
<i>1 Introduction</i>	<i>99</i>
<i>2 Etude de la faisabilité de composants de grande taille</i>	<i>99</i>
2.1 Etude des propriétés de compaction et de pressabilité de la poudre	99
2.1.1 Densité vrac et tassée	99
2.1.2 Résultats des tests de compaction des granules.....	100
2.1.3 Ecrasement des granules	102
2.1.1 Observation des matériaux frittés.....	102
2.1.2 Implications pour la suite de l'étude	102
2.2 Comparatif des modes d'usinage des biocéramiques inertes.....	104
2.2.1 Mise en forme par usinage en fritté.....	104
2.2.2 Mise en forme par usinage en cru [235].....	105
2.2.3 Mise en forme par usinage en pré-fritté	105
<i>3 Impact du pré-frittage sur le frittage</i>	<i>108</i>
3.1 Etude des propriétés microstructurales	108
3.1.1 Mise en place expérimentale	108
3.1.2 Taux de phase monoclinique.....	109
3.1.3 Etude des Microstructures.....	110
3.2 Etude des propriétés mécaniques	113
3.2.1 Mise en place expérimentale	113
3.2.2 Résultats des tests de flexion bi-axiale.....	113
3.3 Influence de l'usinage sur le taux de phase monoclinique et conclusion.....	115
<i>4 Détermination expérimentale de la présence de gradients de densité dans une tête fémorale</i> .	<i>116</i>
4.1 Principe et mise en place expérimentale	117
4.2 Etude expérimentale sur le retrait	119
<i>5 Etude des gradients thermiques lors du frittage d'un composant de grande taille</i>	<i>122</i>
5.1 Description du modèle EF	122
5.1.1 Description générale du modèle.....	123
5.1.2 Application du traitement thermique.....	123
5.1.3 Propriétés mécaniques et thermiques du matériau	124

5.2	Résultats	128
5.2.1	Température	129
5.2.2	Déformée.....	130
5.2.3	Contraintes principales.....	130
5.2.4	Conclusion et perspectives sur la simulation numérique.....	134
5.3	Validation expérimentale	134
5.3.1	Dispositif expérimental	135
5.3.2	Mesure préliminaire	135
5.3.3	Mesure des gradients thermiques (utilisation de trois thermocouples couplés).....	137
5.4	Comparaison entre simulation et expérience	140
5.5	Sources d'erreurs et expérimentations à réaliser.....	142
6	Conclusion et perspectives	143
CHAPITRE IV		145
1	Introduction.....	146
2	Dosage du taux de dopant inséré	146
3	Les interactions et effets des dopants sur l'alumine	147
3.1	Interaction du calcium, du magnésium et de la silice en mono-dopage avec l'alumine ...	148
3.1.1	Influence du taux de dopant sur la densité	148
3.1.2	Evolution des microstructures : Influence des dopants	149
3.1.3	Propriétés mécaniques.....	154
3.1.4	Etude dilatométrique de l'alumine	159
3.2	Effet du codopage Si/Mg/Ca.....	160
3.2.1	Densité	160
3.2.2	Microstructure	162
3.2.3	Propriétés mécaniques.....	164
3.2.4	Conclusion intermédiaire	165
4	Vers des structures micro/micro- et nano/nano-composites intergranulaires.....	166
4.1	Densité	167
4.2	Microstructure.....	168
4.3	Influence des dopants sur la taille des grains	170
4.4	Distribution de la zirconne.....	171
4.5	Propriétés mécaniques	174
4.6	Conclusion intermédiaire	176
5	Vers des structures Micro/nano-composites intragranulaires.....	177
5.1	Densité	178
5.2	Microstructure.....	178
5.3	Distribution en taille de grains de la zirconne.....	183
5.4	Propriétés mécaniques	186
5.5	Discussion et conclusion.....	188
6	Vers des structures micro et micro/nano-composites mixtes inter/intragranulaires	191
6.1	Effet des dopants sur les composites 16-ZTA.....	192
6.1.1	Caractérisation structurale.....	192
6.1.2	Caractérisation mécanique	195
6.1.3	Les propriétés mécaniques et les principes de renforcement.....	197
6.2	Les composites 16-ZTA sans dopants	197
6.2.1	Cadre de l'étude	197
6.2.2	Caractérisation microstructurale.....	198
6.2.3	Caractérisation mécanique	201
6.2.4	Discussion	206
6.2.5	Conclusion sur les composites 16ZTA.....	208
7	Conclusions et perspectives	209
Conclusions et perspectives		212
Annexe: Diagrammes de Phases		215
Références Bibliographique		219

Table des figures

Figure 1: Schéma d'une coupe de l'articulation de la hanche [3]	26
Figure 2: Schémas des différents mouvements de la hanche [4]	27
Figure 3: A gauche: prothèse de hanche en résine acrylique [10] ; A droite: Quelques exemples des premières prothèses totales de hanche [11]	29
Figure 4: Schéma d'une prothèse totale de hanche et des différentes parties de la prothèse [12]	30
Figure 5: Diagramme de phase de la 3Y-TZP, inspiré du diagramme de Scott [26]	35
Figure 6: Mise en compression de la fissure suite au renforcement par transformation quadratique-monoclinique. [29]	36
Figure 7: Transformations successives de la zirconite sous l'action des ions hydroxydes [30, 31]	37
Figure 8: Exemple de couple de frottement métal/métal [37]	38
Figure 9: Exemple de couple de frottement métal/UHMWPE [39]	38
Figure 10: Rupture de têtes explantées en alumine à gauche (cours de J. Chevalier, Master Matériaux Innovants, UCBL1) et exemple d'une rupture in vivo d'une tête de prothèse de hanche en Y-TZP au centre [2]. Les morceaux ont été explantés et la tête reconstruite [2]. Exemple d'un couple céramique/polyéthylène à droite [39]	39
Figure 11: Exemples de couples céramique-céramique (Ceramtec) [57]	40
Figure 12: Amplitude de l'arc primaire (PAR) en fonction du diamètre de tête utilisé. Une tête plus grosse permet un éventail de mouvement plus étendu. [62]	46
Figure 13: Evolution du marché des céramique BioloX [®] Delta et Forte (CeramTec) [30, 85-87]	49
Figure 14: Micrographie par électrons rétrodiffusés d'une surface de Al ₂ O ₃ -15 mol% ZrO ₂ , frittée à 1550°C pendant 4h, polie et attaquée thermiquement. [96]	53
Figure 15: Micrographie haute résolution (SE-ESSEM) d'une microstructure alumine/zirconite obtenue à partir de poudre dopée et atomisée. [99]	55
Figure 16: Schéma des étapes du post-dopage d'une poudre d'alumine par un précurseur de zirconite. [100]	56
Figure 17: Diagramme Température-Pression simplifié de l'eau	57
Figure 18: Schéma des différents types de dépôts actuellement réalisés en SCFD et description du procédé de recouvrement de substrats de silice par des nanoparticules [111]	57
Figure 19: Représentation schématisée des trois stades de propagation sous critique des fissures [115]	59
Figure 20: Résistance à la fissuration sous critique de l'alumine, de la 3Y-TZP et des ZTA micro- et nano-structurées. [86]	60
Figure 21: Distribution des tailles de grains de zirconite dans les composites 10-ZTA obtenue par 2 procédés. La distribution moyenne des particules se situe entre la taille critique de transformation spontanée (D _c) et la taille critique de transformation en fissuration (D' _c); ce qui signifie que la majorité des grains de zirconite en présence participent au renforcement du matériau [123].	62
Figure 22: Comparaison de la propagation lente de fissuration entre alumine, zirconite et un nanocomposite. [115]	65
Figure 23: Illustrations des différentes théories proposées par Cahn et al. [161], et, Aust et al. [162]	69
Figure 24: Micrographies des complexions vues en microscopie électronique en transmission. Les complexions I à VI Figure 25 correspondent aux micrographies (a) à (f) respectivement)	71
Figure 25: Schéma des six complexions de joints de grains différentes. Ce schéma est basé sur les images de la Figure 24. [173]	72
Figure 26: Diffractogramme réalisé sur un échantillon d'alumine fritté présentant un pic dû à la présence de pollution de zirconite	83

Figure 27: Contrainte d'écoulement (à gauche) et viscosité à $200s^{-1}$ (à droite) des suspensions d'alumine, de zircon et de zircon ytrée à TMS 35% en masse, en fonction de pH [89, 216].....	84
Figure 28: Granulométrie d'une dispersion de poudre de zircon en milieu acide, après 24h de broyage. Mesures réalisées dans de l'eau au même pH que la dispersion (courbe en rouge) et dans de l'eau distillée (courbe en vert).....	88
Figure 29: Matrice de compression et pistons montés sur la presse INSTRON.....	91
Figure 30: Cycle de compression d'une poudre, données Y. Jorand, cours céramique 4SGM, INSA de Lyon.....	92
Figure 31: Schéma d'une empreinte d'indentation de type Vickers.....	94
Figure 32: Profils de fissuration (a) demi-elliptique, (b) de Palmqvist [227, 228].....	94
Figure 33: Schéma du montage de flexion biaxiale.....	97
Figure 34: Courbes de compaction réalisées sur deux lots de poudre de 10ZTA.....	101
Figure 35: Clichés MEB (a) à la surface d'un fritté issu du lot A (peu de défauts), et d'une granule dont la mémoire est conservée : (b) dans un dégourdi issu du lot A, et (c) dans un fritté issu du lot D.....	102
Figure 36: Table des micrographies MEB réalisées sur les différentes poudres étudiées en test d'écrasement de granules.....	103
Figure 37: Photo d'un cylindre usiné dans une sphère céramique pré-frittée 10ZTA.....	106
Figure 38: Courbe de densification d'un composite ZTA à 10vol% de zircon, lors du test de dilatométrie.....	107
Figure 39: Longueur de cylindre usinable le long du diamètre d'une sphère en céramique 'cru' et d'une sphère en céramique 'dégourdie'.....	107
Figure 40: Schéma des différentes zones étudiées pour la mesure de phase monoclinique (DRX) et de taille de grain (MEB).....	108
Figure 41: Types de défauts rencontrés dans les composites étudiés. a et b: granule appauvrie en zircon; c: joint entre granules générant de la porosité fermée ; d: pollution due aux réfractaires du four ; e: granule non compressée, zone non dense.....	111
Figure 42: Microstructures obtenues pour les échantillons : (a) 28 PF, (b) 28 F, (c) 36 PF et (d) 36 F....	111
Figure 43: Evolution des tailles de grain d'alumine et de zircon pour les différents échantillons étudiés en fonction de leur position dans la sphère.....	112
Figure 44: Contrainte à la rupture en fonction du taux de phase monoclinique mesuré sur les disques pré-frittés puis frittés (PF).....	114
Figure 45: Photo d'une sphère dans son bloc de résine avant usinage.....	117
Figure 46: Schéma des étapes de préparation des échantillons pour la dilatométrie et l'étude du retrait à partir de sphères pré-frittées.....	119
Figure 47: Retrait mesuré par dilatométrie des plots usinés dans des cylindres eux-mêmes issus de sphères de 28 et 36mm.....	120
Figure 48: Evolution du retrait sur des cylindres issus de sphères de 28mm (moyenne sur 4 cylindres) et sur des cylindres issus de sphères de 36mm (moyenne sur 4 cylindres). La position est repérée dans le cylindre cru...	121
Figure 49: Sphère pré-frittée d'environ 44mm de diamètre (pour obtenir des sphères frittées d'environ 36 mm). La première est intacte, alors qu'un cône a été usiné dans la deuxième.....	122
Figure 50 : Simulation EF : coupe d'une demi-sphère.....	123
Figure 51: Comparaison entre la température mesurée au centre du four et la consigne demandée.....	124
Figure 52 : Densification du matériau pendant le frittage, avec exemple de la mesure du coefficient de dilatation sécant pour la température donnée de 1400°C.....	125
Figure 53 : Variation de la conductivité thermique pendant le frittage.....	126
Figure 54 : Variation de la capacité calorifique massique pendant le frittage.....	127
Figure 55 : Evolution du Module d'Young pendant le frittage.....	128
Figure 56 : Repère en coordonnées sphériques.....	128

Figure 57 : Température du solide à $t=26000s$ (Températures affichées en K).....	129
Figure 58 :- Gradient thermique entre le centre et la surface de la sphère.....	129
Figure 59 : Sphère à l'état initial et final.....	130
Figure 60: Première contrainte principale σ_1	131
Figure 61: Seconde contrainte principale σ_2	131
Figure 62: Troisième contrainte principale σ_3	132
Figure 63: Contraintes principales au centre de la sphère.	132
Figure 64: Contraintes principales au quart de la sphère (position intermédiaire).....	133
Figure 65: Contraintes principales à la surface de la sphère.....	133
Figure 66 : Radiographie aux rayons X d'une tête de prothèse de hanche avec un thermocouple, avant frittage	135
Figure 67 : Schéma du dispositif expérimental.....	136
Figure 68 : Radiographie d'une tête de prothèse de hanche avec un thermocouple, après frittage	136
Figure 69 : Evolution des températures de consigne, et mesurées par les thermocouples placés au centre de la sphère et dans le four (mesure).....	137
Figure 70 : Radiographie d'une tête de prothèse de hanche avec trois thermocouples, avant frittage	138
Figure 71 : Schéma du dispositif expérimental.....	138
Figure 72 : Expérience à vide (Blanc) avec 3 thermocouples protégés par de la poudre d'alumine. Une différence de température apparente est notée entre les trois voies.	139
Figure 73 : Différences de températures relevées par les thermocouples	140
Figure 74 : Comparaison des gradients thermiques mesurés grâce à l'expérimentation (XP) et grâce au modèle EF- Lien avec le cycle de frittage.....	141
Figure 75 : Comparaison des gradients thermiques mesurés grâce à l'expérimentation (XP) et grâce au modèle EF - Zoom sur le palier en température	142
Figure 76: Densité relative mesurée par la méthode d'Archimède en fonction de la température de frittage pour chaque type de dopant utilisé.....	148
Figure 77: Micrographies MEB des échantillons d'alumine et d'alumine dopées Ca ou Mg ou Si à différentes températures de frittage.....	151
Figure 78: Taille des grains d'alumine en fonction de la composition et pour les différentes températures étudiées.....	152
Figure 79: Distribution en taille de grains de l'alumine en fonction des dopants utilisés pour trois températures.....	153
Figure 80: (a) Evolution de la distribution en taille de grain de l'alumine pour des échantillons dopés à la silice et frittés à 1450°C pendant 10h et à 1600°C pendant 5h ; (b) Evolution de la distribution en taille de grain de l'alumine frittée à 1350°C pendant 10h et à 1600°C pendant 5h.	154
Figure 81: Facteur d'intensité de contraintes seuil en fonction de la dureté et de la température de frittage pour toutes les compositions. La valeur de l'alumine pure est représentée par la ligne rouge.	155
Figure 82: Evolution du facteur d'intensité de contrainte seuil en fonction de la température pour les différents dopants utilisés sur l'alumine	156
Figure 83: Evolution du facteur d'intensité de contrainte seuil en fonction de la densité relative mesurée par la méthode d'Archimède, pour les différents dopants utilisés sur l'alumine.....	156
Figure 84: Evolution de la dureté Vickers en fonction de la température de frittage pour les différents dopants utilisés sur l'alumine.....	157
Figure 85: Evolution de la dureté Vickers en fonction de la densité relative, et ce pour les différents dopants utilisés sur l'alumine.....	157
Figure 86: Evolution de la dureté Vickers en fonction de la taille des grains d'alumine pour les échantillons d'alumines dopés Ca, Mg et Si.....	158
Figure 87: Vérification de la loi de Hall –Petch	159

Figure 88: Evolution de la densité relative en fonction du cycle de frittage réalisé sous dilatomètre pour des échantillons d'alumine dopés Ca ou Mg	160
Figure 89: Densité relative mesurée par la méthode d'Archimède en fonction de la taille des grains d'alumine et de la composition des échantillons d'alumine.....	161
Figure 90: Taille des grains d'alumine en fonction de la composition et de la température de frittage.....	162
Figure 91: Micrographies MEB des microstructures de l'alumine co-dopée et frittées à 1600°C-5h (seules ca500/si3000 et ca3000/si500 sont réalisées avec un média de broyage alumine, les autres compositions sont dispersées à l'aide d'un média de broyage zircone)	163
Figure 92: Evolution du facteur d'intensité de contrainte seuil en fonction de la température pour l'utilisation simultanée de deux et trois dopants sur l'alumine (qui est représentée en pointillée).....	164
Figure 93: Evolution de la dureté Vickers en fonction de la température, et ce pour les différents co-dopages (à deux ou trois dopants) utilisés sur l'alumine	164
Figure 94: Schéma des microstructures envisagées.(a) nano/nano-composite, (b) micro/micro-composite, (c) micro/nano-composite structure mixte, (d) micro/nano-composite.....	167
Figure 95: Evolution de la densité relative finale en fonction de la taille des grains d'alumine, pour les différents dopants utilisés. Tous taux de zircone et toutes températures confondues.	167
Figure 96: Micrographies MEB des différentes structures observées. (a) 10Z/3000Ca, 1350 °C 10 h; (b) 10Z/5000Mg, 1650 °C 0 h; (c) 2.5Z/500Ca, 1500°C 5 h;(d) 25Z/200Mg, 1400 °C 10 h.....	168
Figure 97: Evolution de la taille des grains de zircone en fonction de la taille des grains d'alumine, dans les échantillons non dopés et dopés au Mg, ou au Ca. Les microstructures (a), (b), (c) et (d) de la Figure 96 y sont reportées.....	169
Figure 98: Taille des grains de zircone et d'alumine en fonction du taux de zircone, pour les différents traitements thermiques réalisés.	170
Figure 99: Taille des grains d'alumine en fonction : (a) du taux et de la nature du dopant utilisé pour des échantillons contenant 10vol% de zircone et (b) du taux de zircone et du traitement thermique dans des composites contenant 3000ppm de Ca.	171
Figure 100: Influence de la quantité de zircone sur l'évolution du taux de phase monoclinique	172
Figure 101: Courbe de dilatométrie d'un échantillon 16Z/500Ca.....	173
Figure 102: Evolution de la dureté Vickers en fonction de la taille des grains d'alumine pour des taux de zircone donnés.	174
Figure 103: Evolution du facteur d'intensité de contrainte seuil en fonction de la taille des grains d'alumine et du taux de zircone en vol%	175
Figure 104: Micrographies représentant la présence de microfissuration dans les échantillons frittés à 1600°C pendant 5h. (a) 25Z/200Mg, (b) 25Z/5000Mg, (c) 16Z/3000Ca et (d) 16Z.....	175
Figure 105: Schéma des microstructures envisagées.(a) nano/nano-composite, (b) micro/micro-composite, (c) micro/nano-composite structure mixte, (d) micro/nano-composite.....	177
Figure 106: Evolution de la densité relative en fonction de la taille des grains d'alumine pour les échantillons 2,5ZTA: (a) mono-dopés, (b) co-dopés avec deux types dopants, (c) co-dopés avec trois types de dopants.....	179
Figure 107: Micrographies MEB d'échantillons de 2.5ZTA dopés à la silice et frittés à 1600°C, 5h: les clichés sont tous à la même échelle	180
Figure 108: Micrographie d'une 2,5ZTA sans dopant frittée à 1600°C.....	181
Figure 109: Micrographies MEB d'échantillons de 2.5ZTA co-dopés Ca + Si: (a) 1600 °C + 5 h, 2.5Z/3000Ca/500Si/0 Mg and (b) 1600 °C + 5 h, 2.5Z/10000Ca/10000Si/0 Mg.....	181
Figure 110: Micrographies MEB d'échantillon de 2,5ZTA dopés à al silice : (a) 1450 °C + 10 h, 2.5Z/0Ca/500Si/0 Mg; (b) 1650 °C + 10 h, 2.5Z/0Ca/500Si/0 Mg; (c) 1450 + 10 h, 2.5Z/0Ca/3000Si/0 Mg; (d) 1550 °C + 2 h, 2.5Z/0Ca/3000Si/0 Mg.	182

Figure 111: Taille moyenne des grains de zircon en fonction de la taille moyenne des grains d'alumine dans les échantillons dopés à la silice. Les microstructures de la Figure 110 sont reportées (a, b, c, et d) ainsi que l'aire représentant les échantillons dopés Ca et Mg (zone en pointillés).	183
Figure 112: Proportion de grains de zircon intragranulaires en fonction de la composition pour des composites 2.5ZTA dopés à la silice.	184
Figure 113: Distribution de taille de grain cumulée pour 2.5Z/500Si à 1450 °C + 10 h et 1650 °C + 10 h. La ligne continue représente la courbe de tendance de la distribution.	185
Figure 114: Taux de phase monoclinique en fonction de la moyenne des tailles de grain de zircon inter- et intra- granulaire. Les flèches représentent les deux tailles de grains de zircon observées sur un même échantillon pour un taux de phase monoclinique donnée.	185
Figure 115: Evolution de la dureté Vickers en fonction du taux de phase monoclinique ($V_m\%$) et des températures de frittage	187
Figure 116: Evolution du seuil de propagation en fonction de la taille des grains de zircon intragranulaires et de la température.	187
Figure 117: Micrographies MEB d'échantillons de 2.5ZTA co-dopés Si-Ca-Mg. (a) 1500 °C + 5 h, 2.5Z/10,000Ca/10,000Si; (b) 1600 °C + 5 h, 2.5Z/3000Ca/3000Si/100Mg; (c) 1600 °C + 5 h, 2.5Z/500Ca/500Si/500Mg; and (d) 1650 °C + 10 h, 2.5Z/3000Ca/500Si.	189
Figure 118: Schéma des microstructures envisagées. (a) nano/nano-composite, (b) micro/micro-composite, (c) micro/nano-composite structure mixte, (d) micro/nano-composite	192
Figure 119: Evolution de la densité relative en fonction de la taille des grains d'alumine et de la composition dans les 16ZTA.	192
Figure 120: Evolution de la taille des grains de zircon en fonction de la taille des grains d'alumine en fonction du traitement thermique. Les microstructures de la Figure 121.	193
Figure 121: Micrographies MEB des microstructures d'échantillons frittés à 1600°C pendant 5h.	194
Figure 122: Taux de phase monoclinique en fonction de la moyenne des tailles de grain de zircon inter- et intra- granulaire.	195
Figure 123: Evolution de la dureté Vickers en fonction de la taille des grains d'alumine et de la température.	196
Figure 124: Evolution du facteur d'intensité de contrainte seuil en fonction de la taille des grains d'alumine et de la température.	196
Figure 125: Evolution de la déformation des paramètres de maille en fonction du taux de phase monoclinique. Les évolutions linéaire respectives des déformations appliquées aux paramètres de maille a et c sont représentées par des droites pointillées noire et rouge. La zone 1 représente l'évolution linéaire de la déformation. La zone 2 représente la zone où la déformation stagne. La zone 3 correspond à une déformation plus importante traduisant la chute de la contrainte par rapport à l'évolution linéaire.	197
Figure 126: Fraction volumique de phase monoclinique en fonction de la taille de grains de ZrO ₂ dans des composites contenant 16vol% de ZrO ₂ (les flèches montrent les points choisis pour réaliser nos échantillons).	198
Figure 127: Micrographies MEB des microstructures observées après recuit pour les différents traitements thermiques. (a): 1350°C-10h, (b) 1500°C-5h, (c) 1600°C-5h et (d) 1650°C-5h.	199
Figure 128: Micrographies MEB montrant des grains de zircon monoclinique : (a) échantillon fritté à 1600°C, avec présence d'une fissure (b) échantillon fritté à 1500°C (c) échantillon fritté à 1600°C (d) échantillon fritté à 1650°C	200
Figure 129: Vieillessement des différents composites en fonction du temps	201
Figure 130: Module d'Young mesuré par méthode Grindosonic en fonction de la température de frittage	202
Figure 131: Contrainte à la rupture en fonction de la température de frittage	202
Figure 132: Dureté Vickers en fonction de la température, obtenue par deux méthodes de mesure	203
Figure 133: Graphique représentant $\gamma\sigma^{1/2}$ en fonction de $P\sigma^{-3/2}$ (pour des échantillons frittés à 1600°C)	204
Figure 134: Facteur d'intensité de contrainte critique en fonction de la température de frittage	204

<i>Figure 135: Micrographies MEB des fissures autour des indentations dont la mesure de longueur a permis de déterminer K_{JC} (méthode de Steinbrech): (a) 1350°C-10h, (b) 1500°C-5h, (c) 1600°C-5h et (d) 1650°C-5h.....</i>	205
<i>Figure 136: Seuil K_{J0} en fonction de la température de frittage</i>	206
<i>Figure 137: Contrainte à la rupture en fonction du module d'Young.....</i>	206
<i>Figure 138: Seuil K_{J0} et facteur d'intensité de contrainte critique K_{JC} en fonction de la température de frittage</i>	207
<i>Figure 139: Micrographies MEB des microstructures observées pour les différents traitements thermiques après polissage montrant de la microfissuration. (a) 1600°C-5h et (b) 1650°C-5h.</i>	208

Liste des tables

Tableau 1: Evolution des propriétés des aluminés de grade médical au cours du temps	34
Tableau 2: Avantages et inconvénients des alternatives au couple Métal/PE couramment utilisées de nos jours [62]	42
Tableau 3: Entreprises mondiales concurrentes sur le marché des biocéramiques [84].....	48
Tableau 4: Effets du processus d'élaboration sur la génération de défauts dans le produit final.....	51
Tableau 5: Comparatifs des propriétés mécaniques de différents matériaux céramiques selon les auteurs (K_{Jc} et K_{J0} par double torsion).....	61
Tableau 6: Propriétés mécaniques des ZTA selon différents auteurs	65
Tableau 7: Les différents ajouts de l'alumine et leurs effets relevés dans la littérature (1/2).....	73
Tableau 8: Les différents ajouts de l'alumine et leurs effets relevés dans la littérature (2/2).....	74
Tableau 9: Propriétés de l'alumine alpha TM-DAR TAIMICRON fournie par Taimi Chemicals Co.Ltd Japan (*Measured by SEM ; **Measured by ICP-AES).....	81
Tableau 10: Récapitulatif des cycles de traitement thermique en fonction des compositions	86
Tableau 11: Densités vrac (ρ_v) et tassée (ρ_t) en fonction des différents lots de poudres étudiés.....	100
Tableau 12: Yield pressure (P_y) et pente de la droite de compaction relevés pour différents lots de poudre	101
Tableau 13: relevés de tailles des grains d'alumine et de zircon (μm) pour les zones des échantillons.	112
Tableau 14: Taux de phase monoclinique et contrainte à la rupture mesurés sur deux lots de poudre similaires, pour différentes protocoles de frittage. Les moyennes sont mesurées sur 5 échantillons.	113
Tableau 15: Taux de phase monoclinique évalués en sortie d'usinage "as received" et après recuit, sur les disques PF utilisés en flexion biaxiale. Exemple de trois disques par lot de poudre étudié.	116
Tableau 16: Mesures de densité à cru, préfritté et fritté des sphères réalisées.....	117
Tableau 17: Résultats du dosage par ICP des éléments présents. Comparaison avec les quantités insérées expérimentalement.....	147
Tableau 18: Résultat du dosage par ICP des éléments présents dans les poudres d'alumine et de zircon.	147
Tableau 19: Températures de transformation q-m obtenues à partir des courbes de dilatométrie.....	173
Tableau 20: Taille des grains d'alumine et de zircon mesurée pour les différents traitements thermiques	199
Tableau 21: Module de Weibull en fonction des températures de frittage.....	203

Introduction

Les Prothèses totales de hanche (PTH) sont aujourd'hui largement utilisées pour soigner des pathologies conduisant à la dégradation de l'articulation coxo-fémorale. Ces pathologies peuvent être traumatiques, dégénératives souvent, et tumorales parfois. Le nombre de poses de PTH, en perpétuelle croissance, s'accompagne d'une qualité de résultat qui transforme presque du jour au lendemain la vie des patients. En France, plus de 120 000 prothèses sont implantées par an ; en Europe, environ 1.300.000 patients sont concernés annuellement. Plus de deux milliards d'euros y sont consacrés, avec une croissance annuelle d'environ 4-6%. La pérennité et la nécessité des arthroplasties de hanches ne doivent cependant pas laisser penser que tout est définitivement acquis en oubliant de valider les évolutions. Un regard attentif et critique doit être porté aux progrès effectués et un choix éclairé doit s'appuyer sur l'état de l'art tout en reconnaissant ses limites. L'expérience permet de mieux cerner les évolutions difficiles et leurs causes.

Jusqu'à maintenant il a été prouvé que les prothèses de hanche pouvaient être améliorées selon deux axes principaux : le design des prothèses (forme du col, taille des têtes...), et les matériaux utilisés.

Le couple de frottement tête-cupule historiquement plébiscité est le couple Métal/Polyéthylène. Ce dernier est encore très utilisé, mais montre des limites en termes d'usure de la cupule en polyéthylène. A contrario, les couples Métal/Métal sont très critiqués et leur implantation risque d'être suspendue dans les années à venir [1]. La problématique posée par l'élimination des débris d'usure, mais aussi le relargage d'ions métalliques a engagé la recherche sur l'utilisation de céramiques telles que l'alumine et la zircone. Néanmoins, l'alumine, fragile, n'offre pas une liberté de choix suffisante pour les designs de prothèses et taille de têtes utilisées. Elle permet la réalisation de pièces massives (tête fémorale de large diamètre, cupule épaisse) avec un taux de rupture faible [2], mais invasives (cupule épaisse pour une tête fémorale de gros diamètre par exemple). La zircone (dopée à l'oxyde d'yttrium), possédant de bien meilleures propriétés mécaniques, est sensible au vieillissement hydrothermal, ce qui limite la durabilité des implants. En effet, en présence d'eau, la zircone quadratique tend à retourner vers sa forme monoclinique, stable à température ambiante. Le problème majeur de la transformation de phase pendant le vieillissement est l'augmentation de volume qui l'accompagne, générateur de rugosité et d'arrachements de grain en surface, et, *in fine* du descellement de la prothèse ou de sa rupture.

Or la réalisation de pièces telles que les têtes fémorales, les prothèses de genou, les cupules, nécessite des matériaux céramiques présentant une excellente résistance mécanique et une grande stabilité. Une solution envisageable est l'utilisation de composites d'alumine et de zircone, dont la biocompatibilité est prouvée et qui peuvent présenter d'excellentes propriétés mécaniques et une grande stabilité. Actuellement cette solution semble la plus adaptée pour l'orthopédie mais peut donc encore être optimisée. Par exemple, la taille des têtes fémorales peut être optimisée avec l'usage de ces composites. En effet, l'utilisation de composites alumine/zircone permet la réalisation de têtes fémorales de diamètre important en vis-à-vis d'une cupule plus fine sans engendrer la rupture de cette dernière, ou a contrario, la réalisation de petites têtes fémorales aux designs délicats dont la réalisation en alumine seule était jusqu'alors impossible. Les possibilités de conception sont donc beaucoup plus larges.

De plus, les matériaux peuvent encore évoluer : de tels composites sont déjà largement commercialisés en orthopédie, mais l'utilisation de dopants pour stabiliser la zircone, tel que l'yttrium, ne permet pas de s'affranchir de cette dégradation hydrothermale à long terme ; l'obtention d'alumine-zircone sans yttrium, donc insensible au vieillissement, reste une nécessité.

D'un autre côté, ces composites existants sont encore des « micro-composites ». Il serait potentiellement intéressant de contrôler la microstructure pour créer des micro/nano- et des nano/nano- composites. Les propriétés spécifiques (Dureté, K_{IC} , σ_R , ou encore une résistance accrue aux phénomènes de fissuration lente et de vieillissement...) attendues de ces composites nanostructurés sont supposées supplanter celles des microcomposites Alumine/zircone actuellement commercialisés. Une prospection des propriétés obtenues avec ces matériaux doit donc être menée, avec pour objectif premier leur réalisation.

De tels composites peuvent être obtenus en contrôlant la croissance des grains d'alumine par des dopages et en ajustant avec soin les traitements thermiques afin d'obtenir les structures souhaitées. Les micro/nano-composites seraient constitués de grains d'alumine micrométrique incluant des particules intragranulaires nanométriques de zircone. L'utilisation de calcium et/ou de silice permettrait d'augmenter la mobilité des joints de grains et d'obtenir ce type de structure. Le deuxième présenterait des tailles de grains d'alumine et de zircone de l'ordre de la centaine de nanomètres. L'utilisation de magnésium permettrait d'inhiber la croissance des grains d'alumine et de tendre vers des nano/nano-composites.

Ce manuscrit traitera de deux axes de recherche poursuivis pendant les travaux de thèse. En premier lieu une étude bibliographique complète permettra de mettre en lumière l'évolution des prothèses de hanche de leurs débuts chaotiques jusqu'à aujourd'hui, avec les matériaux clés actuellement à l'étude. Les différents dopants de l'alumine utilisés seront minutieusement étudiés et leur choix sera argumenté vis-à-vis de leurs effets attendus sur le développement des microstructures. Puis les techniques expérimentales adoptées seront justifiées par rapport aux résultats attendus.

La première partie des résultats, plutôt technologique que scientifique, concernera la possibilité d'industrialiser des têtes de diamètre supérieur à 28 mm, avec l'ensemble des mises en œuvre applicables en industrie. Cette étude est étayée par la modélisation du frittage des têtes de diamètres important. La seconde partie sera plus axée sur l'élaboration de nanocomposites via le contrôle de la morphologie et des cinétiques de croissance des différentes phases. Un intérêt particulier sera porté à l'influence des dopants sur le développement des microstructures.

Ce travail s'inscrit dans le cadre du projet ANR 'OPT HIP', dont la ligne conductrice vise à développer de nouveaux implants orthopédiques à base de céramiques, avec une durée de vie significativement plus longue que les implants actuels, et rendant possible une chirurgie moins invasive. Cet objectif est envisagé par trois approches : le développement de nouveaux matériaux et implants, le développement d'outils de caractérisation, et le développement d'outils de modélisation. Ces approches ont été réparties entre les différents partenaires universitaires (INSA/laboratoire MATEIS, ECL/Laboratoire LTDS, ENSM-SE/Armines, ENS-Lyon/Laboratoire IGFL) et industriels (SERF et MedicalGroup).

CHAPITRE I

Bibliographie



Avant ses scientifiques ou ses hommes politiques, une société a besoin de rêveurs. Et pas n'importe lesquels! Il nous faut des poètes, des rhapsodes, ceux qui recousent le monde. La science ne parle qu'après.

Véronique Beucler – « La décadence et autres délices »

1 Les prothèses de hanche : Le fer de lance

La charrette a été mise devant le cheval ; les prothèses articulaires ont été fabriquées et ont été utilisées, et maintenant nous sommes en train d'essayer de découvrir le comment et le pourquoi des échecs.

John Charnley (1956)

1.1 L'articulation de la hanche

L'articulation de la hanche présentée Figure 1 est une des plus simples parmi toutes celles que l'on peut rencontrer dans le corps humain, puisqu'il s'agit mécaniquement d'une rotule, articulation formée de deux parties et qui permet, grâce à sa forme, une grande liberté de mouvement et une grande stabilité. Elle représente la jonction articulaire entre le tronc et les jambes en reliant les os du bassin (l'os iliaque) au fémur.

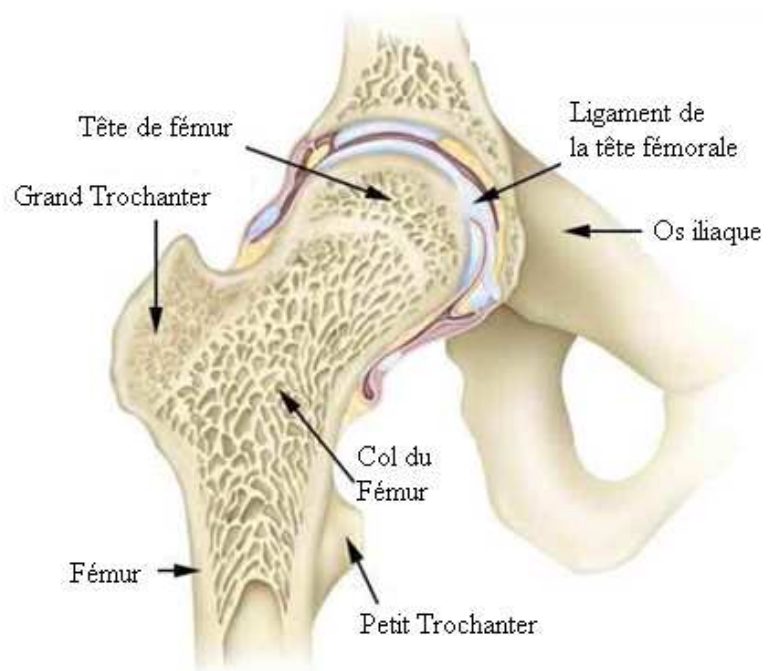


Figure 1: Schéma d'une coupe de l'articulation de la hanche [3]

La tête du fémur est un segment de sphère pleine d'environ 45mm de diamètre emboîtée dans la cavité cotyloïde (également appelée acetabulum) qui est située dans la face latérale de l'os iliaque. L'acetabulum a une géométrie sphérique formant un croissant ouvert en bas. Les surfaces articulaires sont maintenues par une capsule et des ligaments puissants, mais qui permettent des mouvements très variés (Figure 2) :

- Extension de la hanche: 15°
- Flexion de la hanche: 120° jambe fléchie, 90° jambe tendue
- Abduction de la hanche: 30-45° pour un sujet normal, 60° pour un sujet entraîné (90° avec rotation de la hanche pour le grand écart facial)
- Rotation externe de la hanche: 45°
- Rotation interne de la hanche: 35°

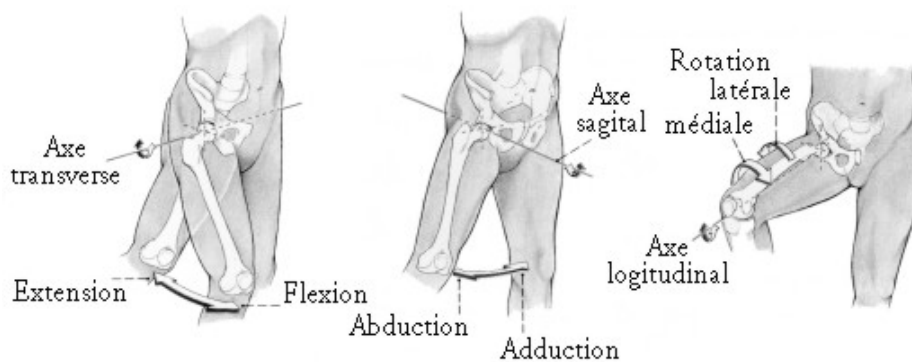


Figure 2: Schémas des différents mouvements de la hanche [4]

1.2 Les indications pour l'arthroplastie de la hanche

Les fréquentes et diverses pathologies qui peuvent atteindre la hanche altèrent progressivement ses qualités : indolence, stabilité, mobilité. Le confort de la vie est perturbé en permanence, l'activité est limitée par l'association douleur-faiblesse, à laquelle il faut ajouter la boiterie, disgrâce physique mal supportée.

Ces maladies ou dysfonctions sont succinctement répertoriées comme indications de l'arthroplastie de la hanche dans la liste suivante : la coxarthrose (maladie dégénérative située au niveau du cartilage), l'arthrite rhumatoïde, la fracture du col, la fracture du cotyle, la nécrose aseptique de la tête fémorale, les maladies osseuses (maladie de Paget et ostéoporose) [5]...

Ne voulant pas atteindre l'ankylose spontanée qui nécessitait des immobilisations de plusieurs mois ou années, et souhaitant se débarrasser des inconvénients fonctionnels de l'arthrodèse (intervention chirurgicale destinée à supprimer la mobilité d'une articulation en provoquant une fusion osseuse, le plus souvent par résection des surfaces articulaires [6]), les chirurgiens ont cherché depuis longtemps à restaurer et conserver durablement les qualités intrinsèques d'une articulation. L'idée de remplacer l'une ou les deux surfaces articulaires est ancienne.

L'arthroplastie de la hanche apparaît comme une solution raisonnablement envisageable chaque fois qu'un traitement chirurgical conservateur ne permet pas d'offrir un bénéfice durable, ou que le même traitement n'est pas accepté par le patient en raison des restrictions fonctionnelles ou du temps de rééducation qu'il impose. Mais en revanche, même avec une prothèse parfaitement supportée, le patient est contraint à une limitation sportive relative, d'autant plus contraignante qu'il est jeune et sportif.

1.3 Les balbutiements

Le livre de J. Puget retrace l'historique du traitement de l'orthopédie de la hanche dont s'inspirent les parties suivantes.[6]

La Prothèse Totale de Hanche (PTH) repose sur une technique chirurgicale qui a évolué depuis la fin du XIX^{ème} siècle. Cette évolution s'est réalisée par l'évolution des matériaux, des

formes et des techniques chirurgicales. Le principe de l'arthroplastie de hanche est né au 19^{ème} siècle suite à l'enraidissement des articulations en relation avec des processus infectieux ou arthrosiques, ou de l'enraidissement secondaire dû à des fractures de l'extrémité du fémur non opérées.

La première idée de mobilisation d'une articulation est due à John Rhéa Barton (1794-1871)[7]. Il eut l'idée de créer une pseudarthrose dans la région sous-trochantérienne, pensant qu'avec une ankylose fibreuse solide il pourrait regagner un peu de mobilité avec une hanche dans une meilleure position. Le patient, un marin alors âgé de 21 ans, passa 6 ans avec une hanche un peu mobile, avant qu'elle ne se ré-ankylose, mais en bonne position cette fois. Pour éviter cette ré-ankylose, plusieurs scientifiques eurent l'idée d'interposer du matériel entre les surfaces osseuses ou de remplacer la partie supérieure du fémur par un matériel étranger. Et c'est ainsi qu'en 1840, Carnochan interposa une pièce de bois. En 1860, Verneuil interposa des parties molles (muscles, caoutchouc, os décalcifié, tissu adipeux et aponévrose) entre les deux versants de l'articulation. Gluck à son tour en 1890 remplaça la tête fémorale par de l'ivoire. Il fut suivi en 1903 par Delbert et Hey-Groves en 1922. De nombreux matériaux furent donc interposés dans les articulations (argent, magnésium, zinc, différents polymères). Les premières conclusions tirées furent que le matériel interposé n'était peut-être pas nécessaire et qu'il fallait probablement aviver les surfaces articulaires en leur redonnant une forme compatible avec une mobilité.

Ces interventions quelles qu'elles soient, avaient comme inconvénient de créer une instabilité de la hanche. Cependant, en 1913, J.B.Murphy (Chicago), après expérimentation sur animal, reprit sur l'homme l'idée d'un resurfaçage intra-articulaire. Il fut le premier à utiliser une fraise à cotyle et une fraise pour la tête fémorale pour aviver les surfaces articulaires, leur redonner une forme et éviter la ré-ankylose.

1.4 Des premières prothèses à la naissance des couples de frottement

Après ces débuts peu prometteurs, il est considéré que l'inventeur de la prothèse de hanche est Marius Nygaard Smith-Petersen (1886-1953) qui reste connu pour trois innovations en chirurgie orthopédique : le clou pour le traitement des fractures du col du fémur, l'ostéotomie du rachis pour le traitement de la spondylarthrite ankylosante et les premières prothèses de hanche (première pose en 1923) [8, 9]. Sa première prothèse fut une demi-sphère moulée en verre qui rompit rapidement une fois implantée sous les contraintes appliquées par la marche du patient.

L'arthroplastie totale de hanche connut ensuite une évolution continuelle au cours des années. Après les premières tentatives de frottement métal/métal (acier inoxydable), élaborés par Wiles (1899-1967), c'est principalement vers 1950 que débute véritablement l'ère de l'arthroplastie de la hanche. Il ne s'agit alors que d'une prothèse partielle ne remplaçant que la tête fémorale, d'abord en résine acrylique (Judet, Figure 3) puis en chrome-cobalt (Moore et Thompson). Pour pallier l'usure du cartilage cotyloïdien (menant parfois à la destruction du cotyle), Peterson lui associe une cupule cotyloïdienne : la prothèse totale de hanche est née.



Figure 3: A gauche: prothèse de hanche en résine acrylique [10] ; A droite: Quelques exemples des premières prothèses totales de hanche [11]

En 1951 apparaissent les noms de G.H. Mac Kee (prothèses composées de segments métalliques) et J. Charnley qui travaillent à l'assemblage d'une pièce cotyloïdienne et d'une pièce fémoral, et qui pensent à la possibilité de fixation des implants avec un ciment. Le grand bouleversement dans l'évolution de la prothèse totale de hanche vint avec ce dernier qui proposa l'utilisation du polyéthylène pour l'implant cotyloïdien en vis-à-vis d'une tête métallique de petite taille. Le couple de friction métal-polyéthylène est tellement favorable que cette combinaison accompagnée des améliorations successives en termes de design et de matériaux est toujours courante aujourd'hui. Les deux pièces prothétiques sont fixées à l'os par une résine acrylique polymérisant in situ ; on parle alors de prothèse 'cimentée' (une vue des différentes prothèses inventées est présentée Figure 3). L'histoire démontrera que l'essor et la réussite des arthroplasties ont été conditionnés par la fixation acrylique des implants dans l'os spongieux.

1.5 Les différents couples de frottement

1.5.1 Composants des prothèses et les solutions matériaux

Cet historique des PTH a permis de mettre en avant les spécificités requises pour la sélection des matériaux. Les matériaux implantés sont destinés à interagir avec l'organisme et nécessitent donc un cahier des charges très strict. Le matériau choisi doit donc résister à des sollicitations mécaniques non triviales (10 fois le poids du corps pour les prothèses de hanche) et ce dans un environnement agressif et corrosif (fluides corporels, enzymes et protéines) pendant plusieurs millions de cycles. On présume qu'un à deux millions de cycles par an correspondrait à l'activité normale d'un individu.

Le matériau doit montrer des propriétés biocompatibles pour assurer la bonne intégration de la prothèse mais aussi assurer les fonctions de l'articulation d'origine afin de favoriser l'implantation à long terme et le confort du patient. En effet, l'articulation artificielle présentée Figure 4, doit fournir une excellente stabilité afin de permettre le succès à long terme, sans dégradation ou diminution des propriétés ce qui implique un très faible taux d'usure des couples utilisés.

Enfin, la prothèse peut être optimisée par l'ajout d'un matériau bioactif comme l'hydroxyapatite pour les contacts os/prothèses afin de faciliter l'intégration de l'implant (prothèses dites 'non cimentées').

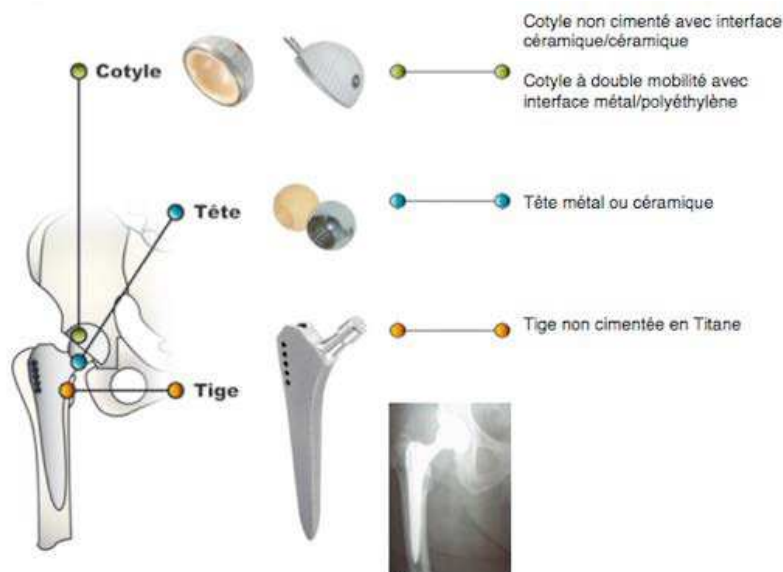


Figure 4: Schéma d'une prothèse totale de hanche et des différentes parties de la prothèse [12]

1.5.2 Les premiers essais : Couple Métal/Cartilage

Le remplacement d'une seule des deux parties de l'articulation par une prothèse métallique articulée avec le cartilage restant a été une des premières options prises pour la hanche (Thompson, 1954 ; Moore, 1957), mais aussi pour d'autres articulations (épaule : Neer, 1955 ; Genou : Mc Intosh, 1958).

Si l'amélioration des propriétés matériaux permit de grands progrès, notamment avec le développement des aciers inoxydables, le design des prothèses limitait encore le succès de l'opération. En effet la mobilité demeurait restreinte et ces prothèses ne pouvaient garantir une totale disparition de la douleur. Ces hémioarthroplasties de hanche ont été complètement abandonnées, bien que largement employées en cas de fracture du col du fémur sur la deuxième moitié du 20^{ème} siècle. La raison d'un tel désengouement est due aux érosions cartilagineuses articulaires survenant rapidement (11% à 3 ans, d'après D'Arcy, 1976 [13]).

2 Les évolutions des Prothèses Totales de Hanche

La prothèse totale de hanche, utilisée depuis 1960, fut réalisée par Sir John Charnley. Bien qu'utilisée depuis plus d'un demi-siècle elle ne cesse d'évoluer encore aujourd'hui, dans sa forme mais aussi dans ses matériaux.

La PTH est principalement constituée de deux parties : une partie fémorale et une partie acétabulaire. La partie fémorale comprend une tige prothétique idéalement en alliage titane-aluminium-vanadium (TA6V), qui est insérée dans le fémur après section du col fémoral et ablation de la tête fémorale, ainsi qu'une tête fémorale. La partie acétabulaire, située dans le bassin, comprend une cupule cotyloïdienne qui est implantée dans le cotyle anatomique. La fixation de la cupule dans le bassin est assurée par une pièce métallique : le metal-back. Cette pièce est souvent en acier inoxydable ou en alliages base titane, ces matériaux étant parfaitement adaptés aux sollicitations mécaniques et à la biocompatibilité requises. Le metal-back peut être vissé, cimenté, ou impacté.

De nombreux designs existent, ils ont évolué au cours du temps et dépendent aussi du choix des fabricants. Les modèles sont différenciés en particulier par la longueur de la tige, plus longue lors d'une reprise, et la forme du col. Les modes de fixation sont variables, cependant deux types sont principalement utilisés :

- ✓ Les prothèses cimentées, où la jonction os/tige fémorale est assurée par un ciment PMMA. Ce type de fixation permet au patient de marcher dès son réveil. L'implantation d'un corps étranger dans l'os crée fatalement des interfaces qui sont des zones contre nature, donc qui sont exposées et fragiles. La cimentation crée une interface « os-ciment » et une interface « ciment-prothèse ». Ce procédé est donc fortement déconseillé chez les patients jeunes car la pose nécessite beaucoup de place et présente une fiabilité limitée sur le long terme, en particulier dans le cas d'une pratique physique importante.
- ✓ Les prothèses non cimentées. La jonction os/tige fémorale est assurée par la repousse osseuse sur la surface de la prothèse, ce qui suggère une immobilisation plus importante que pour l'usage d'un ciment (quelques jours contre quelques heures). Cette pratique n'est donc pas recommandée chez les personnes âgées (souffrant souvent d'ostéoporose, et ne pouvant être immobilisées sur de longues durées au risque d'escarres...). Cette technique requiert un traitement préalable de la surface de la tige pour augmenter sa rugosité ou en déposant un revêtement poreux parfois bioactif favorisant la repousse osseuse (HAP typiquement).

La tête de la prothèse et le cotyle subissent l'action combinée des contraintes et de l'usure. Les aciers inoxydables, suivis des alliages cobalt-chrome ont rapidement été envisagées en remplacement des solutions acryliques et se sont révélés être des solutions satisfaisantes. Cependant, bien que possédant d'excellentes propriétés mécaniques et diminuant le taux de fracture *in vivo*, ces matériaux peuvent présenter sur le long terme des problèmes d'usure, de corrosion conduisant à des réactions allergiques et des complications sévères de type métallose menant *in fine* au rejet de la prothèse. Ces problèmes ont favorisé le développement des solutions céramiques (Alumine, ZTA...). Le choix de l'UHMWPE (Ultra High Molecular Weight PolyEthylene) s'est vite imposé pour le cotyle, mais des développements se tournent vers des cotyles en céramiques (alumine dans les couples alumine/alumine, zircone yttrée pour des couples alumine/zircone).

2.1 Des matériaux divers et variés

Dans le cas d'une prothèse totale de hanche, le biomatériau doit permettre de satisfaire les conditions suivantes :

- ✓ Limite d'élasticité et surtout limite de fatigue élevées,
- ✓ Excellente biocompatibilité, en particulier au niveau de la tige de la prothèse dans le cas d'une fixation sans « ciment » (polymère),
- ✓ Excellente tenue à l'usure [14] et au frottement au niveau de la tête de prothèse en contact avec le cotyle.

Comme vu précédemment, trois catégories de matériaux sont principalement utilisés pour créer un couple de frottement avec la tête fémorale prothétique : le PE de très haut poids moléculaire (UHMWPE), les céramiques et les métaux.

2.1.1 Ultra High Molecular Weight Polyethylene (UHMWPE)

C'est un polymère de macromolécules thermoplastiques ; ses caractéristiques de surface et de résistance dépendent de sa cristallinité, et de son poids moléculaire. Comme tout matériel plastique, le PE est sujet au fluage et à différents types d'usure (abrasion, corrosion). Certaines techniques visent à améliorer le PE : réticulation, stabilisation à l'aide d'antioxydants (comme par exemple « E1 Antioxidant Infused Technology » créée par Biomet)[15, 16], incorporation de fibres carbone [17] qui a été rapidement abandonnée suite à des problèmes de biocompatibilité. Il est généralement appliqué sur une embase métallique intermédiaire (metal-back) interposée entre le PE et l'os pour diminuer le risque de fluage, donc d'usure et de descellement. De manière anecdotique, il peut être appliqué directement sur l'os spongieux épiphysaire. Le principal avantage du PE réside dans ses caractéristiques tribologiques (par effet de lubrification) qui réduisent l'usure par rapport aux autres polymères. L'autre avantage du PE est son faible module d'élasticité qui se rapproche de l'os cortical, ce qui ne modifie pas les pressions et les contraintes de l'os pelvien.

Le PE reste un polymère. Aussi, par rapport à des métaux ou céramiques, son principal inconvénient est son taux d'usure (0,1 mm/an), qui a deux conséquences : d'une part une ostéolyse péri-prothétique causée par des enzymes protéolytiques (lorsque les possibilités locales de résorption des particules d'usure sont dépassées) et d'autre part un descellement aseptique lorsque l'ostéolyse est importante.

2.1.2 Métaux

2.1.2.1 Alliages à base de cobalt (Co-Cr)

Ce sont essentiellement des alliages de chrome-cobalt utilisés pour les têtes fémorales; grâce à l'adjonction de nickel et de molybdène, leurs performances mécaniques se sont améliorées. Ils sont très durs et peu déformables, à l'exemple du Protasul 10 ($E=220\text{GPa}$, $\sigma_e=640\text{MPa}$, $\sigma_r=835\text{MPa}$ en traction, résistance à la fatigue $\sigma_f=530\text{MPa}$). Ces dernières années, un meilleur usinage des alliages a permis de réduire les phénomènes de friction de la surface de frottement et d'envisager un appariement métal-métal. Cependant un problème reste non résolu et mal connu : le passage dans la circulation des ions de chrome, de cobalt et de molybdène et leurs effets systémiques.

2.1.2.2 Alliages de titane (TA6V)

Ces alliages (principalement Ti6Al4V et Ti6Al7Nb), utilisés pour les tiges, possèdent une bonne résistance à toutes les formes de corrosion, une excellente biocompatibilité, une contrainte à la rupture élevée et une limite d'élasticité proche de la contrainte à la rupture ($E=110\text{GPa}$, $\sigma_e=1050\text{MPa}$, $\sigma_r=1185\text{MPa}$ en traction, résistance à la fatigue $\sigma_f=650\text{MPa}$). Cette famille de matériaux présente toutefois de mauvaises propriétés de frottement, même si des techniques de traitement de surface (dépôts de nitrure, de carbure de titane) permettent d'améliorer leur résistance. Les alliages de titane sont réservés aux pièces en contact avec l'os (très bonne intégration osseuse) et non frottantes.

2.1.3 Les Céramiques

Les céramiques [18] regroupent une famille d'éléments solides non organiques et non métalliques. Une céramique de type oxyde correspond à un composé métal-non métal où

l'oxygène représente l'espèce non métallique. On parle de céramique d'alumine et de zircon, pour l'oxyde d'aluminium et l'oxyde de zirconium respectivement. Les biocéramiques sont généralement des oxydes, et peuvent être classées en céramiques massives, frittées, et, en céramiques de surface, qui nécessitent un savoir-faire spécifique pour leur dépôt [19].

L'utilisation de céramiques pour la réalisation de dispositifs biomédicaux est justifiée par le fait que les matériaux concernés soit sont neutres pour le corps humain et conservent leurs propriétés mécaniques dans ce milieu corrosif, soit présentent une composition proche de celle des tissus vivants et tiennent donc un rôle actif dans la fonction de réparation du corps humain. La céramique (en particulier l'alumine) s'est révélée d'emblée un matériau prometteur, d'abord pour la fabrication des têtes fémorales qui semblent mieux résister à l'usure que leurs homologues métalliques, mais également pour celle des cotyles.

De nombreuses céramiques ont fait l'objet de tests biomédicaux pour une implantation sans développement industriel jusqu'à ce jour. Parmi ces céramiques se trouvent le carbure de silicium, les nitrures et carbures de titane, le nitrure de bore. TiN a été proposé comme revêtement de surface d'une tête en titane. Ces surfaces sont soumises à de forts frottements dans les prothèses de hanche, et bien que les tests de culture cellulaire semblent concluants, ce matériau présente une usure importante liée à un délaminage de la couche de TiN [20]. Le carbure et le nitrure de silicium sont d'autres céramiques modernes semblant présenter une bonne biocompatibilité. Elles pourraient être utilisés comme implants, comme en témoignent de nouveaux développements industriels actuels.

De nos jours, les céramiques bio-inertes telles que l'alumine, la zircon et les céramiques bioactives pour la substitution osseuse (Bioverres, et les phosphates de calcium,...) semblent gouverner le marché des céramiques biocompatibles. Les phosphates de calcium et les Bioverres présentent des propriétés mécaniques insuffisantes pour la réalisation de prothèses de hanche. Un intérêt particulier sera donc porté aux matériaux à l'étude que sont l'alumine, la zircon, et les composites Alumine renforcés par de la Zircon (ZTA).

2.1.3.1 Alumine

L'alumine (Al_2O_3) est une céramique oxyde dont le grade médical contient plus de 99% de cristaux de corindon (phase α). Utilisée en orthopédie pour l'élaboration des prothèses de hanche, cette céramique polycristalline très dure présente une très grande stabilité, est chimiquement inerte, d'où le peu de réaction inflammatoire aux débris d'usure de céramique d'alumine, et de plus résiste à la corrosion *in vivo*. Sa mouillabilité plus élevée que celle des métaux et des polymères, lui confère une lubrification de l'articulation optimale. Sa résistance aux rayures (à l'usure et aux frottements) autrement dit sa dureté est 30 à 40 fois plus élevée que celle des alliages métalliques, et lui confère une résistance exceptionnelle à l'usure.

Cependant la fabrication de l'alumine de qualité "chirurgicale" requiert une haute technologie et des contrôles de qualité sévères, dont dépendent étroitement ses propriétés biologiques et mécaniques. C'est un matériau très rigide ($E= 380$ GPa), respectivement 100 et 300 fois plus rigide que les polymères et l'os, mais aussi un matériau "fragile" au sens mécanique du terme, dont la déformation sous contrainte est linéaire sans aucune déformation plastique jusqu'à fracture, ni aucune absorption des chocs. Les premières utilisations ont fait apparaître des problèmes de tenue mécanique, maintenant très rares et de débris d'usure. Ces problèmes ont été attribués à une trop grande taille de grain du fritté, ou une grande fragilité des joints de grain, ou une faible densité du fritté ou encore des défauts de mise en forme. Cependant le matériau en lui-même n'a jamais été remis en question. Actuellement, les alumines utilisées ont évolué et le taux de rupture des têtes semble diminuer avec l'amélioration progressive de l'ensemble du procédé de fabrication (2-4 fractures pour 10000

PTH). L'introduction de l'alumine dans la chirurgie orthopédique a prouvé son efficacité dans la résistance à l'usure, mais a aussi trouvé ses limites dans le design des prothèses, l'alumine étant intrinsèquement trop peu tenace pour réaliser des pièces très sollicitées mécaniquement. Le défi majeur réside dans l'implantation des inserts dont le mauvais positionnement et/ou la mauvaise impaction peuvent générer des pics de contrainte incontrôlés sur la céramique. Des chiffres pouvant aller jusqu'à 16,4% de mauvais positionnement de l'insert ont été ainsi rapportés. C'est cette demande de prothèses de tailles variées qui a poussé la recherche à s'intéresser à la zircone.

Décennie	1970	1980	1990	2010
Densité (g/cm ³)	3.90	3.96	3.98	3.96
Taille des grains	5 μm	3.2 μm	1.8 μm	1.5 μm
Rupture des têtes fémorale (%)	0.026	0.014	0.01	>0.01
Dureté Vickers	1800	1900	2000	2000
Taux d'usure (mm ³ /an)	5-10	-	1-5	>0.1
Résistance en flexion (MPa)	400	500	>550	600
Résistance à la compression (MPa)	>4000	>4000	>4000	>4000
Ténacité (MPa·m ^{1/2})	4	4	4	4
Module d'Young (GPa)	380	380	380	380
Référence	[2, 19]	[19, 20]	[21, 22]	[21]

Tableau 1: Evolution des propriétés des alumines de grade médical au cours du temps

L'augmentation des propriétés mécaniques de l'alumine est possible par une augmentation de la densité qui s'est elle-même traduite par la diminution de la taille et de la quantité des défauts dans le matériau (Tableau 1).

Deux tendances théoriques visant à optimiser les propriétés de l'alumine sont entrées en compétition : la volonté de diminuer la taille des défauts pour augmenter la contrainte à la rupture d'une part, et d'autre part augmenter K_{IC} (en augmentant la taille des grains par exemple) et par là même l'effet de courbe R [23].

La tendance qui prédomine aujourd'hui concerne la diminution de la taille des défauts et donc de la taille des grains. Mais le pontage par les gros grains d'alumine demeure très intéressant pour augmenter la ténacité.

2.1.3.2 Zircone

2.1.3.2.1 Evolution et cristallographie de la zircone

La zircone possède des propriétés mécanique intéressantes comme une résistance à la flexion supérieure à 1000 MPa contre 600MPa pour l'alumine, ce qui en fait un choix avisé comme biomatériau, avec son utilisation pour les têtes de prothèses en 1988 [24].

La qualité d'une tête en zircone dépend de sa pureté, de sa densité, de sa porosité, de la taille de ses grains, de sa structure cristalline (proportion de phase quadratique et de phase monoclinique), de ses caractéristiques géométriques, de ses tolérances et de son état de surface (liste non exhaustive). La densité de la zircone doit être la plus proche de la densité

théorique, soit 6,1. Plus elle est proche de cette valeur (porosité quasi nulle), plus la résistance mécanique est grande et plus la rugosité peut être faible.[25]

Des basses aux hautes températures, la zirconne pure présente trois structures cristallines allotropiques, respectivement de symétrie monoclinique, quadratique et cubique. A température ambiante, et jusqu'à 1170°C, la phase monoclinique est stable. Elle se transforme ensuite en phase quadratique (*tetragonal* en anglais) stable jusqu'à 2370°C. Si on monte encore en température, la phase cubique apparaît comme représenté Figure 5. La température de fusion de la zirconne est d'environ 2680°C.

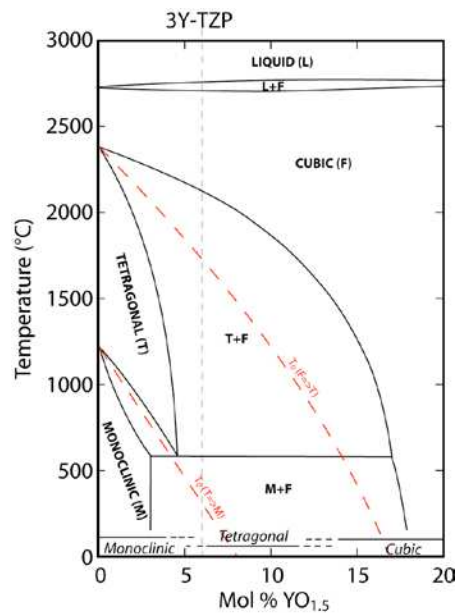


Figure 5: Diagramme de phase de la 3Y-TZP, inspiré du diagramme de Scott [26]

La température de frittage conventionnel est d'environ 1500°C, température à laquelle la zirconne se trouve alors à l'état quadratique. Utilisée à l'état pur, la zirconne se transforme spontanément lors du refroidissement après frittage de sa structure stable à la température de frittage (quadratique) vers la structure stable à température ambiante (monoclinique). La différence des paramètres de maille des deux structures engendre une augmentation de volume d'environ 4% et un cisaillement important lors de la transformation, augmentation qui ne peut être accommodée par déformation plastique. Cette déformation importante est relaxée par une microfissuration généralisée. Il est par conséquent impossible (ou très difficile) d'obtenir de la zirconne pure sous forme d'échantillons massifs à température ambiante (on l'utilise seulement sous forme de poudres, d'abrasifs ou de renforts). Pour pallier cet inconvénient, des oxydes sont ajoutés à la zirconne afin de stabiliser le matériau dans les phases quadratiques ou cubiques, en empêchant la transformation quadratique-monoclinique lors du refroidissement.

La zirconne est donc utilisée sous forme partiellement ou totalement stabilisée par l'ajout d'oxydes de métaux bivalents (MgO, CaO), trivalents (Y_2O_3) ou tétravalents (CeO_2 , TiO_2). Les stabilisants pénètrent la zirconne en solution solide sous forme d'ions interstitiels pour les plus petits ions ou ceux de faible valence qui présentent une faible solubilité dans le réseau de la zirconne (Ca^{2+} et Mg^{2+}), ou en ions de substitution des ions Zr^{4+} pour les plus gros ions de forte valence dont la solubilité est assez élevée pour permettre la formation de solution solide (Y^{3+} , Ce^{4+} ...).

Les zircons stabilisés sont classés selon les phases qui les composent. Par exemple une zircon cubique est dite FSZ (Fully Stabilized Zirconia), alors qu'une zircon quadratique et cubique sera dénommée PSZ (Partially Stabilized Zirconia). Une zircon principalement quadratique sera appelée une TZP (Tetragonal Zirconia Polycrystal). Des nombres et des lettres peuvent donner des précisions sur la quantité et la nature du stabilisant ajouté tel que 3Y-TZP, qui se trouve être une zircon stabilisée en phase quadratique et contenant 3% molaire d'oxyde d'yttrium (Y_2O_3).

Les principales sociétés ayant fabriqué des têtes en zircon dans le monde sont au nombre de cinq : deux au Japon (Kyocera et NGK), trois en Europe (Morgan-Matroc en Angleterre, Metoxit en Suisse et Saint Gobain - Desmarquest (têtes Prozyr) en France).

Suite aux dernières mises au point et aux récentes expériences cliniques, les progrès réalisés ont permis à la zircon de devenir un matériau fiable, répondant à des normes précises. Les premières recherches hésitaient entre plusieurs solutions solides (Mg-PSZ, Ca-PSZ, Y-TZP), la zircon yttrée s'est rapidement imposée car elle possède la plus forte contrainte à la rupture.

Le futur de la zircon biomédicale peut se faire sous forme de matériau massif pour les prothèses de dent, de genou, ou bien sous forme de renfort dans les composites à matrice alumine. Dans ce dernier cas qui sera étudié tout au long de ce manuscrit, on obtient des matériaux prometteurs, variant des microcomposites aux nanocomposites et dont les applications dépasseraient celles de la zircon seule.

2.1.3.2.2 Renforcement par transformation de phase

Les travaux effectués sur les céramiques à base de zircon ont mis en évidence le rôle primordial de la transformation de la zircon sur l'amélioration de leurs propriétés mécaniques [27-29].

Lors de la propagation d'une fissure sous l'action de contraintes externes, il se crée une concentration de contraintes en fond de fissure qui va entraîner la transformation de la phase quadratique vers la phase monoclinique de la zircon. Comme expliqué plus haut, cette transformation de type martensitique s'accompagne d'une augmentation de volume. Le matériau en fond de fissure se retrouve donc comprimé et viennent alors se superposer à l'état de contrainte en fond de fissure des contraintes de compression, gênant l'avancée de la fissure. Ce phénomène est schématisé Figure 6.

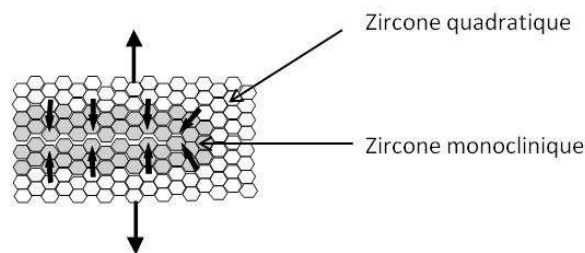


Figure 6: Mise en compression de la fissure suite au renforcement par transformation quadratique-monoclinique. [29]

2.1.3.2.3 Vieillessement de la zircon

Le problème majeur posé par la zircon est sa transformation lente en surface, appelé 'vieillessement'. Ce vieillessement est susceptible de se produire *in vivo*. Le mécanisme le plus probable est une transformation quadratique vers monoclinique assistée par la diffusion de l'eau dans le réseau de la zircon.

Les différentes étapes de vieillissement par accumulation de contrainte suite à la pénétration de l'eau sont décrites dans la littérature comme suit (Figure 7) :

- ✓ Transformation des grains quadratiques vers la phase monoclinique en surface, sous l'action de l'eau.
- ✓ Augmentation du volume et microfissuration en surface par l'apparition de contraintes résiduelles autour des grains transformés.
- ✓ Pénétration de l'eau dans le volume et extension en volume de la transformation. Sous l'effet des contraintes, la transformation se propage aux grains voisins. La formation des microfissures associées facilite la pénétration de l'eau dans le matériau.
- ✓ Les microfissures et l'augmentation générale de volume entraînent un soulèvement de surface, et donc une augmentation de la rugosité.

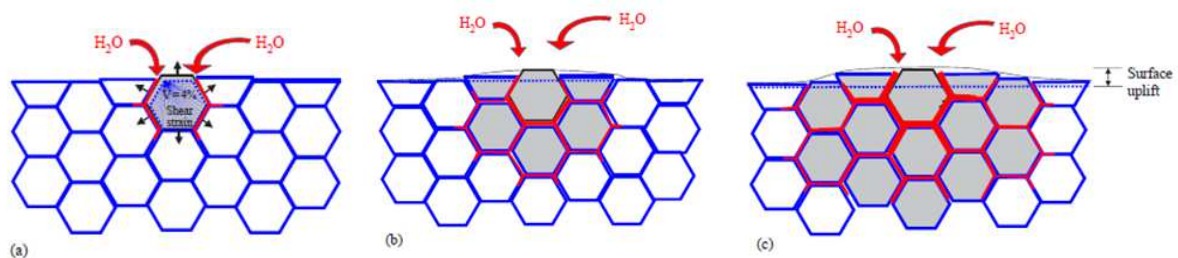


Figure 7: Transformations successives de la zircone sous l'action des ions hydroxydes [30, 31]

Suite à cette augmentation de volume, la surface est modifiée, et susceptible de subir les dégradations suivantes :

- ✓ Surface rugueuse et microfissuration de surface,
- ✓ Extraction des grains suite aux frottements conduisant à la formation de cratères en surface,
- ✓ Au pire, coalescence des microfissures pour former une fissure macroscopique, et rupture du composant.

2.2 Les couples de frottement utilisés en orthopédie

Les nouvelles techniques et matériaux développés ont donné le jour à quatre types de couples en accord avec les spécificités requises énoncées plus haut :

- Métal/ Métal
- Métal ou Céramique sur HX PE (Highly cross-linked PE) ou UHMWPE
- Céramique/ Céramique
- Têtes d'alliages métalliques traitées en surface sur PE

2.2.1 Couple Métal/Métal

Utilisé conjointement au couple Métal/polymère de 1960 à 1975 (prothèse de Mc Kee), il a ensuite été abandonné (travaux de Boutin, Kerboul et Sedel). Il s'agissait essentiellement d'un couple Cr-Co-Mo/ Cr-Co-Mo, possédant un coefficient de frottement élevé (de l'ordre de 0,1), ainsi qu'une usure modérée mais générant de nombreux descellements a priori suite à des problèmes de non-respect de la "low friction" (problème de fini de surface,...). Reste en suspens la problématique des réactions immunitaires massives aux corps étrangers dans l'os et les muscles suite aux débris d'usure.

Cependant, les progrès réalisés sur les matériaux et techniques de fabrication ont permis d'améliorer la sphéricité, l'état des surfaces (rugosité : « low friction » et « low wear ») et donc de diminuer les jeux articulaires. Un regain d'intérêt a alors été porté aux nouveaux couples Cr-Co/Titane, développés par Muller en 1990, et ce jusque dans les années 2000.[32] Ces couples sont encore très utilisés, notamment aux Etats-Unis.

Néanmoins, actuellement les couples métal/métal (Figure 8) sont sévèrement critiqués suite au relarguage d'ions métalliques quantifiable dans l'organisme, cause peut-être avérée de pseudotumeurs par exemple. Depuis 2010, les différents organismes de surveillance de la santé (FDA, MHRA,...) se sont penchés sur les cas des couples métal/métal en insistant sur le suivie des patients implantés (en particulier le dosage des particules métalliques dans le sang, les urines...) [33-36]. Les dernières études réalisées montrent que ces couples pourraient, dans un avenir proche, être bannis du marché, à cause des douleurs, des empoisonnements et de leur éventuel facteur cancérigène.



Figure 8: Exemple de couple de frottement métal/métal [37]

2.2.2 Couple Métal/Polyéthylène

Ce couple introduit par Charnley en 1963 reste encore aujourd'hui l'un des plus utilisés. Le métal est soit de l'acier inoxydable (316L), soit un alliage chrome-cobalt. Le polyéthylène est un PE de très haut poids moléculaire (UHMWPE). Ce couple est très utilisé pour la prothèse du genou [38]. Son coefficient de frottement est bas, mais augmente avec le temps suite à l'usure du PE. De plus, l'usure du PE demeure assez importante : Charnley l'estimait à 0,1mm/an *in vivo*. Cependant on s'aperçoit aujourd'hui de problèmes dépassant la seule préoccupation de l'usure, puisqu'un relarguage d'ions métalliques important (Chrome, Cobalt, Nickel...) apparait. La question de ces ions métalliques et de leur effet néfaste sur la santé humaine freine fortement le développement de ces couples aujourd'hui. Un exemple de couple est présenté Figure 9.



Figure 9: Exemple de couple de frottement métal/UHMWPE [39]

2.2.3 Couple Céramique/Polyéthylène

Le couple Alumine/polyéthylène est l'un des plus employés. Il présente un coefficient de frottement faible (0,01) mais l'usure du polyéthylène (UHMWPE), bien que faible, fait encore l'objet d'études très controversées. La fragilité de l'alumine ne permet pas l'utilisation

de tous les designs au risque de rupture de tête en utilisation (impossibilité de réaliser des têtes de 22mm, usinage du col soumis à des cotes strictes)(Figure 10).

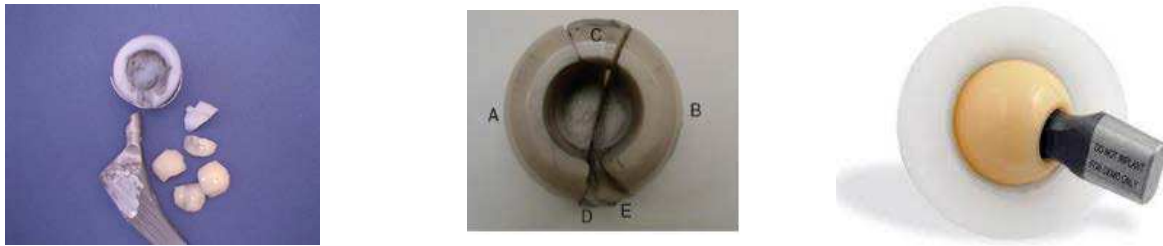


Figure 10: Rupture de têtes explantées en alumine à gauche (cours de J. Chevalier, Master Matériaux Innovants, UCBL1) et exemple d'une rupture *in vivo* d'une tête de prothèse de hanche en Y-TZP au centre[2]. Les morceaux ont été explantés et la tête reconstruite [2]. Exemple d'un couple céramique/polyéthylène à droite [39].

Le couple Zircono/polyéthylène a été mis en place afin de contrer la sensibilité de l'alumine à la propagation de fissures en présence de contraintes mécaniques. La zircone a permis d'utiliser des têtes fémorales de petit diamètre, et limiter l'usure du PE. Cependant il s'est avéré que l'usure s'accélère à long terme, en relation avec le vieillissement de la zircone [40]. D'autre part, les problèmes rencontrés par les têtes Prozyr ont sonné le glas de la zircone en orthopédie. Une sphère explantée suite à une rupture est présentée Figure 10.

Les couples ZTA/Polyéthylène sont actuellement les plus prometteurs sur le marché car les ZTA allient à la fois les propriétés mécaniques de la zircone et les propriétés chimiques de l'alumine, les rendant peu sensibles au vieillissement, et extrêmement performants (contrainte en flexion >1000MPa,...). Les propriétés de ces composites sont décrites au paragraphe 3.

2.2.4 Couple céramique/céramique [41-43]

Traditionnellement, la taille des têtes était limitée par les problèmes d'usure et du couple de friction sur la partie acétabulaire. Bien que ce constat soit encore significatif concernant l'UHMWPE, il ne reste pas vérifié pour les couples dits « durs ». C'est la dureté des céramiques, associée à une très bonne tolérance biologique, qui fait leur principal attrait.

2.2.4.1 Les couples Alumine/Alumine [44-46]

Le couple alumine/alumine présente une très bonne résistance à l'usure (5µm/an) associée à un coefficient de frottement stable dans le temps et très faible.

Des couples alumine/alumine existent aujourd'hui sur le marché et sont implantés avec de très bons résultats. De plus l'exclusion du polyéthylène du couple de frottement a entraîné la disparition des réactions immuno-allergiques induites par les débris de polyéthylène d'usure[19]. Par contre le taux de rupture des têtes fémorales en alumine peut avoisiner 1% dans ces couples dur-dur [43]. Cependant, de nombreuses études *in vivo* et *in vitro* illustrent le fait que la grande majorité des échecs des prothèses alumine-alumine n'est pas directement liée au matériau mais plutôt à la qualité de l'acte chirurgical ainsi qu'aux techniques de fixation envisagées [47, 48]. Une conception et un dessin des implants adaptés, et une connaissance des différents points techniques spécifiques pourraient permettre une augmentation de la longévité des PTH. Dans sa conception actuelle, la prothèse alumine-alumine présente une alternative très prometteuse aux prothèses conventionnelles en particulier chez les sujets jeunes et actifs [49].

2.2.4.2 Les couples Zircone/Alumine et zircone/zircone

Suite aux problèmes de fragilité de l'alumine, la zircone a été développée, essentiellement sous l'impulsion de Norton-Desmarquest en France, d'abord dans le cadre de couples 'conventionnels' céramique-polyéthylène, puis céramique/céramique. La question de la stabilité de la zircone vis-à-vis de l'environnement biologique (eau) est un problème récurrent souvent posé dans le cadre de ce type de couples. Suite aux nombreuses ruptures de têtes en zircone produites par St Gobain-Desmarquest [50], et suite au vieillissement de la zircone, cette dernière a été rapidement abandonnée. A noter aussi que la zircone n'est jamais utilisée pour l'élaboration des cotyles et que le couple zircone-zircone présente de mauvaises propriétés en termes de frottements [51].

2.2.4.3 Les couples ZTA/ZTA [22]

Les composites à matrice alumine renforcés de particules de zircone ont été envisagés comme candidat pour la quatrième génération de céramiques à base alumine utilisées en orthopédie. De façon historique, la zircone est ajoutée à la matrice alumine pour augmenter la résistance du composite en limitant la croissance des grains. Ces composites sont prometteurs pour leur grande résistance à la fracture et à l'usure en frottement, leur dureté, mais aussi leur stabilité chimique dans le temps [21, 52]. Dans ce type de composites, la zircone demeure stabilisée par des ajouts de seconde phase, des oxydes [25, 53]. Le bénéfice majeur de ce composite est apporté par une résistance accrue du matériau de par le renforcement par transformation q-m de la zircone.

Ce type de composite est actuellement sur le marché pour des applications orthopédiques. En effet, CeramTec AG (Plochingen, Allemagne) commercialise la BIOLOX[®] Delta (les couples 'rose' Figure 11), un matériau composite composé de 80vol% d'alumine, et d'environ 18.5vol% de zircone et 1.5vol% d'oxydes (CrO₂, Y₂O₃, et SrO). La présence de fines particules de zircone dispersées dans la matrice d'alumine permet d'améliorer la ténacité et la résistance du composite. Seulement la présence d'oxydes visant à stabiliser la zircone dans sa phase quadratique est à l'origine d'une faible (mais mesurable) sensibilité au vieillissement en présence d'ions hydroxydes. Une dégradation hydrothermale peut être mesurée à long terme [30, 54-56].



Figure 11: Exemples de couples céramique-céramique (Ceramtec) [57]

Les couples céramique/céramique sont néanmoins très prometteurs en termes de propriétés mécaniques et la recherche se dirige vers des composites de plus en plus performants afin de pouvoir varier à la fois les matériaux et les designs. Les composites alliant alumine et zircone sont de loin les plus intéressants et leurs propriétés pourraient être améliorées en éliminant la présence des oxydes stabilisants, obtenant alors une zircone stabilisée uniquement par la matrice d'alumine et non sensible au vieillissement.

Un inconvénient des couples dits dur/dur cependant est rapporté dans les nombreux comptes rendus médicaux fondés sur l'utilisation *in vivo* (chez les patients) de ces prothèses. Ce phénomène est appelé le *squeaking*. Il s'agit d'un grincement qui peut intervenir quelques mois (entre 14 et 19 mois) après l'implantation de la prothèse lors de la mise en fonctionnement de cette dernière chez environ 6% des patients[58]. Le *squeaking* ne va pas à l'encontre du bon fonctionnement de la prothèse et ne provoque ni douleur ni gêne physiologique, mais vient perturber le confort à la marche du patient [59]. Il est associé à un déficit de lubrification du couple prothétique [58, 60] mais aussi à la forme de la prothèse, la chirurgie envisagée, la géométrie articulaire et la sollicitation par le patient [59]. Des études ont montré que ce phénomène serait donc plus important avec l'utilisation de couples céramiques chez des patients jeunes (56 ans en moyenne au lieu de 65ans), grands (179 cm au lieu de 169cm en moyenne) et corpulents (90 au lieu de 76kg). Des modèles et des tests *in vitro* ont tenté de démontrer ce phénomène sans jamais égaler les observations réalisées sur les patients [61].

Le Tableau 2 résume les inconvénients et avantages des différents couples présentés.

2.3 Optimisation du concept [63]

2.3.1 Les prothèses à double mobilité

Imaginée par G.Bousquet en 1975, la prothèse de hanche à double mobilité est de plus en plus utilisée, notamment en France. Elle est utilisée depuis 16 ans pour la tige et 30 ans pour le cotyle : les résultats cliniques sont encourageants.

L'idée de base de Bousquet était d'associer les avantages de deux systèmes différents et difficilement superposables. Il voulait d'une part bénéficier de l'usure réduite de l'insert polyéthylène dans un principe de « low friction » décrit par Charnley, et d'autre part procurer une stabilité intrinsèque de l'articulation en réimplantant une « tête fémorale » aux dimensions proches de l'anatomie originelle du patient, selon le principe de Mc Kee-Farrar. Le principe de Bousquet consiste donc à placer une tête prothétique mobile, en métal et de diamètre 22,2 mm, dans un polyéthylène rétentif qui lui-même reste libre dans une cupule métallique.

Selon le principe de la « low friction » de Charnley, la petite articulation se met en mouvement jusqu'à ce que le col fémoral mobilise le polyéthylène dans la grande articulation. La stabilité mécanique de la prothèse est ainsi assurée par le grand diamètre de tête fémorale proche de l'anatomie, tout en permettant de réduire les contraintes intra-articulaires. Ce concept induit une complication propre liée au contact du bord libre du polyéthylène sur le col de la tige fémorale entraînant une usure en chanfrein de l'insert mobile.

La double mobilité permet de répondre aux contraintes croissantes de l'articulation coxo-fémorale liées au vieillissement du rachis et aboutissant à l'usure et aux luxations tardives des prothèses totales de hanche. Avec ce type de prothèse, le taux de luxation est particulièrement faible, mais la pose doit être extrêmement rigoureuse. En effet, la littérature fait état de 3 à 10% de luxation avec des implants standard par voie postérieure classique, alors qu'avec une

Couple	Avantages	Inconvénients	Taille de tête maximale
Céramique/Céramique	Très peu de friction	Taille de la tête limitée par l'épaisseur de l'insert	36 mm
	Taux d'usure très faible Bio-inerte Haute mouillabilité Le film fluide lubrifiant permet un faible taux d'usure	Longévité non garantie (risque de fracture faible mais réel, importance de la position de l'implant) Vieillessement potentiel des céramiques et composites comprenant de la zircone yttrée	
Métal/Métal	Usure diminuée avec augmentation du diamètre de la tête	Effet inconnu de la concentration des ions métalliques relargués à long terme Inquiétudes concernant leur potentiel cancérogène	Limitée par le patient (sa taille)
	Diamètre de la tête non limité par l'épaisseur de la cupule Resurfaçage possible	Taux d'échecs importants (4 fois supérieurs à ceux des autres couples) reportés dans de récentes études cliniques à grande échelle	
Métal/UHMWPE	Peu couteux	Risque de délamination de surface	40 mm
		Fissuration, crevasses, écrasement Risque d'oxydation à long terme Usure : durée de vie limitée	
Têtes métalliques traitées en surface	Faible friction des céramiques avec la ductilité du métal	Seulement avec des inserts en PE	44 mm
		Luxation peut gravement endommager la tête	

Tableau 2: Avantages et inconvénients des alternatives au couple Métal/PE couramment utilisées de nos jours [62]

prothèse à double mobilité non cimentée, en privilégiant la voie postéro-externe, les luxations évoluent de 0 à 0,5% et atteignent 2,2% pour les réparations de fractures. Les autres complications (paralysie sciatique, infections 0,4%, complications thromboemboliques...) demeurent rares.

Cependant les complications liées à l'usure de la pièce en polyéthylène restent problématiques. Un nouveau système tripolaire entièrement en céramique présente les avantages d'une cupule à double mobilité pour sa résistance à la luxation, et les avantages du couple céramique/céramique pour son faible taux d'usure. Ce système tripolaire est composé d'une tête de 22.2 mm, d'une pièce intermédiaire bipolaire de 22.2/32 mm et d'un insert de diamètre intérieur de 32mm. Tous les composants sont en céramique composite BioloX® Delta.

Le principe de la cupule à double mobilité paraît donc intéressant pour prévenir les luxations. Cependant, selon Langlais [64] elle comporte des points faibles incontournables, tels que l'inévitable conflit entre le col prothétique et le bord libre de l'insert dans les mouvements de grande amplitude. Chez les sujets "à risques" (reprises, instabilité potentielle, prothèse primaire chez l'octogénaire) cette prothèse semble une alternative intéressante. Il importe donc, pour le moment, de réserver cette cupule à double mobilité scellée à des indications spécifiques: reprises avec ostéolyse chez le sujet âgé, infections, oncologie. Une étude comparative entre cupules à double mobilité scellées et cupules à double mobilité impactées devrait permettre de mieux connaître leurs indications respectives dans d'autres cas où la stabilité est menacée : hanches neurologiques ou à faible musculature (désankylose), prothèses primaires de l'octogénaire (exposées aux luxations en l'absence de malposition).

C'est en fonction de ces études cliniques à plus long terme que l'on pourra mieux préciser les indications préférentielles de ces cupules scellées.

2.3.2 Le resurfaçage

Le resurfaçage est une alternative à la prothèse de hanche visant à épargner le capital osseux. Il consiste à remplacer la surface de la tête fémorale par un *liner* ; en vis à vis de cet implant, l'acetabulum est également recouvert par une prothèse. La différence avec une tige de prothèse classique réside dans la préservation : du col du fémur, du centre de la tête fémorale et de l'extrémité supérieure du fémur. Le véritable avantage est la possibilité d'une reprise chirurgicale plus simple en remplaçant la cupule de resurfaçage par une prothèse « classique », tout en conservant l'implant acétabulaire original.

L'intérêt principal de réaliser un resurfaçage de la hanche est donc la préservation du capital osseux. Les conditions nécessaires pré-requises sont une densité osseuse élevée si l'on souhaite obtenir un bon résultat avec ce type de chirurgie. De ce fait, le resurfaçage s'adresse donc à des sujets jeunes, avec l'éventualité future d'avoir à subir une reprise.

En vue du resurfaçage de la hanche quelques critères d'exclusion ont été établis, tels que :

- ✓ la disproportion entre l'acetabulum et la tête fémorale; l'implant est anatomique et une dimension de la tête correspond seulement à deux dimensions de la cupule.
- ✓ Nécrose étendue de la tête fémorale
- ✓ Ostéoporose grave
- ✓ Obésité morbide

Les contre-indications du resurfaçage de la hanche sont directement liées à la qualité de l'os, à la morphologie de la hanche et à la santé du patient plus généralement.

Par son principe le resurfaçage de la hanche est séduisant. Cependant, cette technique a été abandonnée dans les années 1980 pour refaire surface vers 1995 grâce à une amélioration du couple de frottement Métal/métal, et à la possibilité de réaliser des têtes de fort diamètre. Le grand diamètre de la tête se rapproche de l'anatomie et permet de limiter le risque de luxation. De plus, l'utilisation de cette prothèse permet de respecter la forme initiale de la hanche ainsi que la longueur du col. Ainsi les muscles maintiennent leur tension initiale, et le résultat fonctionnel est satisfaisant. D'ailleurs les résultats du resurfaçage de l'épaule sont très encourageants.

Cependant, un problème majeur de cette technique est son apprentissage délicat : il est difficile pour un chirurgien habitué à l'implantation de PTH d'aborder cette nouvelle technique.[65]

2.3.3 L'évolution des diamètres des têtes fémorales

2.3.3.1 Evolution des tailles

La taille des têtes fémorales reste un des sujets de débat parmi les plus controversés autour de la chirurgie de remplacement de l'articulation de la hanche. Trouver la taille de tête idéale pour diminuer la friction ainsi que l'usure est maintenant relégué devant la nécessité de trouver la taille idéale de tête procurant la stabilité de l'articulation. Dans les années 60 à 80, la tendance se tournait vers des têtes fémorales de diamètre de plus en plus petit afin de diminuer les problèmes d'usure (de l'implant mais aussi diminuer la quantité de débris) dans les couples de frottement de la PTH. Les problèmes de luxation demeuraient un réel dilemme.

Avec le développement de couples tête/insert plus performants (Céramique/Céramique ou Céramique/UHMWPE), la résistance à l'usure fut grandement augmentée ce qui permit d'envisager des tailles de tête plus importantes tout en respectant un faible taux d'usure.

De nombreuses études publiées ces cinq dernières années mettent en avant les avantages et inconvénients des têtes fémorales de diamètre important par rapport aux têtes dites de petits diamètres. On a vu ainsi apparaître des têtes de diamètres variant de 22 à 46 mm à travers les 3 dernières décennies. Ces études ont démontré qu'une augmentation du diamètre de la tête diminue considérablement le risque de luxation, le bénéfice étant supérieur lors du passage d'un diamètre de 22 mm à 32 mm (multiplié par 1.7) que de 32 à 42 mm. De bons résultats cliniques ont été obtenus pour l'utilisation des têtes jusqu'à un diamètre de 36mm et plus, même sur des cas difficiles comportant un risque de luxation élevé [62, 66-68].

Toutefois le diamètre de tête est limité à 44mm. Au-delà de ces dimensions les bénéfices ne compensent plus les inconvénients, comme exemple, la faible épaisseur de l'insert alors imposée.

Quoi qu'il en soit, l'utilisation des têtes de diamètre supérieur à 28mm est aujourd'hui controversée et les avantages d'une taille par rapport à l'autre restent sujet de profonds débats. En effet il est parfois difficile de comparer les études en fonction des différents paramètres choisis (diamètre des têtes, taille et forme des cols, forme de l'insert ou de la tige...). De plus, il manque aujourd'hui un recul clinique sur les tailles supérieures à 40 mm.

2.3.3.2 Effets du diamètre des têtes sur le comportement à l'usure

Le taux d'usure dépend de la contrainte, de la dureté du matériau et de la distance de glissement. La distance de glissement augmente avec le diamètre de la tête, mais la contrainte

appliquée est diminuée. Un diamètre optimum en termes de résistance à l'usure peut donc exister. L'usure peut être quantifiée de deux manières : l'usure volumétrique et l'usure linéaire (distance de pénétration de la tête dans la cupule). Théoriquement, des calculs numériques tendent à montrer qu'un large diamètre de tête produirait plus d'usure volumétrique, mais moins d'usure par pénétration.[69]

Il existe en pratique une taille idéale produisant à la fois la plus faible quantité volumétrique d'usure et la plus petite pénétration in vivo. Livermore [66] ainsi que Kluess [70] ont testé différents diamètres selon différentes durées d'implantation et ont ainsi démontré que les têtes de 28 mm produisent moins d'usure linéaire avec des inserts en PE que les têtes de 22 et 32 mm. Les têtes de 28 mm semblent le meilleur compromis entre l'usure volumétrique et linéaire. Ces papiers ont certains points critiquables tels que le calcul de l'usure volumétrique. Ils ne s'appliquent par ailleurs qu'au cas du Métal/PE, car le degré d'usure par pénétration est complètement différent pour les couples dur-dur. [62]

Kabo [71] prouve quant à lui, pour des diamètres évoluant de 22 à 54 mm, que l'usure linéaire augmente avec le diamètre pour des couples métal/PE. Dans ces couples, on privilégiera donc les petits diamètres.

Concernant les couples dur/dur, Karl-Heinz Widmer suggère en 2007 (International BIOLOX Symposium) qu'un diamètre maximal de 44mm pour les couples céramiques devrait être respecté afin de minimiser l'usure tout en préservant une bonne stabilité de l'articulation.[62] Les couples Y-TZP/Y-TZP présentent un comportement à l'usure désastreux, quelque soit le diamètre de tête utilisé. Les couples alumine/alumine et ZTA/ZTA sont beaucoup plus encourageants. La taille des têtes fémorales est pour le moment limitée à 36mm, non pas pour diminuer l'usure et le frottement, mais parce que leurs propriétés mécaniques engendrent une taille de cotyle trop importante (pour une tête fémorale de 36mm, le cotyle mesure entre 50 et 52mm de diamètre) [2].

2.3.3.3 *Effet du diamètre des têtes sur la stabilité de l'articulation*

Malgré les avancées dans les technologies et techniques de l'arthroplastie de la hanche, la luxation demeure une complication préoccupante, venant juste après la perte de prothèse par aseptie en ce qui concerne la révision de prothèse. La probabilité de luxation va de 2 à 5% pour la première implantation de PTH, et augmente à 16-20% dans le cas d'une révision.

Dans la littérature, il est prouvé que les fréquences de dislocation varient pour les têtes de 22, 28 et 32mm. L'augmentation du diamètre des têtes chez les personnes âgées (>80 ans) réduirait le nombre de luxation, mais ceci ne fonctionnerait pas chez le patient de moins de 60 ans selon P. Dalla Pria et al. [72]

D'une façon assez générale, bien que des facteurs tels que l'approche chirurgicale, la position des différents composants, l'âge du patient, le sexe puissent être à l'origine de la luxation, il est maintenant démontré que le diamètre de la tête affecte le risque de luxation à travers les variables suivantes :

- ✓ L'amplitude de l'arc primaire (PAR : Primary Arc Range)
- ✓ La distance d'excursion

L'amplitude de l'arc primaire (PRA) est l'arc que la tête fémorale peut articuler dans l'insert avant contact entre la tige et le bord de la cupule. Plus le diamètre de la tête est important par rapport au cou, plus l'arc est grand. L'arc peut être augmenté en modifiant le design du cou et/ou en utilisant une tête de large diamètre, comme représenté sur la Figure 12:

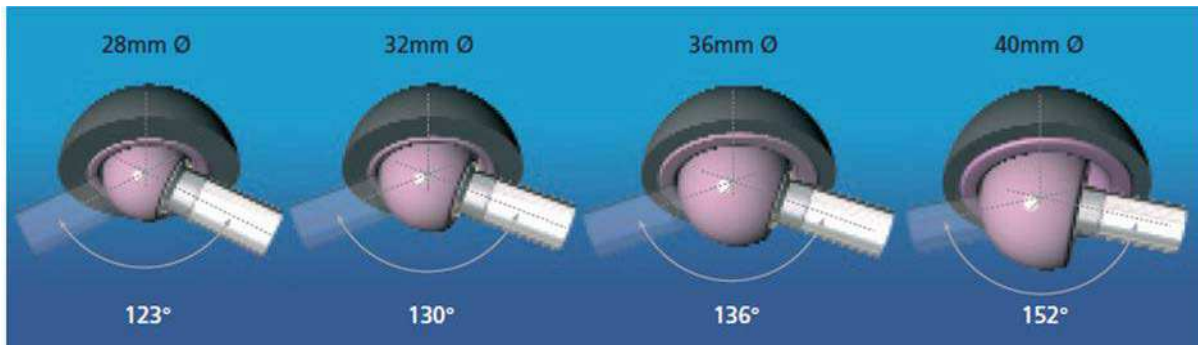


Figure 12: Amplitude de l'arc primaire (PAR) en fonction du diamètre de tête utilisé. Une tête plus grosse permet un éventail de mouvement plus étendu.[62]

La distance d'excursion est la distance parcourue par la tête lors de la luxation dès que l'*impingement* commence. Par exemple, pour un insert englobant la tête sur 180°, la distance d'excursion sera de 11 mm pour une tête de 22mm et de 22mm pour une tête de 44mm.

En plus de la diminution du risque de luxation, des grands diamètres de têtes permettent une augmentation de la mobilité de la hanche du patient [73, 74]. Ceci est clairement un avantage pour les patients très jeunes avec une grande activité physique, ainsi que pour la population asiatique qui a l'habitude d'être en position accroupie ou d'avoir les jambes croisées, ce qui demande une mobilité importante au niveau de l'articulation de la hanche.

La réhabilitation dans le cas d'une tête plus grosse est plus rapide que pour les cas des têtes de petite taille : le patient a une mobilité importante dès l'opération tandis qu'avec une tête de petite taille, la mobilité reste très réduite, surtout dans la phase postopératoire. L'expérience a montré qu'avec un diamètre de tête plus grand, les patients avaient une meilleure sensation de stabilité. Cette sensation n'est pas scientifiquement explicable, mais peut être liée au fait que les dimensions de la hanche artificielle sont plus proches de celles de la hanche d'origine [73]. L'utilisation de l'alumine zircone (BioloX[®] Delta) pour les couples tête / insert avec un grand diamètre de tête est prometteuse : le composite permet de réduire l'usure d'un facteur 6 par rapport à l'alumine pure. La principale cible pour l'implantation de têtes de grandes taille est – entre autre – la même que celle pour le resurfaçage : des jeunes patients très actifs. Le recul clinique sur le resurfaçage étant insuffisant à l'heure actuelle, on préfère implanter des têtes avec un diamètre plus grand, éventuellement en combinaison avec une tige courte pour des patients jeunes et actifs. Le seul inconvénient qui a été révélé lors de cette étude est le coût élevé des têtes de grandes tailles.[73]

Des questions restent en suspens concernant le taux de rupture des couples en fonction du diamètre utilisé. La littérature mentionne les faibles taux d'usure sur les couples dur/dur céramiques, ainsi que leurs faibles taux de ruptures (<0.001%). Néanmoins, l'influence du diamètre des têtes fémorales, et en particulier des cupules doit avoir une certaine importance. Morrey relève que pour les têtes de 32mm, le cotyle est plus fin que pour les têtes de 22mm, et entraîne un taux de rupture légèrement plus élevé.[75]

De plus, la rupture des couples céramiques/céramiques est souvent relative à une mauvaise mise en œuvre lors de l'implantation par le chirurgien, ou une géométrie du cou de la tige qui n'est pas parfaitement adapté à la charge.[47]

En conclusion, les premières précautions concernant le couple de friction et l'usure du polyéthylène ont limité les diamètres de tête. Il est prouvé que des couples alumine/alumine et

ZTA/ZTA sont à privilégier pour minimiser l'usure. De plus, les taux de rupture de ces couples sont faibles, et souvent liés à l'épaisseur de la cupule, souvent trop faible. Il est important d'optimiser les matériaux afin de pouvoir diminuer l'épaisseur de la cupule, augmenter la taille des têtes, tout en préservant de bonnes propriétés mécaniques. De plus, il est primordial de sensibiliser le corps médical à ces nouveaux couples de matériaux ainsi qu'aux techniques relatives à leur mise en place.

D'autre part, il est dorénavant prouvé que des diamètres plus importants permettent d'augmenter la distance d'excursion et donc de limiter le risque de luxation. De plus, améliorer le ratio tête/cou pourrait augmenter l'amplitude de l'arc primaire et donc le mouvement avant l'*impingement*. L'utilisation de têtes de diamètre plus important est indispensable pour les civilisations dont les coutumes entraînent des positions de vie à fort risque de luxation, mais aussi pour les populations jeunes qui nécessitent des amplitudes de mouvement plus importantes en particulier pour la pratique de sports et d'activités. Et enfin, le problème limitant encore irrésolu pour le moment concernant les têtes de gros diamètre et la stabilité est le risque d'*impingement* osseux, très douloureux et cause de nombreuses reprises, mais qui peut être limité par l'étude de la géométrie du col de la tige et du bord du cotyle.

2.4 Les tendances futures : Evolution de l'ancrage, des procédés, des matériaux...

Les céramiques de surface concernent des têtes fémorales métalliques possédant l'état de surface d'une céramique massive. Le but est d'obtenir un matériau ayant les qualités d'usure de la céramique avec les propriétés mécaniques des métaux. Une technique vise à emboutir à chaud des céramiques d'oxyde de chrome sur du métal : c'est le procédé des céramiques projetées plasma (plasmacéram). Cette technique génère des problèmes de décoiffage et fut arrêtée en 2004 [19]. Une autre technique vise à créer un revêtement multicouche de carbure de silicium, nitrure de silicium, carbone dur amorphe ou inerte par bombardement ionique continu [2]. Les résultats à court terme sont identiques à ceux obtenus pour des têtes de zircone, cependant la tenue à long terme n'est pas assurée. Un autre procédé encore est l'Oxinium® (zirconium oxydé) qui présente les avantages de la résistance mécanique du métal et les avantages de la surface d'une céramique pour ce qui concerne le couple de frottement. Il s'agit d'un alliage de zirconium-niobium (Zr2.5Nb) qui est oxydé sur 5 microns d'épaisseur en surface du métal, ce qui assure la céramisation. Ceci permet d'obtenir un oxyde dense, à grains fins, sans craquelure car la couche est continue (partie intégrante) au matériau [76].

Les céramiques non-oxydes massives, telles que le nitrure de silice ou le carbure de Silicium [77], sont envisagées pour des applications *in vivo*. Leur application en orthopédie est à l'étude, et leurs excellentes propriétés tribologiques ajoutées à la limitation de leur oxydation par des ajouts pourraient les propulser en tête du marché[78]. Des implants poreux en nitrure de silice sont déjà commercialisés (revêtement, comblements, rachis...) et montrent de meilleures propriétés que leurs homologues en titane.[79, 80]

L'expérience clinique avec ces matériaux est encore trop limitée pour évaluer leur supériorité supposée par rapport à d'autres matériaux plus conventionnels, mais les résultats préliminaires sont très prometteurs.[81, 82]

Les applications futures des prothèses de hanche visent à ancrer la cupule directement contre l'os, sans l'utilisation d'un liner ou metalback. Cette éventualité permettrait ainsi de diminuer l'épaisseur globale des cotyles et de faire intervenir des diamètres de tête de plus en

plus importants. La pièce serait impactée sur l'os et devrait permettre de promouvoir la croissance osseuse, de par ses propriétés de surface. L'utilisation des vis, ciments acryliques, etc...deviendrait alors obsolète et permettrait d'augmenter encore la biocompatibilité des prothèses de hanche. Ce procédé est déjà commercialisé autour des tiges fémorale dont le revêtement, souvent en HAP (Hydroxyapatite), permet l'osseointégration [83].

La reprise de prothèse deviendrait par contre plus ardue car nécessiterait d'enlever une grande partie de l'os lié à la prothèse.

Les procédés pourraient eux aussi évoluer avec la généralisation de l'utilisation de l'injection pour créer des pièces de formes compliquées et souvent fines. Ce procédé pourrait être intéressant pour la réalisation de cotyles, de dents....

2.5 Conclusion et bilan économique

Depuis Charnley, les progrès réalisés peuvent sembler moins spectaculaires ou du moins sont-ils trop récents pour avoir démontré leur supériorité. Ils se déclinent selon les catégories suivantes :

- ✓ la fixation prothétique sans ciment, en particulier avec l'utilisation de revêtements d'hydroxyapatite ;
- ✓ l'amélioration des matériaux utilisés (optimisation du PE, utilisation de composites céramiques ATZ, ou ZTA...) ;
- ✓ Définition de nouvelles normes ;
- ✓ L'amélioration par des techniques de traitement de surface ;
- ✓ La mise en place de registres pour le suivi des prothèses implantées/explantées.

Sur le plan économique, le marché des prothèses de hanche suit celui des biomatériaux avec un rythme de croissance de 10% par an depuis 20 ans. En 1993, l'industrie biomédicale dans le monde représentait un marché de 400 milliards de francs (61 milliard d'euros); la France se situant au 5^{ème} rang mondial avec 5% du chiffre d'affaires. Les principales sociétés mobilisées mondialement sur le thème des implants orthopédiques céramiques sont les suivantes :

PAYS	Entreprise	Période d'activité
Allemagne	Friedrichsfeld	1971-1985
France	St.Gobain	1982-2001
France	Ceraver	1970
Allemagne	Mathys	1970
Allemagne	Ceramtec	1971
Suisse	Metoxit/SWIP	1983
UK	Morgan	1985
Japon	Kyocera	1980
France	MedicalGroup	2003
France	HTI	1980

Tableau 3: Entreprises mondiales concurrentes sur le marché des biocéramiques [84]

Le pourcentage de têtes en alumine varie suivant les sources et suivant les pays. En Allemagne, il semble que les céramiques soient largement employées (60%, contre 40% pour les métaux), sous l'impulsion du leader mondial CeramTec (75% du marché des têtes

céramique). Les autres chiffres, à l'échelle mondiale, estiment à 20 à 33% la part des têtes en céramique. Cela représente (si on extrapole ces chiffres à l'Europe et à la France) :

- 20000 à 35000 têtes/an pour la France
- 100000 à 175000 têtes/an pour l'Europe
- 300000 à 525000 têtes/an dans le monde (données de Ceramtec, 400000 têtes)

A travers le monde, plus de 4.8 millions de patients ont reçu des prothèses de hanche réalisées à partir de la céramique BIOLOX[®] provenant de CeramTec. En 2009, leur production était d'environ 40000 têtes fémorales et 12000 inserts par mois. Ses deux produits phares, la BIOLOX[®] Forte (Alumine) et la BIOLOX[®] Delta (Y-ZTA), suivent les évolutions de marché suivantes :

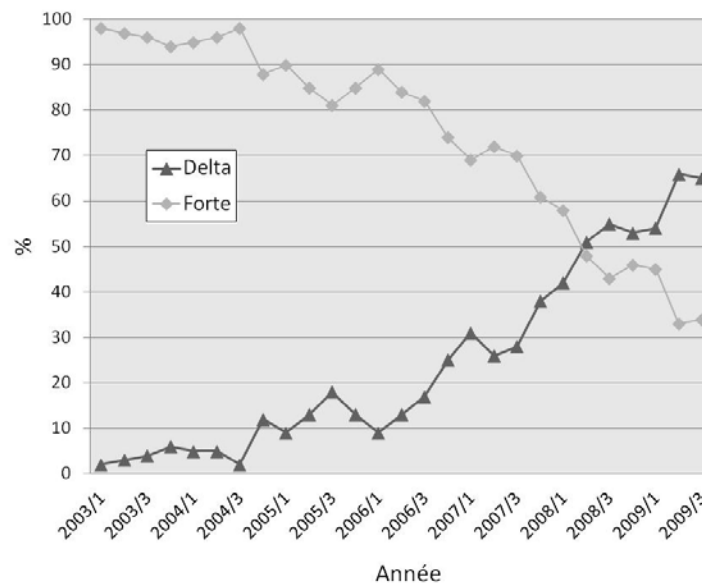


Figure 13: Evolution du marché des céramique Biolox[®] Delta et Forte (CeramTec) [30, 85-87]

La BIOLOX[®] Delta supplante de manière de plus en plus marquée la BIOLOX[®] Forte, ainsi que la plupart des prothèses en alumine. L'alumine-zircone est donc aujourd'hui la céramique la plus utilisée pour la réalisation de têtes fémorales et de cupules.

L'emploi des céramiques est très courant pour les têtes fémorales, et devrait augmenter pour les inserts, compte tenue de l'accroissement du nombre de patient jeune opérés. Il y a donc un marché potentiel important pour des composites alumine/zircone, résolvant à la fois les problèmes de fragilité et de vieillissement.

3 Composites (ZTA)

L'objectif de cette thèse consistant au développement et la caractérisation de composites alumine-zircone micro et nano structurés en vue de la production de têtes fémorales, les propriétés des ZTA seront donc largement présentées et discutées dans cette partie. De plus les propriétés structurales et mécaniques de ce type de composites seront comparées aux propriétés obtenues avec des céramiques monolithiques pour le même type d'utilisation.

3.1 Microstructures

Les nouvelles générations de matériaux mettent en œuvre des composites alumine-zircone, ce qui permet à la fois de pallier la fragilité de l'alumine et la sensibilité au vieillissement de la zircone. Ces composites se présentent sous la forme ATZ (*Alumina Toughened Zirconia*, c'est-à-dire une matrice de zircone avec des particules d'alumine) ou sous la forme ZTA (*Zirconia Toughened Alumina*, avec une matrice d'alumine contenant des particules de zircone pour le renforcement). Leurs propriétés varient selon la quantité de zircone introduite et son type (stabilisée ou non). La possibilité de ne pas faire usage de zircone stabilisée permet une bien meilleure résistance au vieillissement de ces composites par rapport aux céramiques 3Y-TZP par exemple.

D'un point de vue résistance à la propagation des fissures, l'intérêt des composites alumine/zircone par rapport à l'alumine et à la zircone seules a été clairement démontré. En effet, la ténacité, et surtout le seuil de propagation des fissures sont supérieurs pour le composite. Typiquement, on peut atteindre des valeurs de K_{I0} de $4 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$, contre $3 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ pour une zircone, et $2.5 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ pour une alumine. Pour les aluminés renforcés par une dispersion de particules de zircone, la ténacité passe par un maximum d'environ $10 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$. Pour atteindre de telles valeurs, il faut utiliser un taux de zircone optimal de 10 à 15 vol% selon la taille des particules de zircone, et de préférence utiliser un faible taux d'yttrium [88]. Pour des composites non stabilisés, il faut utiliser des taux très faibles (<15 vol%) de façon à pouvoir retenir la zircone en phase quadratique. Ces composites semblent être les plus intéressants car ils vieillissent beaucoup moins vite du fait de l'absence d'yttrium (et donc de lacunes d'oxygène) [54, 55, 87].

Un effort important se concentre sur les composites ZTA nanostructurés. Il est évident qu'une microstructure fine améliore les propriétés mécaniques de la céramique. En effet, les défauts intergranulaires sont alors eux aussi de plus petites dimensions. De plus, des matériaux nanostructurés en application orthopédique génèreraient des débris d'usure plus fins, et donc moins critiques lors du frottement à trois corps. La transformabilité de la zircone peut alors être optimisée d'une part en modifiant la taille des particules de zircone et d'autre part en resserrant leur distribution entre leur taille critique de transformation spontanée au refroidissement après frittage ($\sim 0.6 \mu\text{m}$) et leur taille critique de transformation au voisinage d'une fissure ($\sim 0.1 \mu\text{m}$).

Plusieurs moyens sont possibles pour obtenir des composites ZTA micro- et/ou nanostructurés. Ces différentes voies seront développées dans les parties suivantes.

3.1.1 Elaboration de composites ZTA

Les composites ZTA sont couramment obtenus par mélange de poudres en voie liquide. La dispersion obtenue est coulée ou atomisée en fonction de l'application envisagée. Les composites obtenus sont généralement microstructurés.

Différentes solutions ont été envisagées dans la littérature pour minimiser la taille des grains, et tendre vers de nanocomposites. Premièrement, l'utilisation de poudres de départ de plus en plus fine et pures. Puis les voies d'élaboration ont été optimisées (broyage à haute énergie par exemple, voies de synthèse hydrothermales...). Le traitement thermique est enfin adapté afin d'optimiser la structure en fonction de l'application envisagée.

Les problèmes les plus souvent mentionnés dans la littérature sont la présence d'agrégats dans la microstructure du composite fritté, et l'inhomogénéité de la distribution de la seconde phase. Ces agrégats sont déjà présents lors de l'étape de dispersion, et peuvent être évités par la stabilisation et l'homogénéisation de la dispersion, et l'optimisation de ses propriétés rhéologiques.

Il existe trois méthodes pour stabiliser une suspension colloïdale :

- La stabilisation électrostatique, lors de laquelle les forces de répulsion entre les particules reposent sur leurs charges électrostatiques de surface,
- La stabilisation stérique, où la répulsion est produite par une fine couche de polymère (non chargé) adsorbée à la surface des particules,
- La stabilisation électrostérique, qui consiste à la combinaison des deux méthodes précédentes, lorsque qu'un polymère chargé (polyélectrolyte) est adsorbé à la surface des particules.

Deville et al. reportent la présence d'agrégats mesurant environ 10µm et représentant près de 30% du taux de zircon total [55], malgré l'utilisation d'un mode de dispersion électrostérique (avec un polyélectrolyte de type Dolapix CE64). Ces défauts engendrent une dégradation supplémentaire du matériau par rapport à un matériau obtenu sans agrégat. Des agrégats d'alumine peuvent aussi être créés, lorsque par exemple la dispersion est concentrée sur les particules de zircon.

Gutknecht [89] quant à lui montre l'influence de la nature du dispersant. Il observe dans sa thèse que les stabilisations électrostérique et électrostatique peuvent mener aux mêmes propriétés rhéologiques. Cependant les microstructures obtenues présentent de grandes différences, en particulier une mauvaise dispersion pour la stabilisation électrostérique. Il a d'ailleurs démontré l'efficacité de la stabilisation électrostatique, fondée sur des mesures du potentiel zêta, des suspensions Alumine/Zircon obtenues par mélange de poudre.

Leriche et al. dans la même veine ont pratiqué la stabilisation électrostatique de chaque suspension, et juste après défloculation les ont mélangées afin d'atteindre la composition voulue [90, 91]. Au vu des résultats présentés ci-dessus, le mode de dispersion électrostatique a été choisi pour l'élaboration des dispersions.

<i>Processus d'élaboration</i>	<i>Effets potentiels sur la microstructure</i>
Poudre initiale	Distribution et quantité des espèces présentes, dosage des additifs (création d'une seconde phase)
Mise en forme (dispersion, coulage)	Distribution de la porosité dans le cru, et donc de la porosité finale
Température de frittage (temps et vitesse)	Densité, taille de grain, taux de phase monoclinique
Refroidissement après frittage	Répartition des phases, contraintes résiduelles
HIP (Hot Isostatic Pressing)	Densité, contraintes résiduelles
Blanchiment	Modification des contraintes résiduelles
Usinage et polissage	Rugosité de surface, contrainte résiduelle, taux de phase monoclinique
Nettoyage et stérilisation	Taux de phase monoclinique

Tableau 4: Effets du processus d'élaboration sur la génération de défauts dans le produit final

Chaque étape d'élaboration est génératrice de défauts et nécessite un contrôle précis :

- ✓ La taille des grains de zirconne doit être soigneusement contrôlée lors de la fabrication des prothèses pour ne pas accroître la transformabilité des grains, et ainsi profiter des mécanismes de renforcement [92]
- ✓ Il est possible de se passer de l'emploi de stabilisant. Cependant, il faut contrôler soigneusement le pourcentage de zirconne afin de se placer en dessous des seuils de percolation des fissures préexistantes, et/ou des grains de zirconne
- ✓ Une mise en œuvre soignée des composites, évitant les agrégats de zirconne, est favorable à la résistance au vieillissement.
- ✓ Contrôler les étapes d'élaboration, génératrices de pollution ou de défaut majeur dans le matériau final [86] (Tableau 4)

La littérature montre donc qu'il est difficile d'obtenir une microstructure exempte d'agrégats par mélange en suspension aqueuse. De plus, ces agrégats sont néfastes pour les propriétés finales du matériau, ce qui s'avère critique pour une application dans le domaine biomédical. Pour pallier ces problèmes de dispersion dont les paramètres sont difficiles à contrôler et nombreux, l'utilisation de poudres composites a été envisagée. Cependant, l'obtention de ces poudres, en particulier de ces nanopoudres, s'est avérée délicate et plusieurs voies ont été envisagées.

3.1.2 Développement de nanopoudres composites

Etant une étape essentielle dans la fabrication des composés nanostructurés, des efforts ont été faits pour assurer la production d'une poudre tout en faisant un contrôle approprié de la taille des particules, de la présence des agglomérats et du degré de contamination. Un grand nombre de techniques sont apparues pour la fabrication des particules ultrafines. La plupart de ces techniques peuvent être classées en trois domaines :

- techniques chimiques (dans une phase gazeuse, phase liquide, ou bien plasma),
- broyage mécanique,
- et méthodes thermo physiques.

Toutes les méthodes, citées ci-dessus, permettent de produire des poudres constituées de particules de taille nanométrique. Cependant, chaque méthode possède des inconvénients limitant son application. En effet, la synthèse des précurseurs des poudres nanocristallines, par la méthode de condensation en phase vapeur ou par les méthodes de synthèse chimique, nécessite un contrôle précis des paramètres de l'élaboration (température, pH, pression, etc.) de façon à éviter la croissance et l'agglomération des particules formées. L'augmentation de la température, conduisant dans des conditions extrêmes à un accroissement dit « explosif » du nombre de germes, permet par exemple de tarir la quantité de matériau disponible pour leur croissance.

3.1.2.1 Mélange de précurseurs

La première méthode d'obtention de nanopoudres concerne l'obtention d'une nanopoudre en une seule étape, soit par méthode sol-gel, soit par co-précipitation.

La méthode sol-gel permet d'obtenir des poudres avec une bonne dispersion des particules de zirconne. Cette méthode consiste à la préparation d'un 'sol' à partir de sels inorganiques, ou d'alkoxyde métalliques (composés métallo-organiques plus généralement).

Le sol est ensuite converti par des réactions d'hydrolyse et de condensation en un fluide visqueux : le gel. La vitesse de réaction peut être influencée par de nombreux paramètres que sont la composition chimique des précurseurs, la concentration du réactif, le pH ou encore la température. Le gel, contenant une grande masse de liquide, est séché et permet d'obtenir le xerogel, généralement amorphe et poreux. Les avantages de cette méthode sont la possibilité de mise en œuvre de morphologies différentes : films, fibres, particules..., ainsi que le contrôle de la composition chimique, et la diminution des températures de traitement thermique. Les inconvénients majeurs sont le prix des alkoxydes, ainsi que leur conservation.

Jayaseelan [93] utilise un mélange de boehmite hydratée et d'oxalate de zircon afin de réaliser des composites alumine/zircon par la méthode sol-gel. La zircon dont le taux est ajusté de 5 à 25vol% est soit non stabilisée, soit stabilisée par de l'yttrium ou du cérium. Le gel obtenu à partir des précurseurs est calciné à différentes températures variant de 300 à 1400°C, puis fritté à 1530°C pendant 3h. La densification et les microstructures sont comparées aux traitements thermiques. Il ressort que la zircon est bien dispersée aux joints de grains de l'alumine, et que les phases alpha et quadratiques apparaissent dès 950°C, avec des tailles de cristallite de 4nm et 7nm pour la zircon et l'alumine respectivement.

Lee [94] et Sarkar [95] ont obtenu respectivement des composites ZTA à 50 et 5vol% en zircon à partir de la méthode sol-gel.

Lee et al. [94] procèdent par mélange d'alkoxydes d'aluminium et de zirconium, qu'ils calcinent 1h à 400°C, avant de le fritter à 1200°C pendant 2h. A partir de l'évolution thermique de la poudre observée par ATD-ATG, ils déterminent que la poudre est amorphe, et que progressivement la zircon devient cubique à 980°C, puis quadratique à 1200°C, alors que l'alumine alpha n'est détectée qu'à partir de 1200°C (avec des tailles de cristallites toutes inférieures à 20nm).

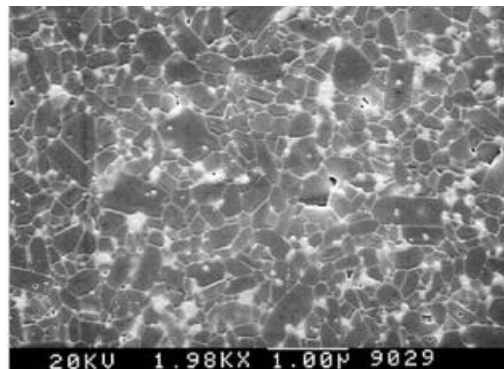


Figure 14: Micrographie par électrons rétrodiffusés d'une surface de $Al_2O_3-15 \text{ mol\% } ZrO_2$, frittée à 1550°C pendant 4h, polie et attaquée thermiquement.[96]

Sarkar et al.[95] élaborent un gel, à partir de sels inorganiques, qui est calciné à 900°C pendant 4h, avec des tailles de particules entre 20 et 200nm. Les particules s'agglomèrent lors du traitement thermique. Ils remarquent que la densité augmente avec l'augmentation des températures de frittage jusqu'à une densité de 98.4% à 1550°C (palier de 4h). Les microstructures obtenues présentent des grains de zircons entre 40 et 230nm, situés aux joints de grain de l'alumine, dont la taille varie de 0.04 à 0.6µm (Figure 14).

La co-précipitation consiste pour sa part à la préparation d'une solution aqueuse contenant les cations désirés. La précipitation de l'hydroxyde de métal dans la solution est obtenue soit par évaporation du liquide, soit par l'ajout d'un réactif chimique. Cette

précipitation se produit par un phénomène de nucléation-croissance des germes, et le contrôle des caractéristiques de la poudre est apporté par le contrôle des paramètres de la réaction : la température, la concentration des sels en solution, leur composition chimique, le pH...L'ensemble agit conjointement sur la morphologie des particules obtenues. L'un des défis majeurs posé par cette méthode est de trouver les conditions optimales pour permettre la précipitation simultanée de toutes les espèces en solution.

Dans cet esprit, Kikkawa [97] étudie deux méthodes de préparations par 'solution douce'. La première procédure consiste à mélanger en solution aqueuse des chlorures d'aluminium et de zirconium (ratio Al/Zr=0.39), tout en ajustant le pH par l'ajout d'acide citrique. La solution est agitée à 80°C afin d'obtenir la précipitation d'un gel. La seconde procédure, identique exception faite de la présence d'yttrium, est réalisée avec en étape finale supplémentaire l'ajout d'une suspension d'alumine alpha, afin d'obtenir des composites ZTA. Le résultat final montre une poudre composite alumine/zircone (avec de la zircone stabilisée par 3 mole d'yttrium) contenant 5vol% de zircone, et présentant des particules d'alumine recouvertes de fines particules de zircone de l'ordre de 10nm. Cette dernière méthode est désignée comme du post-dopage.

3.1.2.2 *Post-dopage*

Le post-dopage consiste en l'obtention de poudres composites en plusieurs étapes. Il s'agit de venir greffer des précurseurs d'une seconde phase sur la surface d'une poudre existante. Le traitement thermique qui suit décompose le précurseur, formant de petites particules de seconde phase accrochées à la surface de la poudre initiale, créant ainsi une poudre composite.

Plusieurs techniques sont répertoriées, d'une part celles concernant le dépôt d'un substrat de manière conventionnelle (sol-gel coating par exemple) et d'autre part celles non conventionnelles telle que la méthode de dépôt par fluide supercritique, qui n'a pas été développée initialement pour ce type d'application.

Ces méthodes offrent un compromis entre le mélange de poudre standard et les méthodes de type sol-gel. En général, ces techniques impliquent la modification de surface de la poudre de départ dont les particules sont par la suite recouvertes par le précurseur (la seconde phase). Elles permettent à la fois de limiter les inhomogénéités dues à la technique de mélange de poudres, mais aussi d'optimiser le contrôle de la microstructure finale, le tout d'une manière plus simple.

3.1.2.2.1 Dépôt de revêtement sur poudre en conditions naturelles

De nombreuses procédures d'élaboration de poudres ZTA obtenues par post-dopage en voie colloïdale sont fondées sur une poudre d'alumine commerciale et l'utilisation d'un précurseur de zircone. Schehl et al. [98] ont développé une technique comprenant le mélange dans une solution d'éthanol d'un alkoxyde de zirconium et d'une dispersion d'alumine. La réaction de substitution se produit entre l'alkoxyde métallique et les hydroxyles adsorbés à la surface des particules d'alumine. La surface de ces dernières est alors recouverte de ces alkoxydes métalliques qui cristallisent sous forme de zircone quadratique à 700°C. La microstructure finale, une ZTA à 5vol% de zircone, présente une bonne dispersion des grains de zircons d'environ 200nm, situés aux joints de grain d'alumine, dont la taille moyenne est de 1,6µm.

D'un autre côté, Palmero et al. [99] viennent doper des nanopoudres commerciales d'alumine avec une solution aqueuse de sels métalliques (chlorures de zirconium, ou

précurseur d'oxyde d'yttrium), afin d'obtenir des composites à matrice alumine. Les microstructures finales obtenues présentent des grains de zirconie bien distribués et fins (250-300nm) présents à la fois en positions inter- et intra- granulaires (Figure 15).

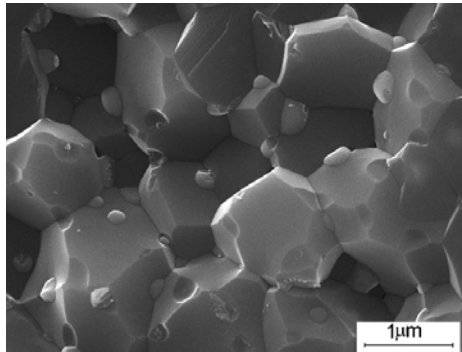


Figure 15: Micrographie haute résolution (SE-ESEM) d'une microstructure alumine/zirconie obtenue à partir de poudre dopée et atomisée.[99]

Naglieri et al.[100] obtiennent une poudre composite ZTA à 5vol% en zirconie, par mélange d'un chlorure de zirconium à une suspension d'alumine le tout en milieu aqueux, à pH contrôlé. L'étude du mécanisme de cristallisation de la zirconie, représenté Figure 16, révèle qu'aux basses températures la nucléation dans le film amorphe en surface prédomine. A plus haute température, un grossissement des germes de zirconie apparaît, conjointement à des mécanismes de flux visqueux de la phase encore vitreuse. Afin d'optimiser la dispersion des particules de zirconie, le traitement thermique doit donc être ajusté au mieux.

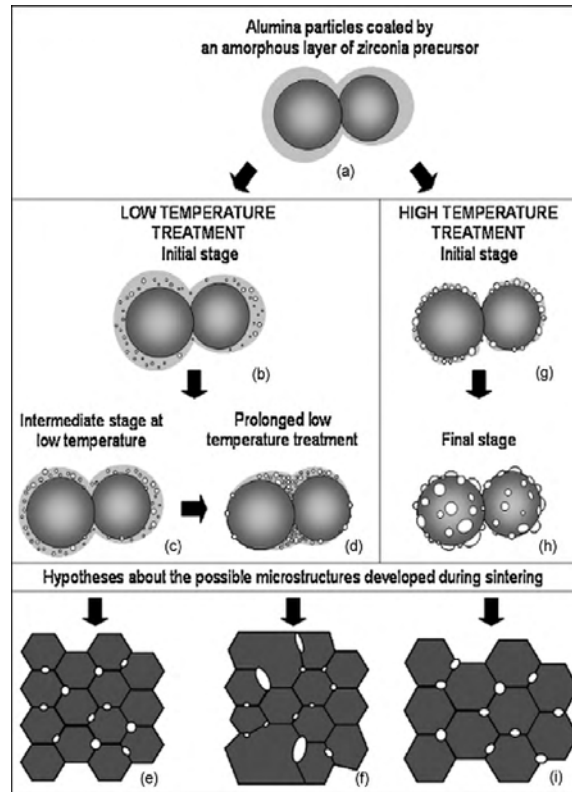


Figure 16: Schéma des étapes du post-dopage d'une poudre d'alumine par un précurseur de zircone. [100]

Un autre procédé consiste à créer un réseau d'oxydes par polymérisation de précurseurs moléculaires en solution. De la matière plus ou moins condensée, appelée « gel », est ainsi obtenue à partir des « sols », d'où le nom de la méthode : sol-gel. Plusieurs essais ont été réalisés sur des poudres céramiques [101, 102].

Guinebretière et al. [103] procèdent en plusieurs étapes, avec la création d'un gel de zircone à partir d'un précurseur organométallique (un n-propoxyde de zirconium dans de l'isopropanol). La poudre composite ainsi obtenue présente un film continu de zircone amorphe en surface des grains.

D'autres voies ont concerné le dépôt par voie sol-gel (par infiltration, ou imprégnation) d'une 'peinture' à base de céramique ZTA sur différents supports : Fe18Cr8Ni, SiC, des alliages à base de Ni...Ou encore l'élaboration de comblement osseux ZTA poreux élaborés à partir de tissus de cellulose bio-organique obtenues par infiltration sol-gel.[104-109]

3.1.2.2.2 Dépôt en Fluides Supercritiques

Ce type d'élaboration de nanopoudres n'a pas été mis en œuvre pour la création de poudres composites alumine/zircone. Cependant, son application est une éventualité qui semble très intéressante.[110]

Thomas Andrews (1813-1885) donne en 1869, la définition du point critique comme étant le point maximum (de coordonnées pc (pression critique) et Tc (température critique)) de la courbe de coexistence liquide/gaz, appelée aussi courbes de vaporisation, dans le diagramme Température-Pression (appelé aussi espace (P, T)) présenté Figure 17.

Dans le domaine, dit supercritique, pour lequel les températures et pressions sont supérieures à celles du point critique, la transition du liquide au gaz peut se faire de manière

continue. Cet état de la matière a été découvert en 1822 par Charles Cagniard de la Tour. Les propriétés physiques d'un fluide supercritique (densité, viscosité, diffusivité) sont intermédiaires entre celles des liquides et celles des gaz, et font des fluides supercritiques des solvants « à géométrie variable » : excellents solvants dans les conditions supercritiques, très mauvais solvants à l'état de gaz comprimés.

Un des intérêts majeurs des milieux fluides supercritiques pour réaliser des transformations physiques ou chimiques est la possibilité d'ajuster de façon continue les propriétés du fluide, de celles du liquide à celles du gaz, par de simples variations de p et T .

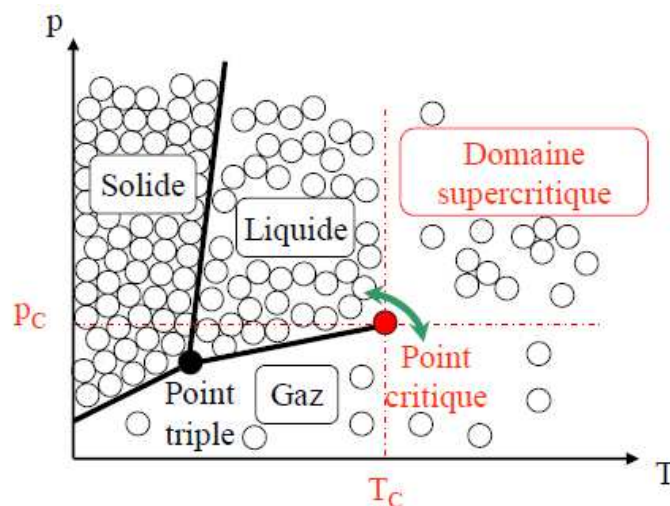


Figure 17: Diagramme Température-Pression simplifié de l'eau

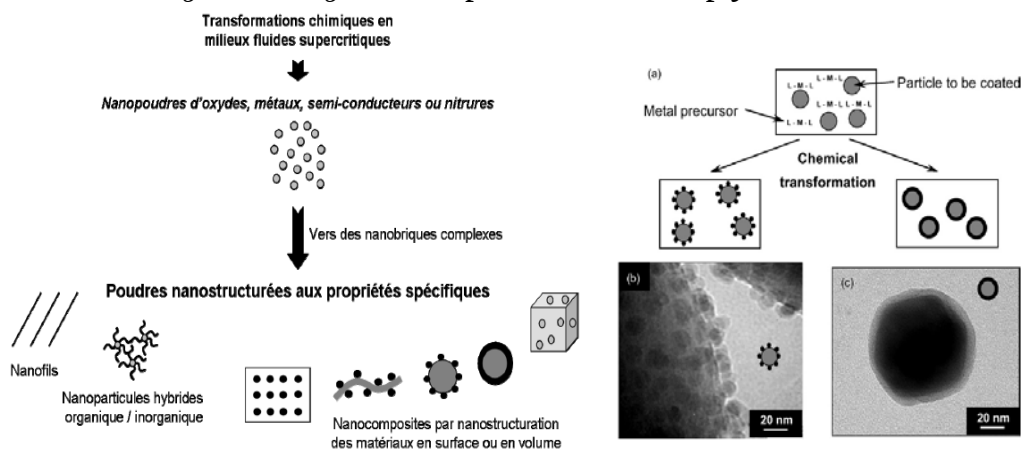


Figure 18: Schéma des différents types de dépôts actuellement réalisés en SCFD et description du procédé de recouvrement de substrats de silice par des nanoparticules [111]

La déposition chimique en fluide supercritique (SCFD pour Supercritical Chemical Fluid Deposition), a été développée cette dernière décennie à l'ICMCB (Bordeaux). Elle présente une alternative de production de poudre composite innovante.

L'intérêt majeur de cette méthode est de combiner les avantages de la CVD et les méthodes de dépôt en phase liquide. En effet les propriétés spécifiques des fluides supercritiques permettent d'allier ces deux méthodes en minimisant voire en s'affranchissant de leurs inconvénients respectifs. Les poudres sont obtenues par réaction de thermolyse et/ou réduction d'un précurseur en milieu fluide supercritique. La complète miscibilité des gaz dans un tel milieu permet de s'affranchir des limitations liées au transfert de matière à l'interface liquide/gaz et de conduire à des cinétiques réactionnelles plus rapides et mieux contrôlées.

La nanostructuration en surface du matériau substrat par SCFD permet donc, pour des températures relativement faibles, le dépôt de particules ou de films contrôlés en épaisseur, et ceci sur une large gamme de supports et sous des formes variées (couches minces, particules cœur@écorce encore appelées *core-shell* entourées en rouge sur la Figure 18 [110-114]).

3.2 Propriétés mécaniques

3.2.1 Seuil de propagation et de ténacité dans les céramiques

Les céramiques sont fragiles dans le sens mécanique du terme. Elles sont particulièrement sensibles aux concentrations de contraintes autour des défauts préexistants, tels que les pores, les défauts de pressage, les agglomérats, les rayures, les fissures. Le facteur d'intensité de contrainte K_I , décrit dans la formule (1), traduit la contrainte locale au niveau de ces défauts préexistants:

$$K_I = Y\sigma\sqrt{a}, \text{ dans le cas d'une sollicitation en tension.} \quad (1)$$

Avec a la longueur de fissure et Y un facteur lié à la géométrie du défaut. Une propagation du défaut (pouvant mener à la fracture brutale) a lieu lorsque K_I atteint la valeur critique du facteur d'intensité de contrainte notée K_{IC} . La contrainte à la rupture pour un matériau fragile est alors donnée par la formule (2) :

$$\sigma_R = \frac{K_{IC}}{Y\sqrt{a}} \quad (2)$$

La contrainte à la rupture peut être augmentée soit en augmentant le facteur d'intensité de contrainte critique K_{IC} soit en diminuant la taille des défauts. Ces propriétés peuvent être optimisées de façon simultanée en modifiant le matériau (utilisation de composites) et en modifiant l'élaboration (s'affranchir de la création de défauts, et/ou travailler avec des poudres très fines pour minimiser la taille des défauts critiques).

Les céramiques sont par ailleurs sensibles à la fissuration dite 'sous-critique' (ou propagation lente des fissures) : même lorsque $K_I < K_{IC}$, la fissuration lente du matériau peut tout de même survenir et entraîner potentiellement une fracture différée. Elle est observée dans toutes les céramiques de type oxyde comme l'alumine et la zircone, donc logiquement dans les composites ZTA. Cette fissuration lente est liée à l'action combinée de contraintes importantes en fond de fissure et à la présence d'eau qui aide à la rupture des liaisons de type ionique dans les oxydes. C'est un mécanisme apparenté à de la corrosion sous contrainte, où le milieu et les contraintes participent de manière synergique à l'avancée de la fissure.

En général, la propagation sous critique des fissures est exprimée par une relation entre la vitesse de propagation de fissure et le facteur d'intensité de contrainte. On obtient alors les courbes (v - K_I) suivantes, que l'on peut diviser en trois stades de propagation (Figure 19):

- ✓ Lors du stade I, la cinétique de réaction de l'eau avec les liaisons de la céramique en fond de fissure contrôle les vitesses de propagation des fissures.
- ✓ Dans le stade II, le mécanisme de contrôle est le transport des molécules d'eau en fond de fissure. La réaction conduisant à la création de deux nouvelles surfaces est alors plus rapide que le transport des molécules d'eau.

- ✓ Le stade III est caractérisé par une haute vitesse de propagation. La fissuration ne relève plus de l'environnement et se produit de la même façon qu'une fissuration sous vide. K_I atteint alors la valeur du facteur d'intensité de contrainte critique K_{IC} .

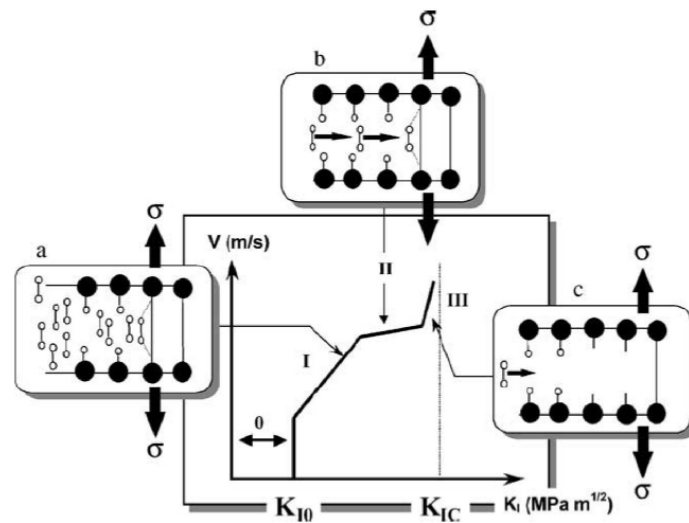


Figure 19: Représentation schématique des trois stades de propagation sous critique des fissures [115]

Un aspect fondamental des courbes V- K_I , en particulier dans le cas des céramiques à vocation orthopédique, est la présence d'un seuil K_{I0} en dessous duquel aucune propagation de fissure n'a lieu. Ce seuil correspond à un équilibre pour lequel la vitesse de propagation de fissure est nulle. Sa valeur est souvent difficile à déterminer au vu de la faible vitesse de propagation sous critique des fissures (quelques nanomètres par heure), mais il est capital en pratique. Plus ce seuil est élevé, meilleure sera la résistance à la propagation lente de fissure et par conséquent la durée de vie des céramiques. De plus, la sensibilité à la propagation sous critique peut être diminuée d'une part par l'emploi de céramiques dont le caractère des liaisons est peu ionique (il faut privilégier les céramiques plutôt covalentes, comme l'alumine), et d'autre part en optimisant la microstructure du matériau. Il est important de noter que plus le rapport K_{I0}/K_{IC} est proche de 1, moins la céramique sera sensible à la propagation lente des fissures.

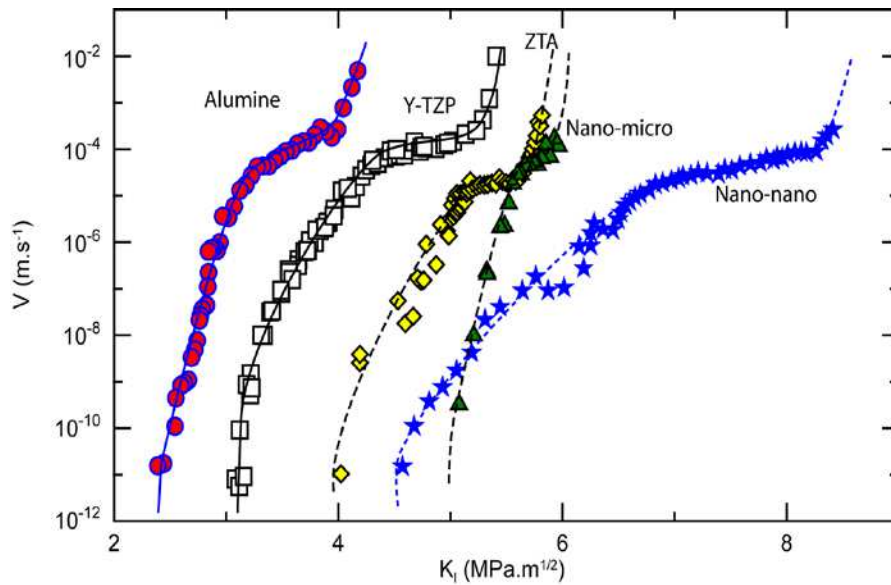


Figure 20: Résistance à la fissuration sous critique de l'alumine, de la 3Y-TZP et des ZTA micro- et nano-structurées.[86]

Sur la Figure 20 et le Tableau 5, il est mis en évidence que la zirconie (3Y-TZP) présente une ténacité plus élevée que celle de l'alumine, mais son seuil de propagation sous-critique est proche.

Les composites ZTA présentent des ténacités supérieures à celle de la zirconie mais surtout des seuils de propagation sous-critique très élevés par rapport aux céramiques monolithiques. En effet, le renforcement induit par les contraintes résiduelles de compression liées à la présence de zirconie permettent d'augmenter la résistance du composite. Cependant, les composites ZTA nanostructurés offrent un meilleur équilibre entre dureté et résistance, et de plus, sont moins sensibles au vieillissement.

Test	Unité	Alumine	3Y-TZP	Biolox [®] Delta (75%a, 25%z)	ZTA (Z<20vol%)	A10Z0Y	Micro/Nano ZTA	Nano/Nano Ce-TZP- A
Densité	g/cm ³	>3.98	6.08	4.36	5	-	5.02	-
Taille moy. des grains	μm	1-5	0.1-1	-	1-2	A : 1-2 Z : 0.6	A : 1.8 Z : 0.2	A : 0.3 Z : 0.1
Résistance en flexion	MPa	>550	1000-1200	1150	900	700-900	600	900
Résistance compression	MPa	5000	2200	3000-4700	2900	-	-	-
Module d'Young	GPa	380	200-210	350	285	285	-	-
Ténacité K _{Ic}	MPam ^{1/2}	2.78-4.2	5.4-10	8.5	6.9	5.8	6-10	8.4
Seuil propagation (K _{I0})	MPam ^{1/2}	2.4	3.1	-	4	4	5	4.6
Micro-dureté/dureté	Hv(30)	2041+/-70	1000-1300	1975	1500	1800	1800	1300
Références		[2, 86]	[2, 86, 116]	[117]	[2]	[86]	[86, 98]	[86, 98, 118-120]

Tableau 5: Comparatifs des propriétés mécaniques de différents matériaux céramiques selon les auteurs (K_{Ic} et K_{I0} par double torsion).

3.2.1 Mécanismes de renforcement

Avant de détailler les mécanismes de renforcement dans les ZTA, leur intérêt peut être justifié de manière simple. En effet, au sein du composite, la propagation des fissures se fait dans la matrice d'alumine, qui est intrinsèquement moins sensible à la corrosion sous contrainte que la zircone. La présence de grains de zircone va entraîner un certain degré de renforcement, soit lié à la transformation de ceux-ci sous contrainte, soit aux différences de coefficient de dilatation entre les deux phases (contraintes résiduelles).

Les mécanismes responsables de tels renforcements peuvent être plus précisément de trois types [121], qui sont directement reliés à la taille des grains de zircone.

Il existe en effet deux tailles critiques de grains de zircone (Figure 21):

- D_c est la taille au dessus de laquelle la zircone n'est plus retenue dans sa phase quadratique après frittage (transformation spontanée au cours du refroidissement)
- D'_c est la taille au dessous de laquelle aucune transformation q-m ne peut avoir lieu, même sous contrainte (grains 'trop stables').

Seuls des grains dont la taille sera comprise entre D'_c et D_c pourront se transformer sous contrainte. Deux mécanismes sont induits par la transformation des grains: la microfissuration, et la mise en compression des fissures. Pour des tailles de grains de zircone inférieures à D'_c , la transformation q-m n'est plus possible. Ceci induit le troisième type de renforcement, qui a lieu par l'effet des contraintes résiduelles.

Les mécanismes de renforcement sont donc liés à la taille des grains mais aussi à leur quantité et à leur distribution. Plus le taux de zircone augmente, plus D'_c et D_c diminuent [122].

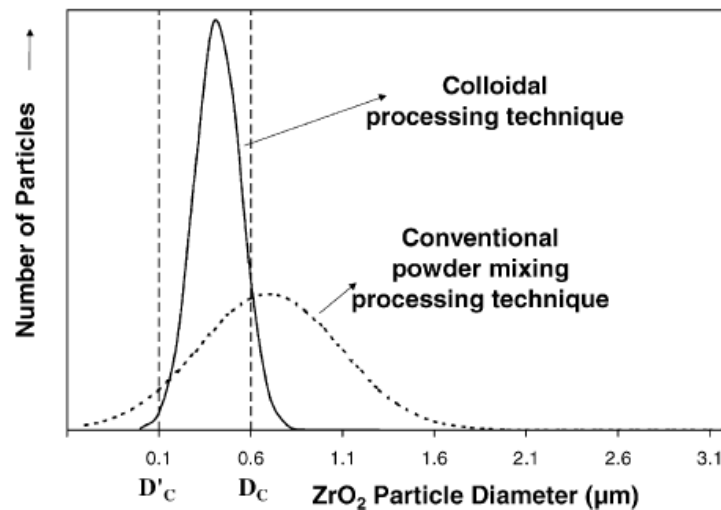


Figure 21: Distribution des tailles de grains de zircone dans les composites 10-ZTA obtenue par 2 procédés. La distribution moyenne des particules se situe entre la taille critique de transformation spontanée (D_c) et la taille critique de transformation en fissuration (D'_c); ce qui signifie que la majorité des grains de zircone en présence participent au renforcement du matériau [123].

3.2.1.1 Renforcement par transformation de phase sous contrainte

Dans les composites alumine/zircone, la transformation de phase q-m est encore à l'origine du renforcement. En effet, on relève dans la littérature des ténacités de composites alumine-zircone allant de 5,5 à 10,5 MPa.m^{1/2}, pour des pourcentages de zircone variant de 5

à 20 vol% [123-128]. Le rapport K_{I0}/K_{IC} du composite est beaucoup plus important que celui de la zircone ou de l'alumine, malgré leurs ténacités relativement proches. Le composite présente donc les avantages de l'alumine, qui n'est pas très sensible à la propagation sous critique (amélioration du seuil), et de la zircone, qui renforce le matériau par transformation de phase (décalage de la courbe v-KI vers les hauts facteurs d'intensité de contraintes).

La transformation de phase induite sous contrainte se produit en présence de particules quadratiques de zircone sous forme métastable. La propagation de la fissure s'accompagne, autour de celle-ci, d'une zone de contraintes sous tension qui permet le relâchement de la pression exercée par la matrice sur les particules de zircone dispersées, entraînant leur transformation de la phase quadratique vers la phase monoclinique, majoritairement en front de fissure. L'augmentation de volume des particules de zircone, suite à cette transformation, génère un champ de contrainte de compression en retour, qui s'oppose à la propagation de la fissure. L'augmentation de l'énergie de rupture, et donc de la ténacité, ainsi obtenue se fait sans modification de la taille des défauts critiques et s'accompagne d'une augmentation de la résistance à la rupture. Ce mécanisme dépend de la fraction volumique de zircone quadratique transformable, de la taille et de la forme des particules ainsi que du module d'Young du matériau[129].

Lange [130], entre autres, illustre ce mécanisme de renforcement sur des composites utilisant des zircons yttriés et non yttriés, pour lesquels la phase quadratique est retenue après frittage. Cette rétention de zircone quadratique à température ambiante est rendue possible grâce à l'effet de compression de la matrice alumine, qui possède un module d'Young deux fois plus élevé que les inclusions de zircone. On peut ainsi retenir la zircone non yttrée en phase quadratique à température ambiante lorsque sa proportion dans le composite ne dépasse pas 10 vol% (Claussen annonce 15 vol% [131]). Cette rétention de la phase quadratique implique une taille de grains très fine. L'augmentation de ténacité est alors due à la transformation q-m en front de fissure.

La transformation q-m peut avoir lieu de manière spontanée lors du refroidissement après frittage (particules de taille supérieure à D_c). Les particules intergranulaires semblent plus susceptibles de se transformer que les particules intragranulaires. Ceci serait dû à une modification de l'énergie de germination de la phase monoclinique en fonction de la localisation des particules : les germes seraient plus faciles à former pour les particules intergranulaires [123]. Pour des composites 0Y-ZTA, D'_c a été évalué à 0.1 μ m. La taille critique au-dessus de laquelle la phase quadratique ne peut être retenue à phase ambiante se situe quant à elle autour de 0.5-0.8 μ m.

La taille des grains d'alumine conditionne moins la résistance à la propagation puisque le mécanisme de renforcement prépondérant est la transformation q-m. Cependant, cette taille doit être suffisamment petite (<2 μ m) pour minimiser les tailles de défauts préexistants, et permettre un meilleur fini de surface.

3.2.1.2 Renforcement par microfissuration

Des microfissures peuvent préexister dans le matériau suite à la transformation q-m qui a lieu au refroidissement après frittage : on parle alors de composites pré-microfissurés. Lors du refroidissement après frittage, les particules de zircone dont la taille est supérieure à la taille critique de transformation (D'_c), se transforment de la phase quadratique en la phase monoclinique ($T < 1200^\circ\text{C}$). L'augmentation de volume associée à cette transformation entraîne la création de microfissures autour des particules transformées. Ces microfissures vont gêner la propagation des fissures dans le matériau, en les divisant ou en les déviant (crack deflection and / or crack branching) et relaxer les contraintes résiduelles [132-134].

Dans cette configuration, les grains de zirconie à température ambiante ne sont plus transformables ($d > D_c$), et ne participent pas au renforcement par transformation de phase.

On distingue deux zones d'interactions entre la fissure principale et le réseau de microfissuration. Une première zone d'interaction directe, où se produisent les mécanismes de coalescence de microfissure et d'émoussement du front de fissure principale, et une seconde zone d'interaction plus large. Cette dernière est assimilable à la zone transformée dont il est question dans le paragraphe précédent. Elle participe donc à la réduction de la force motrice de la fissure en dissipant une partie de l'énergie élastique associée à la propagation de fissure.

L'accroissement de la surface de rupture correspond à une augmentation de l'énergie de rupture et donc de la ténacité à la rupture [135, 136].

Claussen [131] a observé ce phénomène en 1977, dans des composites alumine/zirconie non stabilisés. Il constate par des observations au MET que la densité de microfissures dans le matériau augmente avec le nombre de particules de zirconie, et que la ténacité des matériaux augmente en conséquence. L'auteur observe également un maximum de ténacité pour 15 vol% de zirconie, puis une baisse catastrophique de ténacité pour des pourcentages supérieurs. Ceci peut s'expliquer par une transformation spontanée de la zirconie en dehors de toute mise sous contrainte du matériau. Après 15 vol%, les microfissures relient les particules de zirconie entre elles et entraînent une perte des caractéristiques mécaniques du composite. En outre, la forte présence de microfissuration peut devenir un handicap pour le vieillissement du matériau, car ces microfissures permettent à l'eau de progresser dans le volume du matériau. Le meilleur effet de renforcement réside donc dans un compromis entre la fraction volumique et la taille des particules de zirconie [137].

3.2.1.3 Renforcement par contraintes internes

Lors de l'obtention d'une dispersion de particules de zirconie de très petites tailles parfois présentes au cœur même des grains d'alumine, la transformation de la zirconie pendant le refroidissement après frittage peut être évitée. Les particules de zirconie sont dans ce cas retenues dans la phase quadratique métastable sous l'effet de la pression exercée par la matrice d'alumine environnante.

La zirconie est alors en traction dans la matrice d'alumine, elle-même en compression. Ceci est dû aux différences de coefficient de dilatation entre la zirconie et l'alumine. La zirconie, dont le coefficient de dilatation est plus élevé, voit son retrait empêché par la matrice d'alumine lors du refroidissement après frittage. Ces particules occupent donc un volume plus important que celui qu'elles devraient (elles sont en traction). Une fissure se propageant principalement dans l'alumine voit donc un matériau en compression, sa vitesse de propagation est donc moindre.

Dans ce type de composite, la majorité des grains de zirconie sont trop petits pour être transformables ($d < D_c$) et ne participent donc pas au renforcement par transformation de phase. Cependant, la transformation q-m n'est donc pas toujours responsable du renforcement. Bhaduri et al. [138] ont mis en évidence une ténacité élevée ($8.4 \text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$) pour des nanocomposites ZTA (malheureusement la taille de grain n'est pas précisée). La taille de ces grains de zirconie est supposée inférieure à D_c et la phase quadratique est alors stable, même en front de fissure. Selon les auteurs, la haute ténacité de ce composite serait permise par un comportement plastique, difficile à imaginer pour une céramique à température ambiante. La dureté du matériau ainsi obtenu diminue fortement (4.95 GPa contre 10 à 15 GPa pour les microcomposites).

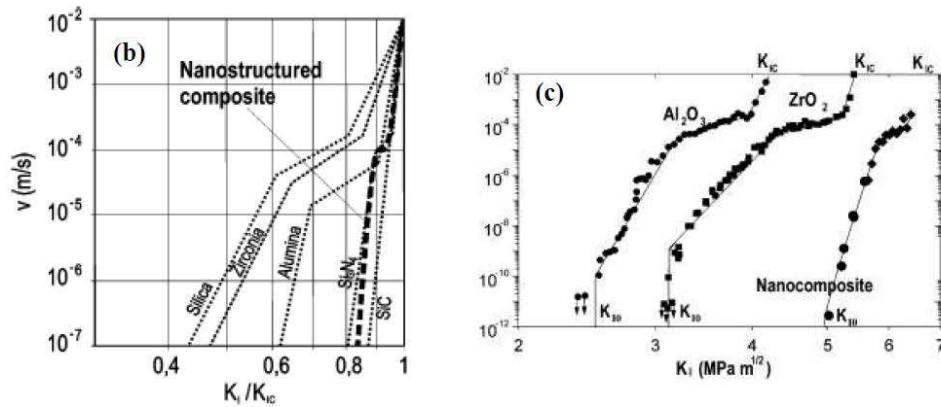


Figure 22: Comparaison de la propagation lente de fissuration entre alumine, zircone et un nanocomposite.[115]

Des tests ont été effectués sur des composites élaborés par voie colloïdale, à matrice d'alumine (avec des grains de l'ordre du micron) présentant des nanoparticules de zircone. Ce nouveau type de renforcement donne des résultats exceptionnels quant à la résistance à la propagation lente de fissures, le seuil de propagation est nettement repoussé et sa valeur s'apparente à celle du seuil des céramiques covalentes. (Figure 22)

Un récapitulatif des différents mécanismes de renforcement observés en fonction des microstructures est donné Tableau 6.

Composition	K_{IC} (MPa $m^{1/2}$)	Résistance à la Flexion (MPa)	Mécanisme de renforcement	Réf.
Al ₂ O ₃ -15vol% ZrO ₂	~10	~450	microfissuration	[88]
Al ₂ O ₃ -10vol% ZrO ₂ +3%molY ₂ O ₃	3.77+/-0.04	-	Pas de mécanisme de renforcement actif	[139]
Al ₂ O ₃ -10vol% ZrO ₂	4.81+/-0.04	-	Transformation q-m	[139]
Al ₂ O ₃ -15 vol% ZrO ₂	4.92+/-0.26	870+/-81	Microfissuration Transformation q-m	[140]
Al ₂ O ₃ -15vol%ZrO ₂ (+MoO ₂)	4.50+/-0.16	673+/-98	Microfissuration	[140]
Al ₂ O ₃ -10%ZrO ₂ (voie colloïdale)	5.90+/-0.2	-	Transformation q-m	[115]
Al ₂ O ₃ -15vol%ZrO ₂ nano/nano (+Mgo/+Y ₂ O ₃)	4.5-7.2	-	Transformation q-m Renforcement par contraintes internes	[141]
Al ₂ O ₃ -10Ce-TZP	8.8-11.8 (9.7)	-	Transformation q-m	[120]
Al ₂ O ₃ -3Y-TZP	6	-	Transformation q-m	[142]
Al ₂ O ₃ -20vol%Z (3Y)	6.8	-	Transformation q-m	[142]
Al ₂ O ₃ -20vol%Z (8Y)	5.7	-	Transformation q-m	[142]
Al ₂ O ₃ -17vol% ZrO ₂ (Oxydes: Bilox [®] Delta)	3.2+/-02	-	Transformation q-m	[143]

Tableau 6: Propriétés mécaniques des ZTA selon différents auteurs

3.3 Vieillessement des composites alumine-Zircone

Les ZTA sont aussi soumises au problème de vieillissement, bien que les cinétiques et l'impact soient moins critiques que dans le cas de la zircone monolithique. La conservation de zircone sous forme quadratique peut être obtenue par ajout d'oxydes (3Y-TZP) ou bien en jouant sur la taille des grains et la quantité de zircone introduite.

En présence d'ions trivalents servant à stabiliser la zircone (Y^{3+} principalement), les composites ZTA sont sensibles au vieillissement [55, 87, 144]. Concernant les composites étudiés ici, et concernant donc l'utilisation de zircone non stabilisée, peu de données bibliographiques ont pour le moment été publiées. Cependant des résultats préliminaires tendent à démontrer que ce type de composite serait moins ou ne serait pas sensible au vieillissement.

Concernant les systèmes contenant de la zircone non stabilisée, deux comportements différents ont été reportés, relatifs au taux de zircone dans le matériau. Pour les composites contenant moins de 10 wt% de zircone, aucune dégradation n'est observée aux valeurs auxquelles des composites contenant de la zircone stabilisée présentaient un vieillissement. Ceci serait dû à l'utilisation de faibles taux de zircone, inférieurs au taux de percolation. Les grains de zircone bien dispersés ne sont alors entourés que par la matrice d'alumine, et ne peuvent pas se transformer au cours du refroidissement post-frittage (grâce au module d'Young de la zircone deux fois inférieur à celui de l'alumine). Même les grains de zircone monoclinique ne permettront pas, de par leur dispersion dans la matrice, une propagation de proche en proche de la transformation allotropique.

D'autre part, un vieillissement est parfois observé pour des composites contenant plus de 16vol% de zircone de par la facilité de transport des ions hydroxydes et de l'eau dans les microfissures présentes dans le matériau. L'action de l'eau, combinée aux contraintes de tension dues à la transformation q-m permettent la propagation des fissures et du vieillissement. Mais ces résultats sont obtenus sur des composites dont la voie d'élaboration diffère de celle utilisée dans cette étude [122]. Cependant, si les grains sont en contact les uns des autres, la transformation va évoluer de proche en proche, menant à une microfissuration importante, percolante, ouvrant la voie à la diffusion d'eau.

Concernant le vieillissement des composites ZTA contenant de la zircone non stabilisée, des études complémentaires doivent être menées afin d'accorder la littérature sur une même théorie.

Il est important de noter que le taux de phase monoclinique initial est plus important dans les ZTA non stabilisées : la phase quadratique est plus difficile à retenir. Mais globalement, les taux de phase monocliniques sont stables et les échantillons exempt de vieillissement (exception faite des composites contenant plus de 16vol% de zircone), car les microstructures sont fines et les particules de zircone bien dispersées.[92]

4 Contrôle de la taille des grains d'alumine : vers des nanocomposites

Il existe deux leviers pour modifier la microstructure de l'alumine pendant le frittage : la méthode de frittage et l'utilisation de dopants. Les moyens de frittage les plus courants sont le frittage dit naturel, le frittage flash (ou SPS), le frittage micro-onde, le Hot Pressing, le HIP (Hot Isostatic Pressing), ainsi que toutes leurs combinaisons incluant le TSS (Two Step Sintering). Dans cette étude, seul le frittage naturel est considéré car il paraît le plus adapté pour une industrialisation des PTH.

Les paragraphes suivants s'orienteront donc sur le rôle des dopants sur les microstructures.

4.1 Introduction et rôle des dopants

Le dopage, en céramique, est entendu comme l'introduction volontaire d'atomes étrangers à l'intérieur du matériau, par l'intermédiaire d'ajouts (faibles quantités d'impuretés, sels minéraux...). Les ajouts sont couramment utilisés en quantité variables dans les systèmes céramiques afin d'améliorer le procédé de densification, les propriétés mécaniques et physiques, ou encore l'esthétique de la céramique finale. Ces ajouts sont activés en modifiant la température de frittage, les temps de palier, afin d'interagir sur le grossissement de grain.

Ces ajouts ne doivent pas générer de défauts pouvant limiter la résistance du matériau, c'est pourquoi leur taille doit être surveillée afin que les contraintes qu'ils provoquent n'introduisent pas de microfissures, que cela soit au cours du refroidissement, ou sous charge.

Le dopant peut être introduit de plusieurs façons : un mélange en voie sèche, un mélange en voie humide ou une méthode d'imprégnation. Il s'agit de le distribuer de façon homogène et d'obtenir des crus denses.

L'objectif de cette étude est de comprendre l'influence du dopage sur le frittage et l'évolution microstructurale de l'alumine selon la nature des ajouts. Les dopants peuvent être localisés dans le matériau sous forme de solution solide, ou demeurer hors du réseau de l'alumine. Il est alors question de ségrégation aux joints de grains.

4.1.1 L'ingénierie des cinétiques d'interface

L'avancée des techniques d'observation depuis les années 70 permet aujourd'hui une bien meilleure compréhension de l'ingénierie des cinétiques d'interfaces. L'impact de ces nouvelles techniques éclaire sous un nouveau jour notre compréhension des joints de grain dans les céramiques. En 1972, Kingery se référait à Sir Artur Eddington (« Philosophy of Physical Science ») en affirmant que jusqu'à un certain point nous sommes limités par ce que l'on peut voir. De nombreuses études ont montrées que la présence de faibles taux d'impuretés influence fortement la microstructure et les propriétés de l'alumine. Différentes théories ont été avancées, mais la plupart doivent être réexaminées face aux avancées techniques actuelles[145].

L'ingénierie des cinétiques d'interface (IKE : Interfacial Kinetic Engineering) se réfère au contrôle de la vitesse de transfert d'un atome le long et à travers les interfaces présentes aux joint de grains, les surfaces libres, et les joints de grain. En contrôlant la vitesse de transport des atomes, on détermine la production, la performance et la fiabilité de la plupart des matériaux. Il peut être intéressant de limiter cette vitesse de transport pour améliorer la résistance d'un matériau au fluage [146-149] ou à l'oxydation [150] ou encore pour inhiber la vitesse de croissance de grain afin d'obtenir une structure fine (nano-grains) [151-153].

Dans d'autres cas il est préférable d'augmenter la vitesse de transport des joints de grain pour par exemple augmenter la vitesse de densification d'un matériau peu frittage ou pour promouvoir la croissance rapide de certains grains d'une microstructure afin d'optimiser ses propriétés (exemple : ténacité du nitrure de silicium) ou encore faciliter une nouvelle stratégie d'élaboration comme celle de convertir un polycristal en un seul et unique monocristal en contrôlant la croissance anormale des grains (cette technique est appelée solid-state single-crystal conversion) [154-157].

Les additifs sont un des moyens les plus répandus et les plus efficace pour modifier les vitesses de transport (mobilité) des joints de grain. En effet, l'utilisation de dopants entraîne une ségrégation qui a principalement lieu aux joints de grains sous la forme de soluté ou de seconde phase (film ou particule)[158].

Le problème majeur est qu'un même dopant peut servir deux objectifs opposés. Par exemple l'yttrium peut à la fois diminuer mais aussi augmenter considérablement la mobilité des joints de grain dans l'alumine selon la taille de grains, la température et la concentration de dopant [159, 160].

Comprendre les interactions entre la chimie de joints de grain, les structures et les propriétés de transport reste au centre des interrogations de la recherche des matériaux.

4.1.2 Le phénomène de complexion

De nombreuses études concernent l'effet des dopants sur l'alumine. Seules les études de ces dix dernières années permettent de mettre réellement en avant les phénomènes qui interviennent au niveau de la croissance anormale des grains et de la mobilité des joints de grain. En effet, les études antérieures à notre décennie portaient sur des alumines qui n'ont pas la pureté de celles actuellement commercialisées. D'autre part, une alumine est d'autant plus sensible à la concentration d'ajout et à la pollution qu'elle est initialement pure.

Malgré cela, des recherches récentes ont démontré les phénomènes intervenant lors du dopage de l'alumine.

4.1.2.1 Historique

Les interfaces (joints de grains, surfaces et interphases d'interfaces) promeuvent un transport rapide vers le cœur du matériau. Elles sont donc à l'origine de nombreuses propriétés macroscopiques du matériau et jouent un rôle important, malgré leur faible quantité, sur le succès ou l'échec d'un matériau. Ceci a donné naissance au principe de l'ingénierie des cinétiques d'interface présenté plus haut, faisant intervenir les vitesses de transport des atomes aux interfaces. De nombreuses méthodes ont été mises en place afin de contrôler ces cinétiques par le contrôle de la chimie aux interfaces, de la température, de la géométrie, de l'aire d'interface et enfin des forces appliquées.

Il est donc important de commencer avec un bref résumé des concepts qui ont dominé notre appréhension des échanges entre le soluté en ségrégation, le joint de grain, la structure et les joints de transport.

Une grande attention a été portée à la théorie développée par Cahn, Hilliard[161, 163], Lücke et Detert [164], se focalisant sur la relation entre la différence d'orientation des grains autour d'un joint, l'énergie du joint de grain et la structure. Ce modèle définit trois types de joints de grains dont la mobilité est réduite par la ségrégation du soluté au joint de grain. Selon cette théorie, la vitesse du joint de grain augmente avec la pureté (absence de soluté) jusqu'à la valeur de mobilité intrinsèque. Une exception cependant persiste. Parfois le joint de grain peut s'affranchir de la présence de soluté pour une concentration et une mobilité données générant alors une augmentation de la mobilité du joint de grain proche de la vitesse intrinsèque. Ce phénomène serait à la base de la croissance anormale de grain dans les céramiques.

Aust et Rutter [162] ont développé suite à cette théorie une nouvelle analyse fondée sur le désordre de la structure des joints de grains, et générant une relation inverse entre la

mobilité du joint de grain et la concentration en soluté. La hiérarchie suivante conclut leurs travaux : la différence d'orientation des grains dirige la structure du joint de grain qui dicte la concentration en soluté, qui à son tour gouverne la mobilité du joint de grain. Ces différentes théories sont illustrées Figure 23.

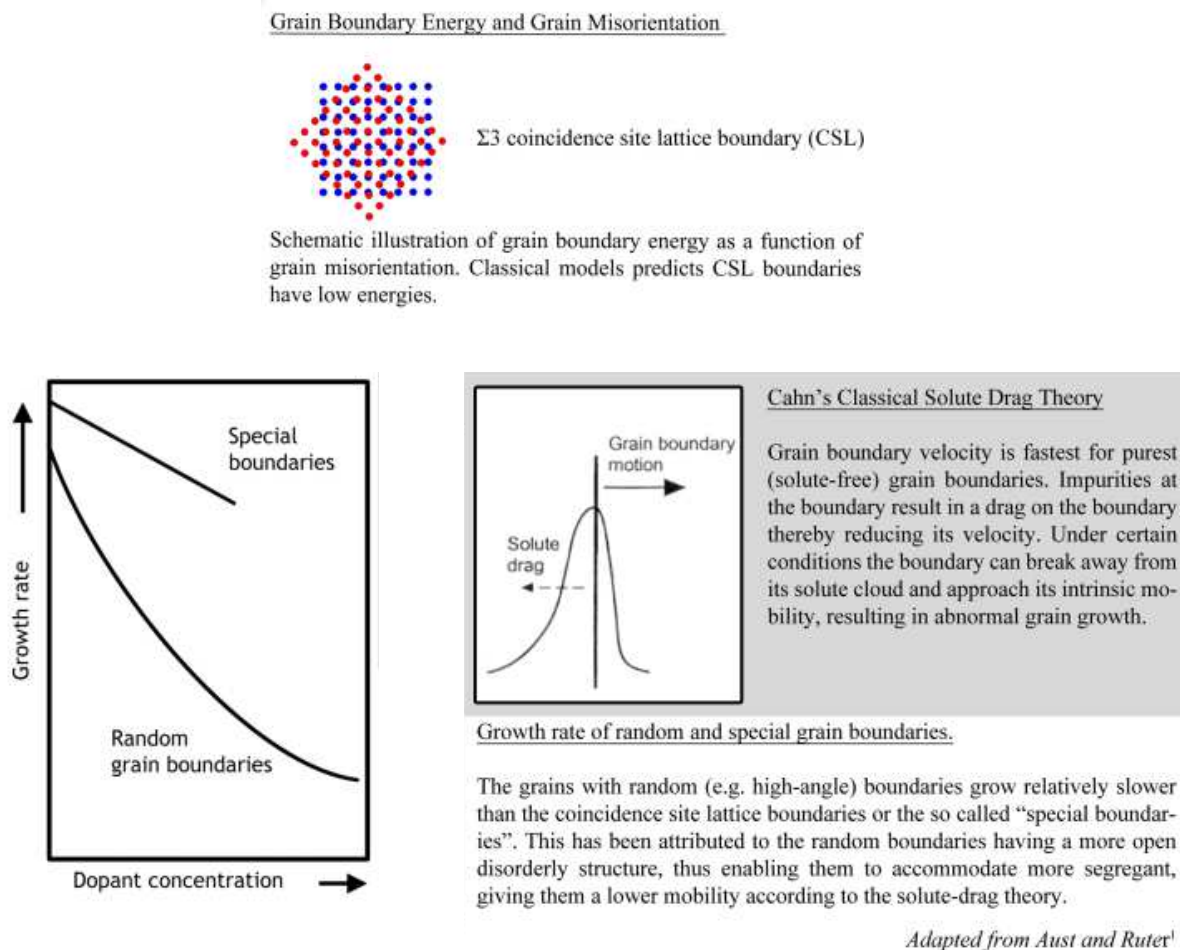


Figure 23: Illustrations des différentes théories proposées par Cahn et al.[161], et, Aust et al.[162]

Il y a beaucoup de contradictions et de controverses dans la littérature qui remettent en question cette hiérarchie. En effet, le magnésium est un inhibiteur bien connu dans la croissance des grains d'alumine alors que le calcium, qui a un pouvoir de ségrégation plus élevé que le magnésium dans l'alumine, augmente la mobilité des joints de grain. La ségrégation de l'yttrium aux joints de grains dans l'alumine diminue la mobilité des joints de grains à basse température mais l'augmente à haute température. Une étude de la ségrégation aux joints de grain du Fe(3%Si) a montré que la croissance anormale aux joints de grain avait lieu préférentiellement lors d'une forte concentration en silice ce qui contredit fortement la théorie de Cahn [161, 163].

Suite à ces controverses, il semble que la charrue ait été mise avant les bœufs dans la première hiérarchie. La nouvelle hiérarchie à adopter considère l'ordre des événements suivant : type de dopant et concentration, puis structure des joints de grains et enfin étude de la mobilité.

4.1.2.2 Principe

Comme démontré plus haut, la littérature présente des inconsistances en ce qui concerne l'étude des dopants dans l'alumine et ce pour plusieurs raisons. De nombreuses études sur l'alumine dopée/codopée avec des espèces connues, telles que la silice, le calcium, le titane, ou encore l'yttrium, la zircone et les terres rares, ont démontré que le comportement cinétique des grains d'alumine est intimement lié à la structure et à la chimie des joints de grains [149, 160, 165-170]. Néanmoins, certains auteurs observent une croissance anormale de grain en présence d'un film intergranulaire, alors que d'autres l'observent sans. Des mobilités de joint de grain maximal et minimal ont été mesurées dans différentes publications en l'absence de film intergranulaire. La croissance anormale de grain a été observée avec l'apparition de grains facettés et courbes, ou allongés et équiaxes. Tous ces différents comportements souvent contradictoires de l'alumine ont rendu difficile l'établissement de règles générales.

Il faut savoir que l'alumine est frittée et utilisée dans une gamme de température très large (1000 à 2000°C), avec des taux de pureté différents et des tailles de particules variées. De plus, la forme sous laquelle les dopants sont introduits est essentielle (alkoxyde, sels, précurseurs...). Ceci a participé à la difficulté d'analyse et de comparaison des différents phénomènes observés : aucune tendance ne pouvait être mise en valeur.

Cependant, de nouvelles méthodes d'analyse énumérées succinctement ci-après ont permis de mettre en lumière une nouvelle théorie qui semble devenir la tendance actuelle concernant l'alumine :

- ✓ La simulation assistée par ordinateur de la croissance anormale de grain par la méthode de Monte-Carlo (MC) [171],
- ✓ La cartographie d'orientation par image des structures microcristallines (EBSD), particulièrement efficace pour caractériser la microstructure des matériaux polycristallins. Elle permet de déterminer l'orientation des différents grains dans un matériau polycristallin et l'identification des phases d'une cristallite dont la composition a préalablement été faite par spectrométrie X.
- ✓ La microscopie à transmission de haute résolution (HRTEM) des films intergranulaires.

Dillon et al. [172-174] ont approfondi l'étude des cinétiques de transport aux joints de grains dans l'alumine. Pour différents type et taux de dopants ils ont mesuré la mobilité et observé la structure et la composition des joints de grains. Les échantillons ont montré différents degrés de croissance normale et anormale de grains, des formes de grains variées, mais la chose la plus remarquable fut que toutes les cinétiques observées pouvaient être classées selon six comportements, en fonction du désordre (entropie) mesuré aux joints. De plus il a été démontré au cours de leurs travaux que la mobilité intrinsèque du matériau n'était pas la plus rapide.

Les six cinétiques ainsi déterminées furent associées à six types de complexion, c'est-à-dire de types de phases présentes aux joints de grain possédant des caractéristiques chimiques, thermiques et cristallographiques qui leur sont propres. Les complexions ne sont pas à proprement parler des phases puisqu'elles sont uniquement stables aux joints de grains. Ces complexions classées de I à VI par désordre croissant sont représentées Figure 24.

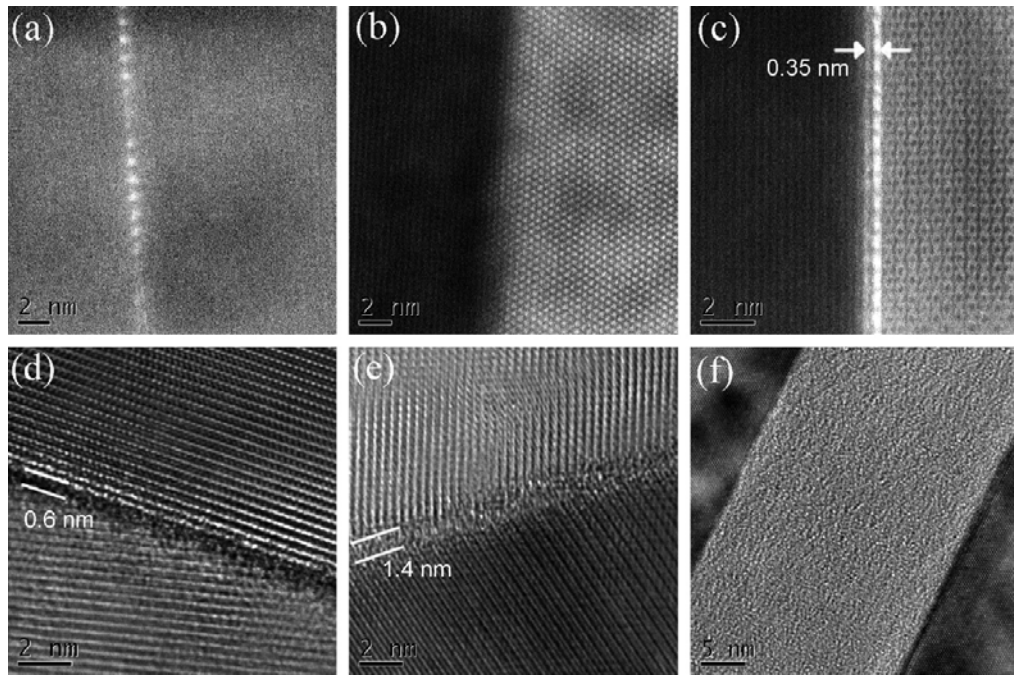


Figure 24: Micrographies des complexions vues en microscopie électronique en transmission. Les complexions I à VI Figure 25 correspondent aux micrographies (a) à (f) respectivement).
 (a), (b), (c): champs sombre annulaire aux grands angles (HAADF);
 (d), (e), (f): haute résolution (HRTEM) [173]

Les six complexions sont décrites dans la littérature comme suit et sont représentées schématiquement Figure 25:

- ✓ Complexion I : Adsorption de l'unique couche de cations en solution solide au joint de grain. Ce type de structure a été étudié par Buban et al.[149]. Les dopants ségrègent au niveau des sites des plus gros cations dans le joint de grain sans modifier la position des ions voisins.
- ✓ Complexion II : Il s'agit du joint de grain intrinsèque, sans présence de soluté.
- ✓ Complexion III : C'est une ségrégation à deux couches du dopant au niveau des sites cationiques de l'alumine. L'augmentation de la concentration de dopant au joint de grain est facilité par l'introduction de défauts[159].
- ✓ Complexion IV : Cette complexion est caractérisée par plusieurs couches d'adsorptions.
- ✓ Complexion V : Création d'une phase intergranulaire amorphe d'environ 1.5 nm significative d'une augmentation du désordre structural. Ce film ne possède pas la même composition que les grains voisins.
- ✓ Complexion VI : Film mouillant dont l'épaisseur dépend de la quantité de phase liquide disponible. Cette complexion est souvent associée dans la littérature aux films intergranulaires observés dont l'épaisseur est souvent variable : 0.6+/-0.1 nm, 1.4+/-0.2 nm et >4 nm [175-179].

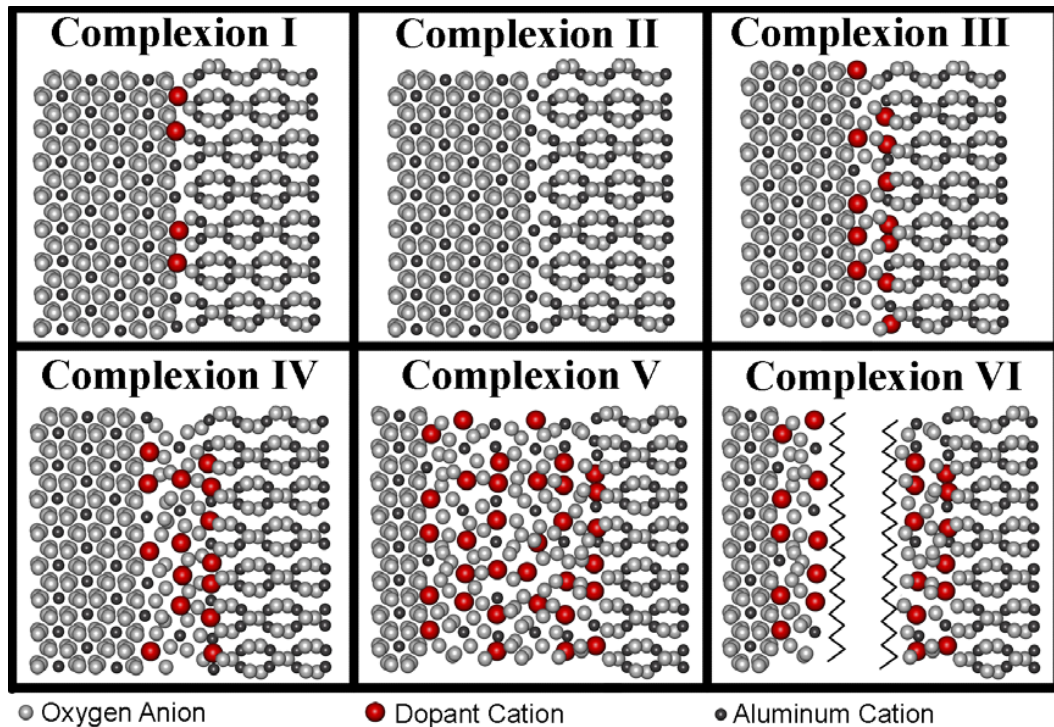


Figure 25: Schéma des six complexions de joints de grains différentes.
Ce schéma est basé sur les images de la Figure 24.[173]

Dans l'optique de diminuer la mobilité des joints de grains, les complexions I, et II doivent être privilégiées. En règle générale, plus l'énergie de joint de grain est faible, plus la température de transition est élevée, et plus la complexion d'ordre faible est stable. Pour les céramiques, les résultats optimaux sont obtenus avec l'ajout d'additifs correspondant aux critères suivant :

- ✓ De grande dimension et fortement ségrégué aux joints de grains
- ✓ Permet de minimiser le ratio énergie de joint de phase/ énergie de joint de grain
- ✓ La concentration rejoint le maximum avant saturation aux joints de grain
- ✓ Co-doper avec un autre additif pour une variation de taille et une densification optimale
- ✓ Très fortes liaisons primaires

A contrario, pour augmenter la mobilité des joints de grain, il est primordial de considérer les complexions d'ordre supérieur (III à VI) possédant une forte mobilité atomique. Les conditions suivantes sont recommandées :

- ✓ maximiser le ratio énergie de phase au joint de grain/ énergie de joint de grain
- ✓ hautes températures proches des phases aux joints de grain
- ✓ compositions avec une basse viscosité de liquide.

Les complexions liées aux dopants utilisées seront détaillées dans la partie 4.1.2.

4.2 Effets des dopants sur la densification et la cinétique de frittage

Accélère frittage et accroît densité	Ralenti frittage et diminue densité	Commentaires	Référence
B ₂ O ₃		Chute irréversible de la densité dès 1450°C. Cet effet néfaste est d'autant plus marqué que les quantités de B ₂ O ₃ introduites sont importantes (0.5-1.5%wt). Ces résultats s'expliquent par la formation à 1000°C d'une phase de faible densité théorique : Al ₁₈ B ₄ O ₃₃	[180]
ZrO ₂		L'ajout de zircon dans l'alumine provoque un recul du pic de vitesse maximale de retrait de 100°C vers les hautes températures	[181]
MnO ₂	MnO ₂	La densification augmente avec la teneur en Mn jusqu'à un maximum et au-delà de 0,3wt%, celle-ci diminue à cause de l'apparition d'une seconde phase. Le mécanisme contrôlant le frittage est la diffusion volumique aux joints de grains des ions oxygène. Mn occupe des sites cationiques et augmente la concentration de sites anioniques non occupés. Keski et Cutler ont constaté une augmentation de la croissance ainsi que la densification dans l'alumine pour une teneur MnO ₂ entre 1000 et 4000ppm. Le même effet a été constaté en diminuant la pression partielle de l'oxygène.	[182, 183]
	Na ₂ O	Favorise la cinétique de frittage et inhibe le grossissement de grain. Dopage avec 1wt% de NaO ₂ sous forme Na ₂ CO ₃ dans une alumine ultra-pure Sumitomo AKP-HP, mais le taux mesuré après frittage est <8ppm. Na ₂ O diminue graduellement la croissance des grains tout en augmentant la densification.	[184] [183, 185]
SiO ₂	SiO ₂	Augmente la vitesse de frittage due à la formation d'une phase vitreuse intergranulaire, mais structure inhomogène. Favorise la croissance anormale de grain. Réduit la cinétique de frittage, mais fournit une microstructure fine (ajout de 1% de SiO ₂ , mais le taux mesuré après frittage est de 0.18%). Réduit légèrement la cinétique de frittage mais limite le grossissement de grain.	[167, 186-189] [165] [184] [190]
CaO	CaO	Favorise la croissance anormale de grain. Réduit la cinétique de frittage, fournit une microstructure fine (limite le grossissement de grain). Augmente la densité pour les frittages supérieurs à 1700°C avec 100ppm de CaO. AGG peut survenir pour températures >1800°C pour des quantités de CaO autour de 30ppm. Ségrégation anisotropique : microstructures inhomogènes et inefficacité en tant qu'adjuvant de frittage.	[186] [184, 190] [191-193] [194]

Tableau 7 : Les différents ajouts de l'alumine et leurs effets relevés dans la littérature (1/2)

Accélère frittage et accroît densité	Ralenti frittage et diminue densité	Commentaires	Référence
	MgO NiO	L'effet diffère en fonction de la pureté et de la densité des alumines considérées. Augmente les vitesses de frittage et homogénéise la taille des grains dans les frittés Limite le grossissement de grain et réduit l'effet des impuretés.	[186, 195-199]
	TiO ₂	TiO ₂ provoque une augmentation du coefficient de diffusion en volume jusqu'à la limite de solubilité. Favorise fortement la cinétique de frittage et le grossissement de grain, mais celui-ci est stoppé à l'apparition de la phase Al ₂ TiO ₅ (0,76% TiO ₂). TiO favorise la cinétique de frittage et le grossissement de grain en dessous de 5%. Limite le grossissement de grain au-delà. Favorise la cinétique de frittage dans le stade initial. Favorise le grossissement de grain.	[200] [184] [190]
	MnO	Il est connu comme promoteur de grossissement de grains d'alumine. Son influence est similaire à celle de MnO ₂ . L'ajout de TiO ₂ augmente la vitesse de croissance des grains ainsi que la densification. Similairement à Mn, le mécanisme de frittage est géré par la substitution des ions Al ³⁺ par Ti ⁴⁺ et la création de sites vacants d'oxygène. La limite de solubilité de TiO ₂ dans Al ₂ O ₃ a été reportée comme 2,5mole% à 1700°C et de 0,25 à 0,3% pour TiO ₂ .	[201, 202]
	Fe	Souvent utilisé pour favoriser le grossissement des grains d'alumine. FeO favorise la cinétique de frittage dans le stade initial et le grossissement de grain (sauf si combiné à MgO). Réduit la cinétique de frittage et favorise le grossissement de grain (0,75% Fe ₂ O ₃). Fe ₂ O ₃ (1% et +) favorise la cinétique de frittage et le grossissement de grain. Favorise la cinétique de frittage dans le stade initial.	[182] [203] [184] [190] [204]
ZnO	ZnO	Favorise la cinétique de frittage et inhibe le grossissement de grain. Réduit la cinétique de frittage mais limite faiblement le grossissement de grains 'ajout de 1% de ZnO mais le taux mesuré après frittage est de 0,13%). Favorise légèrement la cinétique de frittage, puis sublimation du ZnO. Inhibe le grossissement de grain.	[200] [184] [190] [205]

Tableau 8 : Les différents ajouts de l'alumine et leurs effets relevés dans la littérature (2/2)

4.3 Alumine : les principaux dopants utilisés

4.3.1 Caractéristique de l'alumine sans dopants : le grossissement anormal des grains

La croissance de grain est nécessaire pour obtenir une densification complète. Celle-ci est obtenue conjointement par la disparition des petits grains au profit de la croissance des grains adjacents plus gros, de par les mécanismes de transport de masse intergranulaire. Cependant les joints de grains se déplacent aisément dans un solide proche de sa densité finale. La matière diffuse sur de courtes distances (de l'ordre de la distance interatomique). De ce fait la mobilité des joints de grain va conduire à un grossissement des grains plus rapide que celui provoqué par les mécanismes de frittage évoqués plus haut, et donc difficilement contrôlable.

Ce phénomène va conduire à la croissance anormale des grains, et parfois à l'inclusion de pores au sein même des grains. Dans le cas de l'alumine, la croissance anormale est particulièrement marquée et peut conduire à des grains d'une taille bien supérieure à l'ordre de grandeur des grains escompté. Ces grains surdimensionnés sont néfastes car ils vont provoquer des réductions de la résistance des pièces en agissant comme des concentrateurs de contraintes.

4.3.2 Effets du Calcium

Si l'on procède de manière chronologique, Cahoon [190] démontre en 1956 que l'ajout de CaO réduit la cinétique de frittage et inhibe le grossissement de grain. En 1987, Baik et al. [194] font l'étude du calcium comme cause possible de la croissance exagérée des grains d'alumine. Sumita en 1988 [184] suit les traces de Cahoon en montrant que 1% d'ajout de CaO (116ppm mesurés après frittage) réduit la cinétique de frittage mais permet d'obtenir une microstructure fine. Il rejoint en partie la théorie de Baik par l'hypothèse d'une ségrégation anisotrope du CaO aux joints de grain qui serait la cause des microstructures inhomogènes obtenues et de son inefficacité en tant qu'adjuvant de frittage. En 1989, Handwerker [186] soutient que l'ajout de CaO favorise la croissance anormale de grain.

En 2002, Ferey [193] montre dans sa thèse que CaO permet d'augmenter la densité de l'alumine après un frittage à 1700°C. Cependant, de la croissance anormale de grain est observée pour des frittages à plus haute température (>1800°C) et ce pour de faibles quantités de calcium (30 ppm).

En 2003, Louet montre que le calcium dans les stades initial et intermédiaire du frittage, se dissout dans les régions proches des joints de grain en créant des lacunes d'oxygènes qui favorisent l'accélération du frittage de manière indirecte. De plus, pour une température proche de l'eutectique du diagramme CaO-Al₂O₃, il remarque la création de CA6. [206]

Il faudra attendre la théorie de Dillon et al. [173] sur les complexions dans les années 2000 pour réellement comprendre le comportement du CaO dans l'alumine au cours du frittage. Le calcium génère un comportement complexe de croissance anormale de grain avec de multiples complexions qui coexistent à travers une grande gamme de températures. Il démontre dans ces mêmes travaux que la morphologie des grains ne serait pas un effet direct de la cinétique de croissance des grains.

4.3.3 Effets du Magnésium

Dans les années 50 il fut prouvé que le magnésium limitait la croissance anormale des grains dans l'alumine, tout en permettant l'obtention d'une structure fine et dense, en particulier pour l'obtention de céramiques transparentes [207], et qu'il permettait de réduire la mobilité des joints de grain dans l'alumine d'un ordre de trois. Ces observations ont été soutenues jusqu'à très récemment, mais sans pour autant pouvoir être expliquées.[183]

Le MgO est rapidement devenu l'adjuvant le plus courant et le plus efficace. Cependant, sa solubilité dans l'alumine est très limitée (300ppm à 1630°C) et un excès conduit à la formation d'une phase spinelle $MgAl_2O_4$ aux joints de grains. Les analyses réalisées en 1968 par Roy et Coble [202] montrent qu'au-dessus de sa limite de solubilité, cet oxyde agit comme un inhibiteur de la croissance anormale de grain en influençant négativement la densification. Ils relèvent que les limites de solubilité de MgO dans l'alumine pour la fraction atomique de Mg/Al sont les suivantes :110 ppm à 1530°C, 300 ppm à 1630°C, 680 ppm à 1730°C et 1400 ppm à 1830°C.

Bae montre que la taille moyenne des grains d'alumine augmente en fonction du taux de dopage par MgO, et que l'inhibition de la croissance anormale de grain apparaît pour une teneur de MgO égale à celle en CaO.[188]

En l'absence de porosité, MgO diminue la mobilité aux joints de grain par un mécanisme de freinage par ségrégation en solution solide dont l'effet est d'autant plus marqué que la pureté est grande. [203]

En présence de porosité l'augmentation de la vitesse de diffusion en surface provoquée par MgO dans les alumines pures permet le mouvement des pores avec les joints de grains, ce qui évite l'apparition de porosité intragranulaire très difficile à éliminer ; tandis que dans une alumine ultra pure c'est à nouveau une diminution de la mobilité du joint de grain qui apparaît.[208, 209]

Globalement le MgO permet de réduire l'impact des inhomogénéités de compacité et chimiques présentes dans le compact. Il limite le grossissement de grain dans les régions de forte compacité, ce qui laisse l'opportunité aux régions de plus faible compacité de se densifier. De plus, selon Handwerker [186], il réduirait l'effet des impuretés (Ca et Si surtout) en augmentant leur solubilité. La distribution des angles dièdres est maintenue serrée, la séparation pore-joint de grain est évitée, et la croissance anormale n'apparaît pas.[186, 195, 197, 199, 209]

De nombreux auteurs ont étudié les mécanismes d'action du MgO mais des résultats différents et parfois contradictoires sont reportés. Une synthèse de ces études réalisée par Descemond (1991) [198] montre que l'effet du MgO est différent selon la pureté des alumines et la densité. La dispersion de MgO dans l'alumine est difficile et critique. La méthode de dispersion a un effet sur les densités frittés, le taux de densification, la taille des grains, le taux de grossissement de grain et la quantité et le type de porosité. L'utilisation d'une technique mécanique comme le broyage humide pour doper l'alumine par 0,03wt% de MgO conduit à une densité finale faible, une microstructure peu uniforme et une dispersion inhomogène de MgO dans le matériau. Il faut une poudre initiale possédant des grains fins, et porter une attention particulière aux méthodes de dispersion.

4.3.4 Effets de la Silice

La croissance anormale de grain est souvent associée à la présence de silice soit dans la poudre commerciale de départ (impuretés), soit sous forme de contaminant extérieur lors des étapes d'élaboration du produit. Un exemple répertorié subodore l'influence de la silice

contenue dans les réfractaires, sous la forme MoSi_2 , lors du frittage du matériau [166]. Bae montre dans sa publication qu'il faut au moins 300 ppm cationique de silice pour obtenir de la croissance anormale de grain [210].

Louet montre dans sa thèse que son usage a un effet négatif sur la densification de l'alumine lors des premiers stades du frittage. En effet, la silice s'insère en solution solide aux joints de grain et entraîne la diminution des lacunes d'oxygène, et donc la cinétique de frittage. Cependant, à haute température (1600°C, définie comme la température d'apparition de la croissance anormale des grains d'alumine), la silice entraîne la formation de films liquides intergranulaires qui provoquent une accélération de la densification.

De nombreux articles insistent sur la capacité de la silice à augmenter la cinétique de frittage par la formation d'une phase vitreuse intergranulaire sans pour autant modifier la densité finale du matériau. Cette phase diminuerait simultanément les propriétés mécaniques à haute température ainsi que la résistance à la corrosion. Cependant, le défaut majeur de son utilisation serait sa propension à générer des microstructures hétérogènes.[165, 167, 170, 186, 187, 210]

Dillon et al. [211] sont allés plus loin sur l'effet de la silice sur une alumine. Ils ont observé la formation de 4 complexions entre 1300 et 1800°C. Il semblerait qu'à 1500°C une transition s'opère avec l'apparition de croissance exagérée de grain, qui se généralise ensuite à tout le matériau au détriment des autres grains. La microstructure devient alors essentiellement constituée de grains anormaux qui se bloquent les uns les autres et ré-établissent une nouvelle distribution uni-modale de taille de grain.

Un excès de Silice en solution solide aurait donc une forte influence sur la cinétique et les transitions entre les différentes complexions créées. [154]

4.3.5 Le dopage Silice/Calcium et Silice/Calcium/Magnesium

Il y a encore quelques années la pureté des poudres n'était pas parfaitement contrôlée. On arrive aujourd'hui à des puretés de 99.9%, et donc à des résultats plus significatifs, plus précis qu'avant en ce qui concerne l'effet des impuretés sur les alumines de haute pureté.

Certains auteurs soutiennent l'hypothèse selon laquelle seule la présence conjointe de Calcium et de silice serait responsable de la croissance anormale de grains [191]. Handwerker [186] a montré que la concentration de ces phases était plus importante au niveau des zones caractérisées par une importante croissance anormale des grains. Park et al. ont tenté de déterminer les concentrations critiques de calcium et de silicium nécessaires à la croissance anormale de grain dans une alumine très pure. Ils sont parvenus à démontrer que 100ppm de silice ajoutés à 50ppm de calcium lors d'un frittage de 12h à 1620°C permettent d'obtenir de la croissance anormale de grain [165].

La présence conjointe de ces deux impuretés favoriserait la création de films liquides intergranulaires à haute température, que l'on observe sous forme amorphe après refroidissement. Ce même film pourrait être à l'origine de la modification de la cinétique de densification observée par Ferres et al. [212]. Cette intuition est contrée par Koyama [213] qui soutient l'effet néfaste de l'utilisation conjointe de ces dopants sur la densification de l'alumine. Louet [206] montre dans sa thèse que la densité à cru est améliorée par le dopage à la silice et défavorisée par le dopage au calcium, et que les deux dopants présentent des comportements antagonistes. Cependant, pour des températures de frittage proches de l'eutectique des systèmes Alumine-calcium et alumine-silice, les deux dopants s'insèrent préférentiellement en solution solide aux joints de grain et la croissance anormale de grain est liée à l'apparition de films liquides intergranulaires.

La présence conjointe de Magnésium et de silice quant à elle conduit à la fois à une bonne densification due à la phase vitreuse et à une bonne homogénéité de la microstructure [187].

5 Conclusion

L'évolution de l'arthroplastie de la hanche a fait un bond en avant depuis ses débuts à la fin du XIX^{ème} siècle. En un peu plus d'un siècles, le design, les concepts et les matériaux ont été complètement réévalués et optimisés. Premièrement les évolutions de design se regroupent autour de l'évolution des diamètres de tête et de l'optimisation des nouveaux concepts (double mobilité, resurfaçage). En effet, de plus gros diamètres permettraient d'augmenter la stabilité de l'articulation, mais surtout d'augmenter l'amplitude de mouvement et se rapprocher de l'articulation naturelle.. Cependant les diamètres de tête fémorale devraient se maintenir en dessous de 44mm. D'autre part, les progrès réalisés sur la double mobilité et le resurfaçage en font des applications de choix pour les patients jeunes et actifs. Associés à l'utilisation de gros diamètres de têtes fémorale, ils permettraient une qualité de vie d'un tout autre niveau. Seul bémol : toute nouvelle technique demande un apprentissage, et il est très important de sensibiliser le monde médical par rapport aux produits et à leur fonctionnement, afin qu'aucune n'erreur ne soit commise lors de la mise en place de la prothèse.

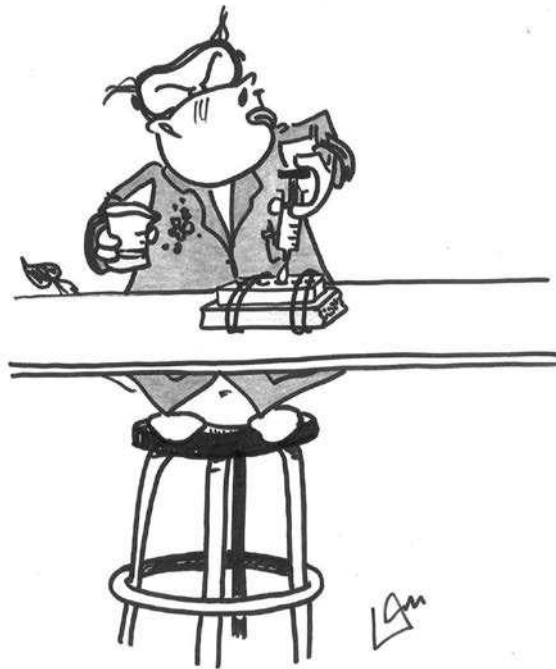
Concernant les couples de frottement et les matériaux, la tendance actuelle va vers l'utilisation des couples durs/durs, en particulier avec l'utilisation des céramiques dont l'alumine et la zircone sont les plus plébiscitées. Les composites alumine/zircone s'approprient progressivement le marché des implants de par leurs excellentes propriétés mécaniques, leur biocompatibilité et leur faible usure. La possibilité de nouveaux designs offerte par les couples ZTA permettrait de diminuer la taille des cupules tout en augmentant la taille des têtes, le tout avec un taux de rupture faible. En effet, les taux de rupture des couples céramiques/céramiques ne sont pas tant liés au matériau lui-même mais plutôt aux méthodes chirurgicales parfois mal maîtrisées lors de l'implantation. De nouveaux matériaux présentant des caractéristiques très prometteuses pour une application en orthopédie, tels que les nitrures de silicium, sont à l'étude. De ce fait, il est possible d'ici quelques années de voir disparaître les couples contenant du métal, dont le relargage d'ions métalliques dans l'organisme pourrait s'avérer critique (peut-être cancérigène), au profit des céramiques.

Des études préliminaires sous-entendent que des nanomatériaux pourraient présenter des propriétés mécaniques supérieures à celles des microcomposites actuellement étudiés. Les méthodes d'obtention de ces nanocomposites abondent et présentent des résultats très encourageants. Seulement, avant d'utiliser des techniques difficilement applicables à l'industrie, et parfois encore mal maîtrisées, il serait intéressant d'étudier les différentes microstructures que l'on peut obtenir à partir d'un mélange de poudre de zircone et d'alumine. En effet, un traitement thermique associé à l'ajout de dopant montre des effets remarquables sur l'alumine seule et sur la zircone. Il serait donc fortement intéressant de se pencher sur l'effet des ajouts sur les ZTA.

La nouveauté serait donc de maîtriser les microstructures de l'alumine en présence de particules de zircone. C'est-à-dire contrôler la distribution et la taille des particules des deux composés, par l'utilisation de dopants et l'adaptation des cycles de frittage. D'après ce chapitre, le Calcium, le Magnésium et la Silice semblent présenter un grand intérêt quant à leur influence sur la mobilité des joints de grain et la croissance des grains d'alumine. D'autre part, dans une optique plus industrialisable, l'utilisation du frittage comme levier de l'activation des dopants devrait être évaluée.

CHAPITRE II

Techniques expérimentales



« Sans technique, un don n'est rien qu'une sale manie. »

Georges Brassens - « Le Mauvais Sujet repentant »

1 Techniques d'élaboration

1.1 Poudres de départ

1.1.1 Poudres composites industrielles (Medical Group)

Différents lots de poudre ont été fournis par Medical Group pour la partie dédiée au développement industriel de têtes fémorales de diamètre important. Ces poudres sont des composites Alumine/Zircone à 10 % volumique de zircone. Le protocole d'obtention est celui décrit par Dan Gutknecht dans sa thèse [89]. Il s'agit de la dispersion d'une poudre d'alumine et d'une poudre de zircone en milieu basique (pH=11). La dispersion est ensuite atomisée afin d'obtenir des granules sphériques de diamètre inférieur à 100 μm avec un bon coefficient de pressabilité (la notion de pressabilité sera développée au paragraphe 2.3.1).

1.1.2 Poudres industrielles : Zircone et Alumine

Le choix s'est porté sur des poudres industrielles afin de faciliter *in fine* l'exploitation industrielle des composites étudiés.

Zircone Tosoh : Une poudre de zircone non stabilisée et possédant des cristallites de l'ordre de 40 nm a été choisie. La taille des cristallites permet d'envisager à la fois l'élaboration de micro-et nano-composites. Cette zircone TOSOH- TZ0 fournie par Tosoh corporation (Japon) possède une surface spécifique de 14+/-3 m^2/g et moins de 0,07% d'impuretés.

Alumine TM-DAR : L'alumine sélectionnée est une poudre possédant un total d'impureté <0,1% et une taille de grains submicronique de l'ordre de 150 nm avec une surface spécifique de 14,5 m^2/g . C'est une poudre d'Alumine alpha, TM-DAR TAIMICRON fournie par Taimei Chemicals Co.Ltd Japan. Les caractéristiques de la poudre sont fournies par l'entreprise comme suit :

Phase cristalline	Alpha
B.E.T. Specific surf. area (m^2g^{-1})	14.5
Primary particle size * (μm)	0.10
Purity**	99.99%
Impurities ** (ppm)	Si (10) Fe (8) Na (8)

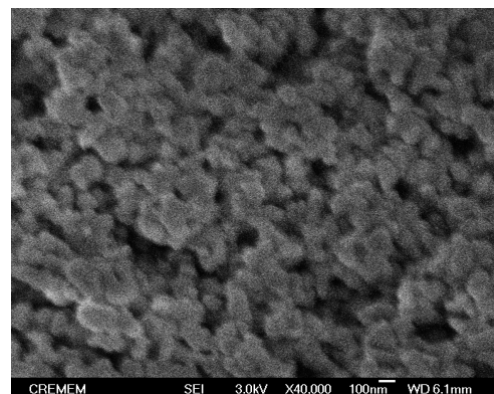


Tableau 9: Propriétés de l'alumine alpha TM-DAR TAIMICRON fournie par Taimei Chemicals Co.Ltd Japan (*Measured by SEM ; **Measured by ICP-AES)

1.2 Mise en forme des échantillons

1.2.1 Pressage

La technique de pressage concerne l'étude dédiée aux différents designs de têtes fémorales. La réalisation de têtes fémorales de prothèse de hanche a nécessité l'élaboration d'échantillons sphériques à partir de poudres préalablement atomisées. Des moules en silicone sont élaborés et sont ensuite remplis de poudre. Les moules, une fois remplis de poudre, sont enveloppés avec soin de parafilm afin d'en assurer l'étanchéité, puis ensachés sous vide dans deux épais sachets. Le pressage se fait dans l'huile, dans une presse isostatique à froid (CIP). Le cycle de pressage consiste en une montée à 2800 bars (soit 280 MPa), suivie d'un palier de 5min à cette même pression, puis d'une descente lente afin d'éviter le relâchement brusque du moule compressé et donc des contraintes appliquées sur la pièce. Cette compression est réalisée sur une presse ACB (entreprise reprise par Nova Swiss Sarl, Filiale de NOVA-WERKE SA. SUISSE).

1.2.2 Coulage en barbotine

La technique de coulage en barbotine concerne l'étude dédiée à l'élaboration de nano-, micro-, micro/nano-composites ZTA. La taille initiale des particules d'alumine (150 nm), ainsi que le souhait d'obtenir une répartition homogène des dopants, a amené à considérer le coulage en barbotine comme adapté à l'élaboration des composites souhaités. En effet, l'approche colloïdale permettant un mélange intime des différentes particules en présence (alumine, zircone, dopants), il semble logique dans un souci d'homogénéité et de répartition des différents dopants utilisés d'envisager cette méthode. D'une part cette méthode permet de limiter les risques de dispersion des phases nanométriques dans l'atmosphère, et d'autre part le coulage en barbotine sur des moules poreux permet d'obtenir des crus homogènes et de haute densité. Nous sommes conscients que le coulage est difficilement envisageable pour une production industrielle de têtes fémorales. Une industrialisation des nuances les plus prometteuses nécessiterait alors une adaptation vers des procédés de séchage par atomisation – pressage.

1.2.2.1 Préparation des barbotines

Les barbotines sont constituées de 70% en masse de matière sèche et de 30% d'eau dé-ionisée (impuretés <0,25ppm) afin d'obtenir des temps de séchage et des densités à crus raisonnables. Les dopants sont mélangés à l'eau dé-ionisée. Les constituants suivants sont utilisés pour apporter les éléments nécessaires : $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (MERCK), $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich), et silice colloïdale ($D_{50}=40\text{nm}$, Ludox HS40). Les quantités de dopants utilisées sont exprimées en ppm, c'est-à-dire par le ratio molaire $[x]/[\text{Al}]$, où x est l'élément considéré (Ca, Mg ou Si). Les taux sont donc de 0,500, 3000 and 10000 ppm pour Ca, de 0, 200, and 5000 ppm pour Mg, et de 0, 500, 3000 and 10000 ppm pour Si. Le pH est ajusté à la valeur désirée de 4 par addition d'acide nitrique. Ce choix sera justifié par la suite. La suspension est maintenue sous agitation durant l'ajout des différents constituants, et le pH est surveillé en continu jusqu'à stabilisation de la dispersion.

La dispersion est ensuite versée dans une jarre avec un media de broyage en alumine pure et placée sur le tourne-jarre pendant 24h afin d'optimiser la dispersion des poudres.

La nomenclature utilisée par la suite pour dénommer les compositions consiste à préciser le taux de zircon/le taux de dopant et sa nature. Par exemple:

- 10Z/200Mg signifie que l'échantillon comporte 10vol% de zircon et 200ppm de MgO.
- 2.5Z/500Ca/500Si/100Mg signifie que l'échantillon comporte 2.5vol% de zircon, 500ppm de CaO, 500ppm de SiO₂ and 100ppm de MgO.

1.2.2.2 Influence du média de broyage

Plusieurs média de broyage ont été testés : des billes de zircon cériée (Luxon, Zr83, 17% de cérium, $\Phi=2-3\text{mm}$), des billes de zircon (Mineralex, $\Phi=1-2\text{mm}$) et des billes d'alumine pure ($\Phi=2-3\text{mm}$). Les billes de zircon cériée présentent *a priori* les avantages d'une plus grande ténacité (gage d'une pollution moindre) et d'une plus grande masse volumique (gage d'un broyage plus énergétique et donc plus efficace).

Il est à noter que les billes en zircon de chez Mineralex étaient supposées être des billes en alumine (achetées comme telles). Il est apparu suite à la pollution d'échantillons d'alumine par de faibles quantités de zircon, que ces billes sont en réalité composées de zircon stabilisée au magnésium. L'analyse DRX effectuée ne nous permet pas de confirmer tous les constituants de ce média de broyage.

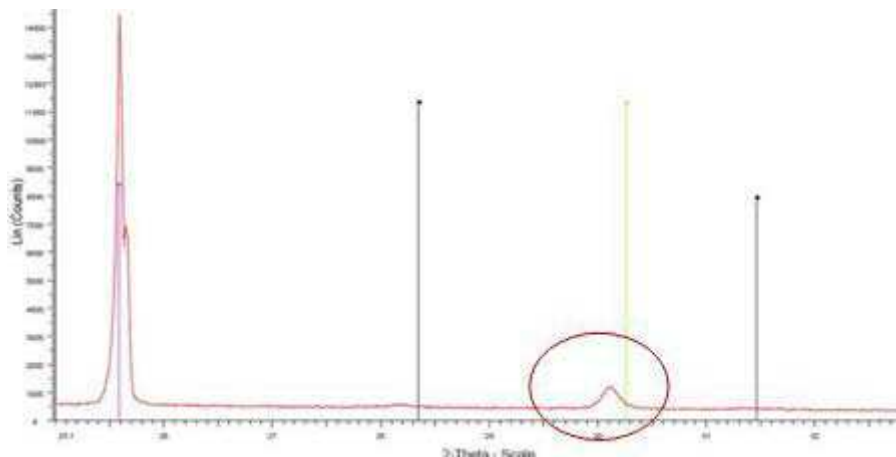


Figure 26: Diffractogramme réalisé sur un échantillon d'alumine fritté présentant un pic dû à la présence de pollution de zircon

Afin de vérifier l'influence du média de broyage sur le résultat final, des suspensions avec 2.5% et 25% volumique de zircon ont été réalisées successivement avec ces différents types de billes. Une suspension d'alumine seule broyée avec des billes de zircon cériée a aussi été élaborée. Les échantillons observés présentent une bonne homogénéité de structure ainsi qu'une bonne dispersion de la zircon dans la matrice d'alumine, et ceci quel que soit le média de broyage utilisé.

Cependant, l'utilisation de billes en zircon cériée conduit à la présence de traces de zircon et de cérium dans la dispersion d'alumine pure. En effet, dans le diffractogramme (Figure 26), réalisé sur un échantillon d'alumine pure broyée avec des billes de zircon cériée, un pic de zircon quadratique est observé. Ceci est donc dû à l'usure du média de broyage qui vient polluer la dispersion.

Les billes en zircon stabilisées au magnésium ont été utilisées pour l'ensemble des barbotines, car supposées être des billes d'alumine. La pollution a été évaluée inférieure à

0.5vol%. Ce qui semble négligeable pour de fortes concentrations en zirconium dans les composites étudiés.

Cependant, afin de s'affranchir définitivement de toute source de pollution, les billes d'alumine pures ont été utilisées comme média de broyage pour les compositions contenant moins de 10vol% de zirconium, puisqu'en l'occurrence, leur efficacité est similaire à celle des billes de zirconium cérié, et leur usure n'influence pas la pureté du matériau final. Les barbotines concernées ont donc été réalisées une nouvelle fois avec ce nouveau type de broyage.

Une étude de l'effet du dopage en zirconium par le média de broyage sera réalisée parallèlement à ce mémoire.

1.2.2.3 Influence du pH

La volonté de n'ajouter à la barbotine aucun liant ou dispersant a dirigé le projet sur la dispersion électrostatique de la barbotine par ajustement du pH. Le choix du pH s'est imposé autour de 3-4 afin de disperser au mieux à la fois l'alumine et la zirconium en minimisant les contraintes seuil et la viscosité [89]. Il est toujours possible de disperser le mélange de poudre en milieu basique autour d'un pH de 11, mais ces essais ne feront pas l'objet de notre étude.

D'après la Figure 27, et une étude réalisée sur des 0Y-ZTA il a été montré que le pH de dispersion optimal se situait entre 3.5 et 4 pour optimiser la dispersion simultanée de la zirconium et de l'alumine [214]. La mesure du potentiel zêta (ξ) avait alors été réalisée, sur des suspensions concentrées, par la technique d'acoustophorèse. Il en résulte que dans la zone de pH acide (entre 2 et 5), les potentiels zêtas sont très élevés (60mV pour la zirconium yttrée, et 80 mV pour l'alumine), ce qui traduit une très bonne stabilité des suspensions. En effet on considère qu'une suspension est stable lorsque son potentiel zêta est supérieur ou égal à 30 mV en valeur absolue, et que la stabilité est excellente pour des valeurs avoisinant 60 mV [215]. Dans cette zone de pH acide, les particules d'alumine et de zirconium présentent donc des charges importantes de même signe (positif), permettant d'obtenir une répulsion maximale entre les particules, et donc d'optimiser la dispersion. Il est montré dans la littérature qu'un pH inférieur à 4,5 est nécessaire pour une bonne dispersion de la zirconium non stabilisée, qui tend à flocculer. Il faut se rapprocher des valeurs de pH pour lesquelles la contrainte d'écoulement est minimale [89]. Il est donc optimal de disperser les mélanges d'alumine et de zirconium pure à un pH inférieur à 3-4, ou supérieur à 12. Des valeurs de pH supérieures à 12 ou inférieures à 3-4 sont par ailleurs à proscrire (risque de dissolution de l'alumine par exemple, dégradation des équipements,...).

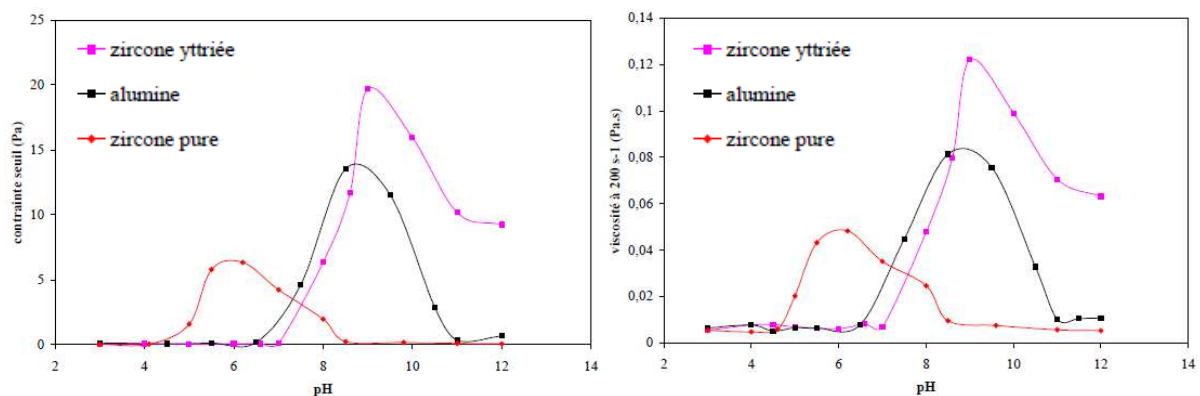


Figure 27: Contrainte d'écoulement (à gauche) et viscosité à $200s^{-1}$ (à droite) des suspensions d'alumine, de zirconium et de zirconium yttrée à TMS 35% en masse, en fonction de pH [89, 216]

1.2.2.4 Coulage et contamination des crus

Après avoir été dé-aérées sous vide dans un dessiccateur, les barbotines ont été coulées dans des moules en PVC (pour les plots : $h=1\text{cm}$, $\Phi=1\text{cm}$) ou en plexiglas (pour les barrettes) posés sur des plaques poreuses en composites alumine-10vol% zircon. Cette solution est préférable à l'utilisation du plâtre dont les composants auraient pu interférer dans notre étude (présence de S et Ca en quantité non mesurables).

Les plaques ont été pré-frittées afin d'atteindre un degré de porosité permettant l'évacuation de l'eau sans perte de matière. Des plaques ont été attribuées à chaque dopant afin de limiter les contaminations.

Les échantillons coulés sont alors laissés à sécher sous atmosphère humide pendant 24h (un bécher rempli d'eau distillée est placé à côté du moule). Les échantillons sont ensuite démoulés, puis après un séjour de 2-3 jours à l'air libre, ils sont placés successivement dans des étuves à 50°C et 100°C pour une durée de 24h respectivement.

1.2.3 Densité des crus

La densité à cru ne peut être mesurée que géométriquement. Les études plus précises nécessitent que l'échantillon soit fritté. La densité à cru est donc mesurée à partir de la mesure de la masse (balance Metler à $\pm 0.0001\text{g}$) et des dimensions de l'échantillon (pied à coulisse à $\pm 0.02\text{mm}$), qui représentent une erreur totale d'environ 2% sur la mesure. L'échantillon n'étant pas toujours un cylindre parfait, une incertitude supplémentaire reliée à la géométrie de l'échantillon interviendra par l'intermédiaire de l'écart-type sur les mesures réalisées.

1.3 Frittage

On utilise pour le frittage naturel, le four Alumine Pyrox 1700°C de l'INSA, et pour le frittage sous dilatomètre, le dilatomètre SETARAM de l'INSA.

1.3.1 Suivi du frittage par dilatométrie

La dilatométrie (ou Thermomechanical Analysis – TMA) permet d'une part de caractériser l'aptitude au frittage d'une poudre comprimée et d'autre part de déterminer les variations de longueur d'un échantillon solide au cours d'un traitement thermique.

On utilise pour cela un dilatomètre SETARAM 1700. L'appareil comprend :

- Un four (de volume assez faible), régulé et programmé (vitesse de chauffe variant de 1 à 50°C/min, et des températures allant de 40 à 1700°C), muni d'un thermocouple placé près de l'échantillon.
- Un capteur de déplacement de type inductif (LVDT), lié à une tige en alumine au contact avec l'échantillon, qui permet de mesurer la variation dimensionnelle de l'échantillon
- Un système de traitement du signal résultant (logiciel Setaram).

Il est possible de travailler, dans notre cas, sous atmosphère contrôlée (inerte ou oxydante) ou sous vide. Nous avons travaillé sous atmosphère d'air sec, avec des rampes de température de 5°C/min, et avec une faible force appliquée (5g) sur l'échantillon (afin que la tige d'alumine soit toujours en contact avec l'échantillon). Les données brutes fournies par l'appareil sont la température (T) et la variation de longueur (ΔL) en fonction du temps. Il est

intéressant de calculer la courbe dérivée de la fonction (3) (et qui correspond à la courbe de dilatométrie):

$$F(T) = (\Delta L / L_0)(T) \quad (3)$$

Avec : ΔL la variation de longueur
 L_0 , la longueur initiale de l'échantillon
 T , la température

1.3.2 Préfrittage et Frittage naturel

Pour le frittage naturel, les échantillons sont séparés de quelques centimètres, et placés sur un lit de poudre d'alumine-10%zircon (de même nature que la poudre utilisée pour les moules de coulage afin de limiter la pollution et pouvoir aisément retirer les échantillons). L'ensemble est placé dans une gazette en alumine de forme rectangulaire, recouverte d'une plaque d'alumine. Un four électrique Pyrox 1700 est utilisé pour le traitement thermique. La vitesse de descente ne suit pas rigoureusement la consigne à cause de l'inertie du système, c'est pourquoi une vitesse lente est choisie afin de se rapprocher du refroidissement naturel. L'atmosphère du frittage est naturelle (air sans balayage). Les cycles sont récapitulés en fonction des compositions dans le Tableau 9.

Têtes fémorales	Cycle de préfrittage 200°C/1h + 1220°C/30min	Cycle de frittage 200°C/1h + 1520°C/2h
Echantillons dopés Ca ou Mg	Non nécessaire	1350°C/10h
		1400°C+5h
		1400°C/10h
		1500°C/5h
		1600°C/5h
Echantillons dopés Ca+Si (+Mg)	Non nécessaire	1650°C
		1450°C/10h
		1500°C/5h
		1550°C/2h
		1600°C/5h
		1650°C/10h
		1650°C

Tableau 10: Récapitulatif des cycles de traitement thermique en fonction des compositions

Le pré-frittage est une étape intermédiaire du frittage au cours de laquelle le compact de poudre ne subit qu'entre 4 et 8 % de son retrait volumique final. Le solide pré-fritté, aussi appelé 'dégourdi', présente alors des propriétés mécaniques supérieures à celles du cru de par les liaisons (les ponts) entre grains qui se sont créées. Cependant le dégourdi demeure facilement usinable, d'où son intérêt pour l'application envisagée.

Les courbes de dilatométrie obtenues sur différentes compositions ont permis de déterminer les températures adéquates de pré-frittage pour les différents matériaux élaborés.

Les cycles choisis ont donc été adaptés en fonction des échantillons à obtenir et des résultats obtenus au fur et à mesure des analyses réalisées sur les échantillons obtenus :

- Têtes fémorales de 28, 32 et 36mm
- Echantillons dopés Ca ou Mg
- Echantillons dopés Ca+ Si (+ Mg)

Les vitesses de montée et descente en température étant de 5°C/min, la nomenclature est la suivante : température de frittage/temps de palier ce qui se traduit par exemple pour les têtes fémorales par 1520°C/2h pour un traitement de 2h à 1520°C.

Le palier d'une heure à 200°C, précédé d'une montée lente de 1°C/min, a été ajouté pour des raisons qui seront développées ultérieurement.

Les attaques thermiques sont réalisées à une température 70°C inférieure à celle utilisée pour le frittage, et un palier de 30 min est réalisé. Les vitesses de montée et de descente sont toujours de 5°C/min.

1.4 Usinage et polissage des surfaces

Après rectification à l'aide d'une meule diamantée (granulométrie de 80µm), les échantillons sont polis à l'aide de disques alvéolés de grade 120, 200, 600 et 1200, à hauteur de 10-15 min par disque, puis par des feutres avec de la pâte diamantée de 9,6 et 1µm, à hauteur de 5-7 min par feutre.

Il est nécessaire de polir les échantillons avec beaucoup de soin jusqu'à retirer 100µm de matière, afin de s'affranchir des effets d'usinage [217]. En effet, lors des opérations de rectification et d'usinage, la zircone se transforme sous l'effet des contraintes appliquées. La couche superficielle n'est donc pas représentative du matériau intrinsèque. Une étude menée par Fillit et al. [218] montre que l'épaisseur de cette couche après un polissage fin ne dépasse pas le dixième de µm. La face polie de l'échantillon obtenu présente un aspect de type « miroir ». Une finition peut être effectuée avec un polissage à la silice colloïdale en polisseuse vibratoire pour l'observation des microstructures en l'absence d'attaque thermique.

2 Méthodes de caractérisation

2.1 Caractérisation physico-chimique

2.1.1 Granulométrie Laser

Les distributions granulométriques en taille des poudres ont été déterminées à l'aide d'un granulomètre à diffraction laser (Malvern Mastersizer 2000).

La répartition en volume et en taille des particules broyées par un média en zircone cériée (seul média en zircone alors disponible) a été déterminée. La mesure granulométrique fut réalisée une première fois en dispersant quelques gouttes de barbotines dans le circuit de circulation du granulomètre contenant de l'eau distillée. Un deuxième test fut réalisé en remplaçant l'eau distillée du circuit par un mélange d'eau distillée et d'acide nitrique au pH de la dispersion réalisée afin d'éviter une possible floculation.

Il ressort que lors de la dispersion d'une goutte de barbotine dans l'eau distillée, il y a formation d'agglomérats autour d'une taille de 1 à 10 microns. Les particules dispersées ont une taille moyenne de 40 nm normalement. A contrario, l'étude menée en milieu acide montre un pic de répartition de taille des particules entre 0.05 et 0.3 µm. Il est donc préférable de disperser la barbotine en milieu acide et d'effectuer toutes les mesures dans un milieu équivalent à celui de la barbotine afin d'optimiser la dispersion et les mesures.

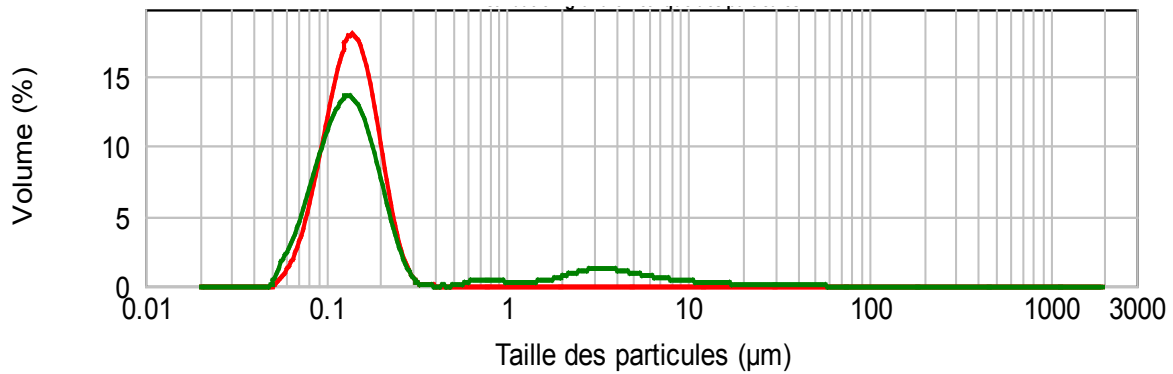


Figure 28: Granulométrie d'une dispersion de poudre de zircon en milieu acide, après 24h de broyage. Mesures réalisées dans de l'eau au même pH que la dispersion (courbe en rouge) et dans de l'eau distillée (courbe en vert).

2.1.2 Densités vrac et tassées des granules

Les densités vrac et tassée sont déterminées à l'aide d'un Granuloshop-Densitap EDT-20. Une masse précise de poudre (de granules), préalablement 'séchée' à l'étuve à 105±2°C pendant 2h puis refroidie dans un dessiccateur à température ambiante, est insérée dans une éprouvette graduée qui subit un mouvement simultanée de tapement et de rotation. Le nombre de coups nécessaire correspond au nombre de coups permettant l'obtention d'un lit de poudre dont le niveau est stable. La densité tassée ρ_t correspond alors à la hauteur du lit de poudre, avec une incertitude de 0.04 g/cm³.

Le Granuloshop-Densitap permet d'accéder aussi à l'indice de coulabilité (indice de Carr ou encore indice de compressibilité) qui peut être calculé comme :

$$I_c = 100 \times \frac{(\rho_t - \rho_v)}{\rho_t} \quad (4)$$

où ρ_t est la densité tassée et ρ_v la densité vrac. Cet indice est considéré bon s'il est inférieur à 18.

2.1.3 Mesures des densités des échantillons frittés

La densité apparente des échantillons est mesurée par la méthode d'Archimède décrite dans la norme ASTM C373 - 88 (Standard Test Method for Water Absorption, Bulk Density, Apparent Porosity, and Apparent Specific Gravity of Fired Whiteware Products). La pesée d'Archimède a été réalisée avec une balance de précision égale à 10⁻⁴ g). Pour chaque échantillon, 3 pesées successives ont été réalisées dans l'air, dans l'eau et pour l'échantillon humide dans l'air. Les densités et pourcentages de porosités ouvertes et fermées sont calculés selon les formules suivantes :

$$D = \left(\frac{M_a}{M_{ia} - M_{ie}} \right) \times d_{eau} \quad (5)$$

$$\text{Volume des pores } (V_p, \text{ cm}^3) : \quad V_p = \frac{(M_{ia} - M_a)}{d_{eau}} \quad (6)$$

$$\text{Porosité ouverte } (P_o) \text{ en } \% : \quad P_o = \frac{(M_{ia} - M_a)}{(M_{ia} - M_{ie})} \times d_{eau} \quad (7)$$

$$\text{Porosité totale } (P_t) \text{ en } \% : \quad P_t = \left[1 - \left[\left(\frac{M_a - M_{ie}}{M_{ia} - M_{ie}} \right) \times \left(\frac{d_{eau}}{d_{théo}} \right) \right] \right] \times 100 \quad (8)$$

$$\text{Porosité fermée } (P_f) \text{ en } \% : \quad P_f = P_t - P_o \quad (9)$$

avec : - d_{eau} : densité de l'eau à la température de l'essai (0.997 à 25°C)
 - M_a : masse de l'échantillon dans l'air (g)
 - M_{ie} : masse de l'échantillon imprégné dans l'eau (g)
 - M_{ia} : masse de l'échantillon imprégné dans l'air (g)

2.2 Caractérisation microstructurale

2.2.1 Diffraction des Rayons X

La détermination des proportions de phase monoclinique et quadratique de la zirconne se fait à partir de diffractogrammes de rayons X, obtenus sur un diffractomètre Bruker (raie $\text{CuK}\alpha$, profondeur de pénétration en surface : 20 μm (pour l'alumine zirconne)). Le taux de phase monoclinique est donné par la formule proposée par Garvie et Nicholson, modifiée par Toraya [28, 219]:

$$X_m = \frac{I_m(\bar{1}11) + I_m(111)}{I_m(\bar{1}11) + I_m(111) + I_q(101)} \quad (10)$$

où $I_x(\text{hkl})$ désigne l'intensité (ou l'aire) du pic au plan hkl de la phase X (m pour monoclinique et q pour quadratique). Ce taux est une fraction massique. La fraction volumique est donnée par l'équation suivante :

$$V_m = \frac{1.311 \times X_m}{1 + 0.311 \times X_m} \quad (11)$$

La position de l'échantillon est réglée avec une précision de quelques dizaines de microns. Les mesures d'aires sous les pics sont réalisées avec une erreur de 1% sur le taux de phase monoclinique final. Les paramètres de scan sont un balayage entre 27 et 33°, avec un pas de 0,019° et d'une durée de 165s.

La mesure des paramètres de maille est réalisée par l'utilisation du logiciel TOPAS (méthode de Rietveld). La variation des paramètres de maille de l'alumine est mesurée par affinement Rietveld et corrélée aux contraintes résiduelles auxquelles elle est liée.

2.2.2 Microscopie optique

Les observations en microscopie optique sont réalisées sur un microscope optique Zeiss Axiophot, équipé d'un système d'acquisition numérique en temps réel (Nikon Coolpix 995). La

faible profondeur de champ, inhérente à la microscopie optique limite son utilisation à l'observation d'objets plans. Cet appareil nous a permis de réaliser les clichés d'empreintes Vickers et de mesurer la longueur des fissures ainsi générées.

2.2.3 Observations MEB

L'échantillon, après avoir été poli et débarrassé de sa gangue de résine, est attaqué thermiquement à une température 70°C inférieure à sa température de frittage pendant 30 min, puis nettoyé au bain à ultrasons dans de l'éthanol. Enfin, après un séchage soigneux pour ne pas polluer la surface et un transport sous vide, les échantillons sont métallisés pendant 90s à 30mA sous Argon (5.10^{-2} mbar) à une distance de 35mm, pour obtenir une épaisseur de 10-15nm d'or à l'aide d'un appareil de pulvérisation SCD 040. Des ponts de laque d'argent ou de scotch carbone sont ensuite réalisés afin de permettre l'évacuation des charges entre la surface et le porte-échantillon.

Les observations MEB du chapitre III sont généralement réalisées sur un MEB JEOL 840 A LGS en mode électrons secondaires, avec une tension d'accélération de 15 à 20kV, et une distance de travail variant entre 5 et 15 mm permettent l'observation des surfaces polies dans des conditions tout à fait satisfaisantes.

Toutes les autres observations ont été réalisées sur un SUPRA55 VP, en électrons secondaires, avec une tension de 3kV et une distance de travail variant entre 2 et 9mm, sans métallisation préalable des échantillons.

2.2.4 Mesure de la taille des grains

On utilise le logiciel LUCIA présent à Medical Group selon les recommandations de la norme française EN 623-3, méthode B et selon la norme ASTM E 112. La norme requiert la mesure de 100 grains de chaque composant. Les mesures doivent être réalisées dans cinq directions aléatoires. Vu le nombre important de nos échantillons, nous ne prenons qu'environ 50 grains de chaque constituant, et les mesures sont réalisées selon 3 directions aléatoires pour avoir une estimation de la taille des segments interceptés, et ce sur deux clichés d'un même échantillon. Des mesures plus respectueuses de la norme sont réalisées sur certaines compositions d'intérêt. Les clichés sont réalisés sur toute la surface des échantillons à différents grossissements. La taille des segments interceptés est ensuite multipliée par un facteur de 1,56 afin d'obtenir la taille des grains réelle [220].

2.3 Caractérisation mécanique

2.3.1 Essais de compaction des poudres

2.3.1.1 Le Montage

Le pressage uniaxial consiste en la compaction d'une poudre céramique dans une matrice rigide. La cage de compaction est composée d'une cellule de force mesurant la force exercée sur le piston supérieur, et d'un capteur de déplacement qui mesure le déplacement du piston supérieur. La pression est appliquée par la presse. La matrice n'est pas fixe par rapport au piston inférieur : cette configuration en « matrice flottante » représenté Figure 29 permet de réduire l'inhomogénéité des contraintes dans la pièce, en créant un plan de symétrie au milieu de celle-ci.



Figure 29: Matrice de compression et pistons montés sur la presse INSTRON

La matrice est composée de pistons de $79 \pm 0,5$ mm de longueur et de diamètre 19mm, et d'un cylindre creux qui constitue la matrice, d'un diamètre intérieur de 19mm. La cellule utilisée est la cellule 100kN. Il est impossible de mesurer avec précision la hauteur exacte du lit de poudre entre les deux pistons. On le déduit par la densité tassée mesurée pour les 9g de poudre testés.

2.3.1.2 Les conditions d'essai

Le montage ne permet pas de réaliser des essais de compaction sous hygrométrie contrôlée. Il est donc nécessaire de déterminer au préalable dans quelle mesure l'humidité peut perturber les mesures. Dans le cas de poudres atomisées contenant des liants, l'humidité influence grandement la relation densité/pression aux alentours de la température de transition vitreuse du liant. Cependant, les poudres utilisées ici ont été déliantées. Par conséquent, l'humidité intervient à travers d'autres mécanismes (liaison hydrogène, pont capillaire). La thèse de D. Bortzmeyer [221] démontre expérimentalement que ces effets n'ont aucune incidence sur la courbe densité/pression des poudres atomisées sans liants. Pour la manipulation, il est recommandé de minimiser le temps de transfert entre l'étuve où la poudre est stockée, et la cellule de compaction, afin de s'affranchir de l'influence de l'humidité sur la densité de la poudre.

2.3.1.3 L'analyse

Une courbe de compaction est généralement représentée avec la densité en ordonnée (échelle linéaire) et la pression en abscisse (échelle logarithmique). La courbe ainsi obtenue est, dans la littérature [222-224], généralement séparée en trois parties linéaires, délimitées par deux pressions caractéristiques : la pression d'écoulement P_y (Yield-Point, ou Breakpoint Pressure) et la pression P2BP (Second Break-Point, ou Joining Pressure). Les trois zones (ou stades) ainsi définies peuvent être décrites comme suit :

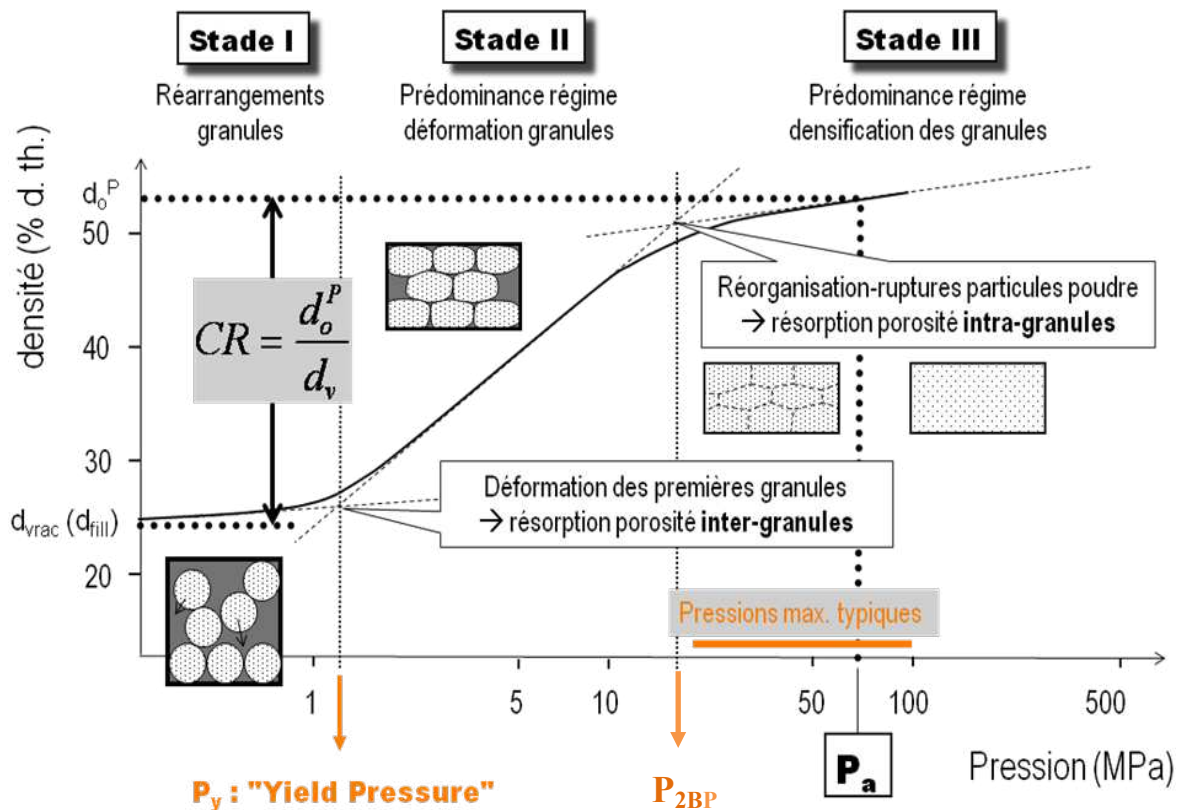


Figure 30: Cycle de compression d'une poudre, données Y. Jorand, cours céramique 4SGM, INSA de Lyon

Le premier domaine linéaire correspond au réarrangement des granules pour de faibles pressions, accompagné d'une légère augmentation de la densité. Ce domaine est délimité par la pression P_y (yield-point ou limite élastique ou limite de déformation des granules). Cette pression peut être corrélée à la résistance mécanique des granules et peut permettre de comparer différents types de granules. Le deuxième domaine représente la réduction de la taille des pores entre granules par la déformation ou la fracture des granules. Il est délimité par la pression P_{2BP} (second break point) à laquelle la porosité intergranules a complètement disparue. Et enfin, le troisième domaine linéaire, qui se traduit par un plateau aux fortes contraintes, correspond à une compaction intra granules (réarrangement des particules à l'intérieur des granules). Ce stade n'est pas toujours observable (son observation dépend des pressions atteignables au cours de l'essai). Cette courbe est théorique. En pratique, un chevauchement des trois domaines est souvent observé. Les pressions P_y et P_{2BP} ne sont pas toujours facilement identifiables.

Le dernier paramètre à prendre en compte est la pente « m » entre P_y et P_{2BP} . Cette pente caractérise la vitesse de densification d'un lot de granule.

Quelques auteurs ont étudié la relation entre la densité du lit de poudre, la densité des granules et l'efficacité de la compaction[225]. Une densité tassée élevée conduit généralement à une compressibilité satisfaisante et une densité de cru élevée. Des granules de faible densité interne ont une bonne compressibilité et facilitent l'élimination des porosités intergranules tandis que des granules de densité élevée donnent des crus bien densifiés[226].

2.3.2 Caractérisation mécanique des matériaux denses

2.3.2.1 Propriétés élastiques

Pour certaines compositions d'intérêt, des échantillons ont été réalisés sous forme de profilés rectangulaires. Les valeurs de module d'Young sont alors mesurées avec un appareil de type Grindosonic, qui permet d'obtenir des paramètres élastiques à partir de l'analyse du comportement vibratoire (fréquence propre de vibration en flexion) du matériau possédant une géométrie simple. Le résultat se présente ainsi sous forme numérique, dénommée lecture Grindosonic (R, durée en ms de deux périodes de vibration fondamentale), valeur inversement proportionnelle à la fréquence propre (F) de vibration de l'échantillon :

$$F = 2.10^6 / R \quad (12)$$

Le module élastique E (GPa) est donné par la formule :

$$E = 0,94642.10^{-9} \frac{m}{B} \left(\frac{L}{W} \right)^3 F^2 T \quad (13)$$

avec, m la masse de l'échantillon (grammes), F la fréquence de vibration mesurée, B, L et W respectivement les valeurs en millimètres de la largeur, la longueur et l'épaisseur ($W < B$). T est un facteur correctif dépendant du rapport longueur/épaisseur, d'une valeur de 1,075 pour la géométrie des éprouvettes étudiées :

$$T = 1 + 6,585 \cdot (1 + 0,0752\nu + 0,8109\nu^2) \cdot \left(\frac{W}{L} \right)^2 + 0,868 \left(\frac{W}{L} \right)^4 - \frac{8,34(1 + 0,2023\nu + 2,17\nu^2) \left(\frac{W}{L} \right)^4}{1 + 6,338(1 + 0,14081\nu + 1,536\nu^2) \left(\frac{W}{L} \right)^2} \quad (14)$$

où ν est le coefficient de poisson du matériau.

2.3.2.2 Mesures de dureté et du seuil de propagation

Les essais de mesure de dureté sont réalisés sur un microduromètre avec une charge de 50N appliquée durant 10s. Cette charge permet d'avoir une empreinte suffisamment grande pour couvrir plusieurs grains, et rester comparable, ceci pour toutes les structures étudiées. L'indenteur est une pyramide en diamant de type Vickers à base carrée ayant un angle au sommet de 136° .

La dureté Vickers est donnée par la relation :

$$H_v = 1854,4 \cdot P / d^2 \quad (15)$$

avec : - d : diagonale de l'empreinte (μm)
- P : charge d'indentation, en Newton.

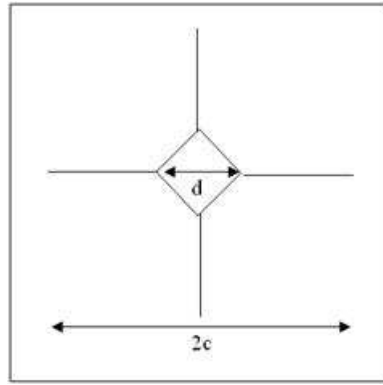


Figure 31: Schéma d'une empreinte d'indentation de type Vickers

Outre l'empreinte utile pour la mesure de la dureté, les indentations permettent de créer simplement des défauts (fissures) reproductibles dans les céramiques, ayant une acuité proche de celles des défauts naturels. De nombreuses études ont permis de définir les caractéristiques de ces défauts [227-229], ce qui font des indentations un moyen très utilisé pour la détermination de la ténacité des céramiques, soit directement à partir de la mesure de l'empreinte et des fissures radiales[227], soit à partir de la contrainte à la rupture après un essai de rupture brutale (méthode SEP[B][228]). Leur reproductibilité et leur similitude avec des défauts réels font des indentations un choix judicieux pour l'étude de la propagation sous critique des fissures que ce soit en fatigue statique ou cyclique.

Il est important de noter que la forme et les dimensions des fissures obtenues sont fortement dépendantes de la charge appliquée. A faible charge, les fissures radiales sont formées à la moitié du cycle de déchargement et augmentent en longueur en surface jusqu'à leur équilibre. A des charges plus élevées, il y a formation de fissures qui peuvent atteindre une forme semi-circulaire. Deux groupes de fissures peuvent ainsi être distingués et sont schématisés sur la Figure 32.

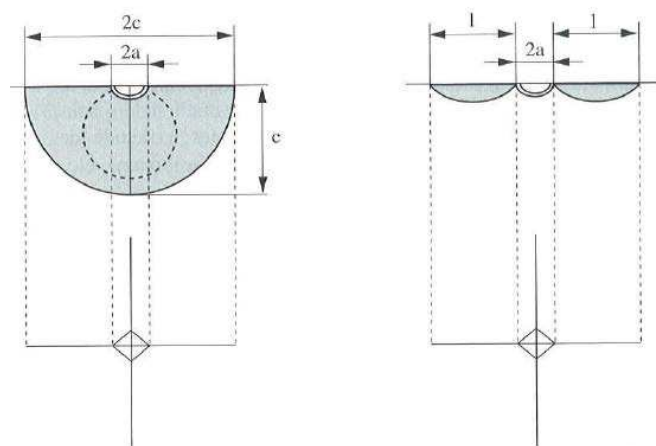


Figure 32: Profils de fissuration (a) demi-elliptique, (b) de Palmqvist [227, 228]

D'après les travaux d'Anstis [227, 228], les fissures sont exploitables pour la détermination de la ténacité K_{IC} . Or, ces tests sont réalisés sous air et sur une céramique sujette à la propagation sous-critique des fissures. Nous avons donc attendu plus de trois heures avant d'effectuer les mesures de longueur de fissure (jusqu'à stabilisation), et le calcul

du facteur d'intensité de contrainte correspond alors plutôt au seuil de propagation des fissures K_{I0} qu'à la ténacité, donné par la formule suivante [29]:

$$: K_{I0} = A \left(\frac{E}{H_v} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{P}{c^{2/3}} \right) \quad (16)$$

avec : - c : longueur de la fissure mesurée à partir du centre de l'empreinte d'indentation
 - A : constante géométrique indépendante du matériau égale à 0,016
 - H_v : dureté GPa, déterminée par la formule suivante (1.5)
 - E : module d'Young du matériau.

Le module d'Young est estimé par une loi des mélanges, en prenant pour module de l'alumine 400GPa et pour le module de la zircone 200GPa, où f_{ZrO_2} et $f_{Al_2O_3}$ sont les fractions volumiques de la zircone et de l'alumine :

$$E = f_{ZrO_2} E_{ZrO_2} + f_{Al_2O_3} E_{Al_2O_3} \quad (17)$$

La méthode de mesure de ténacité (ou de seuil de fissuration) par mesure directe des fissures d'indentation est parfois controversée, notamment à cause d'hypothèses concernant le coefficient de contraintes résiduelles et la forme des fissures. Cependant, cette méthode a été retenue dans le but de comparer facilement le grand nombre de matériaux étudiés. Pour certains matériaux sélectionnés, la méthode de propagation stable des fissures d'indentation (méthode dite de Steinbrech) décrite plus bas a été préférée.

2.3.2.3 *Mesure de ténacité apparente par la méthode de Steinbrech*

L'intérêt des fissures créées par une indentation Vickers est qu'elles présentent sous chargement une fissuration stable due à un état de contraintes résiduelles. Par fissuration stable, nous entendons que les fissures peuvent se propager sans rupture des échantillons jusqu'à un certain niveau de contrainte appliquée. Le facteur d'intensité de contraintes résiduelles est en effet une fonction décroissante de la longueur des fissures, donné par :

$$K_{res} = \chi P a^{-3/2} \quad (18)$$

où a représente la longueur de la fissure radiale (mesurée en surface), P la charge appliquée lors de l'indentation et χ un paramètre caractérisant l'état de contraintes résiduel, dépendant des propriétés élasto-plastiques du matériau.

La longueur des fissures radiales d'indentation sans aucune charge appliquée correspond à un équilibre mécanique qui vérifie :

$$K_{res} = K_{IC} = \chi P a^{-3/2} \quad (19)$$

Des indentations ont été réalisées avec des charges de 50N sur les échantillons polis. En chargeant des parallélépipèdes rectangles en flexion 4 points, les fissures sont alors soumises à la contribution de deux champs de contraintes : les contraintes appliquées (σ_{app}) et les contraintes résiduelles. Elles sont donc soumises au facteur d'intensité de contrainte total $K_{I_{tot}}$ de la forme :

$$K_{I_{tot}} = K_{res} + K_{app} = \chi P c^{-3/2} + y \sigma_{app} \sqrt{a} \quad (20)$$

où y dépend de la géométrie de la fissure et du type de chargement. Sa valeur pour une fissure semi-circulaire a été évaluée par Smith et al. [230]. Une propagation des fissures est attendue lorsque $K_{I\text{tot}}$ atteint la ténacité du matériau, mais celle-ci se déroule de façon stable tant que sa dérivée par rapport à la longueur de fissure reste inférieure à 0. Dans ces conditions et dans l'hypothèse de y constant, l'équation prend la forme linéaire suivante :

$$y\sigma_{app}\sqrt{a} = K_{app} = K_{IC} - \chi Pa^{-3/2} \quad (21)$$

La valeur de K_{App} est calculée à partir des courbes contrainte-déformation obtenues lors des essais, et est donnée par la formule suivante :

$$K_{App} = \frac{3.F.(L-l)}{2.W^2.B} . y.a^{\frac{1}{2}} \quad (22)$$

- où :
- B et w sont respectivement la largeur et la hauteur de l'échantillon,
 - L et l sont les distances entre les points d'appui.
 - F est la force appliquée sur l'éprouvette lors de l'essai de flexion.

Le tracé du facteur d'intensité de contrainte appliqué en fonction de $Pa^{-3/2}$ permet d'obtenir les paramètres χ (pente) et K_{IC} (ordonnée à l'origine). Ceci est réalisé en enregistrant la charge appliquée et la longueur de fissure pendant une expérience de propagation contrôlée. Les éprouvettes indentées sont donc chargées et déchargées rapidement (22 N/s) à une contrainte donnée, supposée la moitié de la contrainte à la rupture du matériau à l'étude. La longueur de la fissure radiale, correspondant à la contrainte appliquée, est mesurée au microscope optique avec une précision de $2\mu\text{m}$. Le même protocole est répété successivement en augmentant la charge de 10N à chaque mesure jusqu'à rupture de l'échantillon.[231, 232]

2.3.2.4 Contrainte à la rupture : flexion 4 points

Après frittage les parallélépipèdes ont été rectifiées à la meule diamantée (grains de $80\mu\text{m}$), afin d'assurer un parallélisme parfait des faces. Les éprouvettes ainsi obtenues sont de dimension : $40 \times 3 \times 2 \text{ mm}^3$. Les valeurs de contrainte à la rupture ont été déterminées par les mesures de charge à la rupture en flexion 4 points. Les faces soumises aux contraintes de traction ont été soigneusement polies comme précisé au paragraphe 1.4, et les arêtes usinées en chanfrein pour faciliter le polissage et éviter la rupture sur des défauts critiques non représentatifs au niveau des arêtes.

La déformation de l'échantillon est obtenue par un mouvement de la traverse suffisamment rapide pour éviter la propagation sous-critique (0,5 mm/mn). L'enregistrement de la force appliquée et du déplacement permet d'obtenir la contrainte à la rupture, qui est calculée comme suit :

$$\sigma_R = \frac{3P_{\max}(L-l)}{2BW^2} \quad (23)$$

- avec :
- P_{\max} la charge à la rupture (N)
 - L la distance entre les deux appuis du côté en flexion (mm)
 - l la distance entre les deux appuis du côté en compression (mm)
 - W l'épaisseur (mm)
 - B la largeur (mm)

2.3.2.5 Flexion biaxiale

L'essai se déroule en grande partie suivant les conditions de la norme ISO 6474(2007), (caractérisation de l'alumine biomédicale). L'essai consiste à charger sur un anneau un disque du matériau posé sur un anneau d'appui.

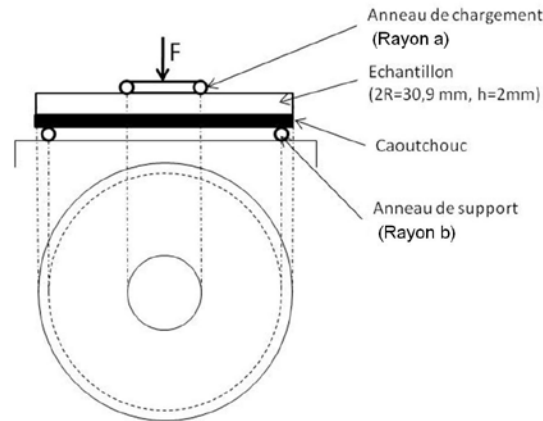


Figure 33: Schéma du montage de flexion biaxiale

Les pièces sont chargées à 500 N/s jusqu'à la rupture. La force à la rupture est relevée pour chaque pièce. Les dimensions du montage que nous avons utilisé sont $a = 6$ mm et $b = 14$ ou 15 mm. Les disques testés ont un diamètre moyen de 30,9 mm, leur épaisseur est d'environ 2 mm. La contrainte à la rupture est calculée à l'aide de la formule suivante :

$$\sigma = \frac{3F}{4\pi h^2} \left[\frac{(1-\nu)(a^2 - b^2)}{a^2} \frac{a^2}{R^2} + 2(1+\nu) \ln \frac{a}{b} \right] \quad (24)$$

avec :

- ν Coefficient de Poisson (0.3)
- F force de rupture, en N
- R rayon du disque
- h épaisseur moyenne de l'échantillon
- a rayon de l'anneau de chargement
- b rayon de l'anneau d'appui

L'avantage de cet essai est de ne pas être sensible aux défauts en périphérie. Les contraintes radiales et tangentielles sur la face inférieure de l'éprouvette sont uniformes dans la surface limitée par l'anneau de chargement.

CHAPITRE III

Transfert industriel Vers des composants de grande taille



Voici nos têtes rondes

Victor Hugo - « Cromwell, I, 8 »

1 Introduction

Un des objectifs de l'ANR « Opt Hip » correspondait au transfert industriel de la fabrication de têtes fémorales en composites et au développement de nouveaux designs, notamment grâce à des techniques d'élaboration permettant de créer des pièces de plus grande dimension ou de forme plus complexe (un des objectifs de la société SERF étant d'appliquer le concept de double mobilité à un couple céramique-céramique).

La nécessité de créer des pièces de diamètre supérieur est née de la nouvelle demande de marché. Des têtes fémorales en céramique de diamètre supérieur à 28 mm semblent diminuer les risques de luxation ou de rupture du composant. Cependant, l'élaboration de composants céramiques de diamètre 36 mm, voire plus, n'est pas immédiate. En effet, l'augmentation des dimensions des composants peut générer plus de gradients de densité des crus, de gradients de température pendant le frittage, et des phénomènes de retraits différentiels. Ces paramètres pourraient *in fine* devenir critiques pour le matériau par l'apparition de contraintes susceptibles d'aller jusqu'à la fissuration des composants.

Ce chapitre est dédié à l'étude des gradients apparaissant dans une pièce aux différentes étapes de son élaboration, et aux moyens de les limiter. Cette étude a été réalisée sur un composite alumine-zircone 'classique', élaboré par mélange de poudre, conformément aux travaux de thèse de Dan Gutknecht appliqués dans l'entreprise. Elle s'inscrit dans le cadre de l'élaboration par pressage isostatique d'une poudre atomisée et déliantée, puis frittage.

2 Etude de la faisabilité de composants de grande taille

2.1 Etude des propriétés de compaction et de pressabilité de la poudre

L'objectif de cette première étude est d'étudier l'aptitude à la compaction des poudres fournies par MedicalGroup, dans le but de diminuer les gradients de densité et les défauts dans les pièces à cru.

2.1.1 Densité vrac et tassée

Les cinq poudres fournies furent constituées de deux lots initialement prévus pour la commercialisation (les lots A et B), et trois lots dont les paramètres de dispersion et d'atomisation furent variés afin d'optimiser la qualité du produit (C, D et E). Les informations sur les poudres étant confidentielles, peu de données seront fournies sur leurs conditions d'élaboration. Un premier test sur les densités vrac et tassées des poudres a révélé les résultats présentés Tableau 11.

D'après les données antérieurement obtenues par Médical Group, les densités vrac (ou densité apparentes) doivent avoir une valeur équivalente à $30 \pm 1\%$ de la densité théorique, et les densités tassées doivent représenter $32 \pm 1\%$ de la densité théorique. Les densités vrac et tassée (respectivement D_v et D_t dans le tableau ci-dessus) sont exprimées en pourcentage de la densité théorique (4.19 pour un composite alumine-zircone présentant 10 vol.% de zircone) avec une précision de 2%. On remarque alors que les valeurs de densité vrac des lots A et B

Lot testé	Masse Initiale (g)	Volume Initial (mL)	Volume Final (mL)	Densité initiale	Densité tapée	Indice de Carr	$\rho_v(\%)$	$\rho_t(\%)$	
A	essai 1	30,6	25	22,5	1,224	1,360	10	29,1	32,4
	essai 2	29,05	25	22	1,162	1,320	12	27,7	31,4
	essai 3	30	24,5	22	1,224	1,364	10,2	29,2	32,5
B	essai 1	24,03	20	17,5	1,202	1,373	12,5	28,6	32,7
	essai 2	29	25	22	1,160	1,318	12	27,6	31,4
	essai 3	30	25	22	1,200	1,364	12	28,6	32,5
	essai 4	30	25	22,5	1,200	1,333	10	28,6	31,8
C	essai 1	25,57	20	17,5	1,279	1,461	12,5	30,4	34,8
	essai 2	25,15	20	17,5	1,258	1,437	12,5	29,9	34,2
	essai 3	25,18	20	17,5	1,259	1,439	12,5	30,0	34,3
D	essai 1	25,97	20	18	1,299	1,443	10	30,9	34,4
	essai 2	25,83	20	18	1,291	1,435	10	30,8	34,2
	essai 3	25,54	20	18	1,277	1,419	10	30,4	33,8
E	essai 1	25,54	20	18	1,277	1,419	10	30,4	33,8
	essai 2	25,56	20	18	1,278	1,420	10	30,4	33,8
	essai 3	25,15	20	18	1,258	1,397	10	29,9	33,3

Tableau 11: Densités vrac (ρ_v) et tassée (ρ_t) en fonction des différents lots de poudres étudiés

sont légèrement inférieures aux spécifications requises par MG alors que les valeurs de densité tassée des lots C, D et E leurs sont toutes trois supérieures. Cependant, l'indice de Carr est toujours bien inférieur à 18.

2.1.2 Résultats des tests de compaction des granules

Un test de compaction des granules a été mis en place afin de vérifier leur pression d'écoulement P_y et la valeur de la pente m . Les résultats « bruts » de déplacement fournis par le logiciel d'acquisition comprennent la contribution de la raideur machine. Pour déterminer le déplacement réel, il est donc nécessaire de soustraire cette contribution. La raideur est déterminée suite à un essai de compaction dit « à blanc » (un échantillon de raideur connue est en réalité placé entre les deux pistons afin d'éviter de les sur-contraindre). Pour ce faire on vient placer une pastille d'un matériau connu, ici du cuivre, entre les pistons ($\varnothing=19\text{mm}$, et $e=2\text{mm}$). Les réglages sont conservés, mais l'essai est réalisé sans poudre entre les pistons. Une courbe force de sollicitation-déplacement est ainsi obtenue. Sa courbe de tendance de type polynomiale permet d'obtenir une équation permettant de déterminer pour une charge donnée la contribution de la raideur machine au déplacement total fourni par le logiciel d'acquisition.

Les courbes obtenues par la suite sont réalisées avec plusieurs incréments de charge (jusqu'à 2, 5, 10, 20, 30, 40, 50 et 60 kN). Cette méthode de mesure doit permettre de s'affranchir du problème de rebond élastique du compact qui, aux fortes pressions, modifie la valeur de la densité à cru effective. En effet la mesure de la pente des remontées en charge, dans leur zone linéaire, permet une évaluation approchée des raideurs k pour chaque pression de décharge. Un polynôme est alors tracé à partir des couples expérimentaux raideur-pression, permettant ainsi la correction du rebond élastique sur toute la gamme des pressions.[233]

Un exemple de courbe obtenu avec la mesure reportée du P_y est présenté Figure 34:

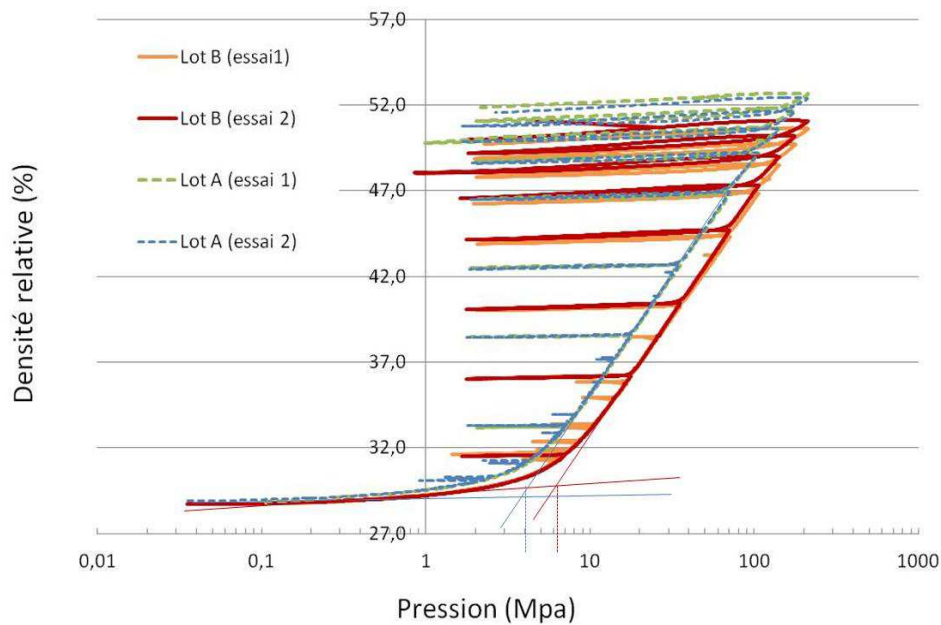


Figure 34: Courbes de compaction réalisées sur deux lots de poudre de 10ZTA

Les valeurs de P_y et de m sont reportées Tableau 11 pour chaque lot de poudre :

Lot de poudre	P_y (MPa)	m
A	3.7 +/- 0.1	0.24
B	6 +/- 0.2	0.17
C	3.7 +/- 0.2	0.41 +/- 0.05
D	4	0.39 +/- 0.02
E	4.6 +/- 0.2	0.45

Tableau 12: Yield pressure (P_y) et pente de la droite de compaction relevés pour différents lots de poudre

D'après la littérature [89, 222, 223, 233, 234], des valeurs de P_y inférieures à 1MPa, correspondant à une bonne formulation de la poudre, étaient attendues afin de satisfaire de bonnes conditions de compressibilité. Ici, les valeurs sont toutes supérieures à 3.7 MPa ce qui correspondrait à des granules dures.

Dans la gamme de densité vrac ou tassée prospectée, aucune tendance sur P_y ne se dégage. Ces lots de poudres sont trop similaires pour faire ressortir une tendance nette.

Par contre les valeurs de ' m ' sont sensiblement différentes entre les lots A, B d'une part et C, D et E d'autre part : la pente est d'autant plus importante que la densité tassée est élevée. Ceci indique une densification apparemment meilleure lors du pressage (au-delà de P_y). Aucune des poudres étudiées ne semble toutefois posséder les caractéristiques idéales à une bonne pressabilité.

2.1.3 Ecrasement des granules

Le test d'écrasement des granules consiste à en poser une faible quantité sur une surface conductrice (afin de permettre au maximum l'évacuation des charges) et à venir les écraser à l'aide d'une spatule. L'observation des granules permet de déterminer si celles-ci cassent de manière fragile ou s'écrasent de manière ductile. Ce test est purement qualitatif, et sa reproductibilité reste limitée.

Les clichés de la Figure 36 montrent un comportement plutôt fragile de l'ensemble des lots. D'après ces clichés, les lots C et B semblent néanmoins posséder une ductilité plus importante. En effet les granules des autres lots « éclatent » en plusieurs morceaux. Le lot D présente quant à lui un mélange des deux comportements.

Les granules de chaque lot présentent quelques « doughnuts », dont la population est légèrement supérieure dans les lots des D et E.

2.1.1 Observation des matériaux frittés

Des clichés réalisés sur des surfaces frittées d'échantillons obtenus par pressage isostatique montrent la présence de défauts dans le solide.

Ces défauts sont dispersés, et peu nombreux. Ce sont principalement des granules, qui malgré la forte pression appliquée gardent leur forme durant le pressage et donc durant le frittage, faisant apparaître une zone dé-densifiée, où les grains n'ont pas de cohésion.

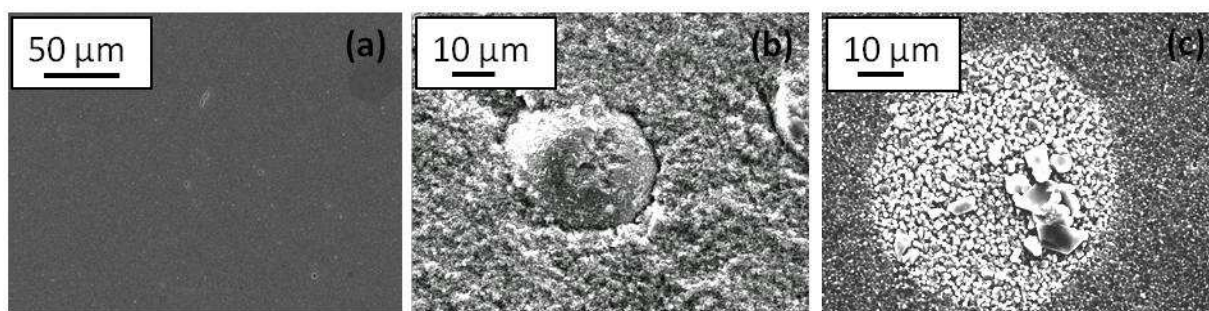


Figure 35: Clichés MEB (a) à la surface d'un fritté issu du lot A (peu de défauts), et d'une granule dont la mémoire est conservée : (b) dans un dégourdi issu du lot A, et (c) dans un fritté issu du lot D

2.1.2 Implications pour la suite de l'étude

Les poudres présentent des granules durs, et donc un Py élevé, ce qui semble logique car elles ne contiennent pas de liant. Cependant, peu de défauts sont visibles dans les frittés. Aucune poudre ne se démarque, exception faite de celles possédant un 'm' élevé.

Concernant les différents lots de poudre, et au vu des différents résultats présentés, il est difficile de répondre précisément à la problématique posée. Évaluer l'aptitude au pressage d'un lot de poudre à travers ces différents tests semble pour le moment délicat. Il serait intéressant de tester des poudres extrêmes afin d'avoir un éventail de composition et de dispersion plus large.

Pour le reste de l'étude, une poudre possédant le plus faible Py mesuré et le coefficient 'm' le plus élevé sera considérée (fabriquée dans les mêmes conditions que le lot C). Ces types de poudres semblent convenir, car après mise en forme elles présentent des microstructures

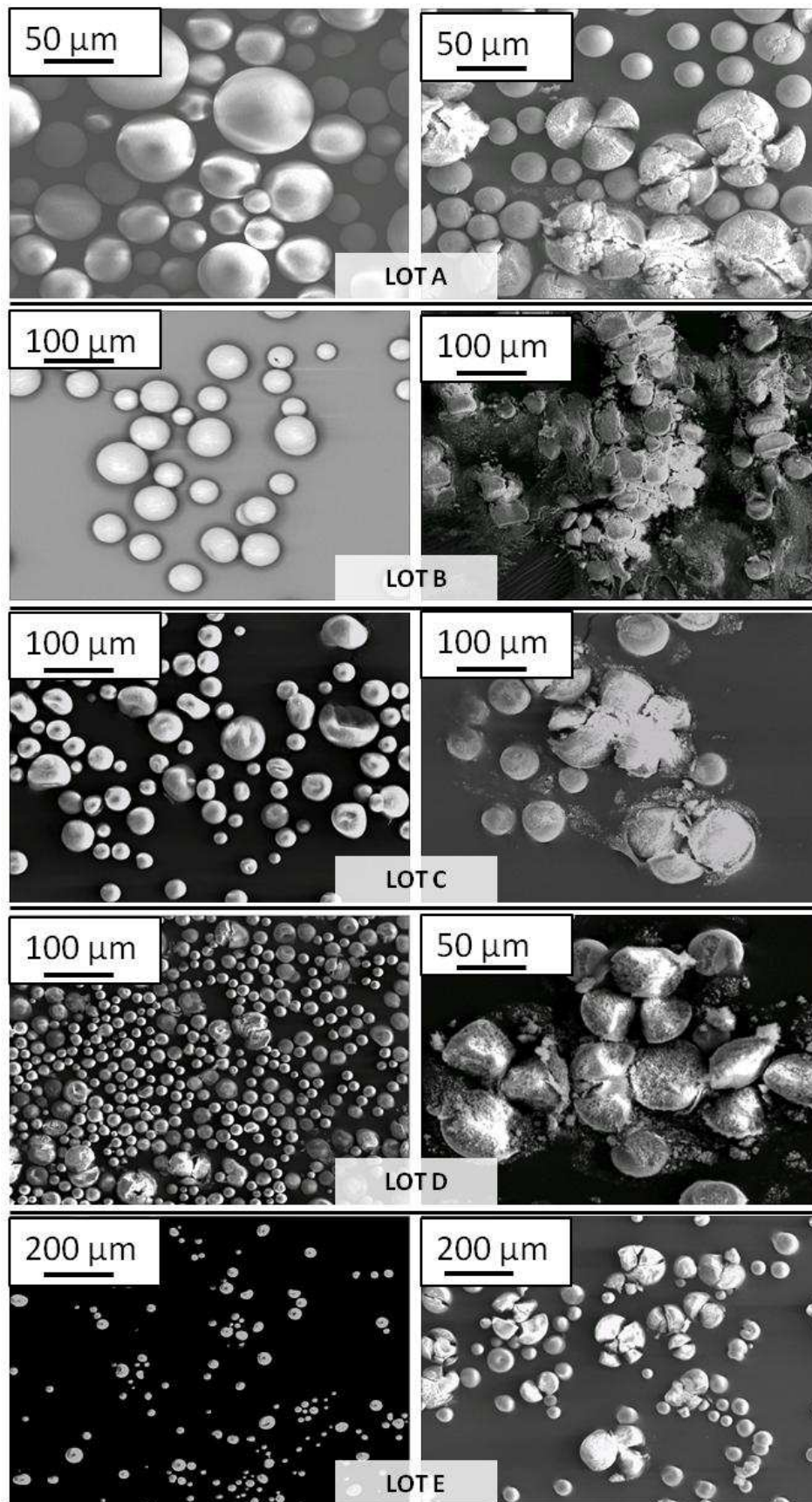


Figure 36: Table des micrographies MEB réalisées sur les différentes poudres étudiées en test d'écrasement de granules

homogènes, avec une bonne dispersion de la zircone, et une faible concentration de défauts de taille relativement faible.

2.2 Comparatif des modes d'usinage des biocéramiques inertes

Les poudres testées, de par leur composition (absence de liant,...) sont déterminantes dans le choix du procédé d'élaboration afin de minimiser l'apparition de défauts dans la structure finale. C'est pourquoi il est important de récapituler les choix possibles de mise en forme par voie sèche afin d'adapter au mieux le protocole d'élaboration des pièces au produit fourni.

Il existe actuellement deux grandes voies d'élaboration des têtes fémorales. La première, utilisée par de nombreux industriels (et choisie par Medical Group) consiste à presser isostatiquement une pièce, afin d'obtenir un cru proche de la forme finale souhaitée. Ce cru est ensuite fritté, puis soumis à un traitement thermique HIP (Hot Isostatic Pressing). Le fritté est alors usiné afin d'obtenir une sphère parfaite. Viennent alors les étapes finales de polissage et d'usinage du cône. Une autre méthode utilisée par d'autres industriels (CeramTec) est le pressage uniaxial et/ou isostatique d'un cylindre. Ce cylindre est ensuite usiné à cru pour obtenir la pièce finale et répondre aux côtes souhaitées. La pièce est ensuite frittée, passée au HIP et polie. L'usinage d'une pièce crue est possible si la poudre de départ contient un liant assurant la cohésion du cru lors de l'usinage. Une solution alternative à ces procédés est l'usinage en dégourdi : la pièce est pré-frittée, usinée (les ponts créés entre les particules pendant le pré-frittage assurant une résistance mécanique suffisante), puis frittée, passée au HIP et polie. Ce procédé est particulièrement utilisé dans le secteur dentaire, mais à notre connaissance ne l'est pas pour la fabrication de prothèses orthopédiques.

2.2.1 Mise en forme par usinage en fritté

Très souvent, les dimensions finales d'une pièce sont obtenues par usinage et/ou polissage après frittage. Cette opération nécessite des outils diamantés et est assez onéreuse. Des modélisations numériques des pièces pendant frittage permettent d'obtenir des pièces les plus proches des « cotes » en sortie de four.

Cependant, l'usinage en fritté est long et coûteux. Il peut être le coût prépondérant d'une production de pièces céramiques : en France le prix de revient de l'usinage d'une céramique Alumine/zircone pour une application orthopédique (tête fémorale) est de l'ordre de 200€, bien supérieur au prix de vente envisagé pour les têtes Sedna de Medical Group (160€, pour un prix de revient qui atteindrait 300€). L'usinage à cru permet à Ceramtec de réaliser un bénéfice très correct en vendant ses têtes Biolox[®] Delta entre 160 et 210€. Notons que Saint-Gobain-Desmarquest était leader sur le marché des prothèses de hanche en zircone (100 000 unités vendues par an) tout en utilisant l'usinage en fritté (l'usinage et le polissage de la zircone étant cependant bien plus aisés que ceux des composites alumine-zircone, et ces étapes internalisées dans l'entreprise). Remarquons aussi que l'utilisation d'un tel protocole peut générer des contraintes résiduelles dans le solide qui peuvent se révéler critiques par la suite. Cependant il a été observé que dans les têtes de zircone, les contraintes de compression introduites par l'usinage en fond de cône (transformation q-m pendant l'usinage) étaient bénéfiques pour les propriétés mécaniques et la tenue au vieillissement.

Des découpes de pièces massives de grand diamètre ont été réalisées lors de cette étude ainsi que l'usinage en fritté de tête fémorales. Ce sont des étapes longues, qui

nécessitent savoir-faire et attention. Les pièces obtenues sont donc peu nombreuses, difficilement reproductibles et caractérisées par de fortes contraintes résiduelles de proche surface suite au mode d'usinage utilisé.

2.2.2 Mise en forme par usinage en cru [235]

L'usinage à cru, c'est-à-dire l'usinage avant déliantage et frittage, présente l'intérêt de s'affranchir d'une grosse partie de l'usinage après frittage. Il nécessite cependant de prendre des précautions lors de la fixation de la pièce, relativement fragile. L'utilisation de supports adaptés (aspiration d'air, mors autobloquant...) est préférable à l'enrobage. En effet le cru poreux est en partie perméable à la résine, qui une fois prise dans les porosités ouvertes du cru vient altérer son comportement lors du frittage (écaillage en surface, coloration...).

Les paramètres d'usinage doivent être convenablement choisis afin d'éviter éclats, fissure ou détérioration de l'état de surface. L'usinage doit se faire de manière fragile, c'est à dire que le copeau doit se détacher de façon nette (rupture fragile) sans arrachement de grain ou formation de fissure. Il faut une énergie de rupture élevée et un mode de rupture fragile. Le mode de rupture privilégié est donc intragranulaire (la fissure se propage dans les granules).

L'usinage peut être réalisé par tournage, fraisage, perçage...généralement à sec. Le milieu sec est en effet favorisé afin d'éviter la désagrégation du solide cru, ou l'infiltration des liquides dans les porosités ouvertes. Le compact, bien que dans un état quasi friable, demeure très abrasif et la durée de vie des outils (acier à outil, cermets à base de carbure de tungstène ou de diamant) s'en ressent, bien moins cependant que dans le cas de l'usinage en fritté.

Pour donner une résistance suffisante au cru afin qu'il supporte l'usinage, il est nécessaire d'ajouter à la poudre céramique des additifs : un liant (qui donne la résistance mécanique), et aussi des plastifiants, lubrifiants, stabilisateurs, inhibiteurs, catalyseurs... Les paramètres qui influent sur les propriétés du cru sont la nature de la céramique, les additifs utilisés, la méthode de fabrication et les conditions de travail (T, humidité...).

La possibilité d'usiner des crus à été envisagé dans cette étude en réalisant des cylindres à partir de sphères pressées, Il en ressort que la formulation sans liant ne permet pas l'usinage de pièces à l'état cru. En effet, les pièces obtenues sont extrêmement fragiles et friable, et se cassent lors de l'usinage (1 pièce sur 10 seulement ressort de l'usinage appliqué). Des essais d'usinage de cylindres à partir d'une sphère ont montré qu'un cylindre ne dépassant pas la longueur du tiers de la sphère pouvait être obtenu (1 essai sur trois permet un tel résultat), mais qu'un usinage sur des longueurs plus importantes entraînait la destruction de la sphère. L'usinage de crus obtenus à partir de poudres déliantées n'est donc pas envisageable pour une production à grande échelle car n'est ni reproductible ni rentable.

Ces difficultés rendent l'étude des crus extrêmement difficile. Pour envisager l'usinage à cru il faudrait revoir la formulation des poudres, ce qui n'a pas été choisi par l'entreprise dans le cadre du projet. [198, 224]

2.2.3 Mise en forme par usinage en pré-fritté

D'une part l'usinage en fritté est long et couteux. D'autre part, l'usinage du cru avec la formulation choisie ne permet pas d'obtenir des résultats satisfaisants. L'usinage en pré-fritté se présente donc comme une alternative prometteuse.

Des essais d'usinage de cylindres dans des sphères ont été réalisés sur des sphères pré-frittées selon le même protocole que celui appliqué sur les crus. Il en ressort que l'usinage en dégourdi permet d'atteindre des longueurs de cylindres dépassant les 2/3 du diamètre de la sphère comme illustré Figure 37.



Figure 37: Photo d'un cylindre usiné dans une sphère céramique pré-frittée 10ZTA

L'usinage facilité par le pré-frittage a donc ouvert une voie vers l'étude et la comparaison des avantages et caractéristiques du pré-frittage face à l'usinage cher et difficile des pièces frittées.

Une étude poussée du pré-frittage sera conduite en deux étapes: une étude de l'influence du pré-frittage sur les propriétés intrinsèques du matériau (microstructure, propriétés mécaniques), et une étude expérimentale de l'évolution du gradient de densité entre pré-fritté et fritté. Cette étude sera parallèle et complémentaire d'une modélisation du processus de frittage d'une pièce de fort diamètre afin de déterminer la présence et l'importance conjointe du gradient de densité et du gradient thermique.

2.2.3.1 Définition du Préfrittage et détermination du cycle

Le pré-frittage, couramment appelé dégourdi, consiste en la création de « ponts » entre les grains, ce qui confère une certaine résistance mécanique au matériau sans augmenter beaucoup sa densité. Il peut être réalisé à relativement basse température, cependant, une température trop basse conduit à un dégourdi tendre et fragile, ce qui peut éventuellement faciliter l'apparition de défauts d'aspect lors du frittage ultérieur. A contrario, une température trop élevée mène à une céramique dont la porosité est insuffisante et difficile à usiner.

Dans la littérature, il est estimé que cette étape de formation de ponts est terminée pour une densité relative voisine de 70% alors que les pièces frittées atteignent une densité qui est proche de 100% de la densité théorique. Cette valeur cible est assez technologique, car c'est plutôt une faible densification (faible retrait) qui est recherchée. Le pré-frittage correspond généralement à un retrait volumique de l'ordre de 4-8%. Il est nécessaire de l'adapter à chaque matériau étudié. Pour ce faire il faut créer un solide et suivre son retrait sur une courbe de dilatométrie afin de déterminer la température idéale de pré-frittage. Une telle courbe a été réalisée sur des composites 10ZTA et a permis de définir la température de pré-frittage adaptée à ce matériau (Figure 38). Pour un retrait volumique de l'ordre de 7% (2.3% linéaire), il faut se placer aux alentours de 1200 +/- 20 °C, comme représenté Figure 38. Le matériau est alors suffisamment cohésif pour réaliser l'usinage souhaité.

Le cycle de pré-frittage correspondra donc par la suite à une rampe de 5°C/min jusqu'à 1220°C suivie d'une rampe de 5°C/min jusqu'à 20°C, qui est en pratique assimilée à un refroidissement naturel. Par précaution le cycle pourra subir l'ajout en début de frittage d'une montée lente (1°C/min) jusqu'à un palier de 1h à 200°C avant le pré-frittage et le frittage. L'ajout de cette étape a pour objectif de permettre l'évaporation de l'eau résiduelle, probablement présente dans les pièces avant frittage.

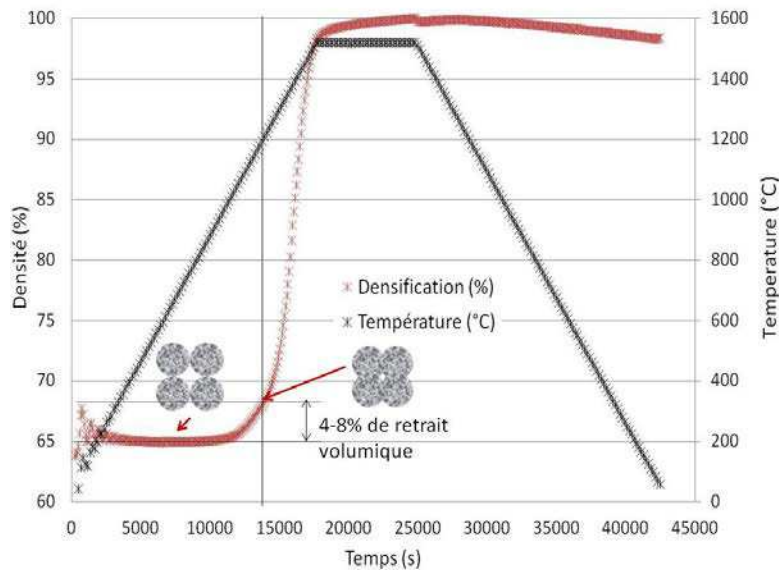


Figure 38: Courbe de densification d'un composite ZTA à 10vol% de zircone, lors du test de dilatométrie.

2.2.3.2 Résultats des tests d'usinage en dégourdi

Il est à noter que l'utilisation du pré-frittage permet une grande facilité d'usinage face aux crus en particulier dans le cas de crus composés de poudres déliantées. En effet, les essais d'usinage de cylindres dans une sphère crue et dans une sphère dégourdie ont montré que l'usinage en dégourdi permettait d'obtenir les cylindres les plus long tout en limitant les ruptures des têtes comme illustré Figure 39.

Des essais complémentaires réalisés par MedicalGroup ont permis de montrer la possibilité d'usiner un cône dans une sphère préfrittée, et en allant plus loin, d'usiner un cotyle à partir d'une sphère. Ces essais ayant donné des résultats satisfaisants, les conditions (temps, température) du pré-frittage n'ont pas été plus optimisées.

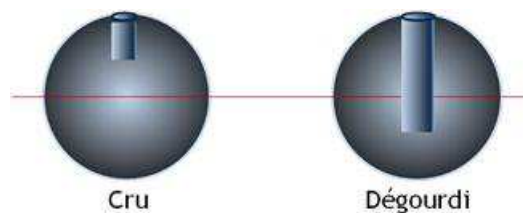


Figure 39: Longueur de cylindre usinable le long du diamètre d'une sphère en céramique 'cru' et d'une sphère en céramique 'dégourdie'

Grâce à ses avantages précieux lors de l'usinage, cette étape de pré-frittage pourrait être rajoutée au protocole d'élaboration, afin de permettre une première rectification rentable en termes de coût et de temps, des pièces à élaborer. En effet, par rapport au procédé actuel (usinage en fritté : rodage, polissage des billes puis usinage du cône) ce procédé offre un avantage en terme de coût qui reste encore à évaluer. Cependant, si le cône est usiné à l'état pré-fritté, cela oblige à revoir la procédure de polissage (le rodage n'étant probablement plus applicable, dû à la présence du méplat).

Cette étape pourrait non seulement permettre l'usinage du solide pressé en une sphère parfaite avec ou sans cône, mais aussi permettre de retirer de la matière avant frittage et ainsi diminuer l'épaisseur du solide à fritter et par là même diminuer les contraintes associées. Retirer de la matière pour l'usinage du cône permettrait de diminuer le gradient thermique, et donc le gradient de densité, et ainsi diminuer les contraintes internes au matériau. De plus, l'usinage en dégourdi doit permettre de fabriquer des pièces de géométrie plus complexe, comme des cupules. Cependant un grand soin doit être apporté aux cotes afin de respecter les dimensions du solide après frittage.

3 Impact du pré-frittage sur le frittage

L'application systématique de l'usinage en dégourdi ne sera possible qu'après une étude de la microstructure et des propriétés des solides pré-frittés, afin d'être assuré que cette étape, une fois intégrée au protocole d'élaboration, n'aura aucune incidence néfaste sur le solide final.

3.1 Etude des propriétés microstructurales

3.1.1 Mise en place expérimentale

Pour l'étude de la microstructure, des têtes de prothèse de hanche de deux diamètres différents ont été élaborées. Les sphères de diamètre 28mm étant bien connues, leur étude comparée à celle des sphères de 36 mm permet de créer un référentiel.

Deux sphères de 28mm et deux de 36mm sont élaborées. Une de chaque est pré-frittée (28PF et 36PF), puis les quatre sont frittées ensemble (28PF, 28F, 36PF et 36F).

Les têtes sont coupées en deux parties égales. La première moitié est conservée intacte, tandis que l'autre est polie et dédiée aux différentes observations (DRX et MEB) qui devraient permettre d'observer les impacts de ces deux types de traitements sur la microstructure.

Les zones devant être étudiées par DRX sont délimitées par un masque de laque d'argent.

Les observations sont sur trois zones, représentées Figure 40 :

- Zone 1 : le centre de la tête
- Zone 2 : le $\frac{1}{4}$ du diamètre de la sphère
- Zone 3 : proche de la surface

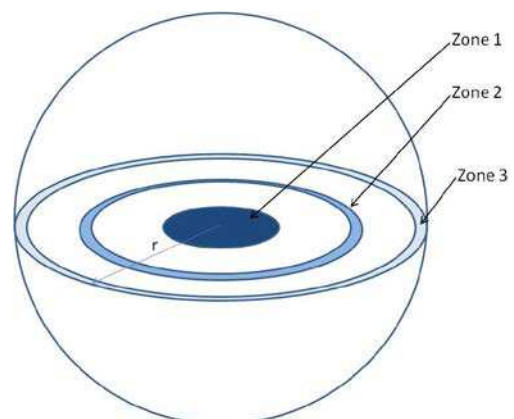


Figure 40: Schéma des différentes zones étudiées pour la mesure de phase monoclinique (DRX) et de taille de grain (MEB)

3.1.2 Taux de phase monoclinique

Lors de la mesure du taux de phase monoclinique, une part importante de l'étude a été dédiée à l'importance de l'usinage sur l'évolution de ce taux. Ainsi, des mesures de diffraction ont été réalisées directement après polissage, et après un recuit (1200°C/30min, conditions déterminées lors d'études précédentes) permettant de relâcher les contraintes induites par l'usinage. Il en ressort les taux de phase monoclinique donnés ci-dessous.

- ✓ Les sphères sont découpées, polies, puis une première mesure est effectuée sur la surface globale de l'échantillon:

Échantillons	Zones	28 PF	28 F	36 PF	36 F
Taux de phase monoclinique après polissage et avant recuit	1 mesure sur la surface globale	18%	19%	24%	29%

- ✓ Ci-dessous sont présentés les résultats obtenus par DRX pour les surfaces polies et soumises au recuit. Trois mesures sur la surface globale sont effectuées.

Échantillons	Zones	28 PF	28 F	36 PF	36 F
Taux de phase monoclinique après polissage et recuit	Moyenne de 3 mesures prises sur la surface plane	$8 \pm 1\%$	$8,3 \pm 2\%$	$10,8 \pm 0,3\%$	$11,2 \pm 0,4\%$

La chute du taux de phase monoclinique après recuit est considérable. Ceci illustre l'importance des processus d'usinage et de polissage sur la mesure du taux de phase monoclinique : un usinage / polissage un peu trop sévère peut transformer la surface, et ainsi affecter la mesure en introduisant un taux de phase monoclinique plus élevé en surface (là où il est mesuré par DRX) que dans le volume.

- ✓ Les échantillons sont ensuite polis une seconde fois, afin d'observer l'influence d'un polissage fin sur une surface qui n'est pas précontrainte par l'usinage. Trois mesures sont réalisées sur chaque zone à caractériser.

Échantillons	Zones	28 PF	28 F	36 PF	36 F
Polissage après recuit	Zone 3	$9,1 \pm 0,4\%$	$7,6 \pm 0,3\%$	-	-
	Zone 2	10,5%	$9,1 \pm 0,3\%$	$12,8 \pm 0,1\%$	$12,5 \pm 0,6\%$
	Zone 1	$11,7 \pm 0,1\%$	$9,8 \pm 0,7\%$	$13,9 \pm 0,1\%$	$14,7 \pm 0,3\%$

Les tendances différentes apparaissant entre les états préfrittés/frittés et les états frittés pour les deux diamètres étudiés relèvent très certainement de la qualité du polissage, car elles ne sont pas observées lors des autres expérimentations.

Néanmoins, il semble qu'il y ait apparition d'un léger gradient de phase monoclinique dans les têtes de 36mm et dans les têtes de 28mm.

- ✓ Des tests de mesure du taux de phase monoclinique ont été effectués sur la surface extérieure (non plane donc) cette fois des têtes (surface non polie, et sans recuit, car ce sont les moitiés des têtes découpées qui étaient restées intactes, et non celles étudiées précédemment). Trois mesures sont réalisées sur chaque zone à caractériser. Les résultats obtenus sont les suivants :

Échantillons	Zones	28 PF	28 F	36 PF	36 F
Surface extérieure (ni polissage, ni attaque thermique)	Moyenne sur trois mesures	$5,5 \pm 0,67$	$8,9 \pm 0,13$	$10,3 \pm 0,64$	$8,8 \pm 0,24$

Il semblerait donc qu'il existe un faible gradient du taux de transformation dans les sphères, avec une transformation de la zircone plus importante au centre de la sphère.

L'usinage surtout semble avoir un impact primordial sur la transformation de phase de la zircone. Un recuit permet de diminuer l'influence de l'usinage sur le taux de transformation. En effet, les taux de phase monoclinique après recuit sont comparables aux taux mesurés sur les zones vierges de tout usinage (extérieur de la sphère). Il est à noter cependant, qu'un polissage fin après recuit vient modifier légèrement le taux de phase monoclinique mais dans des proportions bien inférieures aux taux mesurés avant recuit.

Dans la littérature [218] il est expliqué qu'un polissage peut altérer une structure sur une distance trois fois supérieure au 'grain' choisi. Ainsi, la rectification modifie l'échantillon usiné sur une profondeur de $150\mu\text{m}$, puis les étapes de polissage successives, bien que produisant un enlèvement de matière, viennent additionner une transformation sur des zones plus fines. Pour mesurer l'influence exacte de l'usinage et du polissage sur les transformations de surface du matériau, il faudrait mesurer l'épaisseur du dit matériau au fur et à mesure des étapes de polissage afin de déterminer *in fine* l'épaisseur de la zone influencée.

Il est important de remarquer la présence d'une différence faible mais significative entre les diamètres 28mm et 36mm, mais que cette différence n'apparaît pas entre les états PF et F.

3.1.3 Etude des Microstructures

Les clichés réalisés nous permettent d'avoir une idée de la qualité du composite à différents endroits de la sphère. Les défauts de structure sont très peu nombreux et répartis aléatoirement, de manière identique dans les solides pré-frittés et frittés ou juste frittés. Quelques exemples de défauts sont donnés sur la Figure 41. On remarque des défauts de pressage (la forme de la granule reste marquée après frittage) et des défauts de dispersion (manques de zircone ou d'alumine dans des granules). Des défauts liés à des pollutions pendant l'attaque thermique sont observés tels que la réaction de verre avec l'alumine.

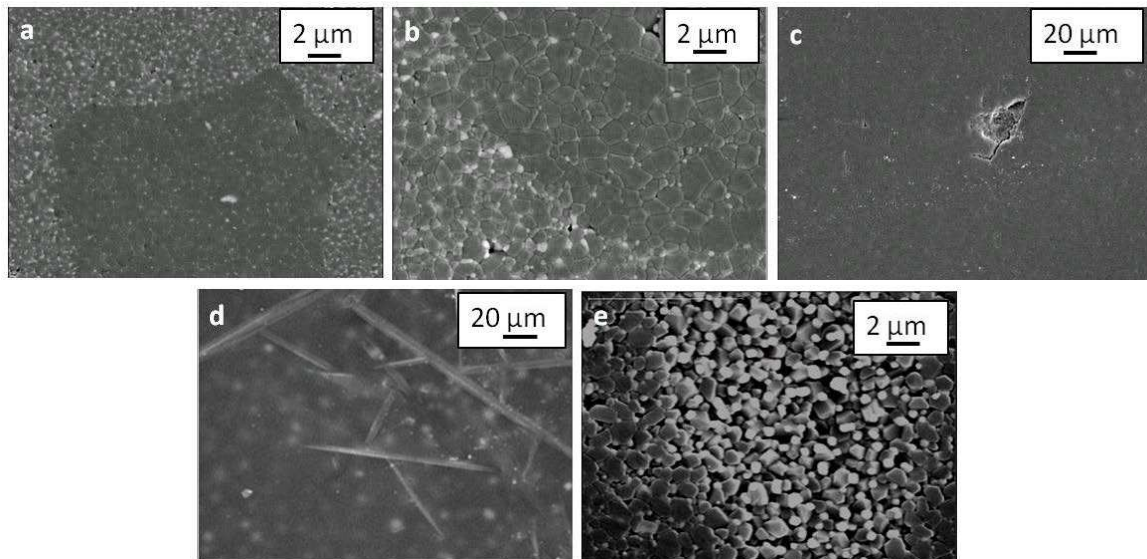


Figure 41: Types de défauts rencontrés dans les composites étudiés. a et b: granule appauvrie en zircon; c: joint entre granules générant de la porosité fermée ; d: pollution due aux réfractaires du four ; e: granule non compressée, zone non dense.

Le pré-frittage, d'un point de vue qualitatif, ne semble donc pas avoir d'influence significative au niveau de la microstructure. L'étude de la taille des grains nous permettra de vérifier cette allégation. Il est à retenir que la zirconie est bien dispersée, la microstructure fine (Figure 42), et les défauts rares (la plupart des défauts observés sur la figure 42, au vu de la densité des échantillons, sont en fait dus à de l'arrachement de grains lors du polissage).

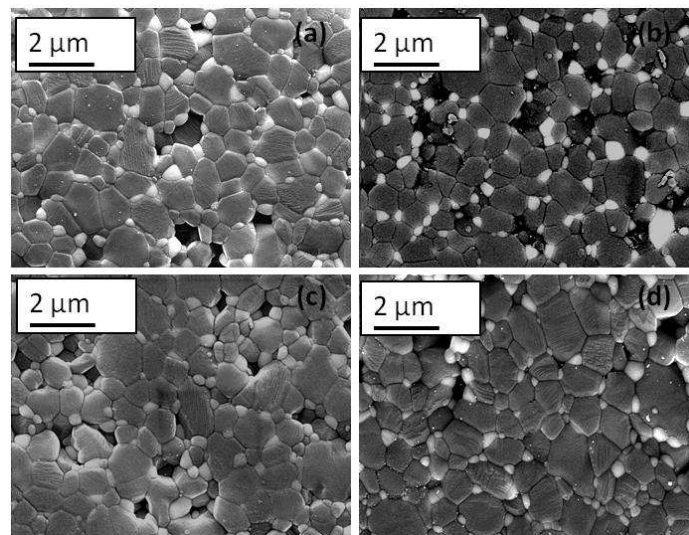


Figure 42: Microstructures obtenues pour les échantillons : (a) 28 PF, (b) 28 F, (c) 36 PF et (d) 36 F.

La taille de grain est mesurée sur différents clichés pris en plusieurs zones des échantillons. Les trois zones concernées par la DRX sont reprises à hauteur de deux clichés par zone. Pour suivre la norme, les résultats obtenus pour deux clichés d'une même zone ont été fusionnés, et le nombre de grains atteint une valeur de 100 en moyenne par zone. Les tailles de grains mesurées sont multipliées par un facteur de 1.56 afin d'obtenir la taille réelle des grains mesurés [220]. Voici les résultats obtenus, avec les écarts-types, le tout donné en microns:

	Zone	Alumine		Zircone	
		Taille de grain	Ecart-type	Taille de grain	Ecart-type
28 PF	1	1,15	0,5	0,39	0,2
	2	1,05	0,5	0,37	0,2
	3	1,28	0,5	0,37	0,2
28 F	1	1,12	0,5	0,44	0,2
	2	1,11	0,5	0,51	0,3
	3	1,28	0,5	0,42	0,2
36 PF	1	1,12	0,5	0,39	0,2
	2	1,29	0,5	0,37	0,2
	3	1,25	0,5	0,34	0,2
36 F	1	1,09	0,5	0,41	0,2
	2	1,15	0,6	0,37	0,2
	3	0,94	0,5	0,33	0,2

Tableau 13: relevés de tailles des grains d'alumine et de zircone (μm) pour les zones des échantillons.

Les résultats DRX et MEB montrent qu'il n'y a pas de tendance très marquée entre les trois zones étudiées, et ce que le solide soit de 28mm ou 36mm, ou bien pré-fritté et fritté, ou juste fritté.

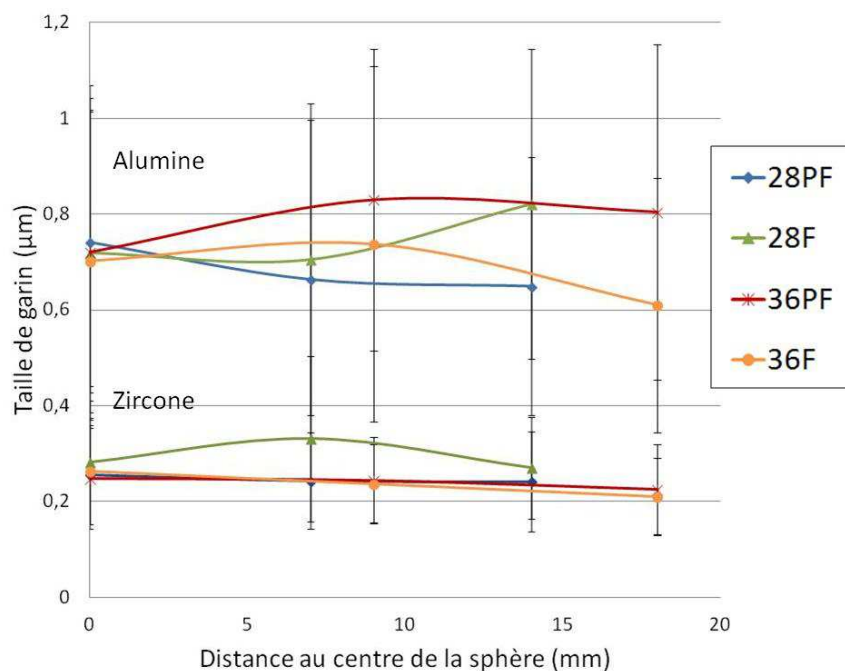


Figure 43: Evolution des tailles de grain d'alumine et de zircone pour les différents échantillons étudiés en fonction de leur position dans la sphère

3.2 Etude des propriétés mécaniques

3.2.1 Mise en place expérimentale

Des cylindres de 30 mm de diamètre sont élaborés par pressage isostatique à partir de deux lots de poudre. Deux cylindres sont pré-frittés puis frittés simultanément avec deux autres cylindres. Tous les cylindres ont été soumis au HIP avant d'être ensuite découpés en disques de 5 mm d'épaisseur, puis polis (seule donnée disponible : $R_a = 0.02\mu\text{m}$) par un fournisseur extérieur (Rubis Précis). Les disques ainsi obtenus permettent une étude des propriétés mécaniques des pré-frittés et des frittés. En accord avec MedicalGroup, nous n'avons pas modifié l'état de surface (pas de resurfaçage, de polissage ou de recuit) après avoir reçu les échantillons, car l'idée était par ailleurs de qualifier un éventuel sous-traitant pour l'usinage des têtes fémorales.

3.2.2 Résultats des tests de flexion bi-axiale

Les mesures de taux de phase monoclinique sont effectuées après avoir utilisé les disques en flexion bi-axiale sur deux montages différents, avec un anneau de support de 28 (Montage 28) ou de 30 mm (Montage 30). Les disques sont bruts de découpe: ils n'ont subi aucun polissage ou traitement thermique supplémentaire que ceux réalisés auprès du fournisseur. Le taux de phase monoclinique est évalué à partir des diffractogrammes obtenus sur le diffractomètre Bruker à l'INSA.

	Lot 1	Vm%	σ_{rupt}	Lot 2	Vm%	σ_{rupt}
Préfritté et fritté	Montage 28	48 ± 3	565 ± 188	Montage 28	33 ± 10	536 ± 38
	Montage 30	48 ± 4	483 ± 142	Montage 30	28 ± 9	732 ± 87
Fritté	Montage 28	30	830 ± 84	Montage 28	33	897 ± 27

Tableau 14: Taux de phase monoclinique et contrainte à la rupture mesurés sur deux lots de poudre similaires, pour différentes protocoles de frittage. Les moyennes sont mesurées sur 5 échantillons.

Les résultats (Tableau 13) montrent une fois de plus l'influence significative de l'usinage sur le taux de phase monoclinique mesuré. La contrainte à la rupture en flexion biaxiale mesurée sur les échantillons PF est plus basse que celle mesurée sur les échantillons F. Cependant, lorsque l'on souhaite réaliser une étude de ce type, qui fait intervenir différentes étapes d'élaboration, lots de poudre... il faut savoir quelles étapes stratégiques pouvant influencer le matériau final sont à considérer avec attention.

Le premier critère se situe au niveau de la poudre, de sa qualité au niveau dispersion, atomisation et de sa pressabilité. Ensuite, vient l'étape de l'usinage, qui génère des contraintes importantes dans le matériau. Il est très important de noter que le matériau composite utilisé est très sensible à l'usinage : une variabilité même assez faible de l'usinage entraîne une forte variabilité du taux de phase monoclinique en surface et donc une forte variabilité des résistances mécaniques.

Sur les disques frittés, un seul disque sur les 6 donnés à été passé au DRX. D'après les résultats obtenus, le lot 1 présente d'importants défauts. Il y a un effet marqué de la poudre sur le comportement à la rupture. Néanmoins, ce phénomène est moins important dans les pièces frittées, où le résultat correspond aux valeurs attendues par les spécifications de la norme qui est de 600MPa. Cette importante différence peut être due à l'usinage qui peut avoir varié entre les deux lots de pièces (les lots 1 et 2). Le lot 2 présente, sur le lot de PF, des résultats plutôt bons mais pas excellents (on respecte la norme avec des valeurs autour de 600MPa). Et sur les frittés, des résultats excellents (on se situe autour de 800MPa). De même que pour le lot 1, cette différence peut être due à l'usinage. Cette remarque est d'autant plus justifiée si l'on considère le taux de phase monoclinique.

La Figure 44 représente la contrainte à la rupture obtenue en fonction du taux de phase monoclinique mesuré, ce pour les disques PF. La dispersion des résultats semble augmenter avec le taux de phase monoclinique. Le taux de phase monoclinique est très élevé pour tous les échantillons, sans distinction de lot de poudre, de montage ou de traitement thermique, par rapport aux taux attendus généralement autour de 20%. D. Gutknecht [89] trouvait lui aussi des valeurs élevées. Il est à remarquer que le taux est le plus élevé dans les pièces issues du lot1.

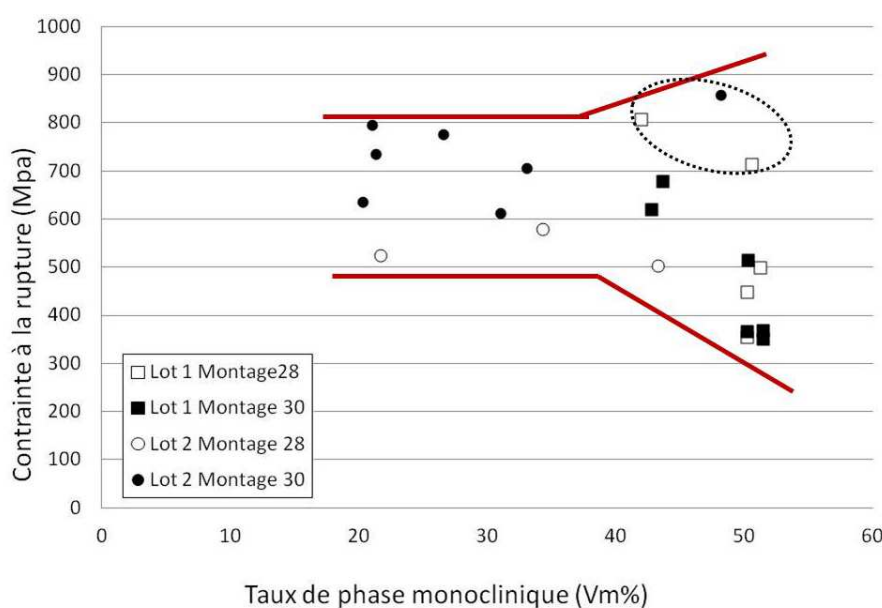


Figure 44: Contrainte à la rupture en fonction du taux de phase monoclinique mesuré sur les disques pré-frittés puis frittés (PF)

Pour de très fort taux de phase monoclinique induits par l'usinage (donc en surface), la contrainte à la rupture est majoritairement faible ou très élevée, ce qui corrobore les hypothèses faites dans la littérature.

En effet, si le matériau est assez tenace (ou s'il contient peu de défauts), la surface se retrouve en compression grâce à la transformation de phase q-m, générant ainsi de meilleures propriétés mécaniques et donc une contrainte à la rupture élevée. Le lot 2 présente des contraintes à la rupture très élevées, avec parfois un fort taux de phase monoclinique. Ceci serait donc dû au renforcement de la surface du matériau sous les contraintes de compression liées à l'usinage. Ceci traduit aussi une poudre bien dispersée, avec de bons critères

d'atomisation. C'est le cas de la zone en pointillé Figure 44. Si un recuit était réalisé, les contraintes de compression dues à l'usinage pourraient être relaxées, et une forte diminution de la contrainte à la rupture serait alors attendue.

Au contraire, si le matériau n'est pas assez tenace ou s'il contient trop de défauts ou encore si l'usinage est plus agressif, la surface se microfissure en surface et les propriétés mécaniques chutent. Ceci expliquerait la rupture à de faibles contraintes pour des taux de phase monoclinique élevés. Par exemple, pour le lot 1, une mauvaise dispersion et des défauts d'élaboration (granules pauvres en zircone, formes de granules non pressées sur les frittés...) associés à l'usinage ont généré une forte transformation du matériau générant des fissures et des défauts, eux-mêmes causes de contraintes à la rupture plutôt faibles.

Il est à noter qu'il n'y a pas de différence notable en fonction du montage, que l'anneau de support soit de 28 ou 30 mm.

3.3 Influence de l'usinage sur le taux de phase monoclinique et conclusion

Bien que les conditions d'usinage aient été demandées similaires entre le lot de pièces frittées, et le lot de pièces pré-frittées/frittées, ces deux commandes ont été réalisées séparément. L'usinage a donc été différent. Aucune donnée sur l'opérateur, l'état de vétusté de la machine, des outils d'usinage, et sur l'utilisation d'une seule et même machine pour toutes les pièces n'a été fournie. Les contraintes résiduelles dues à l'usinage peuvent être à l'origine de transformations à la surface du matériau. Cette hypothèse semble justifiée par la mesure du taux de phase monoclinique dans le lot 1 PF. Les pièces réalisées avec cette poudre, bien que présentant certains défauts, ont subi de fortes transformations, et présentent un taux de phase monoclinique élevé en moyenne en surface. Néanmoins, le taux de phase monoclinique n'a pas été mesuré en surface pour toutes les pièces frittées. Pour le lot 2, le taux de phase monoclinique semble proche entre les lots 2 PF (29%) et 2 F (33%). Les résultats de flexion bi-axiale sont alors plus proches (733 MPa et 897 MPa).

L'étude de la microstructure a montré que la taille de grain entre les têtes de 28mm et les têtes de 36mm, qu'elles soient pré-frittées/frittées ou juste frittées est similaire. Les grains d'alumine ont donc une taille moyenne $< 1,3\mu\text{m}$ et les grains de zircone $< 0,5\mu\text{m}$. De plus, la microstructure est fine, et la zircone bien dispersée. Les défauts sont rares et relativement petits (10-20 μm à 50 μm pour les plus gros). Le taux de phase monoclinique semble peu évoluer, pour les têtes, entre le centre et le bord de la tête, et cette évolution est présente pour tous les échantillons. Si on compile le taux de phase monoclinique avec la taille de grain, on admet donc être en présence de microstructures similaires et de bonne qualité.

L'étude des propriétés mécaniques, quant à elle, a donné des résultats en apparence moins bons pour les échantillons pré-frittés, mais ces résultats peuvent être influencés par les contraintes engendrées par l'usinage. La transformation du matériau par l'usinage se solde d'un côté par un renforcement du matériau (par transformation de phase) et donc une augmentation de la contrainte à la rupture (proche de 800MPa). D'un autre côté, l'usinage peut entraîner la formation de fissures et de défauts dans le matériau et être la cause principale de sa rupture à faible contrainte ($< 600\text{MPa}$). Les conditions d'usinage n'ayant pas été bien documentées dans cette étude et les taux de phase monoclinique étant élevés et pas systématiquement mesurés sur tous les échantillons, il est difficile de conclure.

Disques PF	"As received"	Poli+attaque thermique
Lot1	41,9	7,2
	50,2	7,1
	51,4	7,1
Lot 2	33,0	8,1
	21,6	8,1
	43,3	8,0

Tableau 15: Taux de phase monoclinique évalués en sortie d'usinage "as received" et après recuit, sur les disques PF utilisés en flexion biaxiale. Exemple de trois disques par lot de poudre étudié.

Les disques PF de flexion bi-axiale ont tous été analysés par DRX (Tableau 14). Les taux de phase monoclinique variaient de façon importante d'un échantillon à l'autre. Un premier test a donc été de reprendre des échantillons extrêmes testés en flexion bi-axiale, et de vérifier après polissage et recuit à 1470 °C pendant 30min, que les taux seraient proches.

Les taux sont beaucoup plus proches une fois modifiés que « as received ». Les contraintes dues à l'usinage ont donc pu être amoindries par d'une part un usinage plus fin et d'autre part un traitement thermique adapté.

De cette façon il est démontré que non seulement l'usinage a une très forte incidence sur la qualité finale des pièces voire même leurs propriétés mécaniques. Mais aussi que les lots de poudre ne sont pas si différents comme les résultats de flexion bi-axiale le laissaient entendre. Les tailles de grains similaires, et ces taux de phase monoclinique proches, accordent à penser qu'avec un recuit, les résultats de flexion bi-axiale des disques pré-frittés/frittés auraient pu être bien différents, et se rapprocher encore plus des résultats obtenus pour les disques frittés (également après recuit).

Quelques études complémentaires sont proposées:

- ✓ Réaliser un test de flexion bi-axiale sur échantillons F et PF ayant subi un recuit avant le test afin de s'affranchir de l'influence du taux de phase monoclinique qui peut varier entre les échantillons
- ✓ Une étude sur le taux de phase monoclinique des disques frittés
- ✓ Mesurer la densité des disques élaborés par les deux méthodes

Ces derniers tests étaient censés être réalisés après la mise en place du test de ressuage chez MedicalGroup. Cependant, la mise en veille du projet industriel dans la société ayant mis un terme à cette étude, il n'a pas été possible de finaliser ces axes de recherche.

4 Détermination expérimentale de la présence de gradients de densité dans une tête fémorale

Etant donné que l'influence du pré-frittage sur la structure et les propriétés du solide fritté est difficilement mesurable, pour toute la suite de l'étude, les pièces seront systématiquement pré-frittées avant le frittage final, afin de permettre leur usinage. Cette étude est réalisée pour évaluer les écarts de densité éventuels pour des sphères de grand diamètre.

4.1 Principe et mise en place expérimentale

Le principe est le suivant : en mesurant le retrait entre le cru et le fritté, et en supposant que la densité finale est de 100% (l'hypothèse semble réaliste, puisque les sphères frittées atteignent une densité finale supérieure à 98%, elle a ensuite été vérifiée avec les échantillons qui présentent une densité entre 99 et 100% de la densité théorique), on peut ainsi remonter par calcul à la densité du cru. Afin de répondre à la problématique posée, il a été décidé d'étudier la densité et le retrait le long du diamètre de la tête. En effet, si les fissurations obtenues jusqu'à présent, sont liées, à un gradient de densité dans la pièce, ce gradient devrait être présent à travers toutes les étapes d'élaboration, ou apparaître à des moments décisifs de l'élaboration, tels que :

- La compression de la poudre pour atteindre une forme, et le cru
- Le frittage

C'est pourquoi il a été décidé d'usiner des cylindres le long du diamètre de têtes pré-frittées afin de pouvoir mesurer de différentes manières la densité du solide aux différents endroits de la sphère. La Figure 45 représente une sphère prise dans un bloc de résine avant usinage.



Figure 45: Photo d'une sphère dans son bloc de résine avant usinage

Plusieurs sphères ont été réalisées avec une même poudre afin de tester l'usinage et la reproductibilité des résultats. Les mesures de densité sont réalisées par méthode géométrique, avec une précision de 1% :

Tête	Têtes de 28mm			Tête	Têtes de 36mm		
	Densités des crus	Densités des PF	Densité des Frittés		Densités des crus	Densités des PF	Densité des Frittés
1	59	61	-	1	59	61	-
2	58	61	98	2	56	59	-
3	58	61	-	3	59	60	100
4	59	62	-	4	58	60	-
5	58	61	99	5	58	60	-
6	58	61	-	6	58	60	99
7	59	63	-	7	58	60	-
8	58	60	99	8	59	61	99
9	59	61	-	9	57	59	-
10	59	62	-	10	58	61	-
Moyenne	58.5+/-0.5	61.3+/-0.8	99 +/- 0.6	Moyenne	58+/-0.9	60.1+/-0.7	99+/-0.5

Tableau 16: Mesures de densité à cru, préfritté et fritté des sphères réalisées.

En se fondant sur les moyennes des mesures et en considérant les écarts-types mesurés ainsi que l'imprécision de mesure due à la méthode géométrique, on observe que les densités des crus des sphères de 28mm et de 36mm sont similaires.

Cependant, il semblerait que la densité des pré-frittés soit légèrement supérieure (1%) sur les sphères de 28mm que sur celles de 36mm. Cette faible différence pourrait s'expliquer de deux manières. La première hypothèse est que l'incertitude de mesure géométrique est plus importante sur les sphères de 36mm car leur géométrie n'est pas parfaite. En effet, les sphères de 28mm sont plus 'rondes' que les sphères de 36mm, qui possèdent une forme plus ovoïde. La seconde hypothèse est que la température de pré-frittage a été déterminée par dilatométrie sur un échantillon de petite géométrie. La différence de diamètre entre les deux composés pourrait être à l'origine d'une conduction de la chaleur différente et donc d'un retrait (d'une densification) moins important pour les têtes de 36mm à une même température donnée. Pour obtenir une même densité sur les PF de 28 et 36mm, il faudrait tenir compte du diamètre et augmenter la température de pré-frittage des sphères de diamètre 36mm. Les densités des crus et des PF sont donc considérées comparables pour l'expérimentation car l'état de pré-fritté est atteint et permet l'usinage des sphères pour les deux diamètres étudiés.

Deux protocoles sont définis (Figure 46) pour pouvoir observer le retrait dans toute la tête. Ils reposent tous deux sur l'obtention d'un cylindre qui est ensuite:

- Soit coupé en tranches dont les mesures d'épaisseur et la masse sont relevées. Les coupes sont ensuite soumises à un frittage naturel dans un dilatomètre pour un suivi de retrait linéaire.
- Soit pesé et mesuré à intervalles réguliers (tous les 2 mm) marqués sur l'échantillon avant frittage naturel en four. Les mesures sont ensuite reprises après frittage à l'emplacement des marques laissées sur le cru au préalable.

Les échantillons sont pesés et mesurés en longueur, largeur et épaisseur quel que soit le protocole.

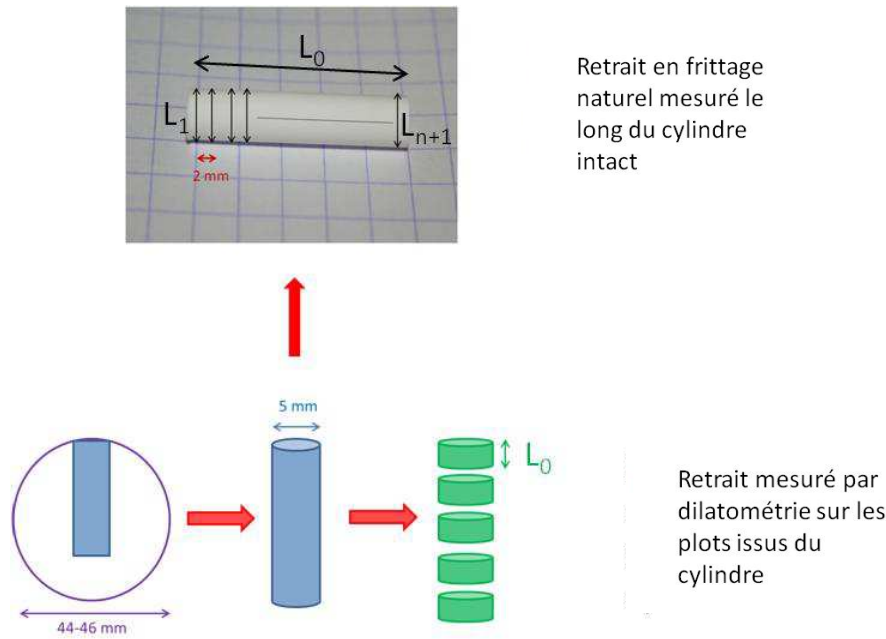


Figure 46: Schéma des étapes de préparation des échantillons pour la dilatométrie et l'étude du retrait à partir de sphères pré-frittées

4.2 Etude expérimentale sur le retrait

La courbe présentée Figure 47 représente le retrait en fonction de la position de l'échantillon pour les plots issus des cylindres, usinés dans les sphères de 28 et 36 mm frittés par dilatométrie. Par commodité, on désignera par « sphère de 28 mm (resp 36) » une pièce dont le diamètre final après frittage et usinage sera de 28 (resp. 36) mm. Leur diamètre initial respectif est de 36 et 44 mm ce qui peut expliquer une position de mesure parfois supérieure au diamètre de la sphère une fois frittée.

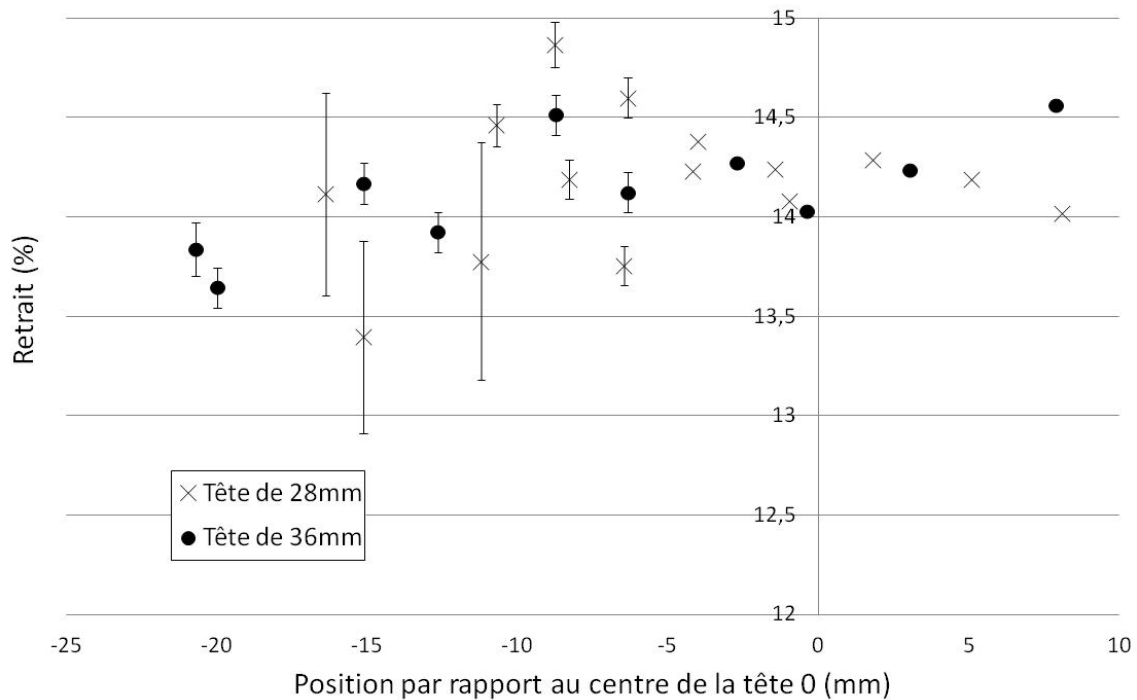


Figure 47: *Retrait mesuré par dilatométrie des plots usinés dans des cylindres eux-mêmes issus de sphères de 28 et 36mm.*

Les allures sont similaires pour les échantillons issus des sphères de 28 et 36mm. La différence de retrait entre le centre et la surface est de 1,5% pour les têtes de 28 et de 1% pour celles de 36.

La courbe Figure 48 représente le retrait mesuré à intervalles réguliers sur les cylindres frittés en four.

Concernant l'étude sur le frittage des cylindres, les courbes présentent une tendance, peu marquée mais significative. Le retrait augmente légèrement au centre de la tête, par rapport à la surface. La densité finale étant de 100% dans l'intégralité du solide, le retrait sera plus important si la densité initiale est plus faible. Le retrait étant plus important au centre, la densité à cru après pressage semble donc un peu plus faible au centre. La différence de retrait entre le centre et la surface est de l'ordre de 1% pour les têtes de 28 et de 2% pour les têtes de 36mm. La différence de densité à cru doit donc être de l'ordre de 3 et 6% respectivement. Il est à noter que la courbe du retrait en fonction de la position devrait logiquement être symétrique par rapport au centre de la tête, et que le centre de la tête devrait être le point où ce retrait est le plus marqué. Or au vu des barres d'erreur, cette observation n'est pas complètement vérifiée.

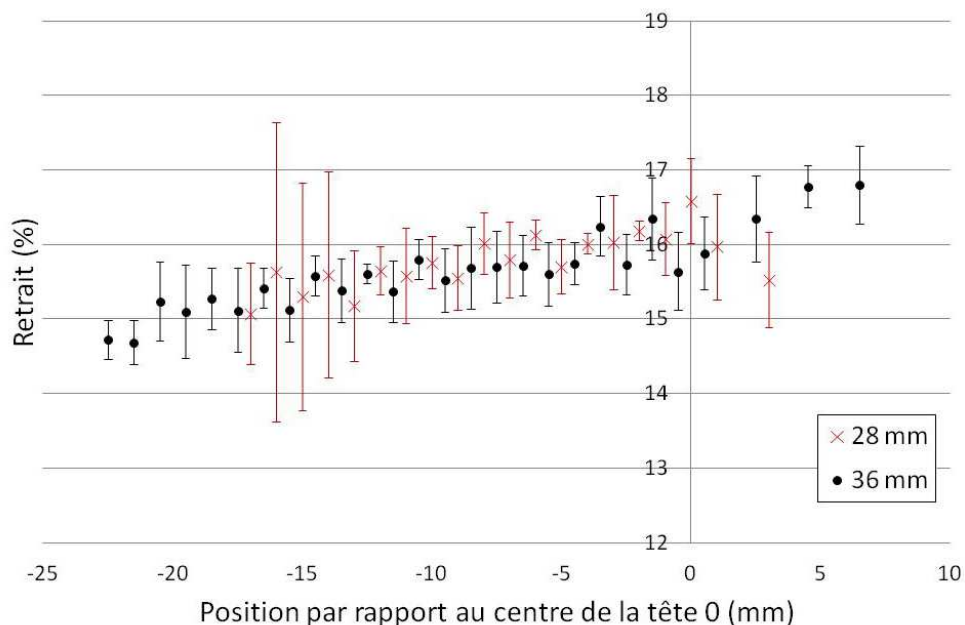


Figure 48: Evolution du retrait sur des cylindres issus de sphères de 28mm (moyenne sur 4 cylindres) et sur des cylindres issus de sphères de 36mm (moyenne sur 4 cylindres). La position est repérée dans le cylindre cru.

Les expériences menées jusqu'à présent tendent à prouver l'existence d'un faible gradient de densité dans les pièces de diamètre important mais aussi dans les pièces de faible diamètre. Ce gradient, bien que limité par les barres d'erreurs, semble légèrement plus marqué dans les pièces de diamètre supérieur, mais ne semble pas néanmoins avoir une influence sur leur élaboration.

Toutefois, il faudrait être prudent à l'avenir et reconduire une étude plus approfondie pour des pièces de diamètre plus important avec des géométries semblables.

D'autre part, l'utilisation de l'usinage en dégourdi devrait permettre de diminuer ce gradient : l'usinage du cône et du méplat avant frittage permettrait de retirer les zones les moins denses de la tête. (Figure 49)

En effet l'ajout de cette étape au processus d'élaboration permettrait d'usiner les pièces à moindre coût et rapidement, et de diminuer l'épaisseur de la pièce avant le frittage. Cette pièce serait usinée de telle façon qu'après frittage elle soit au plus proche des cotes voulues ; elle ne nécessiterait alors que de faibles réajustements. De plus, l'usinage du méplat et du cône serait alors permis, ce qui diminuerait sensiblement l'épaisseur (de 22 à moins de 5mm d'épaisseur) de matière et permettrait de diminuer au final le gradient de densité et les contraintes internes au matériau pendant frittage.

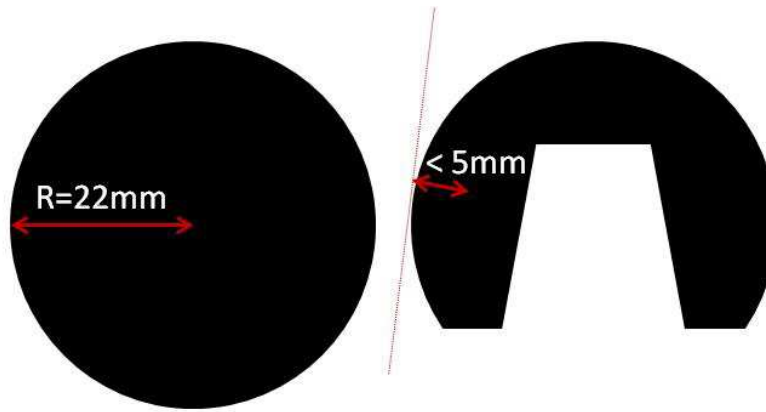


Figure 49: Sphère pré-frittée d'environ 44mm de diamètre (pour obtenir des sphères frittées d'environ 36 mm). La première est intacte, alors qu'un cône a été usiné dans la deuxième.

Il est important de faire remarquer que ces expériences sont menées sur des cylindres fins issus des têtes qui sont des systèmes épais. La conduction de la chaleur dans la tête n'est pas la même que celle appliquée aux cylindres considérés dans cette étude. Ici, une température homogène est appliquée à l'ensemble du cylindre, alors que dans la réalité, le cylindre, inclus dans la tête, suit un gradient de température dont le maximum est appliqué à la surface de la tête et progresse ensuite dans le matériau. De plus le retrait mesuré dans cette étude permet de vérifier l'existence d'un gradient de porosité. Mais en aucun cas il ne permet d'évaluer le retrait dans la sphère, car ces mesures ne permettent pas de prendre en compte l'influence du retrait du matériau environnant. C'est pourquoi une étude complémentaire avec simulation numérique par éléments finis est nécessaire à la bonne compréhension de ces différents phénomènes.

5 Etude des gradients thermiques lors du frittage d'un composant de grande taille

L'objectif général de cette étude est de modéliser le comportement d'un système soumis à diverses sollicitations (thermiques, mécaniques...) et de déterminer les gradients thermiques et les contraintes générées sur le système. La simulation est menée sur des sphères de 44 mm de diamètre initial (soit applicable directement à des têtes fémorales de diamètre 36 mm), mais devrait pouvoir s'adapter ensuite à des pièces de différentes géométries. Les calculs sont menés à l'aide du logiciel ANSYS.

5.1 Description du modèle EF

Il a donc été choisi de réaliser la modélisation du frittage d'une sphère pleine soumise à une rampe de température en surface suivant les conditions de Dirichlet et dont les propriétés thermique et mécanique varient en fonction de la température.

La première approche consiste donc à réaliser un modèle linéaire élastique, où la variation de densité lors du frittage est simulée par un coefficient de dilatation négatif évoluant avec la température.

5.1.1 Description générale du modèle

Dans le cadre de la simulation par la méthode des Éléments Finis (EF), la tête de prothèse de hanche est représentée comme une sphère de 44 mm de diamètre. En effet, les cruds des têtes de prothèse de hanche avant frittage ont un diamètre de 44 à 46 mm. Après frittage, celui-ci est de 37 à 38 mm suite au retrait de la pièce. Une marge de 1-2 mm est laissée afin de permettre le polissage de la sphère pour obtenir au final une tête de prothèse de hanche en produit fini de 36 mm de diamètre.

Grâce à sa géométrie et dans le but d'optimiser les temps de calcul, la simulation est réalisée en 2D-axisymétrique et se compose d'un couplage entre analyses mécanique et thermique en régime transitoire. Les résultats à observer (ou degrés de liberté aux nœuds) sont la température, la déformée, et les contraintes.

On réalise donc un maillage 'régulé', avec des éléments de couplage thermomécanique (éléments Plane 13), en considérant un solide élastique isotrope.

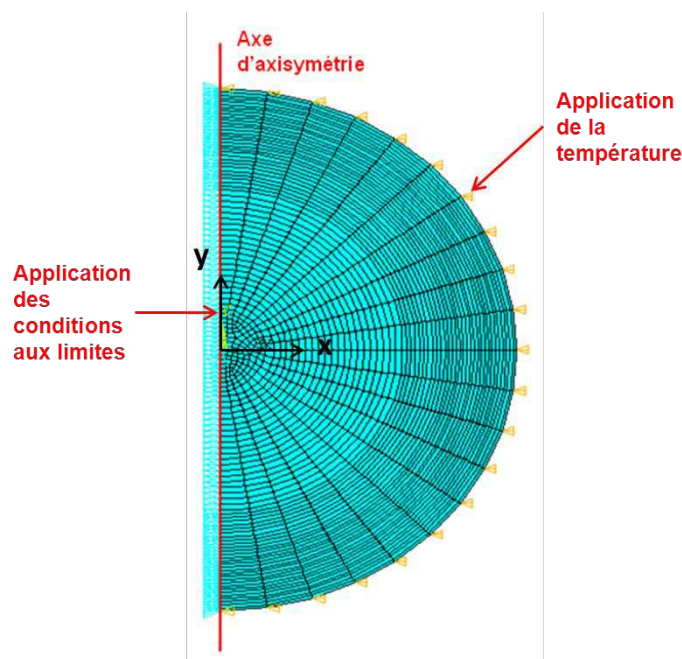


Figure 50 : Simulation EF : coupe d'une demi-sphère

Les conditions aux limites sont telles que :

- Le déplacement U_x et les rotations sont nuls pour tous les nœuds de l'axe vertical. Ceci est relatif à la condition d'axisymétrie.
- Les déplacements U_x et U_y sont nuls au centre de la sphère pour empêcher tout mouvement de corps solide.
- On supposera enfin que, relativement au problème thermique, les conditions aux limites sont des conditions de Dirichlet : ainsi à chaque instant la température à la surface de la sphère est celle imposée par le four.

5.1.2 Application du traitement thermique

La température appliquée celle du four, mesurée par des thermocouples isolés dans un lit de poudre lui-même contenue dans une gazette. Le cycle comprend la montée en température et le palier à 1520°C, deux phases pendant lesquelles l'essentiel du retrait du

matériau se produit. Cette température a été appliquée sous ANSYS grâce à l'utilisation d'un fichier annexe créé à l'aide du logiciel Matlab. Ce fichier associe à chaque temps une température, qui est lue par le programme ANSYS et appliquée directement au modèle.

Il est important de noter qu'une différence nette existe entre le cycle imposé et la température réelle mesurée par le thermocouple dans l'enceinte. Ceci s'explique par l'inertie du four. Le profil appliqué dans la simulation sera le profil mesuré.

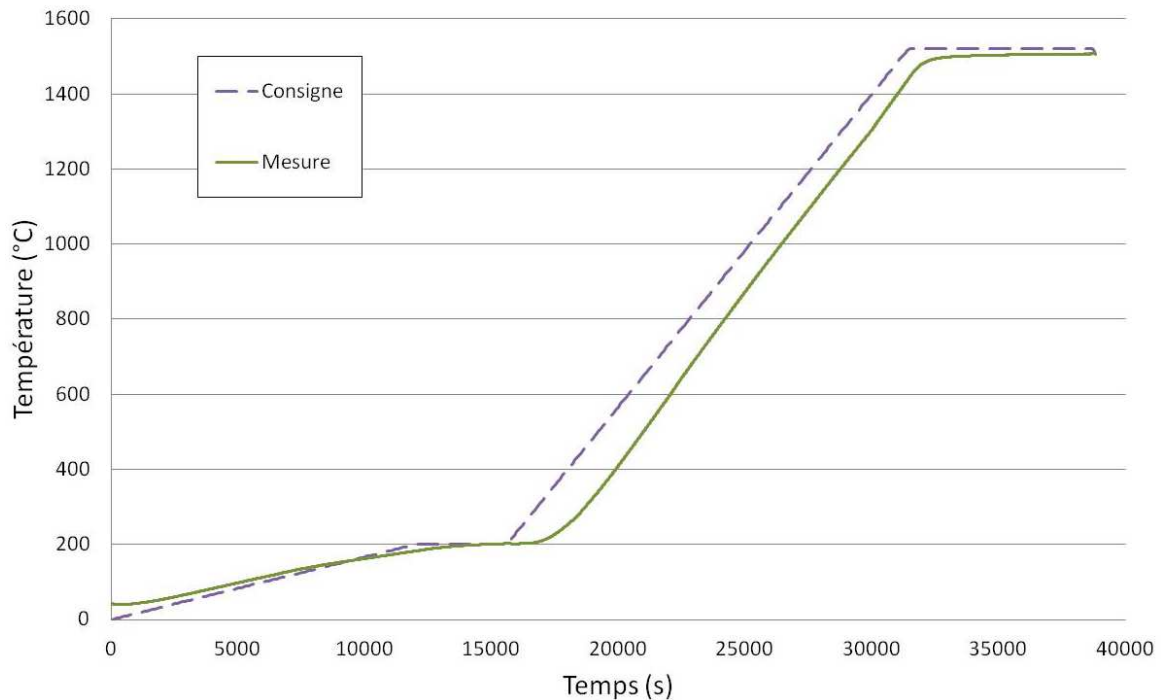


Figure 51: Comparaison entre la température mesurée au centre du four et la consigne demandée.

5.1.3 Propriétés mécaniques et thermiques du matériau

Le matériau utilisé pour réaliser les têtes de prothèse de hanche dont il est question est un matériau composé à 90 % d'alumine et à 10 % de zircone. L'une des difficultés principales de la réalisation de la simulation a donc été de trouver les valeurs appropriées pour les propriétés mécaniques et thermiques de ce matériau, soit par la consultation de publications, soit par l'appui de valeurs expérimentales, en s'aidant éventuellement de la loi des mélanges (proportion entre alumine et zircone).

De plus, il a fallu intégrer au modèle le fait que la plupart de ces valeurs varient pendant le processus de frittage, à la fois avec la température et avec la densité.

5.1.3.1 Variations des propriétés thermomécaniques avec la température

5.1.3.1.1 Coefficient de dilatation thermique

Le coefficient de dilatation thermique représente la capacité d'un corps à se déformer sous l'action de la chaleur. Dans la plupart des cas, un traitement thermique en température s'accompagne d'une dilatation du matériau. Dans le cas du frittage de matériaux céramiques, la réorganisation des grains sous l'effet de la chaleur s'accompagne d'un retrait volumique.

Nous avons donc représenté le retrait lors du frittage par un coefficient de dilatation négatif (dépendant de la température). Ce coefficient de dilatation thermique est défini tel que :

$$\alpha = \frac{\Delta L}{L \Delta T} \quad (25)$$

Il s'agit donc d'un coefficient de dilatation thermique sécant. Grâce aux mesures de dilatométrie (exposées précédemment), on obtient la déformation d'origine thermique du matériau en fonction de la température et on peut donc tracer le coefficient de dilatation thermique. A noter que le coefficient de dilatation thermique est défini de deux façons sous ANSYS :

- Le coefficient de dilatation thermique instantané qui introduit la déformation instantanée et la variation de température instantanée (d'un point à l'autre),
- Le coefficient de dilatation thermique sécant qui prend en compte la déformation et la variation de température totales (depuis le début du processus).

Pour l'élément choisi (plane 13), le logiciel ANSYS utilise le coefficient de dilatation thermique sécant, soit directement des données utilisateurs, soit en le recalculant à partir du coefficient de dilatation thermique instantané donné par l'utilisateur.

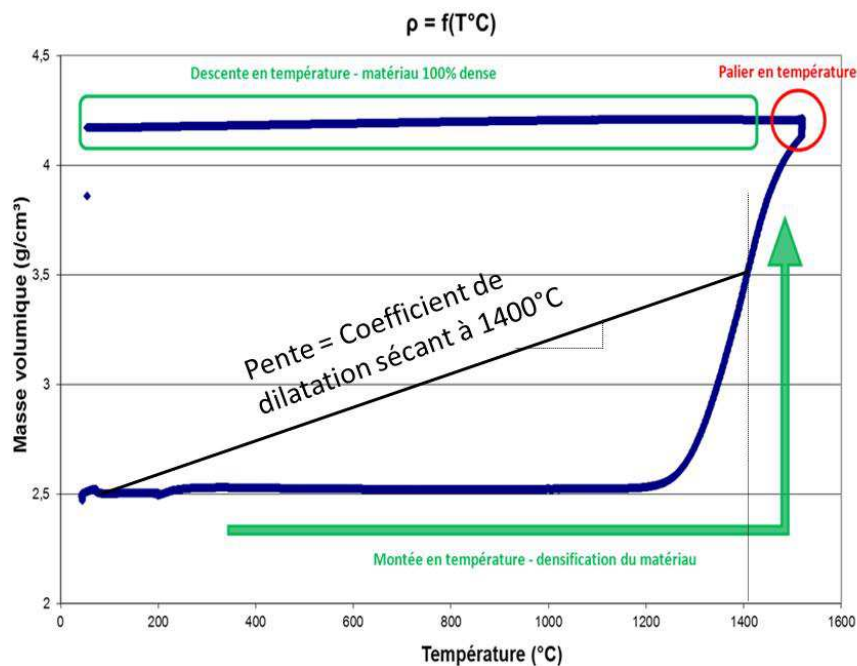


Figure 52 : Densification du matériau pendant le frittage, avec exemple de la mesure du coefficient de dilatation sécant pour la température donnée de 1400°C.

5.1.3.1.2 Conductivité thermique

La conductivité thermique d'un matériau varie en fonction de la température, mais aussi de sa densité. Dans cette étude, la température et la densité évoluent au cours du traitement thermique. Plusieurs relations ont été étudiées, à partir de nombreuses données trouvées dans la littérature [236]. La relation retenue est présentée sur l'équation suivante.

$$\frac{K}{K_0} = \frac{1-P}{1+nP^2} \quad (26)$$

avec : - K_0 : conductivité thermique du matériau 100% dense, dépendant de la température
 - P : porosité du matériau, dépendant de la température
 - 'n' est un chiffre positif ou nul, choisi égal à 8 dans cette étude. [237]

Notons qu'elle tient compte à la fois des changements de température lors du frittage, mais aussi des changements de densité (via l'effet de la température sur la densité). Cette relation a ensuite été implémentée sous forme d'un tableau de points, permettant de simuler intelligemment et facilement dans ANSYS la variation de la conductivité thermique en fonction de la température (Figure 53).

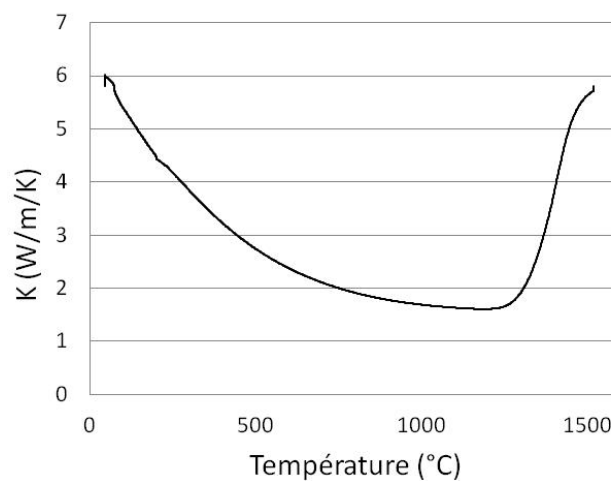


Figure 53 : Variation de la conductivité thermique pendant le frittage

5.1.3.1.3 Capacité calorifique massique

La variation de la capacité calorifique massique a été intégrée de la même façon que précédemment, grâce à la loi de Dulong et Petit (valable uniquement pour les matériaux 100% denses) [238] :

$$\rho \times C_p = 3.10^6 \text{ J.m}^{-3} \cdot \text{K}^{-1} \quad (27)$$

soit :

$$C_p = \frac{3.10^6}{\rho} \text{ J.kg}^{-1} \text{K}^{-1} \quad (28)$$

Comme on connaît la variation de la densité avec la température grâce aux courbes de dilatométrie, on obtient la relation entre C_p et la température représentée sur la courbe suivante :

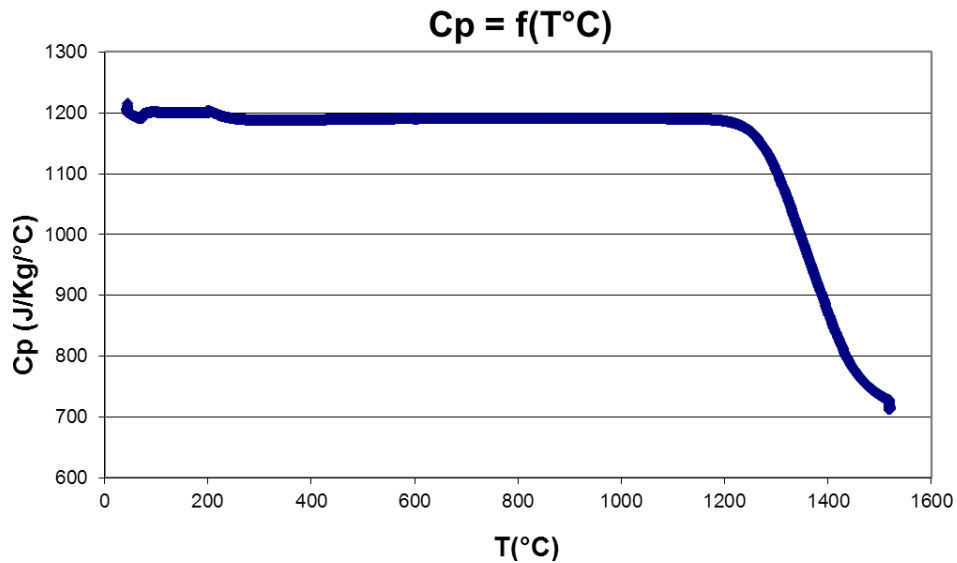


Figure 54 : Variation de la capacité calorifique massique pendant le frittage

5.1.3.2 Propriétés mécaniques

Le comportement supposé linéaire isotrope est décrit par le coefficient de Poisson et le Module d'Young. Le coefficient de Poisson du matériau a été obtenu par la loi des mélanges entre le coefficient de l'alumine et de la zircone et est évalué à 0.26. Cette valeur ne varie pas avec la température.

Le Module d'Young a d'abord été défini comme constant et égal à 380 GPa, valeur obtenue grâce à la loi des mélanges entre les valeurs pour l'alumine et la zircone. Mais pour intégrer les variations des propriétés structurales pendant le frittage, il a fallu associer une relation entre le module d'Young du matériau et la porosité [239] :

$$\frac{E}{E_0} = 1 - \frac{3(1-\nu_0)(9+5\nu_0)}{2(7-5\nu_0)} P \quad (29)$$

- avec :
- E : module d'Young pendant le processus de frittage
 - $E_0=380$ GPa: module d'Young du matériau 100% dense
 - $\nu_0 = 0.26$: coefficient de Poisson
 - $P = f(T^\circ\text{C})$: porosité du matériau, variant avec la température

Son évolution au cours du frittage est représentée Figure 55.

Encore une fois, la relation entre la porosité et la température a été tirée des expériences de dilatométrie, réalisées sur des céramique pré-frittées (d'où E constant jusqu'à 1200°C). De plus, l'influence de la température sur E est négligeable par rapport à l'influence de la porosité, et on choisit donc E_0 constant en fonction de la température. [239]

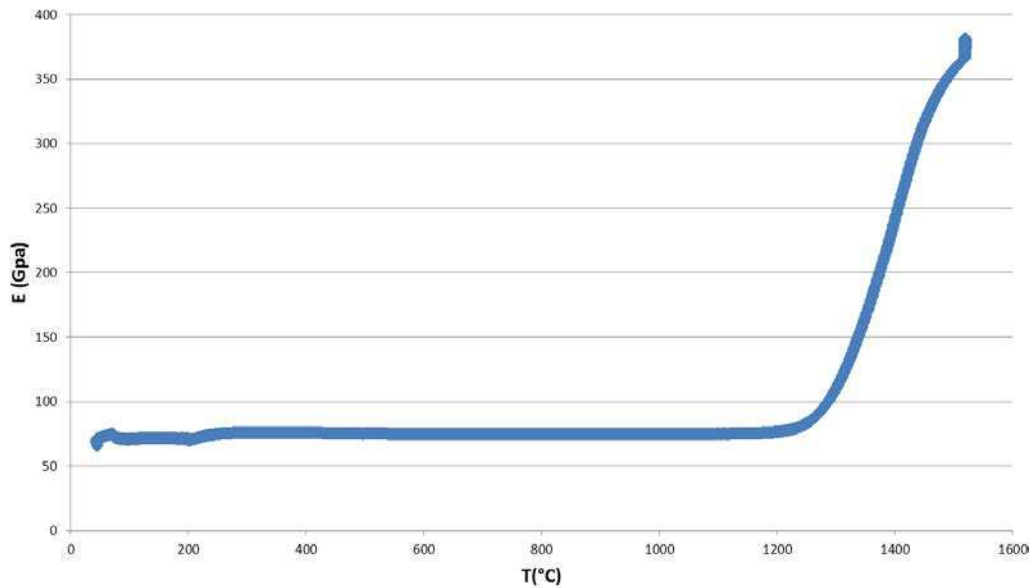


Figure 55 : Evolution du Module d'Young pendant le frittage

Il est évident que considérer l'alumine comme un matériau purement élastique entre la température ambiante et 1500°C est une gross(ièr)e approximation. La prise en compte d'un comportement plus réaliste du matériau à haute température (élasto-visco-plastique probablement), et donc des relaxations dues au frittage, pourrait être une évolution du modèle pour la détermination des contraintes. En effet, le modèle élastique utilisé surévalue les contraintes calculées.

En outre, dans le cas d'un cru la valeur du module d'Young à basse température est également fautive, puisque à basse température aucun pont n'existe entre les particules. Le modèle proposé s'applique donc plutôt au frittage de matériaux déjà pré-frittés.

5.2 Résultats

Afin de faciliter la compréhension et la lisibilité des résultats, ceux-ci seront observés en coordonnées sphériques (Figure 56). Il est important de rappeler que ces résultats numériques sont soumis à la précision du maillage, de l'élément utilisé (taille et nombre) et aux caractéristiques du matériau rentrés par l'utilisateur.

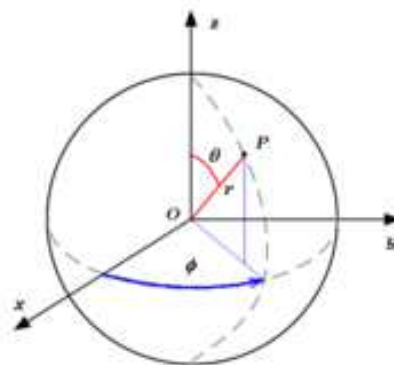


Figure 56 : Repère en coordonnées sphériques

5.2.1 Température

Pendant la montée en température, un gradient thermique est observé entre la surface et le centre de la tête.

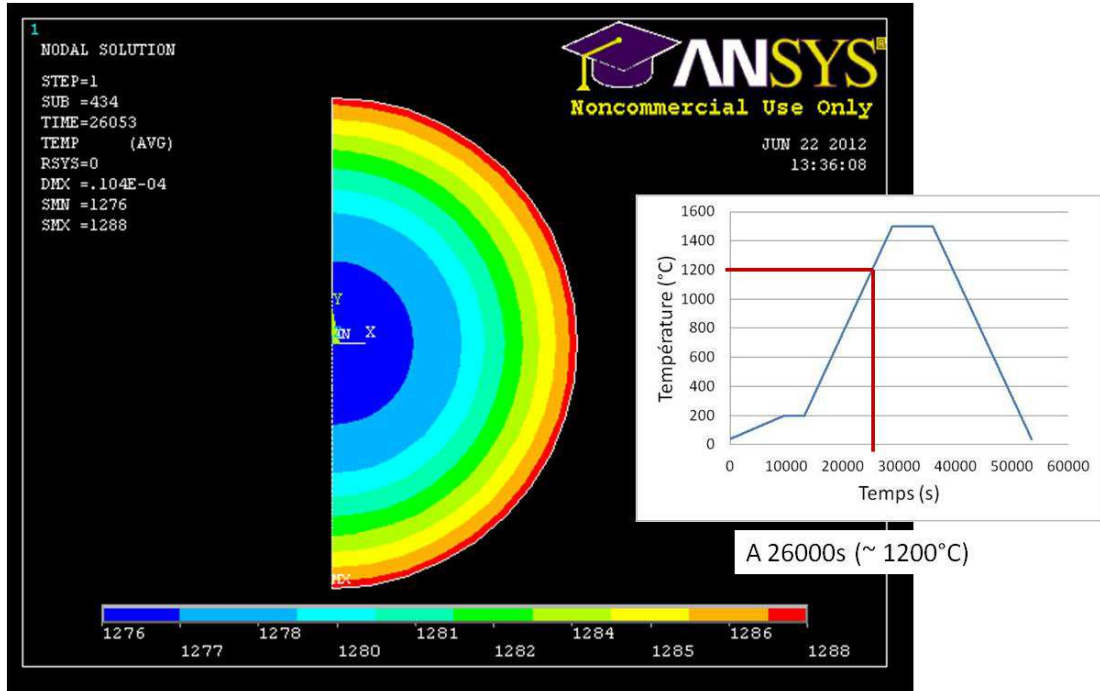


Figure 57 : Température du solide à $t=26000s$ (Températures affichées en \mathcal{K})

Par exemple, à $t=27800s$ soit $T=1150^{\circ}\text{C}$, le gradient est maximal (12°C) entre le centre et la surface de la sphère.

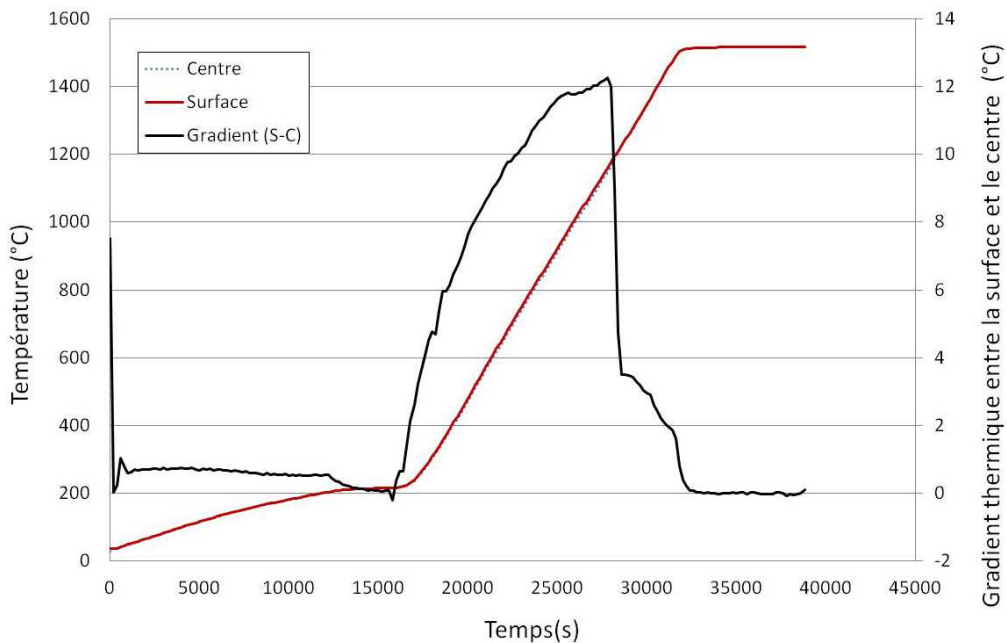


Figure 58 :- Gradient thermique entre le centre et la surface de la sphère

Pendant la montée en température et l'arrivée au palier, la différence de température reste relativement faible entre le centre et la surface de la tête, c'est-à-dire au maximum 12°C. Au bout de quelques minutes sur le palier de température, l'ensemble du solide s'homogénéise à la même température.

5.2.2 Déformée

Sans surprise, le déplacement (la déformée) est maximal à la surface de la sphère, le centre fixe ne subit aucun déplacement. Le déplacement maximal le long du rayon est égal à 2,9 mm à la fin du frittage (sur un diamètre initial de 44 mm), ce qui signifie qu'avec la simulation numérique, un diamètre de tête égal à 38,2 mm est obtenu. Dans la réalité, la tête de prothèse de hanche a un diamètre compris entre 37 et 38,5 mm à la fin du traitement thermique. La simulation reproduit donc les conditions expérimentales de retrait.

La Figure 59 représente la sphère crue (en transparent) et la sphère frittée (turquoise), avec le retrait obtenu lors de la simulation.

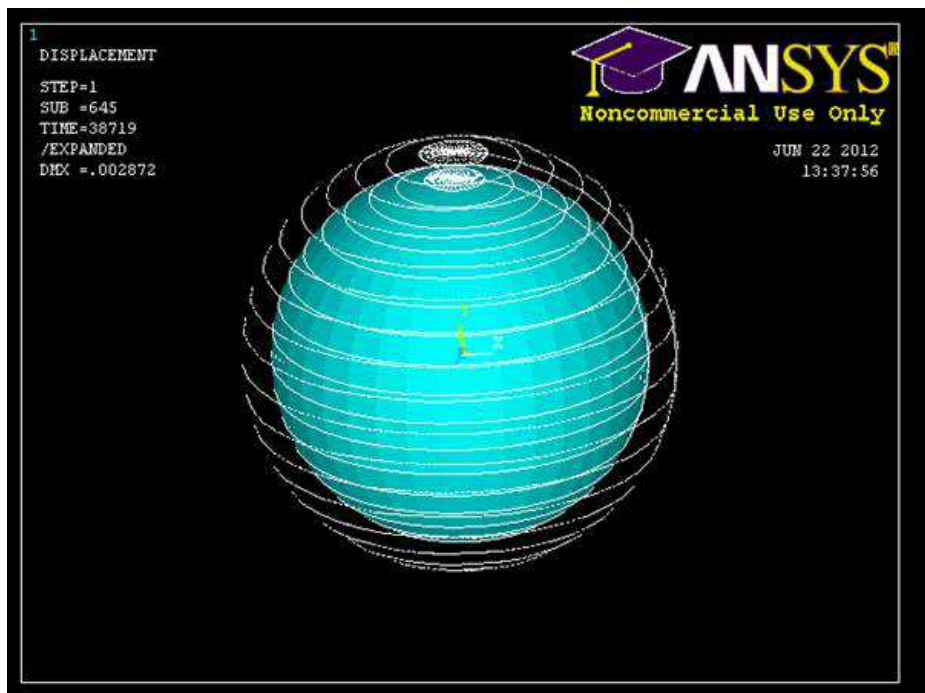


Figure 59 : Sphère à l'état initial et final

5.2.3 Contraintes principales

L'objectif principal de la modélisation était de déterminer les gradients de température et la déformation en fonction de la température. Cependant, une évaluation qualitative des contraintes est présentée dans les paragraphes suivants.

Les Figure 60, Figure 61 et Figure 62 présentent les contraintes principales en fonction de la géométrie de la sphère. Elles augmentent graduellement et ce de manière uniforme du centre vers la surface de la sphère.

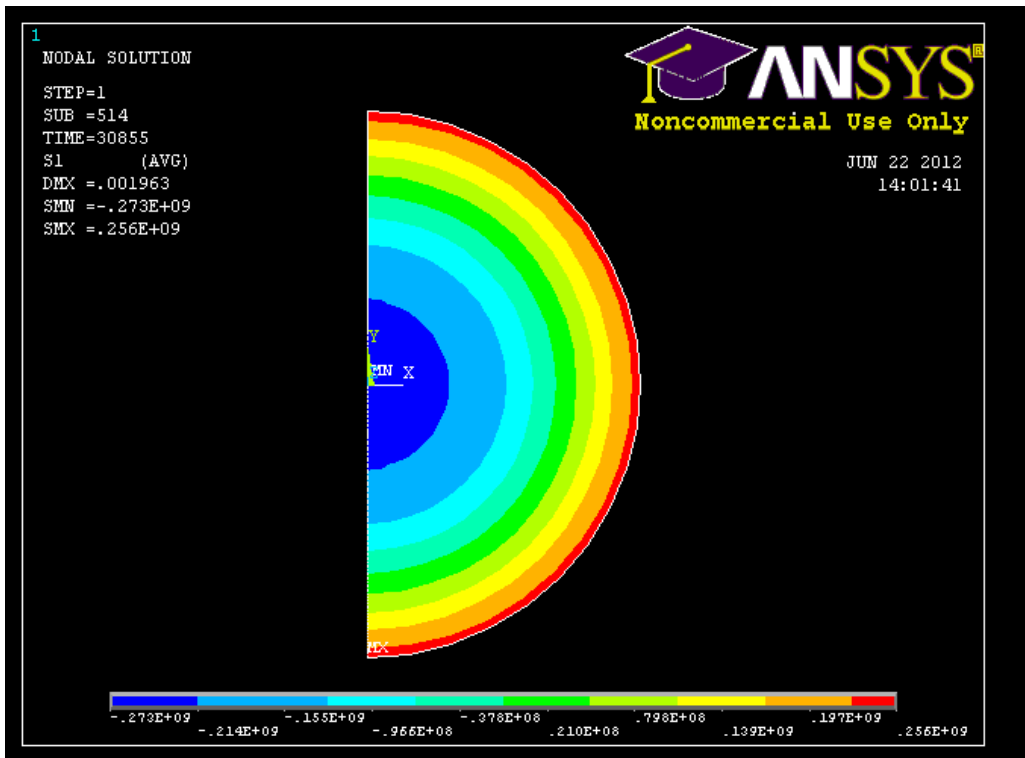


Figure 60: Première contrainte principale σ_1

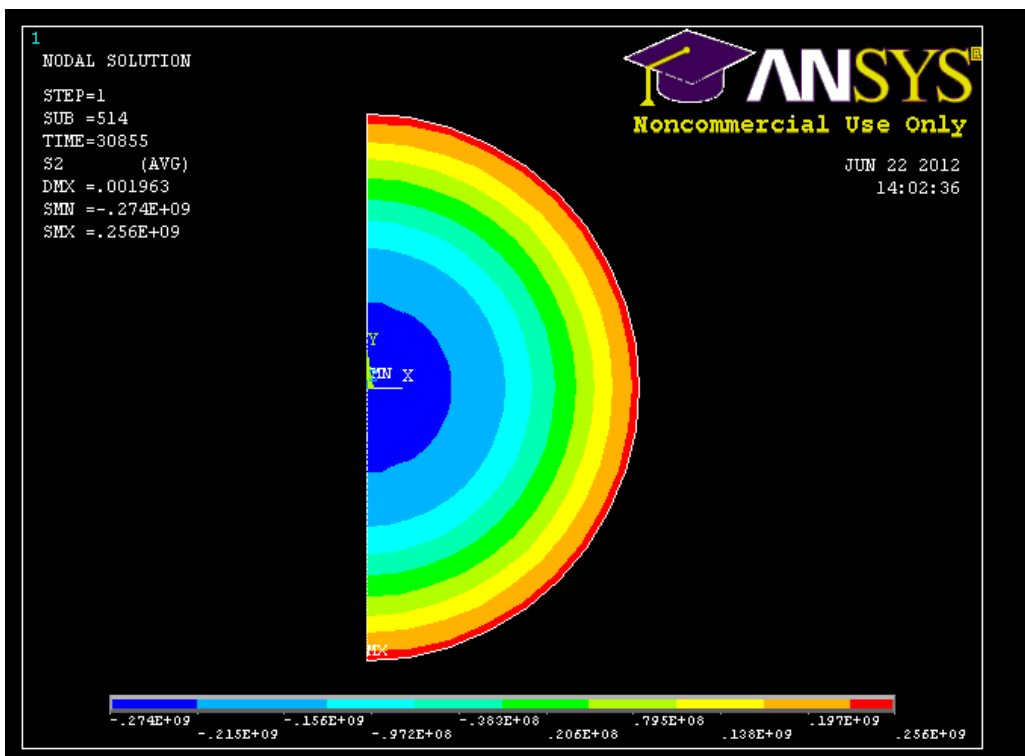


Figure 61: Seconde contrainte principale σ_2

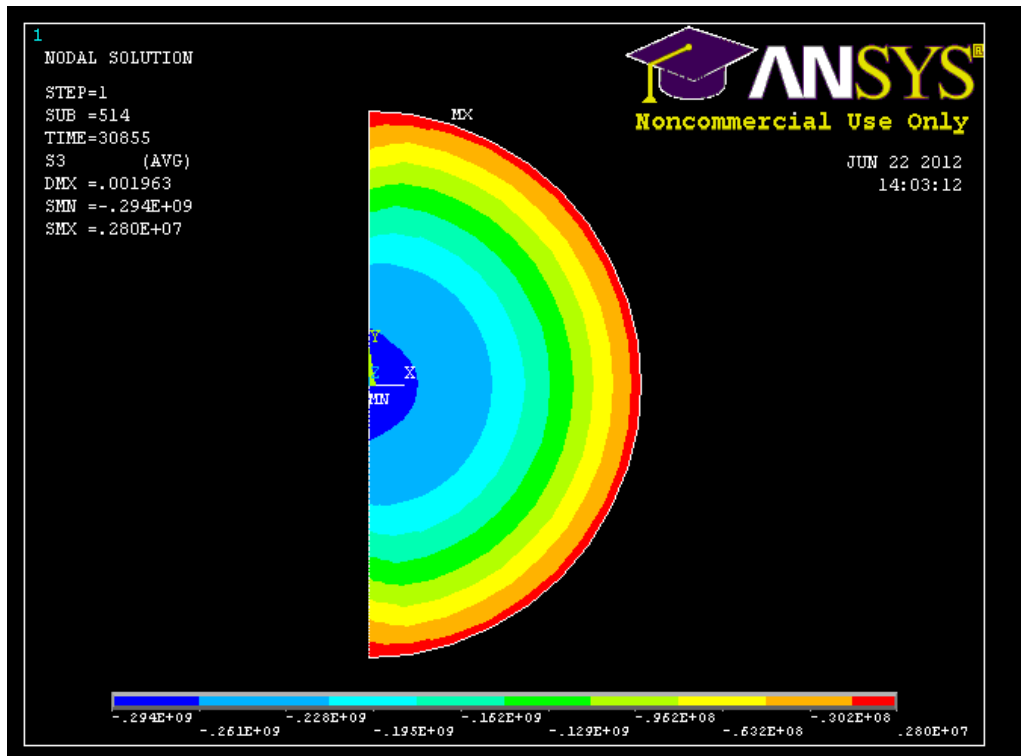


Figure 62: Troisième contrainte principale σ_3

Leur évolution en fonction du temps et de la température est étudiée de façon plus approfondie à travers les figures suivantes.

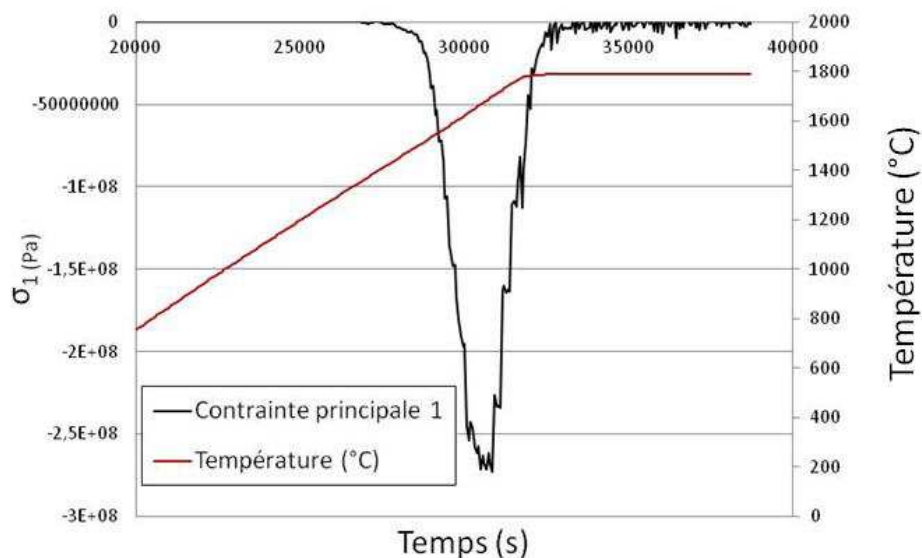


Figure 63: Contraintes principales au centre de la sphère.

Les trois contraintes principales au centre de la tête se superposent parfaitement, la Figure 63 représente donc une seule de ces contraintes. Elles sont quasiment nulles jusqu'à environ 26000 secondes soit une température appliquée d'environ 1200°C. Cela semble cohérent avec le processus de frittage, puisque le retrait commence autour de cette température. Des contraintes de compression apparaissent alors, et augmentent pendant le

retrait sur la montée en température jusqu'à atteindre un premier pic de contraintes (vers 30500s). Puis un phénomène de diminution des contraintes assez rapide est observé un peu avant et pendant le palier en température. Cette diminution est due à l'homogénéisation de la température dans la tête.

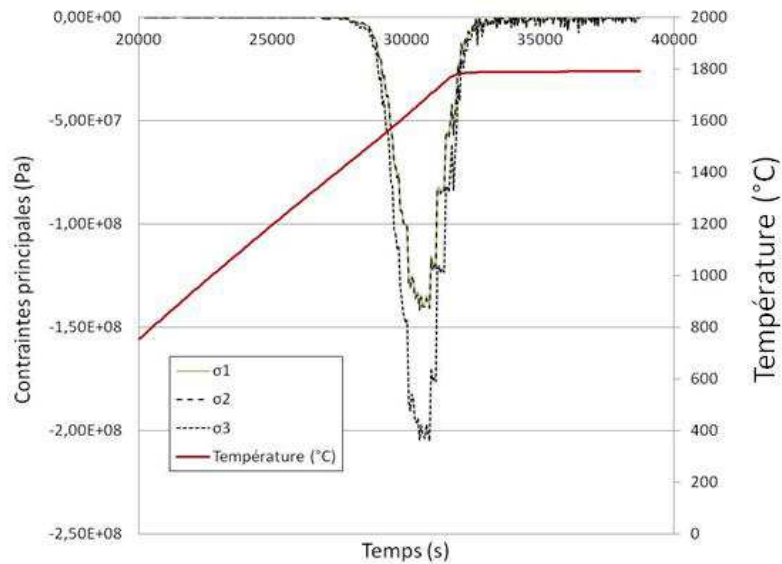


Figure 64: Contraintes principales au quart de la sphère (position intermédiaire).

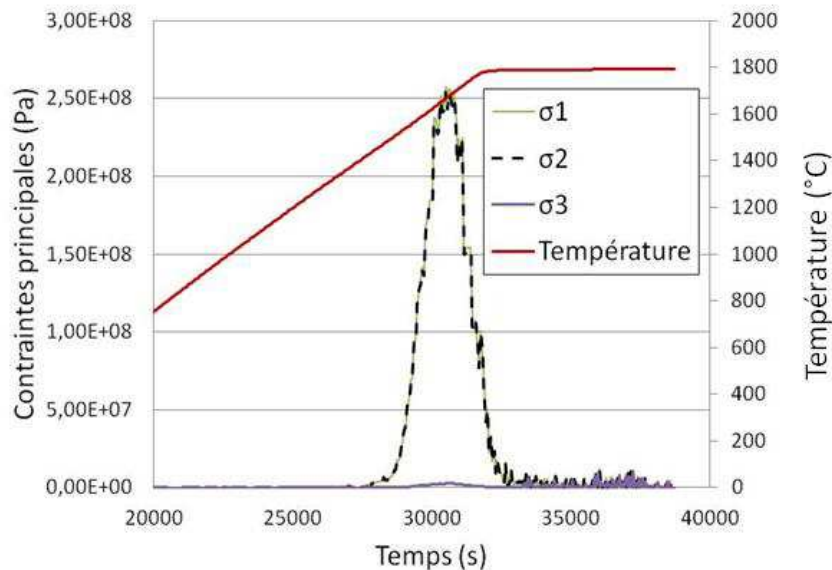


Figure 65: Contraintes principales à la surface de la sphère.

L'évolution des valeurs des contraintes en position intermédiaire représentée Figure 64 est la même que précédemment. Les contraintes tangentielles (selon ϕ) sont uniformes sur l'ensemble de la surface. De la même façon que précédemment, on peut observer sur la Figure 64 que les contraintes sont quasiment nulles jusqu'à environ 26000s, puis augmentent. Le

même phénomène de diminution de contraintes, est observé. Il est à noter que σ_3 est plus faible en valeur absolue que σ_1 et σ_2 , contrairement à ce qui se passe à cœur de la pièce..

La Figure 65 montre l'évolution des contraintes principales à la surface de la sphère. L'évolution inverse des contraintes en surface par rapport aux contraintes modélisées au centre ou en position intermédiaire mettent en avant que la surface de la sphère est en traction.

Les valeurs des contraintes relevées pendant la simulation ne sont pas représentatives de la réalité mais sont largement surévaluées, du fait que le modèle est linéaire élastique et qu'il ne peut donc prendre en compte les relaxations de contraintes qui apparaissent pendant le frittage. Une évolution du modèle vers un comportement de matériau élasto-viscoplastique serait donc nécessaire.

Les contraintes de traction sur la surface de la tête peuvent paraître importantes, de l'ordre de plusieurs centaines de MPa, c'est-à-dire potentiellement supérieures à la contrainte à la rupture ou à la limite d'élasticité de l'alumine à 1200°C. Elles pourraient, dans le cas d'un défaut de surface, induire une propagation de fissures à l'intérieur de la structure.

Expérimentalement, les frittages réalisés sur les têtes de 36mm n'ont entraîné aucune fissuration.

Ces résultats indiquent donc plusieurs choses :

- Une augmentation des contraintes, avec l'évolution de la température et donc du retrait;
- Une diminution des contraintes sur le palier en température, concordante avec l'utilité du traitement thermique ;

5.2.4 Conclusion et perspectives sur la simulation numérique

Ce modèle numérique simple donne un certain nombre de résultats. Il permet de représenter numériquement le processus de densification et d'estimer les gradients de température au sein de la pièce au cours du frittage. Les gradients de températures, faibles mais significatifs, peuvent entraîner des gradients de contraintes possiblement importants du fait de la forte raideur du matériau.

Une voie d'amélioration du modèle numérique pourrait être une détermination plus fine de la capacité calorifique massique dont l'équation n'est en théorie valable que pour les céramiques 100% denses, même si cette propriété semble avoir peu d'incidences sur les résultats. L'évolution de la conductivité est aussi assez approximative. Il ne faut aussi pas négliger le fait que le modèle ne peut pas prendre en compte les phénomènes de relaxations de contraintes, ce qui minimiserait énormément les valeurs de ces contraintes.

Il serait également intéressant de représenter la descente en température pendant le frittage, et donc de trouver les relations entre les propriétés du matériau et la température pendant cette descente, afin d'en observer l'effet, même mineur, sur la structure.

5.3 Validation expérimentale

Une fois la simulation numérique terminée, il faut pouvoir le valider grâce à des données expérimentales. Concernant la déformée, il a été démontré que les résultats trouvés grâce au modèle sont compatibles avec les résultats expérimentaux.

Le deuxième point à valider est donc de savoir si le gradient thermique observé est bien représentatif de la réalité. En effet, celui-ci est important car ce gradient est responsable des contraintes.

5.3.1 Dispositif expérimental

Le dispositif expérimental est composé de thermocouples de type S. Ces thermocouples sont composés de « fils » de platine et de platine/rhodium, adaptés aux températures élevées (400 à 1650°C). L'idée est de pouvoir introduire un ou plusieurs thermocouples à l'intérieur d'une tête (de 44 mm avant frittage), et ainsi, de pouvoir, pendant le frittage, connaître à tout instant la température à un ou plusieurs points de la tête. Le dispositif est ensuite placé dans une gazette fermée, elle-même placée au centre du four.

5.3.2 Mesure préliminaire

5.3.2.1 Description du dispositif expérimental

La première expérience consiste en l'insertion d'un seul thermocouple dans la tête. La première étape est de souder le fil positif et le fil négatif et ensuite de placer ce thermocouple au milieu de la tête pendant la mise en forme de la poudre. Cette étape est délicate car il est difficile de placer avec précision le fil dans la tête et de garantir cette position après la phase de pressage.

Afin de déterminer la position du thermocouple dans la tête (et aussi de déterminer s'il était ou non en bon état après le pressage), une radiographie au rayon X de la sphère a été réalisée avec l'aide de P. Duvauchelle au laboratoire CNDRI (Contrôle Non Destructif par Rayonnements Ionisants).

Cette radiographie (Figure 66) a ainsi permis de déterminer que :

- Le thermocouple n'avait pas été cassé pendant le pressage ;
- Il était bien placé « au centre » de la sphère ;
- Il n'y avait qu'un seul point de contact entre les 2 fils: au niveau de la soudure.

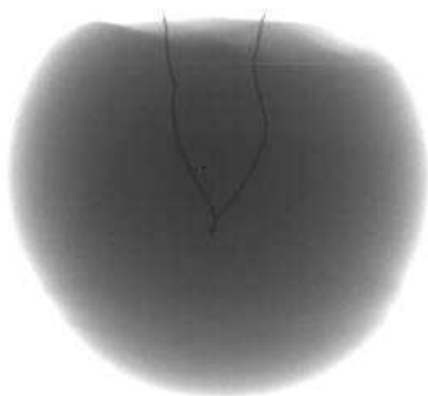


Figure 66 : Radiographie aux rayons X d'une tête de prothèse de hanche avec un thermocouple, avant frittage

Ainsi une fois le thermocouple placé dans la tête, il faut souder ses extrémités aux fils d'extension, qui relient l'intérieur du four au système d'acquisition. Ces fils sont préalablement munis de « perles » en alumine afin de les protéger d'une usure trop rapide due à des traitements thermiques à répétitions. Ces fils d'extension sont ensuite reliés au système d'acquisition qui permet d'obtenir la température du thermocouple au cours du temps.

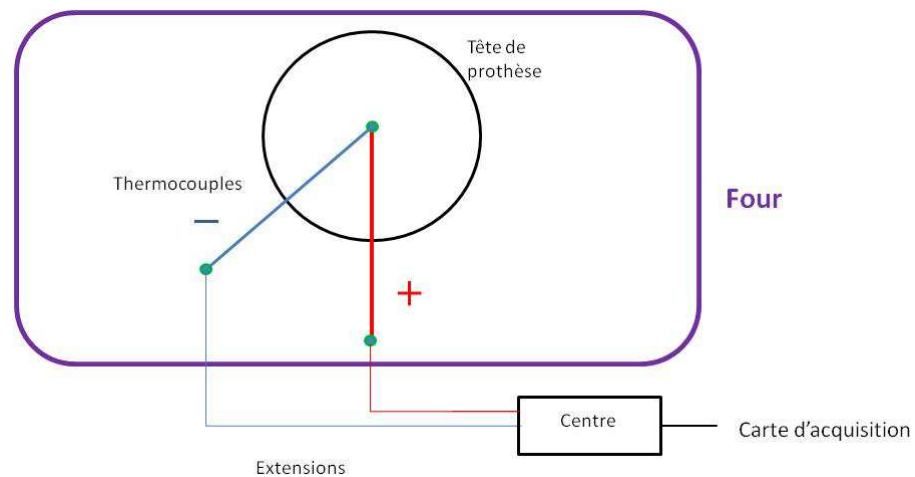


Figure 67 : Schéma du dispositif expérimental

5.3.2.2 Résultats

Dans un premier temps, il a fallu vérifier que le processus de frittage ne « déplaçait » pas le thermocouple et qu'il ne l'endommageait pas. Cela a pu être vérifié grâce à une nouvelle radiographie aux rayons X réalisée après le frittage (Figure 68).¹

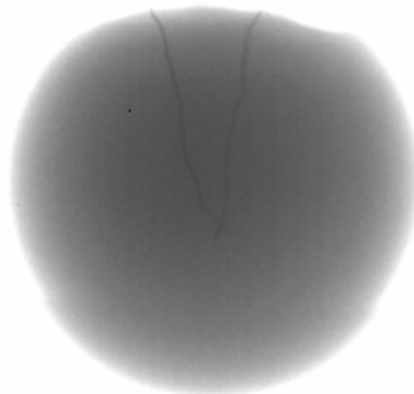


Figure 68 : Radiographie d'une tête de prothèse de hanche avec un thermocouple, après frittage

On peut donc bien voir que le thermocouple est indemne à la fin du processus de frittage et que, comme précédemment, il ne présente qu'une seule zone de contact et présente un maintien en position satisfaisant.

Les courbes représentant la température en fonction du temps pour le thermocouple situé dans la sphère, celui situé dans le four (Mesure) et la consigne sont représentées sur la Figure 69. Il existe un léger décalage dans le temps entre la rampe imposée et la température observée par le thermocouple. Cela est dû d'une part au fait que le four a une certaine inertie

¹ Cette radiographie a été réalisée sur une deuxième tête, ce qui peut expliquer les différences d'avec la première radiographie.

thermique et d'autre part que la tête en céramique, de par le caractère isolant du matériau et ses coefficients d'échange thermique, n'atteint pas instantanément la température du four.

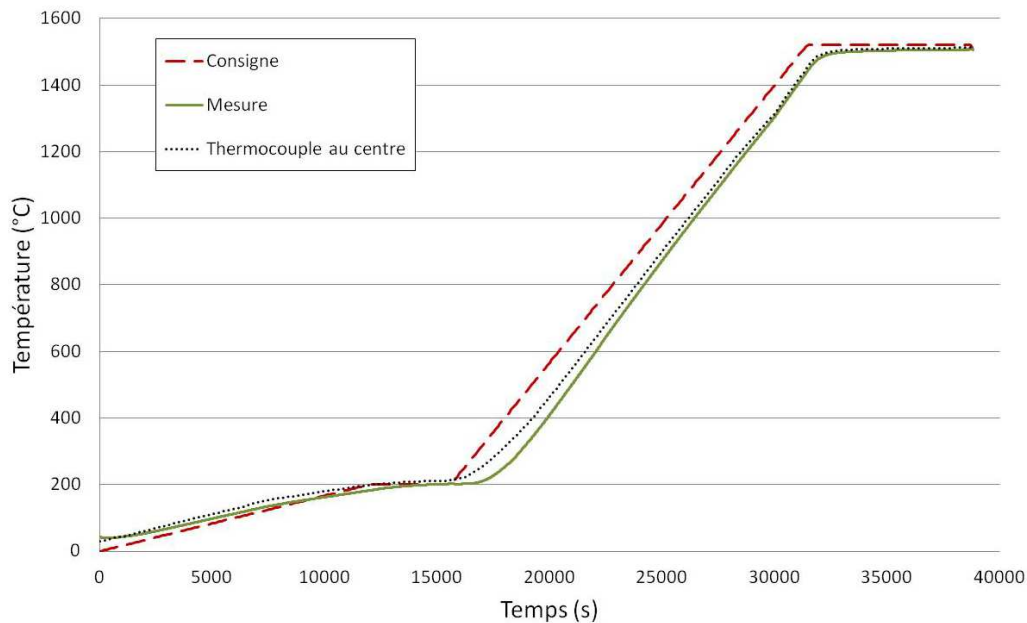


Figure 69 : Evolution des températures de consigne, et mesurées par les thermocouples placés au centre de la sphère et dans le four (mesure)

Cette expérience valide l'aspect pratique de la mise en place des thermocouples dans la sphère.

5.3.3 Mesure des gradients thermiques (utilisation de trois thermocouples couplés)

La deuxième expérience repose sur le même principe, à la différence que trois thermocouples sont insérés dans la tête afin de pouvoir connaître la température à plusieurs endroits du solide pendant le processus de frittage.

5.3.3.1 Description du dispositif expérimental

La première étape a été de souder trois fils négatifs sur un fil positif afin de pouvoir créer trois thermocouples et donc de pouvoir connaître les températures à trois endroits différents sur le rayon de la sphère, soit les trois zones précédemment étudiées au début de ce chapitre.

De même que précédemment, afin de vérifier la position des thermocouples après pressage de la tête, une radiographie aux rayons X du cru a été réalisée.

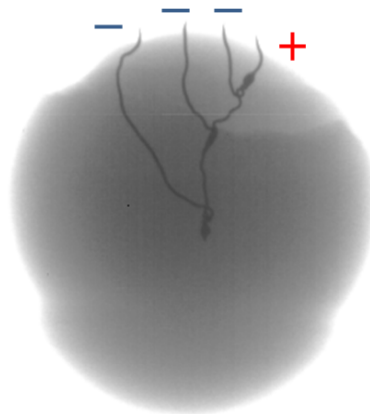


Figure 70 : Radiographie d'une tête de prothèse de hanche avec trois thermocouples, avant frittage

Une fois en place, les thermocouples ont été soudés aux fils d'extension de la même façon que précédemment, toujours munis de perles de protection, eux-mêmes reliés au dispositif d'acquisition.

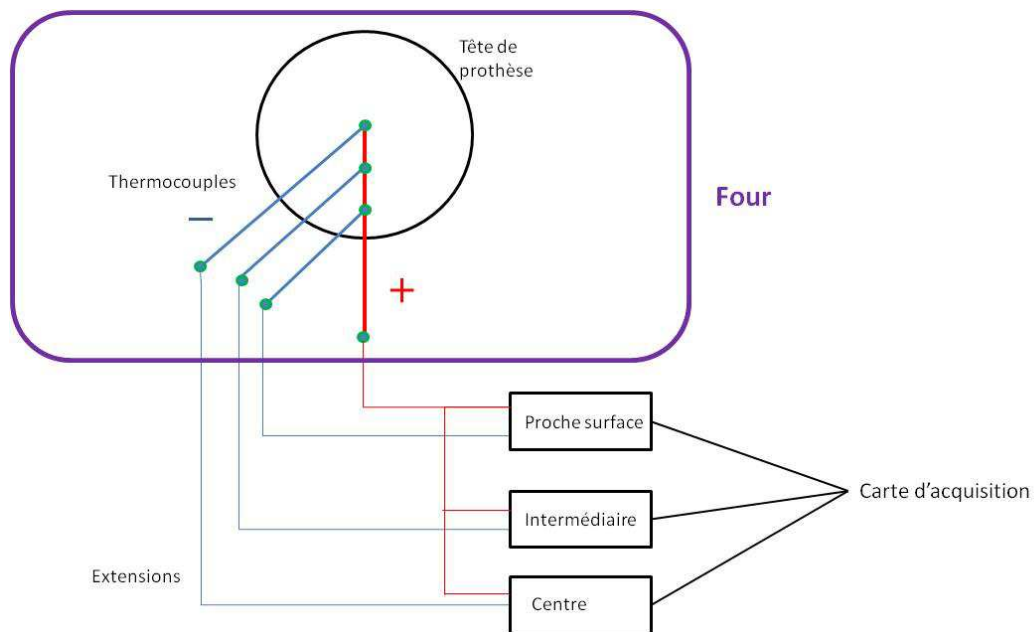


Figure 71 : Schéma du dispositif expérimental

Les trois positions occupées dans la sphère sont définies par la distance entre la soudure et la surface comme 'centre' (à 22 mm de la surface), 'Intermédiaire' (à 11mm de la surface), et 'proche surface' (à environ 4mm de la surface).

Un blanc a été préalablement réalisé afin de s'affranchir d'éventuelles imperfections des thermocouples. Les thermocouples ont été placés dans un lit de poudre et protégés des radiations par des plots en alumine.

Des différences apparentes de température sont relevées, comme l'indique la figure (79), dues à des faibles différences de potentiel entre les trois voies. Ces différences de potentiel sont donc systématiquement soustraites des expériences réalisées dans les têtes.

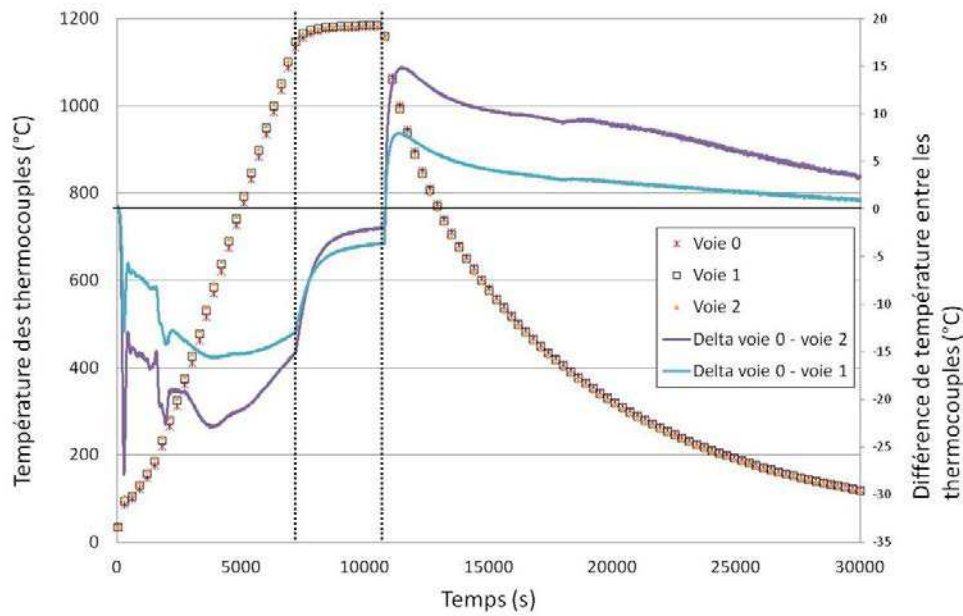


Figure 72 : Expérience à vide (Blanc) avec 3 thermocouples protégés par de la poudre d'alumine. Une différence de température apparente est notée entre les trois voies.

5.3.3.2 Résultats

La Figure 73 présente les températures relevées par les trois voies du thermocouple et les gradients de température corrigés. Elle permet de montrer que le gradient entre les trois voies reste relativement faible et que les points intermédiaire et proche surface restent quasi parfaitement identiques tout au long du traitement thermique avec une différence inférieure à $0,1^{\circ}\text{C}$. Au maximum la différence atteint 60°C entre le Centre et la Surface de la sphère à 500°C . Ensuite, elle diminue pour enfin être quasiment stable à la fin du palier en température. Elle augmente enfin de nouveau pendant la descente en température pour se stabiliser vers 0 en fin de frittage.

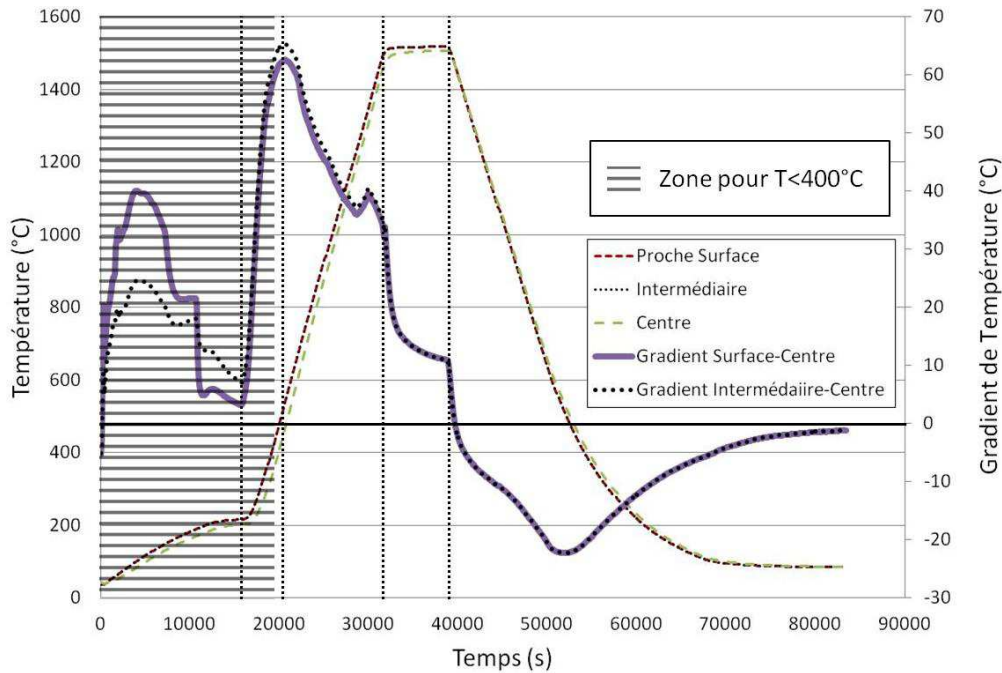


Figure 73 : Différences de températures relevées par les thermocouples

5.4 Comparaison entre simulation et expérience

La première expérience ne concernait qu'un seul thermocouple, ce qui ne permet pas de mesurer un gradient entre le centre et la surface de la sphère. La seconde expérience a donc été privilégiée pour la comparaison des gradients expérimentaux avec les gradients observés grâce au modèle numérique. De plus, grâce à la radiographie des sphères avant frittage, les positions précises des thermocouples dans la tête ont pu être déterminées et la comparaison des gradients thermiques a été réalisée en tenant compte de la position des nœuds dans le modèle numérique. Il faut cependant garder à l'esprit que le modèle numérique n'intègre pas la descente en température, c'est pourquoi les mesures expérimentales seront elles aussi présentées jusqu'à la fin du palier en température. De plus, les gradients mesurés expérimentalement pour des températures inférieures à 400°C sont fortement erronés dû à la précision des thermocouples, et ne peuvent donc être que difficilement comparable au modèle numérique.

Il ressort de la Figure 74 que les gradients thermiques numériques et expérimentaux relevés sont légèrement différents. Il est important cependant de relever certaines similitudes. Le gradient thermique augmente dans les deux cas sur une première partie de la montée en température, même si la pente de cette augmentation est différente dans le modèle et la pratique. De même, une diminution du gradient thermique est observée pendant la fin de la montée en température, suivie d'une légère augmentation juste avant le palier. Enfin une diminution de ce gradient pendant le palier en température est très marquée, ceci dans les deux cas.

En se focalisant plus particulièrement à cette partie de la courbe, comme sur la Figure 75, on peut effectivement observer une nette similitude entre l'allure des deux courbes de gradient thermique. On retiendra un gradient maximal de température de l'ordre de 10°C pour la simulation et de 60°C pour l'expérience.

Cependant, il reste clair que les gradients thermiques n'ont pas les mêmes valeurs et que d'autres expérimentations seront nécessaires afin de garantir leurs exactitudes. Ces écarts sont la conséquence de problèmes expérimentaux mais également d'incertitudes sur les valeurs des propriétés thermiques du matériau introduites dans le modèle numérique.

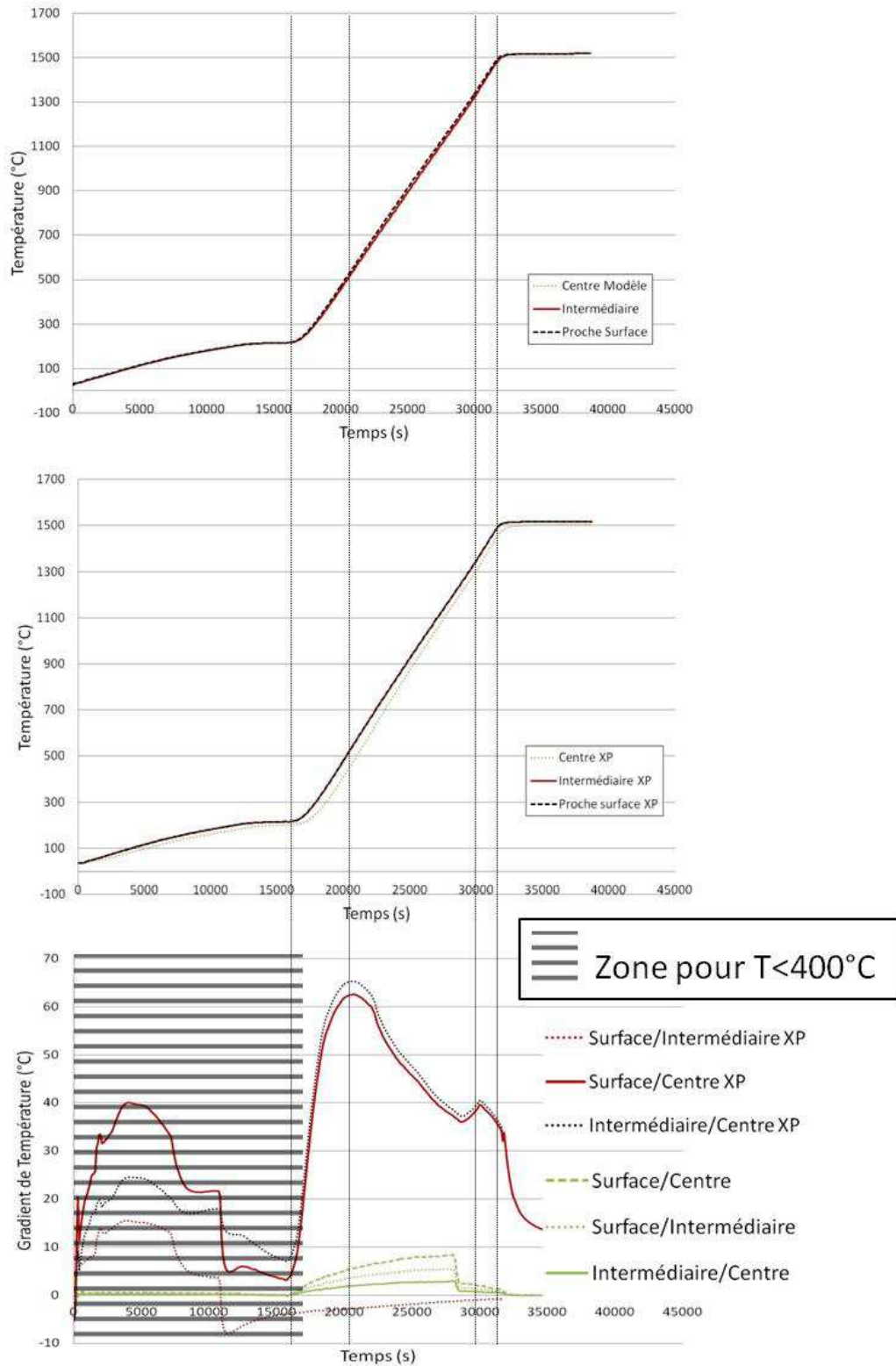


Figure 74 : Comparaison des gradients thermiques mesurés grâce à l'expérimentation (XP) et grâce au modèle EF- Lien avec le cycle de frittage

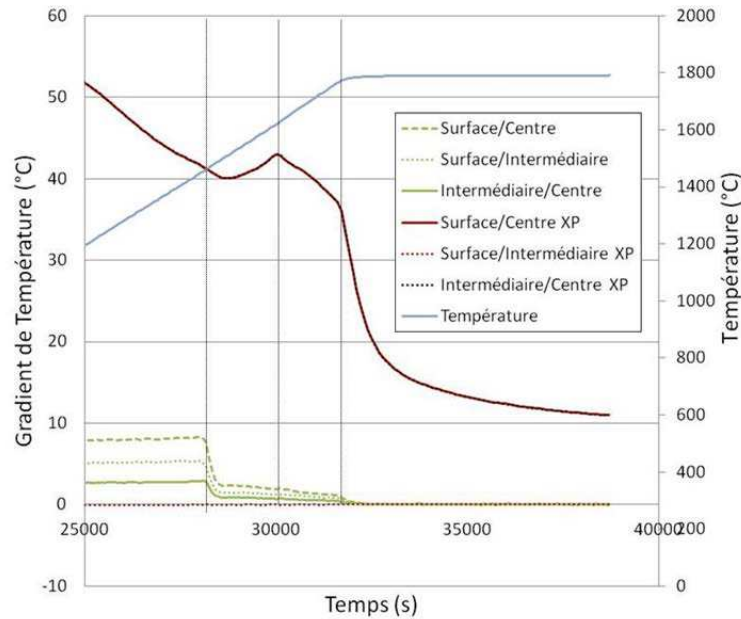


Figure 75 : Comparaison des gradients thermiques mesurés grâce à l'expérimentation (XP) et grâce au modèle EF - Zoom sur le palier en température

Les gradients simulés semblent redescendre plus tôt que ceux mesurés expérimentalement. Ceci pourrait s'expliquer par le fait que le modèle idéalise la densification homogène du matériau, qui se fait plus graduellement dans l'expérimental. En outre, le modèle prédit une augmentation très forte de la conductivité thermique lors du frittage, qui tend à diminuer les gradients de température. Plus généralement, une forte conductivité simulée pourrait être à l'origine de la différence entre expérience et calcul.

5.5 Sources d'erreurs et expérimentations à réaliser

La principale source d'erreur sur la mesure de ces valeurs est l'impact du champ magnétique induit par le four sur les thermocouples. Cet impact pourrait être diminué par l'utilisation d'un creuset en platine, capable de résister aux températures de frittage, mais aussi assez gros pour contenir une tête de prothèse de hanche. De même, le positionnement des résistances dans le four induit un rayonnement à l'intérieur de l'enceinte qui provoque alors des différences de température.

Il est important de préciser que la simulation EF n'intègre pas de coefficient d'échange h entre le four et le matériau, ce qui peut expliquer la différence entre température théorique et expérimentale. En effet, la température appliquée par le four sur la tête n'est pas idéale et il serait intéressant d'estimer ce coefficient afin d'obtenir des résultats plus représentatifs de la réalité dans le modèle numérique.

Par ailleurs, il est important de considérer l'incertitude due à la chaîne de mesures :

- Incertitudes sur le thermocouple (données fournisseurs) : $\pm 1.5^{\circ}\text{C}$ de 0 à $+600^{\circ}\text{C}$ et $\pm 0.0025^{\circ}\text{C}$ de 600 à 1600°C
- Incertitudes dues au système d'acquisition difficilement quantifiables (fils d'extension, carte d'acquisition, matériel informatique).
- Incertitude sur l'homogénéité de la température dans le four : des anneaux de retrait indiquent près de 15°C de différence entre le centre et les bords du four.

6 Conclusion et perspectives

L'objectif de cette étude concernait la possibilité de réaliser des pièces de diamètre important (supérieurs à 28mm). L'étude des étapes d'élaboration a mis en évidence la mauvaise compaction de certains lots de poudres. En effet, les granules obtenus après atomisation, trop durs, conservaient leur morphologie même après mise en forme et frittage. La dispersion, l'atomisation et la compression des poudres sont des étapes délicates à contrôler. De faibles variations de facteurs de dispersion ou d'atomisation peuvent engendrer des conséquences néfastes pour le matériau final. De cette étude il ressort que l'entreprise partenaire a relevé avec précision les paramètres d'élaboration lui permettant d'obtenir une poudre possédant de bonnes propriétés de pressabilité, conduisant à des structures contenant peu de défauts. Ces derniers, lorsqu'ils apparaissent, sont petits, dispersés et proviennent principalement de granules qui ne se sont pas cassées durant le pressage.

Le procédé d'élaboration en lui-même pouvait être source de génération de contraintes. Les modifications apportées par l'étude des cycles de frittage ont permis de s'affranchir de l'influence que l'évaporation de l'eau résiduelle aurait pu avoir. L'étude du retrait entre des sphères communément utilisées (28mm) et des sphères de diamètre 36mm a démontré l'existence d'un gradient de densité découlant de la mise en forme des pièces. Cependant, ce gradient est faible et proportionnel entre les deux tailles de solides étudiés.

Cette étude enfin a permis de mettre en lumière les avantages prometteurs du pré-frittage et de l'usinage en pré-fritté. En effet, cette étape d'élaboration intermédiaire sans conséquence sur la pièce finale, permet d'usiner un dégourdi et ainsi d'obtenir après frittage une pièce quasiment aux cotes désirées. L'avantage certain d'usiner aux cotes (en tenant compte du retrait) avant frittage permet non seulement de diminuer le temps et le coût de la manipulation, mais aussi de diminuer l'épaisseur de matière, soit diminuer le gradient de densité, et par conséquent de diminuer le gradient de contraintes présent dans la pièce.

Cependant, la présence de ce gradient de densité à l'origine d'un gradient de contraintes a orienté le projet vers la nécessité de réaliser une simulation numérique. Ce dernier devait permettre de déterminer si le gradient de contraintes mécaniques, généré par le gradient thermique, pouvait être responsable des phénomènes de fissuration de certaines têtes de prothèse de hanche pendant leur processus d'élaboration.

Le modèle numérique a été implémenté sur le logiciel d'Eléments Finis ANSYS. La principale difficulté a été de modéliser de manière correcte l'ensemble des variations des propriétés mécaniques et thermiques pendant le frittage.

Cette simulation EF nous a permis d'obtenir un certain nombre de résultats : une déformée représentative de la réalité, un gradient thermique d'une dizaine de degrés dans la pièce en cours de frittage, et des contraintes importantes en traction (même si surévaluées). Il fallait ensuite déterminer le gradient thermique réel afin de valider le modèle numérique.

Pour ce faire, un protocole expérimental a été mis en place afin de pouvoir déterminer ce gradient, grâce à l'utilisation de plusieurs thermocouples placés à l'intérieur de la tête pendant son frittage. Ces expériences ont permis de déterminer que le gradient thermique expérimental suit la même tendance que le simulé, même si les gradients thermiques calculés sont sous-évalués. Les hypothèses réalisées pour le calcul de la conductivité thermique jouent un rôle prépondérant sur les valeurs de température. Ces hypothèses mériteraient d'être affinées. La partie thermique du modèle est donc en partie validée qualitativement et semble représentative de la réalité du processus de frittage. Il va donc vraisemblablement pouvoir être utilisé pour prédire le comportement de pièces de différentes géométries et de différentes dimensions, afin d'adapter au maximum le cycle thermique pour limiter les contraintes

mécaniques internes et de s'affranchir des problèmes liés à la prédiction de la taille des pièces après frittage. La partie mécanique n'est que partiellement validée à cause du comportement purement linéaire élastique considéré.

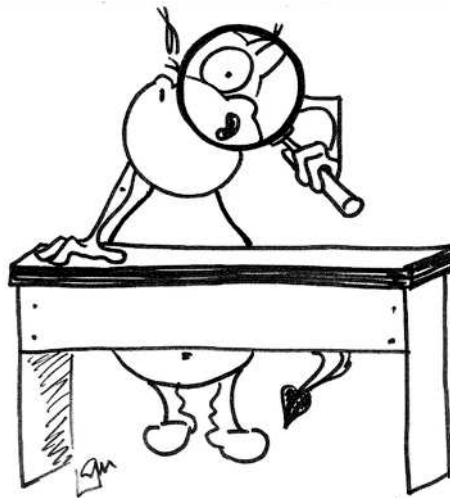
La prochaine étape du projet serait de pouvoir réaliser d'autres expériences permettant de s'affranchir des problèmes rencontrés afin de pouvoir déterminer de manière certaine le gradient thermique à l'intérieur de la tête pendant le processus de frittage, selon les propositions faites précédemment dans le rapport, en vue de valider le modèle numérique, voire de l'enrichir avec une démarche inverse.

La prochaine étape serait de pouvoir simuler d'autres géométries, comme par exemple des cotyles de prothèse de hanche.

Surtout, il faudrait pouvoir prendre en compte le comportement élasto-visco-plastique de l'alumine à haute température, les effets des contraintes sur le frittage (mesurables via des expériences de frittage sous charge) et les effets des vitesses de chauffe ainsi que les variations de chargement lors du frittage (via l'établissement de *master sintering curves*) [240, 241].

CHAPITRE IV

Elaboration de micro- et nano-composites ZTA



Rien n'est impossible, seules les limites de nos esprits définissent certaines choses comme inconcevables.

Marc Levy-« Et si c'était vrai... »

1 Introduction

Durant les dix dernières années la communauté des céramistes s'est tournée vers un domaine ambitieux : les nano-composites. Cependant, très peu d'études se sont intéressées aux nanocomposites alumine/zircone. L'industrie fait une utilisation courante des microcomposites ZTA possédant des grains submicroniques de zircone et une matrice d'alumine avec une taille de grains de 2 à 5 μm en moyenne. Ces composites offrent à la fois une résistance mécanique et une ténacité très appréciables, plus importantes que celles de l'alumine, ainsi qu'une résistance au vieillissement remarquable, en particulier en l'absence d'yttrium [122].

Le concept de nanocomposites introduit par Niihara [242] a peu été développé sur ce type de composite. Cependant dans une étude antérieure, des composites alumine-zircone possédant des grains de zircone nanométrique dispersés dans une matrice de grains d'alumine de taille micrométrique ont été développés. Dans ces composites, 1.7% des particules de zircone se retrouvaient insérées à l'intérieur des grains d'alumine. Les propriétés mécaniques, en particulier la résistance à l'usure et à la rupture furent prometteuses [89, 243]. Des composites possédant des structures micrométriques, micro/nano, ou encore nano-nano pourraient donc être élaborés et posséder des propriétés mécaniques spécifiques à chaque type de structure. L'objectif de ce chapitre est donc d'obtenir différentes microstructures et d'évaluer leur influence sur les propriétés des composites ZTA. Notre approche est d'obtenir à partir de mélange de poudres en voie liquide et de l'utilisation du frittage naturel des microstructures variées, afin que cette démarche puisse par la suite être adaptée à l'industrie.

Une première approche du contrôle des microstructures consiste à contrôler la mobilité des joints de grains de l'alumine. De nombreux exemples sont apportés par la littérature quant à l'étude de la croissance anormale de grains dans l'alumine. En particulier l'effet d'ajouts de frittage est mis en valeur (leur nature, leur quantité...), seuls ou combinés à d'autres ajouts afin d'optimiser certaines cinétiques par rapport à d'autres. On retiendra les principaux dopants à l'étude : le calcium, le magnésium et la silice, présentés dans le chapitre bibliographique. Une autre approche, complémentaire, consiste à adapter les cycles de frittage. Enfin une troisième approche est centrée sur la quantité de particules de zircone dispersées dans le composite. Ces trois approches combinées doivent permettre de contrôler différents paramètres microstructuraux, dont la taille de grains des deux phases et la localisation des particules de zircone (inter- ou intra-granulaires).

Les propriétés mécaniques des composites obtenus seront évaluées via la mesure de leur dureté et de leur seuil de propagation de fissures K_{I0} .

2 Dosage du taux de dopant inséré

La première question à se poser lorsqu'on fabrique des céramiques dopées par voie humide est de savoir si les dopants restent dans le cru après séchage (c'est-à-dire, si les dopants ne sont pas évacués avec l'eau). Pour vérifier ceci, des mesures ICP-AES (Inductively Coupled Plasma/Atomic Emission Spectrometry) ont été pratiquées sur différents crus obtenus à partir de mélange de poudres alumine/zircone, avec 10 vol% de zircone. Des dopants ont été ajoutés afin de doser la quantité de dopant présent dans le cru. Ces crus ont été coulés sur des supports poreux élaborés en 10ZTA, puis envoyés pour analyse après séchage. Les résultats sont présentés dans le Tableau 16 :

	Quantité insérée (wt%)				Quantité titrée par ICP (wt%)					
	Al ₂ O ₃	ZrO ₂	MgCl ₂ , 6H ₂ O	CaCl ₂ , 2H ₂ O	Zr	Mg	Ca	ZrO ₂	MgCl ₂ , 6H ₂ O	CaCl ₂ , 2H ₂ O
10Z	85,7	14,3	0	0	9,7	0,25	0,61	13,1	1	1,7
10Z/200Ca	85,7	14,3	0	0,1	9,6	0,16	1,4	12,96	0,6	3,9
10Z/3000Ca	85,7	14,3	0	0,7	9,6	0,89	5	12,96	3,5	13,8
10Z/200Mg	85,7	14,3	0,07	0	10	1,4	2,6	13,5	5,5	7,2
10Z/5000Mg	85,7	14,3	1,7	0	8	4,2	0,62	10,8	16,4	1,7

Tableau 17: Résultats du dosage par ICP des éléments présents. Comparaison avec les quantités insérées expérimentalement.

Le pourcentage de zircone mesuré par ICP est inférieur (entre 0.8 et 3.6wt% inférieur) à celui introduit théoriquement dans la barbotine. De plus, le pourcentage massique de dopant mesuré n'est pas comparable à celui introduit dans la barbotine : la mesure ICP est systématiquement supérieure. Il est toutefois important de noter que les évolutions des taux de dopants sont conservées, i.e. un fort taux de dopant introduit engendre un fort taux de dopant mesuré par la méthode ICP. Cependant, les règles de proportionnalité ne sont pas respectées. D'autre part, d'après les résultats obtenus, l'ICP détecte la présence de dopant dans des échantillons où aucun dopant de cette nature n'a été introduit. Des problèmes de pollution sont donc à envisager.

Une analyse similaire a été demandée sur les poudres reçues par les fournisseurs afin de vérifier la qualité de l'analyse par rapport aux données fournisseurs.

	Quantité insérée (wt%)				Quantité titrée par ICP (wt%)		
	Al ₂ O ₃	ZrO ₂	MgCl ₂ , 6H ₂ O	CaCl ₂ , 2H ₂ O	ZrO ₂	MgCl ₂ , 6H ₂ O	CaCl ₂ , 2H ₂ O
Poudre d'alumine	99,99	0	Traces	Traces	Traces	0,28	2,4
Poudre de Zircone	0	99,99	Traces	Traces	99,69	Traces	Traces

Tableau 18: Résultat du dosage par ICP des éléments présents dans les poudres d'alumine et de zircone.

Les données mesurées comparées aux données fournisseur présentées dans le Tableau 17 démontrent que la méthode ICP ne permet pas une mesure extrêmement précise des éléments présents. Cependant elle permet de déterminer la présence des éléments et d'en donner la quantité sous forme d'un ordre de grandeur.

L'ICP est une analyse délicate, en particulier lorsqu'elle est pratiquée sur des céramiques. Sa fiabilité reste relative. Il est difficile de déterminer le taux exact de dopant introduit, ainsi que le taux final. Le choix de taux bien distincts permet donc d'évaluer des différences et de comparer les échantillons contenant peu (<500ppm) et beaucoup (>3000 ppm) de dopant.

3 Les interactions et effets des dopants sur l'alumine

L'étude de l'effet des dopants sur l'alumine seule permet de déterminer l'influence du dopant utilisé sur la mobilité des joints de grain de l'alumine. Cette étude permet donc de vérifier que les tendances observées dans la littérature sont reproductibles sur nos propres

poudres. Comme détaillé dans le chapitre bibliographique, l'utilisation de calcium, ou de silicium ou encore l'association de ces deux ajouts devrait permettre d'accroître la mobilité des joints de grain et ainsi permettre d'obtenir une structure finale possédant de larges grains d'alumine. De la croissance anormale de grain d'alumine devrait être observée avec des grains de forme allongée et des microstructures hétérogènes. D'un autre côté, le magnésium ajouté à l'alumine viendrait diminuer la mobilité de joint de grain et la céramique devrait alors conserver une microstructure fine, dense et homogène.

3.1 Interaction du calcium, du magnésium et de la silice en mono-dopage avec l'alumine

3.1.1 Influence du taux de dopant sur la densité

La densité des échantillons a été mesurée, après frittage, par la méthode de mesure d'Archimède. Les résultats sont présentés Figure 76.

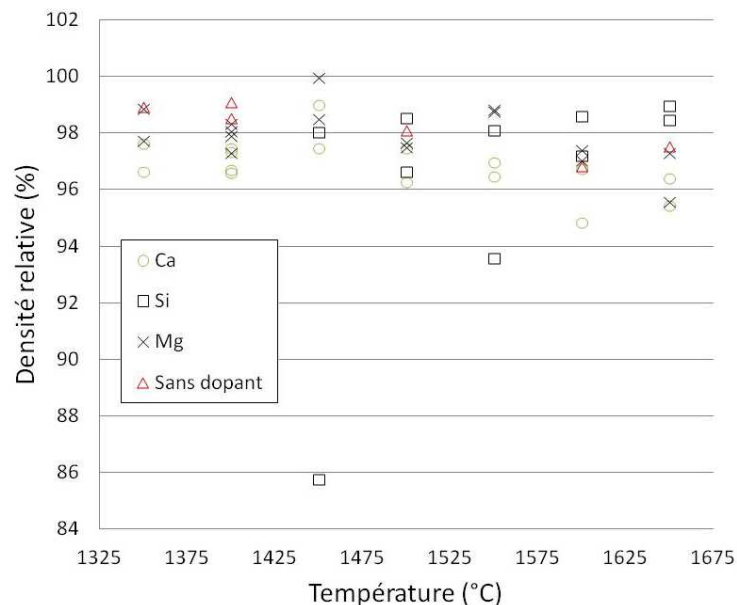


Figure 76: Densité relative mesurée par la méthode d'Archimède en fonction de la température de frittage pour chaque type de dopant utilisé.

Les ajouts de calcium diminuent graduellement la densité finale des échantillons et ce phénomène tend à s'amplifier pour des températures supérieures à 1500°C. A contrario l'ajout de silice semble augmenter la densité finale des échantillons et tendre vers, voire dépasser, la densité de l'alumine pure aux hautes températures (>1600°C). L'ajout de magnésium quant à lui ne semble pas avoir une influence significative sur la densité finale des échantillons.

3.1.2 Evolution des microstructures : Influence des dopants

L'utilisation d'alumine seule conduit à une structure homogène à 1350°C, avec des grains d'alumine isotrope, facettés. Cependant, à haute température (1600°C), ces grains sont plus gros, de forme tabulaire et allongée avec une présence importante de porosités intergranulaires. Ces dernières ne semblent pas affecter la densité finale de l'échantillon si l'on se réfère à la Figure 76. La forme des grains obtenus à haute température pourrait être due à une pollution non contrôlée de la poudre lors du processus d'élaboration [206].

Ceci peut être vérifié par les microstructures dont le taux de dopant est contrôlé par ajout de Calcium, de magnésium ou de silice.

Figure 77 sont représentées les micrographies des microstructures obtenues. En effet, à basse température (1350°C pour Mg et Ca, 1450°C pour le dopage à la silice), les alumines dopées avec 200ppm de Mg et 500ppm de Si ressemblent fortement à de l'alumine pure, avec des grains isotropes et facettés. Mais la présence de fortes doses de Mg (5000ppm) ou de calcium (500 et 3000ppm) entraîne la formation de grains allongés et tabulaires. La présence de forte dose de silice (3000ppm) ne semble pas permettre d'obtenir des grains en cohésion à 1450°C : la structure est de type vermiculaire avec une densité de 85%.

A 1600°C, les grains d'alumine sont allongés, de forme tabulaire et ceci quel que soit le taux ou le type de dopant utilisé. Cependant tous les dopants ne conduisent pas à la même structure. Il y a pour l'utilisation de 3000ppm de Ca et 5000ppm de Mg la présence de petites concentrations de petits grains d'alumine enfermés entre les grains d'alumine de taille plus importante. Ces 'poches' sont dispersées et peu nombreuses. Leur nombre augmente avec l'utilisation de 200ppm de Mg, avec une distribution en taille de grains qui paraît beaucoup plus hétérogène. Ce phénomène est particulièrement important avec l'utilisation de 500ppm de Si. La croissance exagérée de certains grains d'alumine crée des barrières dont la longueur dépasse la dizaine de microns. Ces grains frontières renferment des poches de grains plus petits mais de tailles très variées. Un dopage plus concentré en Silice conduit vers une structure similaire à celle obtenue avec un dopage de 5000ppm de magnésium, cependant la présence de pores n'est plus seulement intergranulaire mais aussi intragranulaire dans cette microstructure.

En général donc, quel que soit le taux de dopant ou sa nature, à haute température, l'ensemble des microstructures (Figure 77) semblent hétérogènes avec une forte croissance exagérée des grains d'alumine. La présence de magnésium ne semble pas inhiber la croissance des grains d'alumine, et le calcium semble posséder un effet similaire au magnésium. Seule la silice se démarque avec des phénomènes extrêmes.

Quel que soit le taux ou la nature du dopant, plus la température de frittage augmente, et plus la taille des grains d'alumine augmente. Le phénomène semble toutefois moins marqué pour le dopage à la silice. Ceci n'est pas cohérent avec l'effet supposé de la silice, qui tend normalement à encourager la croissance anormale de grains. Néanmoins, sont tracées ici les moyennes des tailles des grains mesurées (Figure 78). Il est important de remarquer que l'écart-type des mesures peut varier jusqu'à trois fois la moyenne. Afin de vérifier la validité de ces assertions, il ne faut pas conclure en terme de moyenne mesurée de la taille des grains, mais bien en dispersion de taille de grain afin d'observer de quelle façon s'échelonnent et évoluent les tailles des grains d'alumine, et donc l'évolution de la croissance des grains d'alumine.

Il peut être déduit ici que l'augmentation de la température de frittage vient augmenter globalement la moyenne de taille de grain, de façon plus ou moins marquée en fonction des dopants utilisés. La moyenne augmente donc plus rapidement pour des dopages au Ca ou au Mg et plus lentement pour les dopages à la silice.

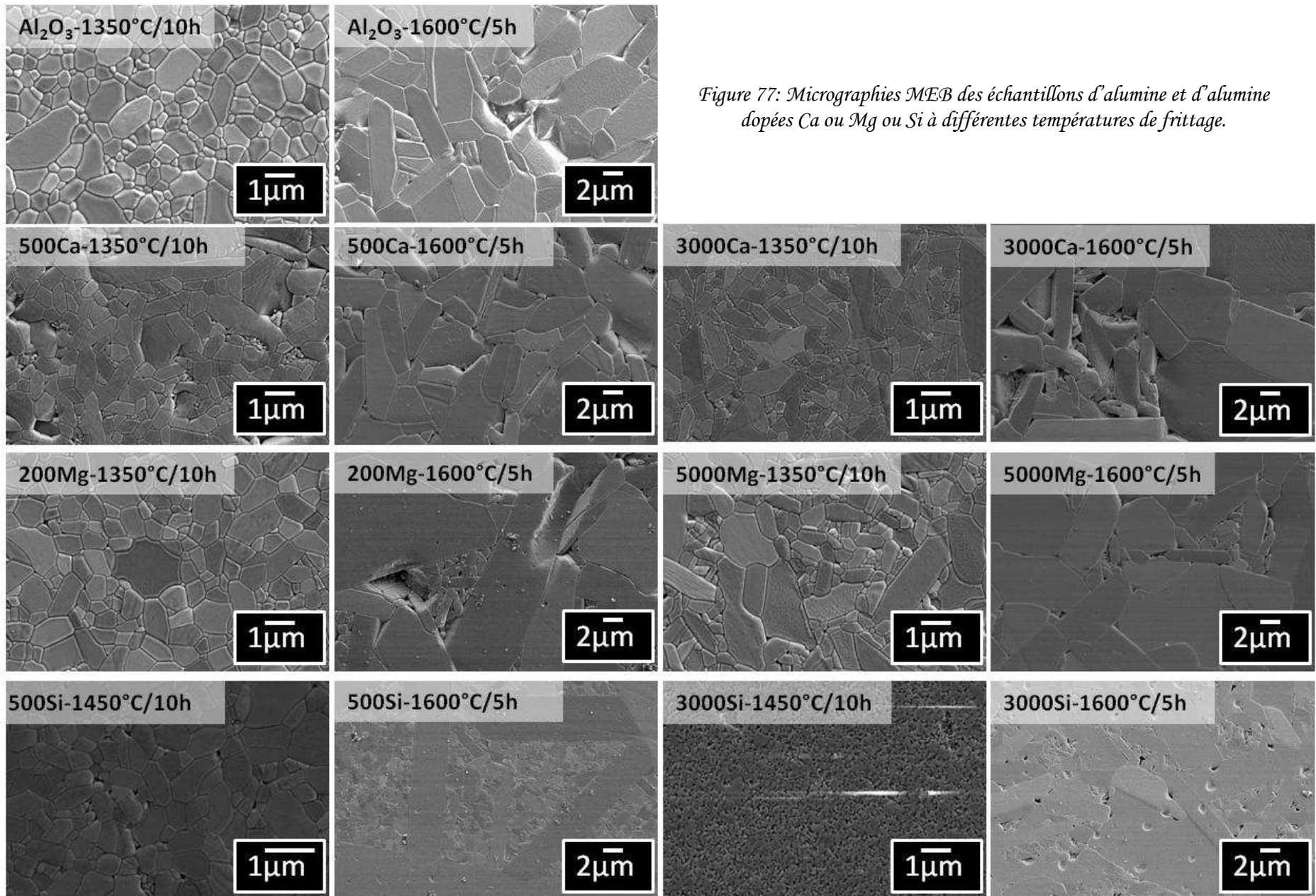


Figure 77: Micrographies MEB des échantillons d'alumine et d'alumine dopées Ca ou Mg ou Si à différentes températures de frittage.

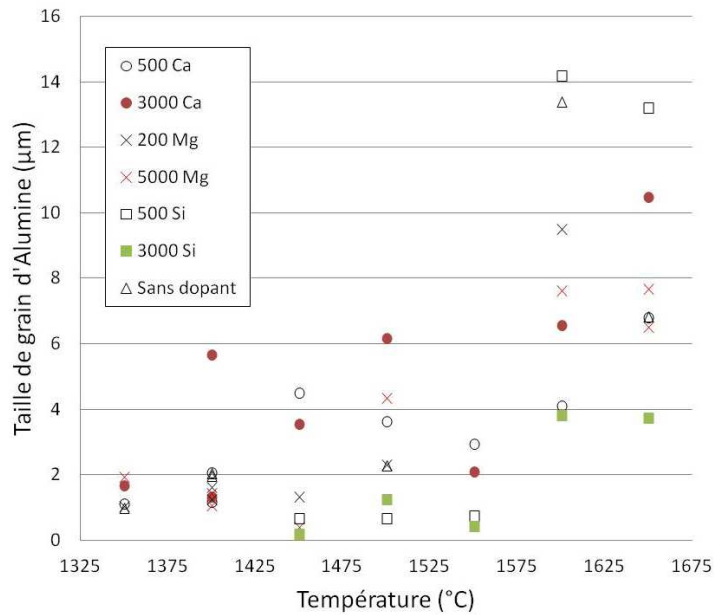


Figure 78: Taille des grains d'alumine en fonction de la composition et pour les différentes températures étudiées

Les Figure 79 et Figure 80 présentent la distribution en taille de grain de l'alumine en fonction des dopants utilisés et ce pour différentes températures. La Figure 79 représente cette distribution pour l'alumine pure et les dopages au Ca et au Mg pour les cycles de frittage suivants : 1350°C pendant 10h, 1500°C pendant 5h et 1600°C pendant 5h. La distribution en taille de grains se décale vers les gros grains (supérieur à 4µm) avec l'augmentation de la température, en suivant une distribution similaire pour tous les dopants. Il est à noter la présence d'un pic autour des tailles de 1-2µm qui reste très marqué pour tous les échantillons et toutes les températures.

La Figure 80 représente ce même type de distribution mais pour le dopage à la silice uniquement, puisque ce dopant semble se comporter différemment des autres. A basse température, la distribution en taille de grains est resserrée avec la totalité des grains inférieurs à 1µm. Mais à 1600°C, la distribution s'est élargie et comprend toujours des petits grains mais aussi des grains dont la taille dépasse les 10µm. Le pic particulier autour des 1-2µm observé à toutes les températures pour les dopages Ca, Mg et l'alumine pure n'est marqué ici qu'à partir de 1600°C. Il est à noter que les grains d'alumine obtenus avec un fort dopage de silice sont les plus petits à basse température et les plus gros à haute température.

La distribution en taille de grains d'alumine des composés dopés avec 500ppm de Si se rapproche, à basse température de celle de l'alumine pure. La distribution est très resserrée autour des petits grains (majorité autour de 0,5-0,6µm), mais moins que dans le cas d'un fort dopage de silice. Cependant à haute température, la distribution de taille de grains d'alumine de l'alumine pure est similaire à celui d'un composé alumine/3000ppm de Si, mais avec un pic de taille supérieur à 10µm propre à un plus faible dopage en silice.

Il peut être déduit qu'une haute température de frittage de l'alumine est nécessaire afin de révéler les effets de la silice sur la croissance des grains d'alumine.

Il est important de noter que ces distributions sont des distributions en nombre. Le volume des plus gros grains est donc très sous-estimé. D'autre part, ces distributions ne mettent pas en évidence l'hétérogénéité de la microstructure, notamment la présence de grains allongés. Un calcul du rapport d'aspect pourrait être envisagé pour approfondir cette étude.

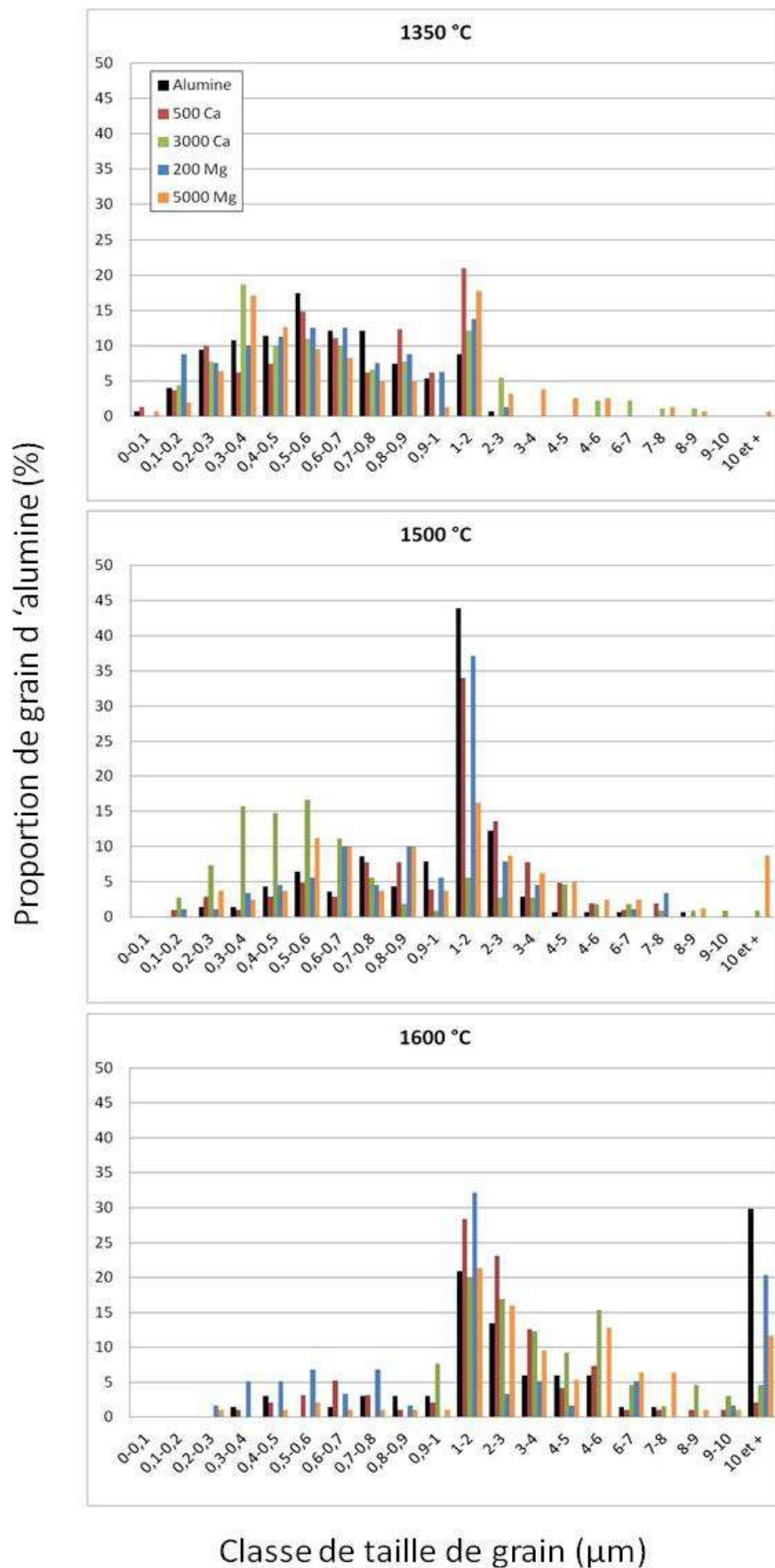


Figure 79: Distribution en taille de grains de l'alumine en fonction des dopants utilisés pour trois températures.

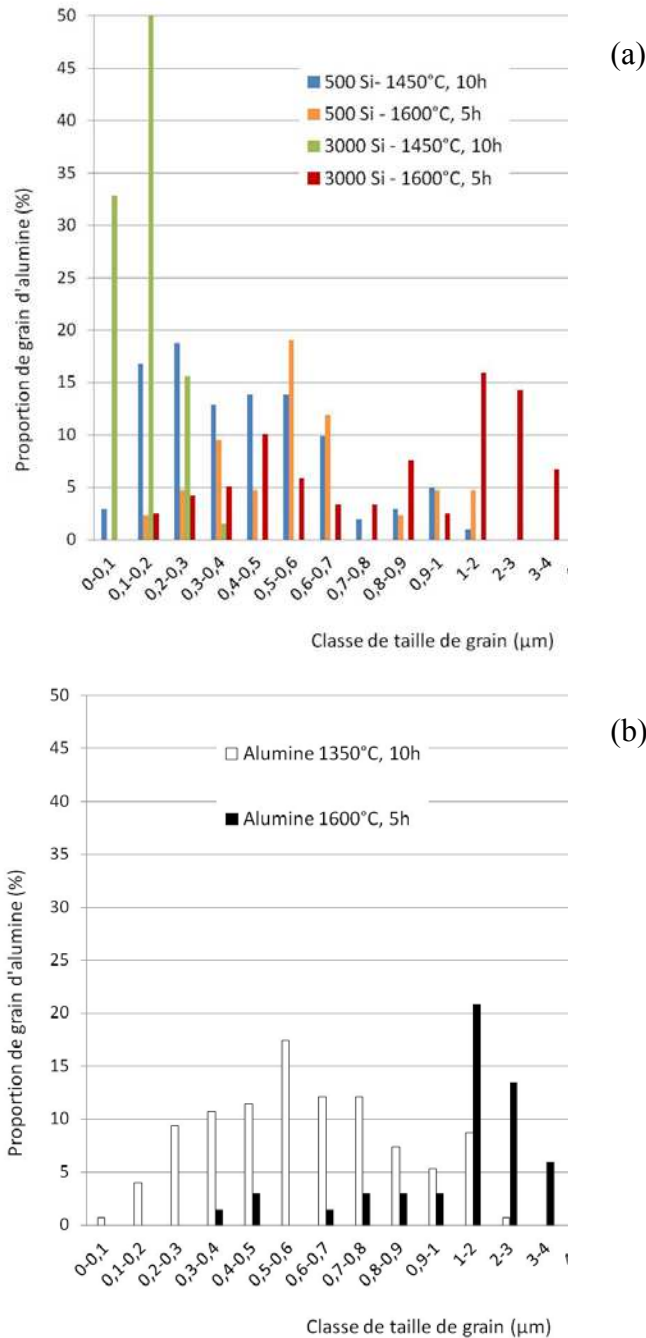


Figure 80: (a) Evolution de la distribution en taille de grain de l'alumine pour des échantillons dopés à la silice et frittés à 1450°C pendant 10h et à 1600°C pendant 5h; (b) Evolution de la distribution en taille de grain de l'alumine frittée à 1350°C pendant 10h et à 1600°C pendant 5h.

3.1.3 Propriétés mécaniques

La Figure 81 montre que la dispersion des mesures du seuil de propagation augmente avec la température de frittage. Ceci est relié aux différences de structures obtenues avec l'utilisation de dopants de nature différente. Ceci est également lié à la méthode de mesure : les fissures d'indentation utilisées pour évaluer K_{I0} mesurent une centaine de micromètres, ce qui est du même ordre de grandeur que les grains les plus gros des microstructures les plus

grossières (parfois supérieurs à 10 μm). Selon que la fissure d'indentation rencontre (ou pas) un de ces gros grains, cela peut changer considérablement son comportement, et donc la mesure de K_{I0} . Il est à noter cependant que les mesures de K_{I0} sont proches voire supérieures aux mesures relevées dans la littérature : de 2 à 3,5 $\text{MPam}^{1/2}$ pour les échantillons obtenus contre 2,4 $\text{MPam}^{1/2}$ pour l'alumine pure [2, 86]. De plus il est clairement observable sur cette même figure qu'au-dessus de 1500 $^{\circ}\text{C}$, plus la température de traitement thermique augmente et plus la dureté du matériau diminue.

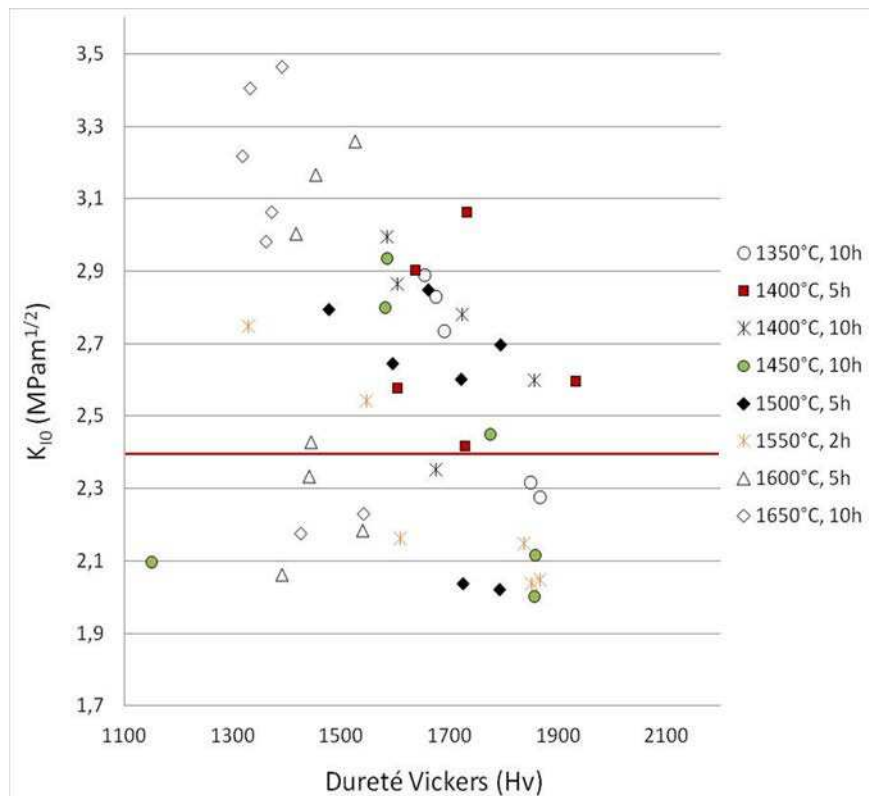


Figure 81: Facteur d'intensité de contraintes seuil en fonction de la dureté et de la température de frittage pour toutes les compositions. La valeur de l'alumine pure est représentée par la ligne rouge.

La Figure 82 qui représente l'évolution du seuil de propagation en fonction de la température de frittage et de la composition des échantillons montre que ce seuil semble stable jusqu'à 1550 $^{\circ}\text{C}$, et semble augmenter aux hautes températures (>1600 $^{\circ}\text{C}$) et ce quelle que soit la composition. Une hiérarchie des dopants semble s'établir en termes de seuil de propagation, avec un seuil faible (2 $\text{MPam}^{1/2}$) mesuré pour les échantillons contenant de la silice, puis une augmentation pour successivement l'alumine pure, l'alumine dopée au Mg puis l'alumine dopée au Ca qui possède les seuils les plus hauts ($\sim 3.5\text{MPam}^{1/2}$ à 1650 $^{\circ}\text{C}$).

Les valeurs de seuil de propagation obtenues pour un même dopant sont très proches bien que les taux de dopant soient très variés : de 500 à 3000 ppm de calcium pour un écart inférieur à 0,1 $\text{MPam}^{1/2}$ à 1650 $^{\circ}\text{C}$.

Il est à noter cependant que l'augmentation du seuil de propagation est plus marquée avec l'utilisation de calcium et de magnésium qu'avec l'utilisation de silice. Les mesures de K_{I0} semblent quasi-constantes avec l'utilisation de silice.

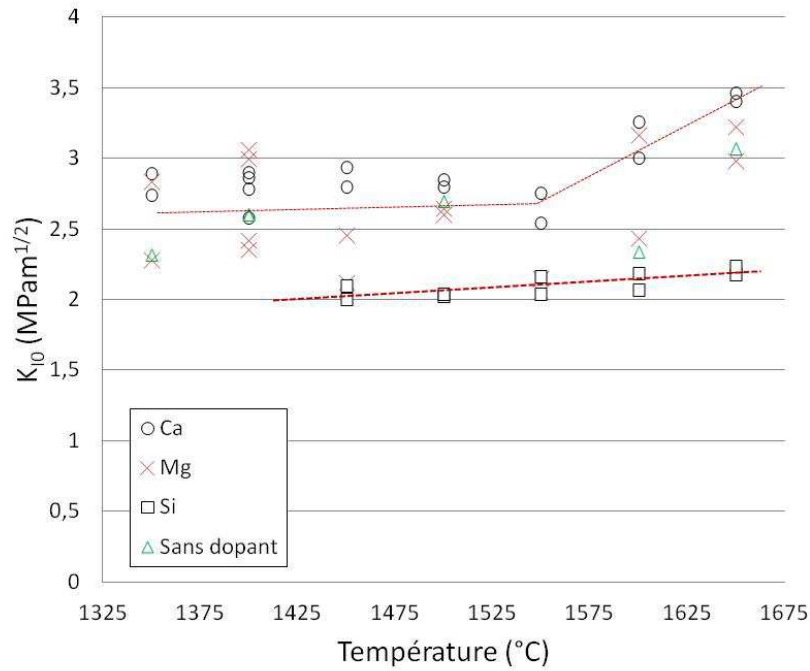


Figure 82: Evolution du facteur d'intensité de contrainte seuil en fonction de la température pour les différents dopants utilisés sur l'alumine

Si la même figure est reprise mais en représentant cette fois le seuil de propagation en fonction de la densité relative finale du matériau (Figure 83), il est remarquable d'observer que K_{10} ne varie quasiment pas pour les échantillons contenant de la silice, et ce quelque soit leur densité finale, le taux de dopant utilisé ou encore la température de frittage. Concernant les autres types de dopant, le seuil de propagation semble diminuer avec l'augmentation de la densité relative, et donc avec l'augmentation de la taille des grains d'alumine.

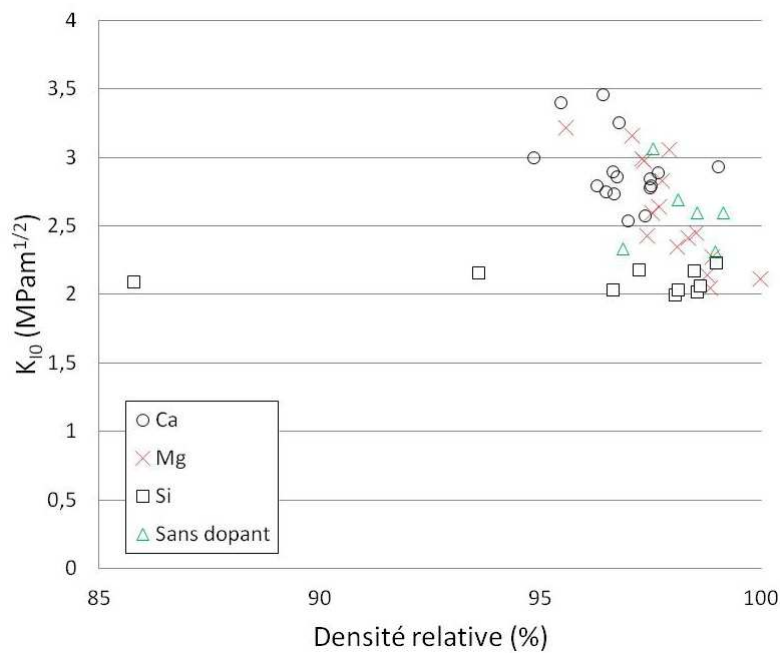


Figure 83: Evolution du facteur d'intensité de contrainte seuil en fonction de la densité relative mesurée par la méthode d'Archimède, pour les différents dopants utilisés sur l'alumine

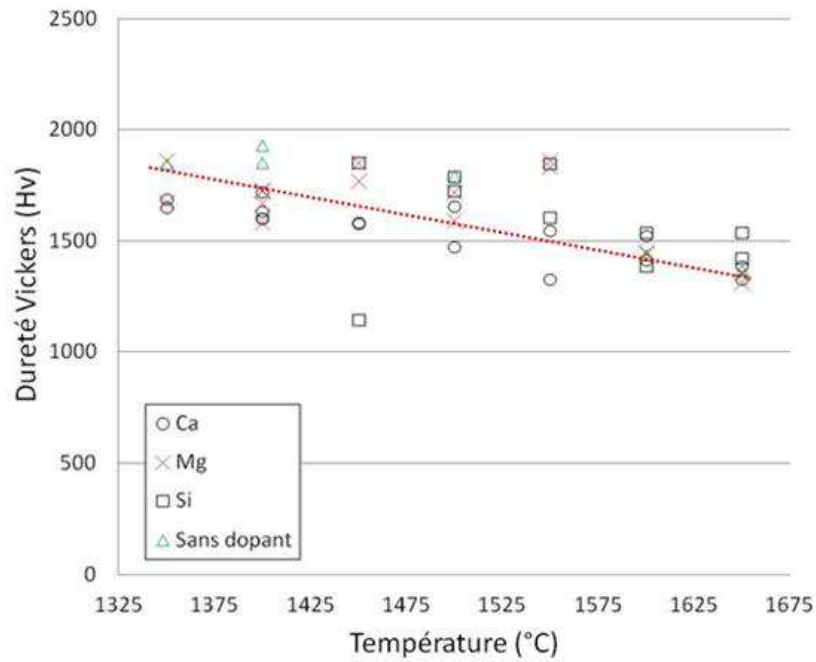


Figure 84: Evolution de la dureté Vickers en fonction de la température de frittage pour les différents dopants utilisés sur l'alumine

A contrario, Figure 84, la dureté diminue avec l'augmentation de la température de frittage et ce pour tous les dopants utilisés, sans hiérarchie par rapport au type ou taux de dopant utilisé. A noter toutefois que plus le taux de dopant est élevé, plus la diminution est rapide. Par exemple, à 1500°C, les échantillons dopés à 200ppm de magnésium possèdent une dureté Vickers de 1720 contre 1590 pour ceux dopés à 5000ppm à la même température.

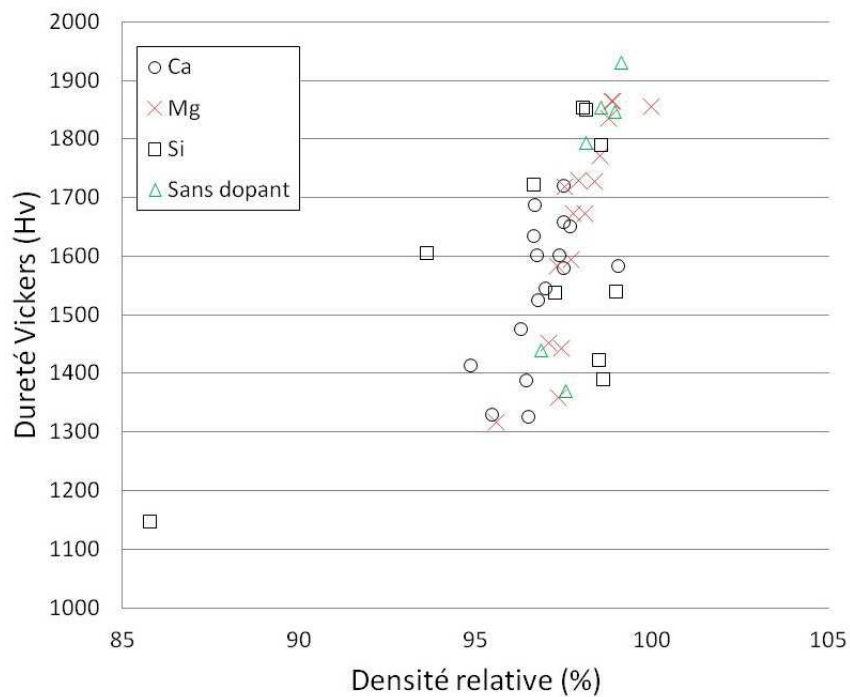


Figure 85: Evolution de la dureté Vickers en fonction de la densité relative, et ce pour les différents dopants utilisés sur l'alumine

La Figure 85 illustre l'augmentation de la dureté Vickers avec la densité finale du matériau, qui s'effectue de façon assez linéaire, et ce pour tous les types de dopants. La Figure 86 montre quant à elle la diminution de la dureté Vickers avec l'augmentation de la taille des grains d'alumine.

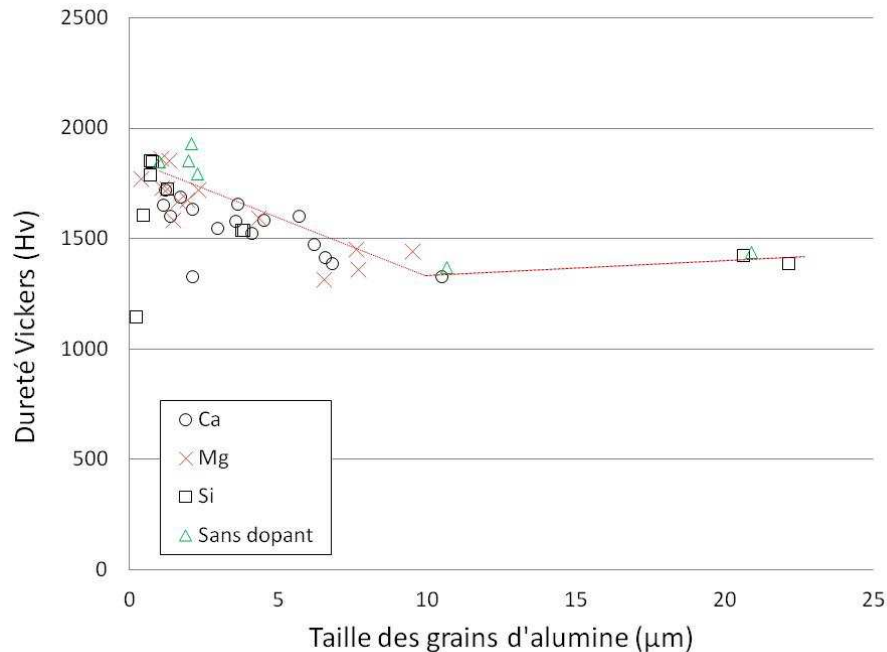


Figure 86: Evolution de la dureté Vickers en fonction de la taille des grains d'alumine pour les échantillons d'alumines dopés Ca, Mg et Si.

L'augmentation de la température de frittage permet donc d'une part d'augmenter la taille des grains d'alumine, et d'autre part de densifier le matériau. Les densités supérieures à 98% ne sont permises que pour des températures supérieures à 1500°C. Il est à noter qu'un palier court à haute température peut ne pas permettre de densifier le matériau, mais aussi qu'un palier trop long à haute température (1650°C, 10h) peut entraîner la dé-densification du matériau. De manière générale donc, l'augmentation de la température de frittage entraîne la diminution de la dureté du matériau, du fait de la présence de gros grains (Figure 86). Ainsi l'augmentation de la dureté sera observable pour des échantillons denses, à condition que ceux-ci soient principalement constitués de grains fins (<5µm en moyenne).

De même, le facteur d'intensité de contrainte seuil augmente avec la température de frittage, mais son augmentation est d'autant plus importante que la structure est dense d'une part mais principalement constituée de grains fins d'autre part.

Ces évolutions liées à la température et donc à la microstructure sont les signes avant-coureurs de mécanismes de renforcement différents selon les composés. Des structures grossières, obtenues à hautes températures, qui encouragent normalement le pontage dans l'alumine, présentent des seuils de propagation élevés et des duretés faibles.

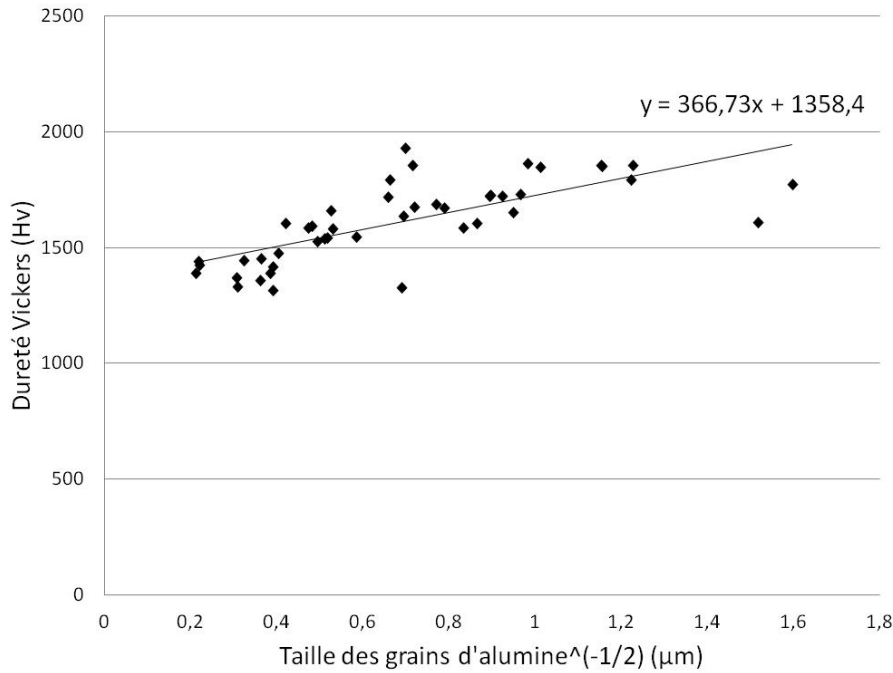


Figure 87: Vérification de la loi de Hall–Petch

La loi de Hall-Petch est une relation entre la contrainte à partir de laquelle un matériau polycristallin subit une déformation plastique et la taille de ses grains. Cette relation permet de déterminer la contrainte à partir de laquelle un matériau cristallin se déforme de manière irréversible, selon la taille de ses grains et s'exprime selon :

$$\sigma_c = \sigma_0 + k \cdot d^{-1/2} \quad (31)$$

où σ_c désigne la contrainte critique, d est la taille des cristallites et σ_0 et k sont des constantes.

La dureté Vickers étant homogène à une contrainte, elle peut être corrélée à la limite d'élasticité du matériau. La loi de Hall-Petch peut donc être modifiée comme suit :

$$H_v = H_{v_0} + k_{H_v} \cdot d^{-1/2} \quad (32)$$

Cette loi semble donc être vérifiée dans l'alumine, sur la gamme de tailles de grains prospectée ici.

3.1.4 Etude dilatométrique de l'alumine

Une étude dilatométrique a été réalisée sur des échantillons d'alumine pure et d'alumine contenant des ajouts de calcium (500 et 3000 ppm) ou de magnésium (200 ou 5000ppm). Des quantités bien différentes ont été choisies afin de mettre en évidence un éventuel effet de la quantité de dopant sur la cinétique de frittage. Les densités à cru proches (avec une précision de 2% due à la méthode géométrique utilisée) sont considérées identiques.

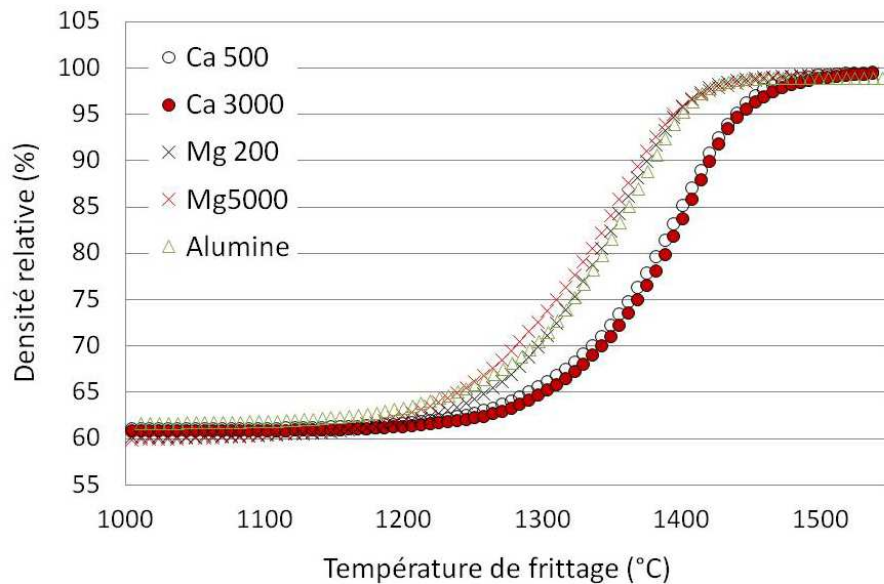


Figure 88: Evolution de la densité relative en fonction du cycle de frittage réalisé sous dilatomètre pour des échantillons d'alumine dopés Ca ou Mg

Les courbes de densification représentées Figure 88 montrent que le comportement au frittage de l'alumine pure et de l'alumine contenant 200ppm de magnésium sont identiques. Cependant une augmentation du taux de magnésium vient augmenter très légèrement la cinétique de frittage, tandis que la présence de calcium vient diminuer la cinétique de frittage, et cela quel que soit le taux de calcium utilisé. En effet, les courbes de densification obtenues pour le dopage au calcium sont sensiblement similaires. Des quantités de dopants de l'ordre de 3000 et 5000 ppm pour le calcium et le magnésium respectivement seront privilégiées par la suite afin d'optimiser leur effet sur l'alumine.

Ces résultats indiquent que des taux similaires de silice, dont les effets sont connus être proches de ceux du calcium, pourraient être envisagés et permettraient d'observer un effet sur les cinétiques de frittage de l'alumine.

En effet, si l'on se réfère aux observations réalisées par Dillon et al. [211, 244], les résultats optimaux en termes de mobilité des joints de grains montrent que pour augmenter celle-ci, il faut d'une part maximiser le ratio énergie de phase aux joints de grain/énergie de joint de grain. D'autre part, il faut aussi utiliser des températures proches des températures de transition vitreuse des phases aux joints de grains, et user de compositions avec une basse viscosité de liquide. L'utilisation de forts taux de silice permettrait de se placer dans de telles conditions. A contrario, pour limiter la mobilité des joints de grain, il faut utiliser des additifs fortement ségrégués aux joints de grains d'où le choix du magnésium. Il est aussi recommandé de co-doper avec un autre additif pour une variation de taille et une densification optimale.

3.2 Effet du codopage Si/Mg/Ca

3.2.1 Densité

Les échantillons d'alumine co-dopés calcium/silice ou co-dopés calcium/magnésium/silice présentent des densités comprises entre 97 et 100% après frittage (Figure 89). Il est à noter que les compositions 500Ca/3000Si (en ppm) et 10000Ca/10000Si présentent les densités relatives les plus basses, s'échelonnant de 92 à 97%, pour les tailles de

grains d'alumine les plus faibles (entre 0 et 10 μm), qui correspondent aux basses températures. Ce phénomène est cohérent avec l'effet de diminution des cinétiques de frittage reportées avec l'utilisation de calcium et/ou de silice.

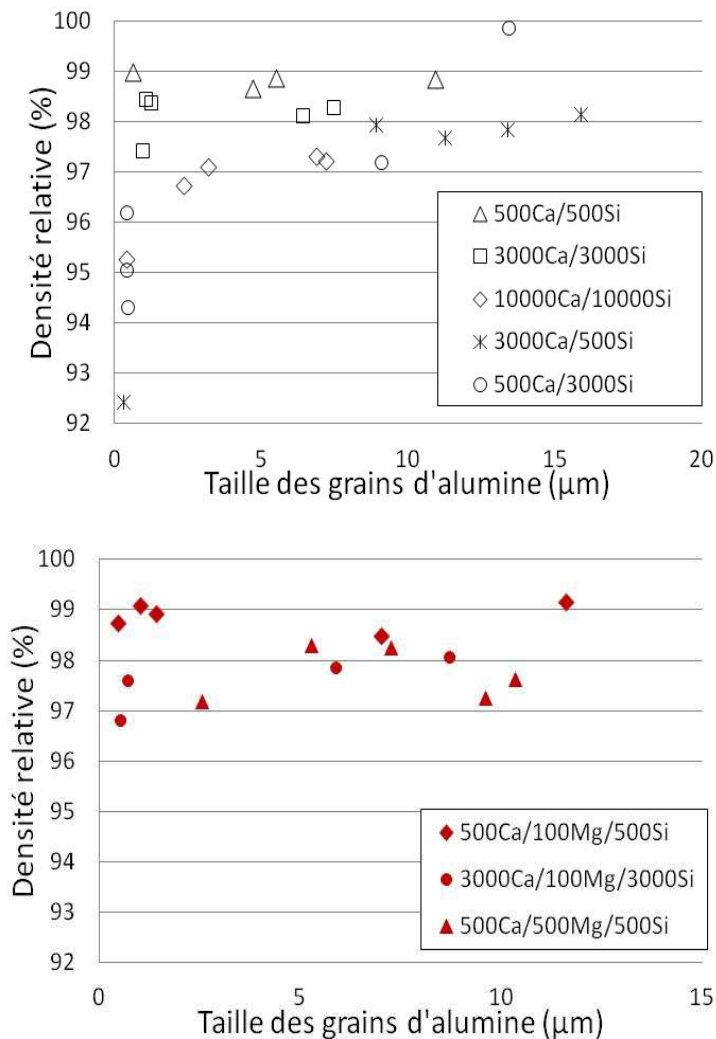


Figure 89: Densité relative mesurée par la méthode d'Archimède en fonction de la taille des grains d'alumine et de la composition des échantillons d'alumine

D'autre part, on peut séparer trois catégories :

- Les échantillons qui conservent une faible densité relative et des tailles de grain d'alumine $<10\mu\text{m}$. Ceci comprend les alumines contenant 500Ca/3000Si, 10000Ca/10000Si, et 3000Ca/3000Si. Ce sont les échantillons contenant un fort taux de silice, en particulier par rapport au taux de calcium.
- Les échantillons qui conservent une forte densité relative quelle que soit la taille de grain d'alumine, comprenant les alumines contenant 500Ca/500Si, 500Ca/100Mg/500Si. Ce sont donc les échantillons contenant peu de dopant.
- Les échantillons dont la densité relative fluctue en fonction de la taille de grain et qui se stabilisent autour de 98% de densité, comprenant les alumines contenant 500Ca/500Mg/500Si, 3000Ca/500Si et 3000Ca/100Mg/3000Si.

3.2.2 Microstructure

La Figure 90 illustre l'évolution de la taille des grains d'alumine en fonction de la température de frittage pour les différentes compositions. La taille des grains d'alumine semble augmenter avec la température, cependant cette mesure est rendue délicate par l'apparition de croissance anormale des grains d'alumine à haute température.

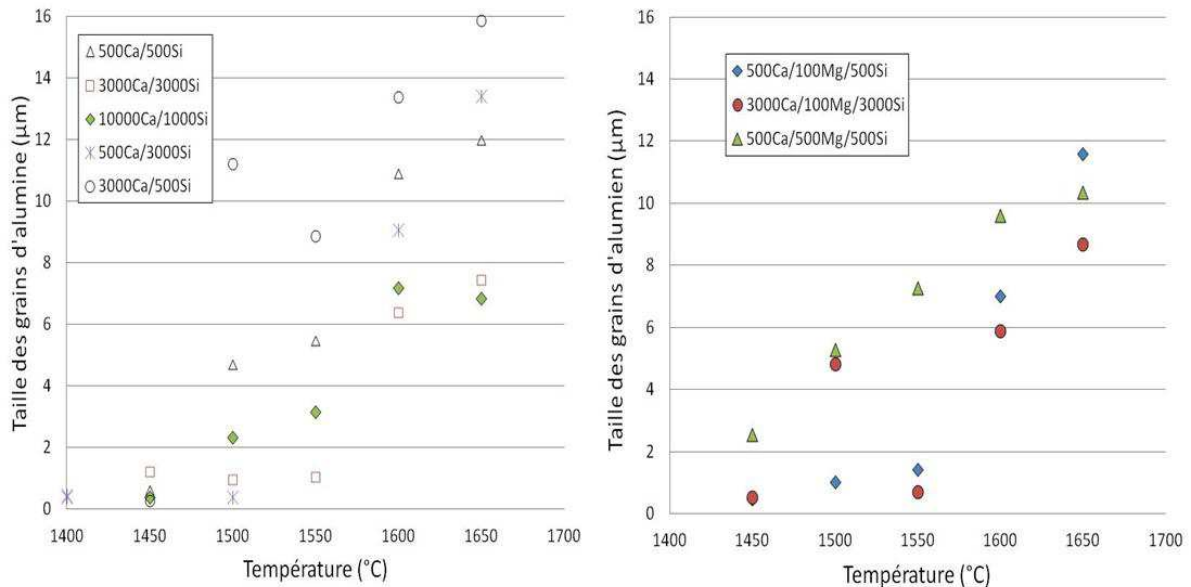


Figure 90: Taille des grains d'alumine en fonction de la composition et de la température de frittage

Les températures 1550°C à 1600°C, semblent être des températures critiques.

En effet, la taille de grains d'alumine est petite (<1µm généralement), et passé ces températures, augmente brutalement à des tailles proches et supérieures à 10µm. Par exemple la taille des grains d'alumine de la composition :

- 500Ca/3000Si passe de 0,5 à 9µm
- 500Ca/500Si passe de 1 à 7µm
- 500Ca/100Mg/500Si passe de 1,5 à 11,5µm
- 3000Ca/100Mg/3000Si passe de 1 à 9 µm

A contrario, les autres compositions présentent une augmentation de la taille des grains d'alumine, somme toute, linéaire en fonction de la température, comme par exemple pour les compositions 500Ca/500Mg/500Si, 500Ca/500Si et 3000Ca/500Si.

Ces observations sont en accord avec ceux de Nicolas Louet [206], qui montre dans sa thèse que pour des températures de frittage proches de l'eutectique des systèmes alumine-calcium et alumine-silice, les deux dopants s'insèrent préférentiellement en solution solide aux joints de grain et la croissance anormale de grains est liée à l'apparition de films liquides intergranulaires. Ce film favorise le frittage et la densification, et donc la mobilité des joints de grains de l'alumine.

Les premiers échantillons élaborés ont été obtenus par la dispersion de la barbotine par broyage mécanique, à l'aide de billes de zircone. Seuls les échantillons Ca500/Si3000 et Ca3000/Si500 ont pu être élaborés de nouveau avec cette fois un média de broyage en

alumine pure. Ceci explique donc la présence de très fines particules de zircone dans les micrographies présentées Figure 91 (excepté bien sûr les micrographies des échantillons Ca500/Si3000 et Ca3000/Si500). Dans cette figure, les microstructures observées présentent des grains d'alumine allongés, de forme tabulaire signe d'une croissance exagérée des grains d'alumine selon une seule direction, pour tous les couples de dopants utilisés. Les structures 500Ca/3000Si et 3000Ca/500Si présentent toutefois les grains d'alumine les plus longs mais aussi les plus larges. Des porosités intergranulaires sont présentes sur la plupart des structures.

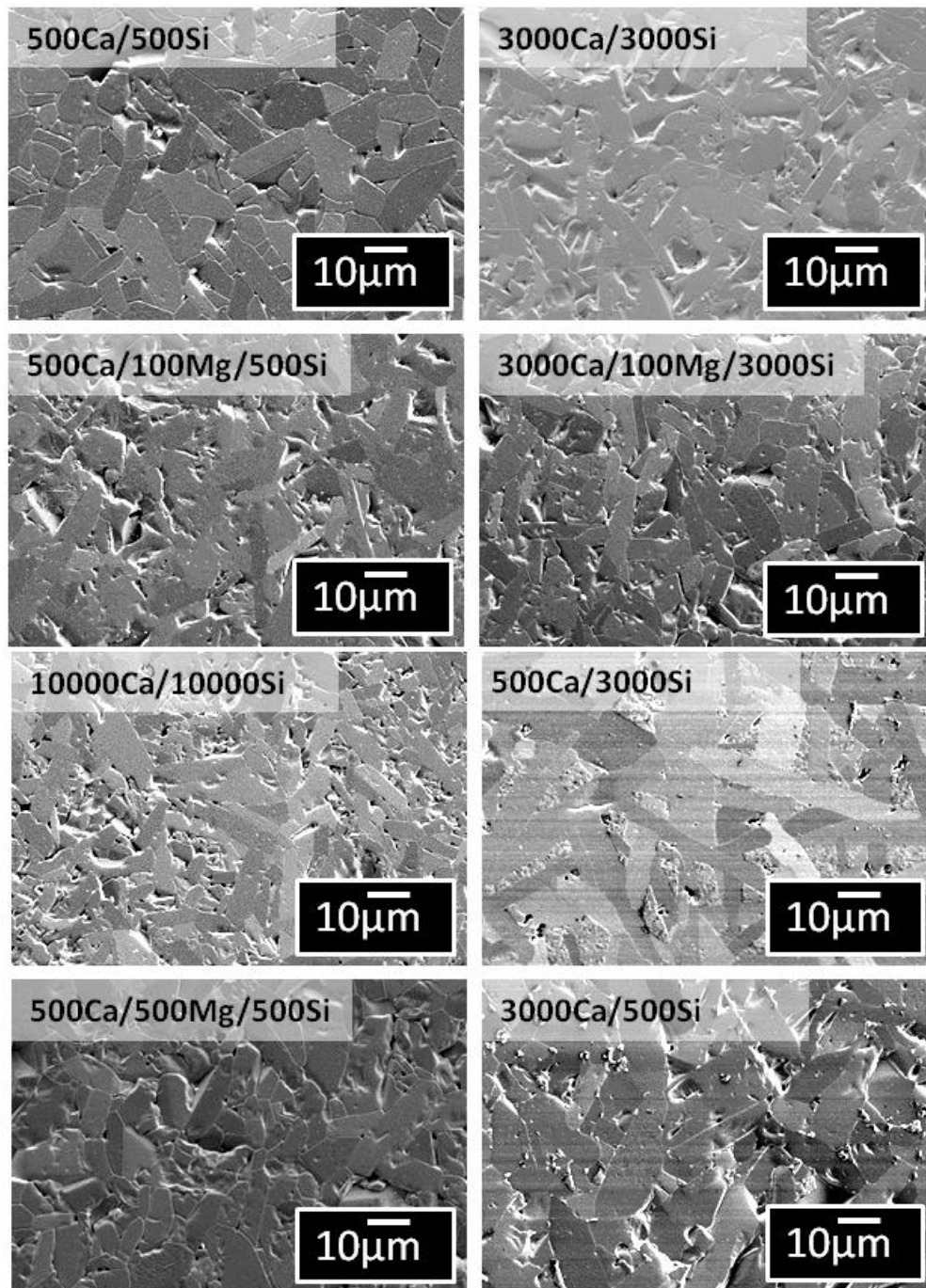


Figure 91: Micrographies MEB des microstructures de l'alumine co-dopée et frittées à 1600°C-5h (seules ca500/si3000 et ca3000/si500 sont réalisées avec un média de broyage alumine, les autres compositions sont dispersées à l'aide d'un média de broyage zircone)

3.2.3 Propriétés mécaniques

La Figure 92 montre deux comportements différents du seuil de propagation en fonction de la température de frittage. Lors de l'utilisation de deux dopants (tel que Ca3000/Si500) sur l'alumine, le seuil de propagation oscille autour d'une valeur à peu près constante, proche de celle de l'alumine seule ($2,4\text{MPam}^{1/2}$). Par contre, l'utilisation de trois dopants sur l'alumine semble encourager l'augmentation progressive de K_{I0} pour les températures de frittage supérieures à 1550°C .

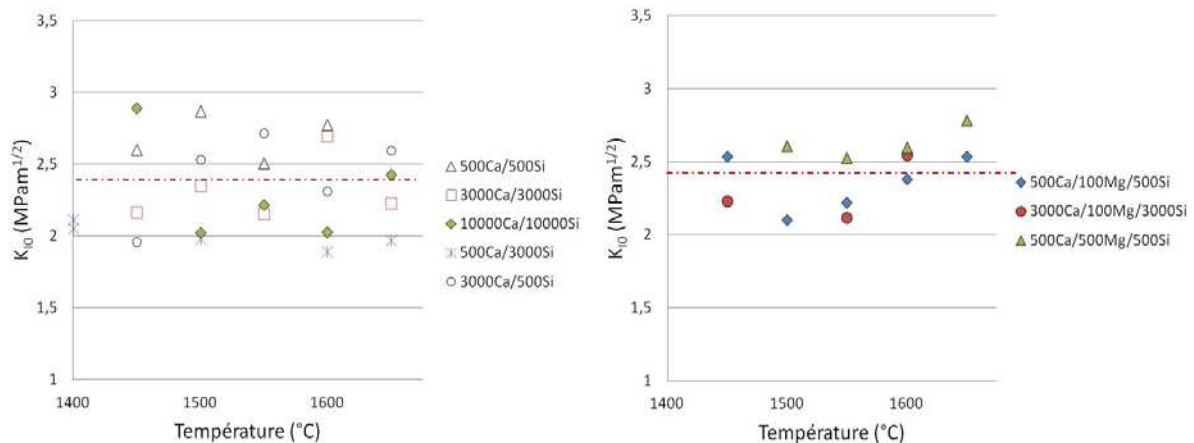


Figure 92: Evolution du facteur d'intensité de contrainte seuil en fonction de la température pour l'utilisation simultanée de deux et trois dopants sur l'alumine (qui est représentée en pointillée).

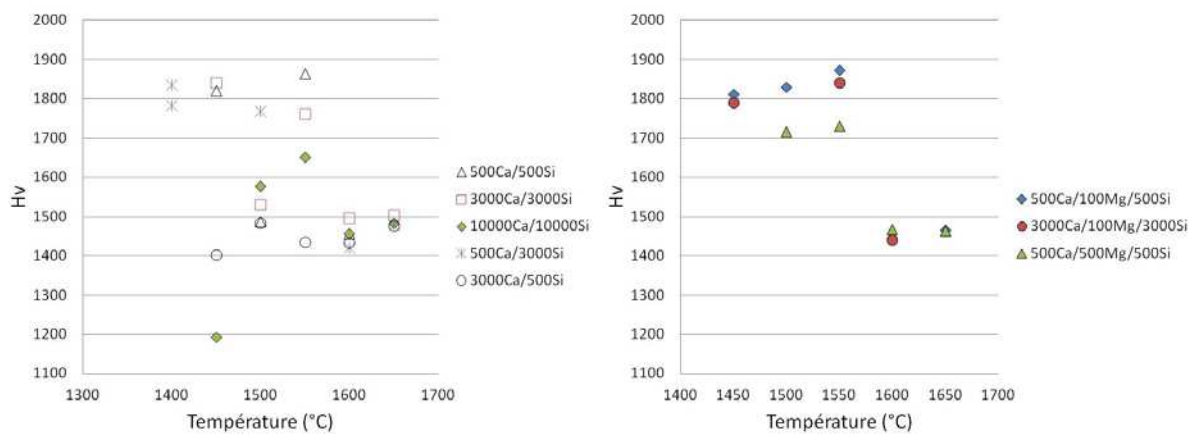


Figure 93: Evolution de la dureté Vickers en fonction de la température, et ce pour les différents co-dopages (à deux ou trois dopants) utilisés sur l'alumine

L'évolution de la dureté Vickers en fonction de la température de frittage représentée Figure 93 montre une répartition des résultats en deux 'blocs'. Le premier bloc concerne les températures inférieures à 1550°C , où les échantillons possèdent des duretés élevées ($>1700\text{Hv}$), et le deuxième bloc regroupe les échantillons frittés à haute température ($\geq 1600^{\circ}\text{C}$) possédant une dureté inférieure à 1500Hv .

Cette distinction est très marquée en ce qui concerne les échantillons contenant à la fois calcium, silice et magnésium. Elle est un peu moins nette et plus complexe pour les échantillons contenant deux types de dopants différents, où les deux blocs se superposent autour de 1500°C .

En effet, concernant le bi-dopage, certaines compositions présentent une dureté inférieure à 1500 quelle que soit la température. C'est le cas pour les échantillons d'alumine contenant : 3000Ca/500Si et 10000Ca/10000Si.

3.2.4 Conclusion intermédiaire

Le mono-dopage (Si, Ca ou Mg) de l'alumine montre des comportements bien marqués entre les différents types de dopants utilisés. Le calcium et la silice (seuls ou ensemble) viennent ralentir la cinétique de frittage de l'alumine, mais seule la silice permet d'augmenter la densité finale de l'alumine, comparée au frittage de l'alumine sans dopant. Ceci pourrait s'expliquer par l'apparition d'une phase vitreuse si l'on se réfère au diagramme de phase $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ fourni en annexe, la présence de mullite n'ayant pas été observée. Une température plus élevée permet donc d'atteindre la densité finale de l'alumine.

Le magnésium quant à lui augmente la cinétique de frittage quand il est utilisé à forte dose, et sa présence à faible dosage dans l'alumine ne semble pas avoir d'influence. En effet, pour limiter la croissance cristalline, un taux très légèrement supérieur à la limite de solubilité du magnésium dans le réseau de l'alumine doit être choisi.

Pour tous les dopants utilisés, la taille de grains d'alumine moyenne augmente avec la température du traitement thermique. Le phénomène est plus marqué pour le calcium (en particulier pour 3000ppm) que pour la silice, bien que cette dernière encourage la croissance anormale de grains à haute température (grande dispersion de taille de grain). La distribution de taille de grains demeure toutefois similaire entre l'alumine non dopée et l'alumine dopée Ca ou Mg. Seule la silice a une influence nette sur la distribution en taille de grains de l'alumine.

La dureté qui dépend de la taille des grains et de la densité (et donc de la température de frittage), diminue quand la taille des grains augmente. Le seuil de propagation semble avoir un comportement plus ambigu, et diminuerait avec l'augmentation de la densité, excepté pour les échantillons contenant de la silice, dont la mesure de K_{10} semble quasi constante.

Le renforcement principal de ces aluminés dopés serait le pontage, qui se produirait dans les échantillons à structure dense, c'est-à-dire à partir de 1500°C. En effet, c'est à partir de 1500°C que les valeurs de K_{10} semblent augmenter graduellement. Cette température est aussi caractéristique de l'apparition de gros grains, plus susceptibles de participer à ce type de renforcement, ce qui se traduit par une diminution forte de la dureté.

Le co-dopage Ca/Si et Ca/Si/Mg semble présenter les effets conjoints des dopants, mais de façon exagérée. Les échantillons présentent tous une densité relative supérieure ou égale à 98% dès que la température de frittage est supérieure à 1400°C. Elle est particulièrement élevée pour les échantillons contenant 3000Ca/3000Si et 500Ca/500Si, et demeure basse pour les échantillons contenant 500Ca/3000Si et 3000Ca/500Si. Ces dernières structures sont d'ailleurs celles possédant les taille de grain d'alumine les plus importantes et ce quelle que soit la température de frittage. A contrario, les structures denses présentent des grains de petite taille et des structures plus homogènes.

L'évolution de la taille de grains en fonction de la température présente deux tendances. Une tendance linéaire pour les compositions 500Ca/500Si et 500Ca/500Mg/500Si, où cette dernière présente une pente plus faible, due à la présence de Mg qui vient retarder la

croissance des grains d'alumine. L'autre tendance suit une évolution quasi constante de la taille des grains jusqu'à 1500°C, suivie d'une brusque augmentation de la taille des grains. C'est le cas pour les forts dopages (3000Ca/3000Si, 10000Ca/10000Si...) et ceux contenant peu ou pas de magnésium (500Ca/100Mg/500Si).

Dans le cas d'un co-dopage il est intéressant de noter que la dureté de toutes les compositions chute brutalement en-dessous de 1500Hv lorsque la température de traitement thermique dépasse 1550°C. Ce phénomène est particulièrement marqué pour le tri-dopage (Ca/Si/Mg).

L'utilisation de calcium, de magnésium ou de silice semble donc avoir une influence sur l'évolution de la microstructure de l'alumine, ainsi que sur ses propriétés mécaniques. La silice au demeurant semble induire un effet similaire à celui du calcium mais plus marqué. Le magnésium par contre ne semble pas interagir de façon très marquée à moins d'être utilisé dans de fortes proportions, seul ou par rapport aux autres dopants en concurrence.

Le co-dopage semble agir de manière plus marquée sur les microstructures, en particulier pour les forts taux et pour les rapports Ca/Si égal à 1 (500Ca/500Si par exemple).

4 Vers des structures micro/micro- et nano/nano-composites intergranulaires

Cette partie regroupe les échantillons ZTA contenant les taux de zircone suivants: 0/2,5/10/16 et 25vol%, dans lesquels la zircone est en position intergranulaire. Seuls les échantillons contenant du calcium, ou du magnésium, ou encore ne contenant aucun dopant sont analysés. Les échantillons contenant de la silice présentent des structures mixtes nano-micro et seront présentés dans le prochain paragraphe.

Dans la partie suivante nous avons délibérément usé d'un abus de langage en définissant des limites arbitraires concernant la dénomination des microstructures obtenues. Littéralement parlant, aucune nanostructure (avec des tailles de grains inférieures à 100nm) au sens propre du terme n'est réellement obtenue. Cependant, il faut garder à l'esprit que les poudres initiales utilisées possèdent des tailles de cristallite de 40nm pour la zircone et des grains d'alumine d'environ 150nm. Il a donc été décidé de qualifier de nanostructures, les microstructures présentant des tailles de grains similaires aux taille de grains initiales et jusqu'à quatre ou cinq fois leur taille, soit comprises entre 0 et 200nm pour la zircone et entre 0 et 500nm pour l'alumine. Le choix des limites est de plus justifié par comparaison avec les microstructures obtenues dans la littérature, qualifiées de micro ou submicroniques avec des tailles de grain comprises entre 0,4 et 2 μm .

La Figure 94 montre les microstructures envisagées. Seules les types (a) : nano/nano-composite, et (b) micro/micro-composite seront traités dans cette partie. La zone grisée sera présentée plus avant dans ce chapitre.

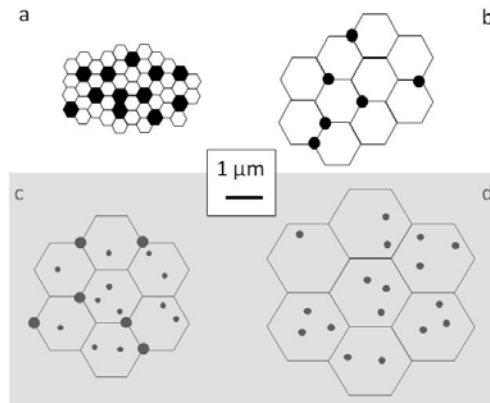


Figure 94: Schéma des microstructures envisagées. (a) nano/nano-composite, (b) micro/micro-composite, (c) micro/nano-composite structure mixte, (d) micro/nano-composite

4.1 Densité

Les densités à cru sont distribuées de 51 à 64% et dépendent principalement de la composition. Plus la quantité de dopant ajoutée est importante, plus la densité initiale diminue. Ceci pourrait s'expliquer par une augmentation de la force ionique de la dispersion en présence de sels métalliques.

La cinétique de frittage de l'alumine est accélérée avec l'ajout de zircone : le retrait débute à plus basse température et a lieu plus rapidement. Des différences de densification sont néanmoins observées entre les échantillons, probablement dues aux différences de densité à cru.

Cependant, après frittage, les échantillons obtenus présentent des densités supérieures à 97% de la densité théorique exceptés pour certains échantillons frittés à plus basse température (1350°C pendant 10h) ou pendant des temps plus courts (1650°C sans temps de palier). Ces résultats sont présentés Figure 95 en distinguant les dopants utilisés. Pour la très grande majorité des échantillons, un post-HIP suffirait sans doute à atteindre une densification totale.

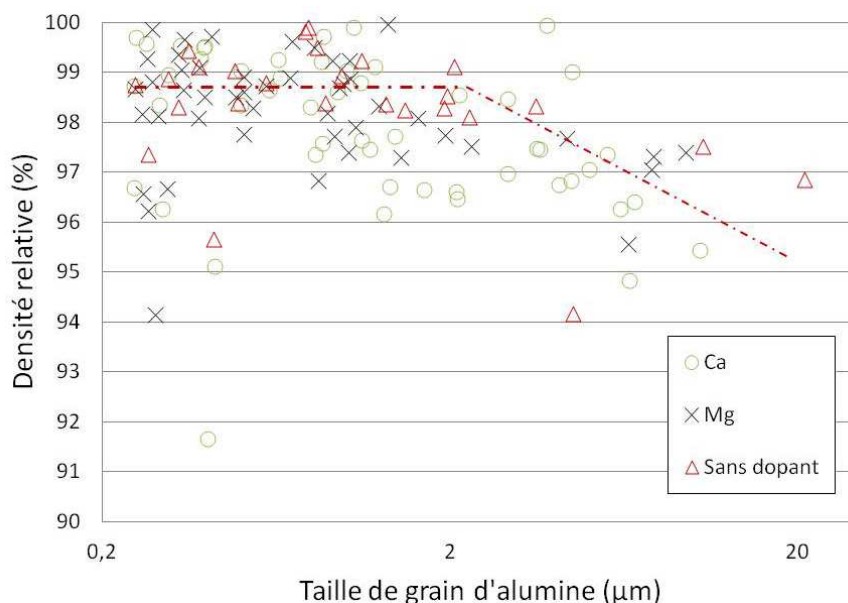


Figure 95: Evolution de la densité relative finale en fonction de la taille des grains d'alumine, pour les différents dopants utilisés. Tous taux de zircone et toutes températures confondues.

4.2 Microstructure

Des micrographies MEB d'échantillons polis et attaqués thermiquement sont présentées Figure 96. La zircone est la phase représentée en blanc et l'alumine en gris. Concernant les composites contenant 2.5vol% de zircone, les grains de zircone sont parfois à l'intérieur des grains d'alumine comme représenté Figure 96 (c). Le nombre de grains de zircone localisés dans les grains d'alumine augmente avec la température de frittage. Ces grains de zircone possèdent une forme quasi sphérique avec une taille moyenne de 100nm.

Pour les composites contenant plus de 2.5vol% de zircone, la majorité des grains de zircone se localise aux joints de grains d'alumine, et les particules de zircone sont particulièrement présentes aux joints multiples comme illustré Figure 96 (a), (b) et (d). Les particules de zircone situées aux joints de grains de l'alumine sont suffisamment mobiles pour demeurer à la jonction de quatre grains d'alumine, malgré la croissance des grains d'alumine.

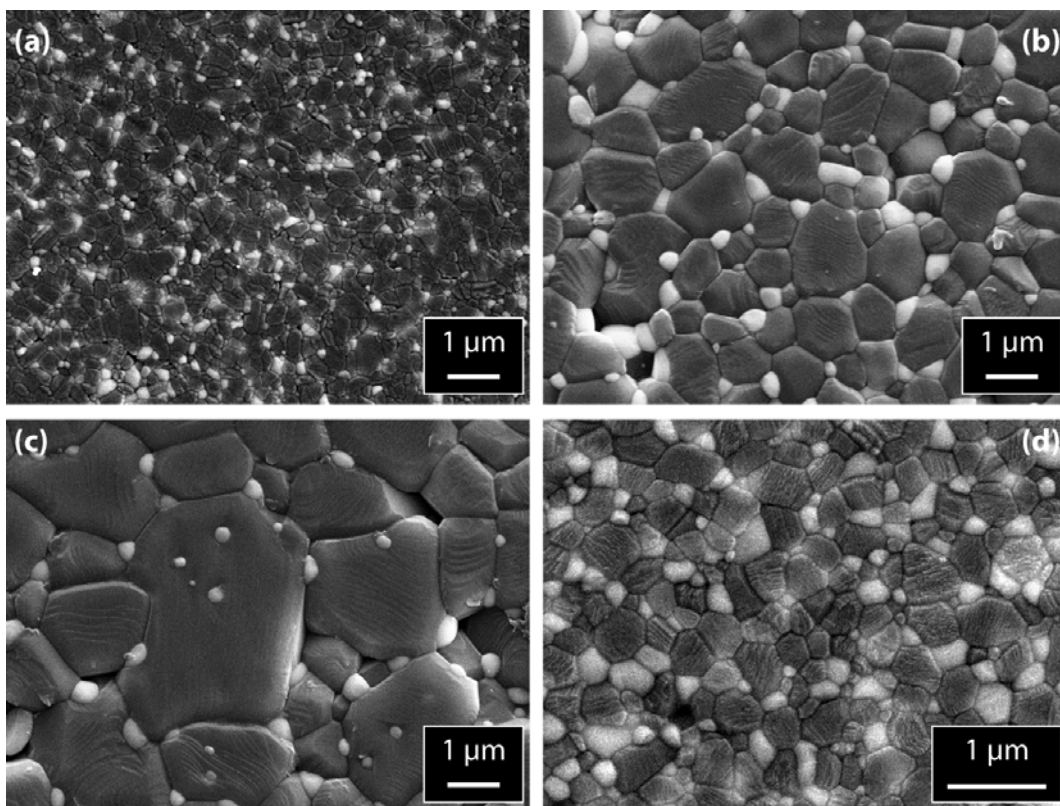


Figure 96: Micrographies MEB des différentes structures observées. (a) 10Z/3000Ca, 1350 °C 10 h; (b) 10Z/5000Mg, 1650 °C 0 h; (c) 2.5Z/500Ca, 1500 °C 5 h; (d) 25Z/200Mg, 1400 °C 10 h.

La Figure 97 représente les tailles de grains de zircone et d'alumine pour tous les échantillons et tous les cycles de frittage, quel que soit le type ou la quantité de dopant utilisé. La taille des grains augmente avec la température de frittage, ce qui permet d'obtenir des nano/nano-composites, particulièrement aux basses températures (<1500°C). Ces structures possèdent des grains de zircone et d'alumine possédant des tailles de 0,1-0,2 µm et 1µm de moyenne respectivement. Ces nanocomposites correspondent à la microstructure (a) présentée Figure 96. Des microcomposites sont obtenues aux hautes températures (>1500°C), avec des tailles de grains de zircone et d'alumine respectivement de 0.6µm et supérieur à 1µm de

des joints de grains d'alumine par les grains de zirconie qui viennent gêner la croissance des grains d'alumine (pinning effect).

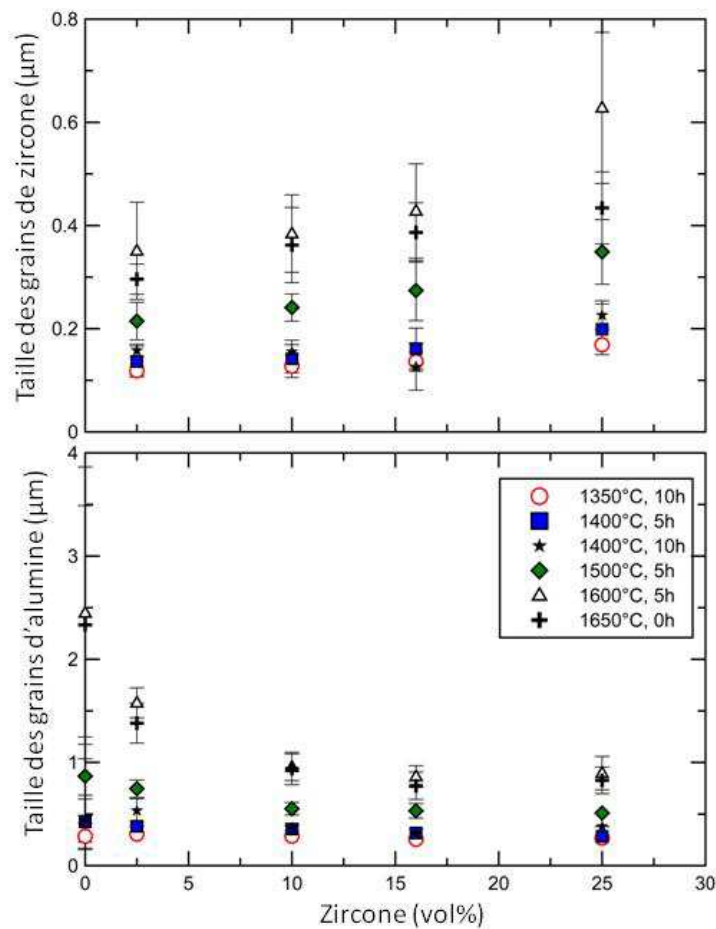


Figure 98: Taille des grains de zirconie et d'alumine en fonction du taux de zirconie, pour les différents traitements thermiques réalisés.

4.3 Influence des dopants sur la taille des grains

L'évolution de la taille des grains d'alumine est représentée Figure 99 (a) en fonction des traitements thermiques et du taux et type de dopant utilisé. Pour des températures égales ou inférieures à 1500°C, il est observé que l'utilisation du calcium ou du magnésium n'a pas ou peu d'effet sur la taille des grains d'alumine. Si l'on considère les barres d'erreurs, les évolutions observées ne sont pas statistiquement pertinentes. Ni la présence de calcium, ni celle de magnésium ne semble influencer la taille des grains d'alumine et ce quelle que soit la température.

A 1600°C et 1650°C, il semble que l'utilisation de magnésium permette de diminuer la taille des grains d'alumine. Néanmoins, même à ces températures et pour de forts taux de calcium, l'augmentation du taux de zirconie permet de diminuer la taille des grains d'alumine de manière plus significative (Figure 99 (b)). L'effet de la zirconie semble surpasser l'influence supposée des dopants. Ce phénomène, bien que représenté pour un taux de zirconie et un taux et type de dopant donné, a été observé pour tous les taux de zirconie et dopants utilisés, quel que soit leur quantité et leur nature.

L'effet prédominant de la zircone pourrait être associé au fait que le calcium et le magnésium ne sont pas entrés en solution solide afin de former un composé défini (voire éventuellement une phase vitreuse pour le calcium), qui permette l'augmentation ou la diminution de la mobilité des joints de grains de l'alumine.

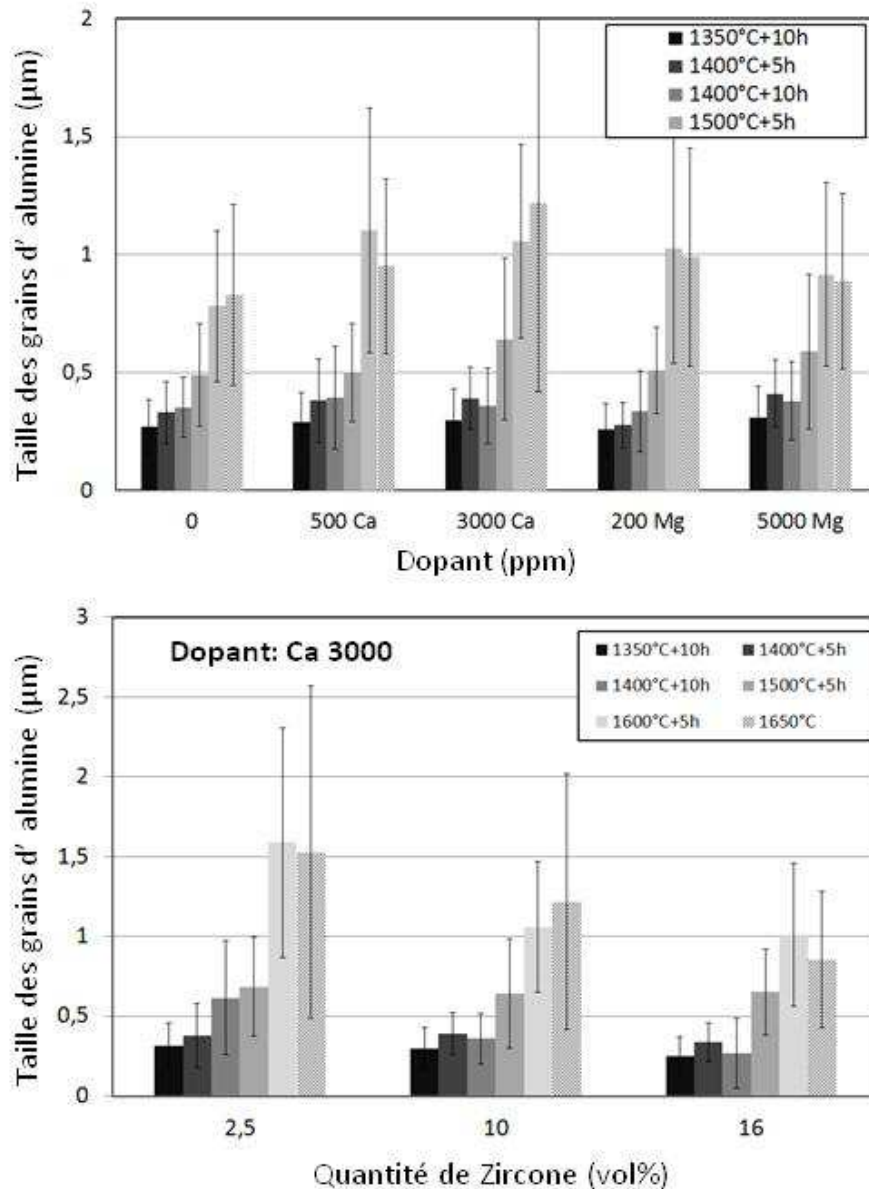


Figure 99: Taille des grains d'alumine en fonction : (a) du taux et de la nature du dopant utilisé pour des échantillons contenant 10vol% de zircone et (b) du taux de zircone et du traitement thermique dans des composites contenant 3000ppm de Ca.

4.4 Distribution de la zircone

La Figure 100 représente l'évolution du taux de phase monoclinique de la zircone (il s'agit du rapport du taux de zircone monoclinique sur le taux de zircone total) après frittage. De Aza [123] définit les limites D_c et D'_c (paragraphe 3.2.2) respectivement à 0,5-0,8 et 0,1µm dans les composites alumine/zircone (10 vol.%) non yttrés. Il est important de noter

que les tailles des grains de zircon obtenues sont bien supérieures à $0,1\mu\text{m}$. Ils sont donc tous transformables.

Pour une taille de grain de zircon donnée, le taux de phase monoclinique augmente avec la quantité de zircon utilisée. Il est important de remarquer que pour de faibles quantités de zircon ($2,5\text{vol}\%$) et ce quel que soit la température, tous les échantillons présentent un faible taux de phase monoclinique (inférieur à $20\text{ vol}\%$) et des structures fines avec des petits grains de zircon (entre $0,1$ et $0,45\mu\text{m}$ en moyenne).

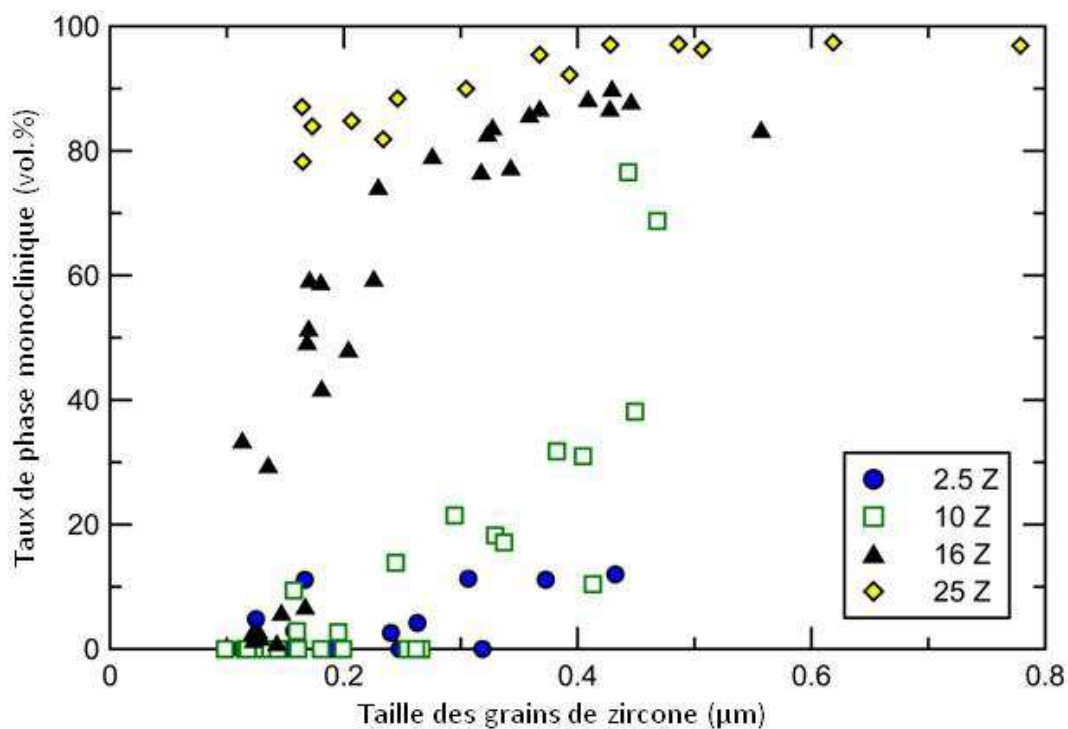


Figure 100: Influence de la quantité de zircon sur l'évolution du taux de phase monoclinique

A l'inverse, pour des taux de zircon de l'ordre de $25\text{vol}\%$, et quel que soit le traitement thermique, les échantillons présentent tous un taux élevé de phase monoclinique supérieur à 80% . De plus les grains de zircon mesurés dans ces structures s'échelonnent de $0,2$ à $0,8\mu\text{m}$.

Pour des taux de zircon intermédiaire, soit 10 et $16\text{vol}\%$, le taux de phase monoclinique augmente avec la température de frittage. Ceci pourrait être dû à l'augmentation de la taille des grains de zircon et aux changements de contraintes internes qui leurs seraient associés.

De plus, pour des températures de frittage élevées, de l'ordre de $1600-1650^\circ\text{C}$, quel que soit le taux de zircon (excepté pour $2,5\text{vol}\%$), une grande partie des grains de zircon se transforment spontanément de leur forme quadratique vers leur forme monoclinique pendant le refroidissement après frittage.

Pour les échantillons contenant plus de $16\text{vol}\%$ de zircon, il est possible d'observer la transformation q-m à partir de la courbe de dilatométrie. La Figure 101 montre le retrait linéaire en fonction de la température d'un plot de $16\text{Z}/500\text{Ca}$ placé dans le dilatomètre et soumis à un frittage de $5^\circ\text{C}/\text{min}$ jusqu'à 1650°C , suivie d'une descente immédiate à la même vitesse. Ce type de courbe est similaire pour les autres compositions étudiées.

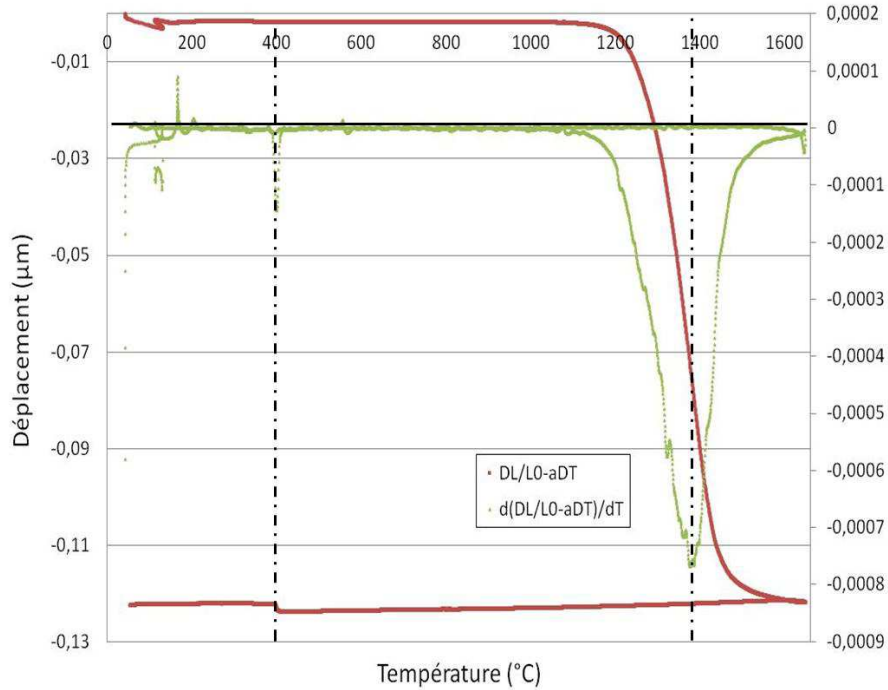


Figure 101: Courbe de dilatométrie d'un échantillon 16Z/500Ca

La vitesse de retrait maximale de l'échantillon a lieu aux alentours de 1400°C. Au refroidissement, une expansion est observable vers 400°C, qui peut être liée à l'augmentation de volume due à la transformation q-m des grains de zircon. Le Tableau 18 présente les résultats obtenus :

Echantillon	Températures du début/fin de la transformation (°C)	Température du pic de transformation (°C)
16Z/500Ca	410/389	399
16Z/3000Ca	417/400	411
16Z/200Mg	326/300	320
16Z/5000Mg	457/439	449
16Z	344/319	335
25Z/200Mg	594/581	587
25Z/5000Mg	576/561	570
25Z	593/576	585

Tableau 19: Températures de transformation q-m obtenues à partir des courbes de dilatométrie

Les températures de transformation q-m de la zircon au refroidissement sont plus élevées lorsque le taux de zircon est plus important (autour de 600°C pour les 25Z, 300-400°C pour les 16Z). Ceci traduit une diminution de la stabilité des grains de zircon quadratique, due aux contraintes de traction plus importantes, et à l'effet de la matrice d'alumine moins effectif. Etant dans la limite des mesures de déformations autorisées par le dilatomètre, nous n'avons pu recueillir d'information sur les 10Z et 2,5Z : il faudrait utiliser un dilatomètre plus précis et des échantillons plus grands.

4.5 Propriétés mécaniques

La taille des grains d'alumine varie à l'inverse du taux de zircon. Or il a été montré que plus les microstructures sont fines et denses, plus leur dureté est élevée.

La dureté évolue avec la taille des grains, comme représenté Figure 102. Cette dernière est assez semblable entre les 2,5Z et l'alumine seule, cependant avec l'ajout de taux plus importants de zircon, la taille des grains d'alumine diminue. Les grains sont majoritairement plus fins et devraient donc permettre l'augmentation de la dureté. Mais la zircon présente une dureté plus faible que celle de l'alumine, et son augmentation, bien que permettant des microstructures plus fines, entraîne une diminution globale de la dureté. Cela pourrait être le signe indiquant la présence de microfissuration dans les 25Z.

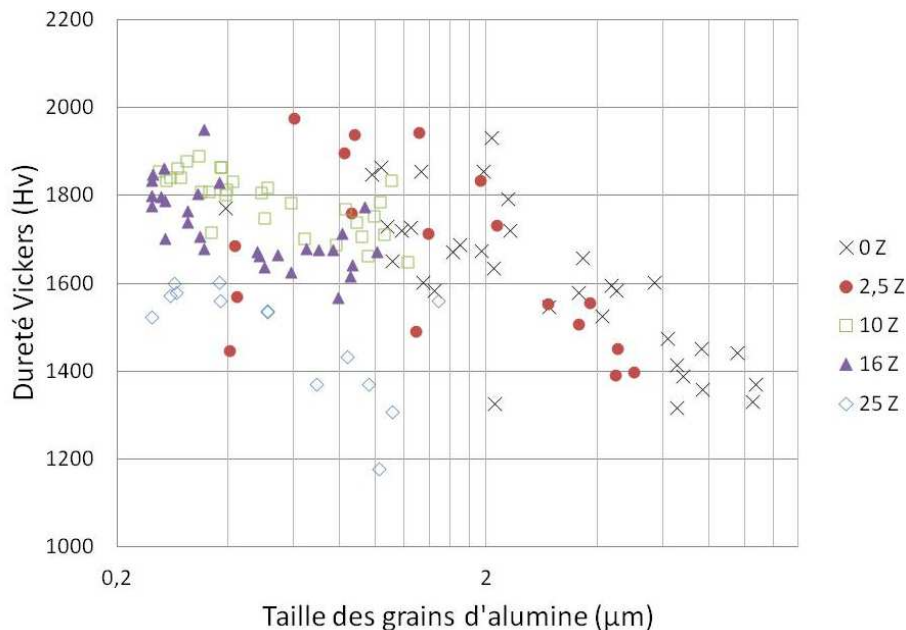


Figure 102: Évolution de la dureté Vickers en fonction de la taille des grains d'alumine pour des taux de zircon donnés.

La Figure 103 représente l'évolution du seuil de propagation en fonction de la taille des grains d'alumine. Pour un taux de 2,5vol% de zircon, les valeurs de K_{I0} sont comprises entre 2,2 et 3,5MPam^{1/2} alors qu'elles sont comprises entre 2 et 4,5 MPam^{1/2} pour 16vol%. Il est important de noter qu'à taille de grain équivalente pour les différentes compositions étudiées, K_{I0} augmente avec le taux de zircon. Cependant le facteur d'intensité de contraintes seuil est similaire entre l'alumine seule et les compositions à 2,5vol en zircon. En effet, la zircon présente dans le matériau vient bloquer les joints de grain de l'alumine et limite ainsi leur mobilité et donc le grossissement de grain. Néanmoins, ces grains ne participent pas au renforcement du composite. A contrario, pour de fortes concentrations en zircon, les composites ZTA présentent de bien meilleures propriétés de renforcement que l'alumine seule.

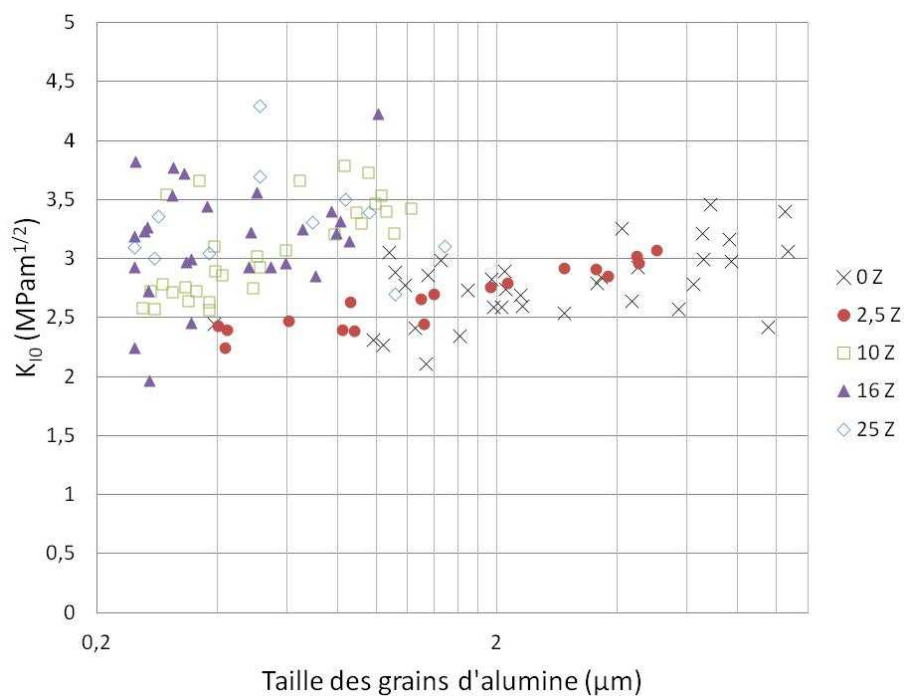


Figure 103: Evolution du facteur d'intensité de contrainte seuil en fonction de la taille des grains d'alumine et du taux de zircone en vol%

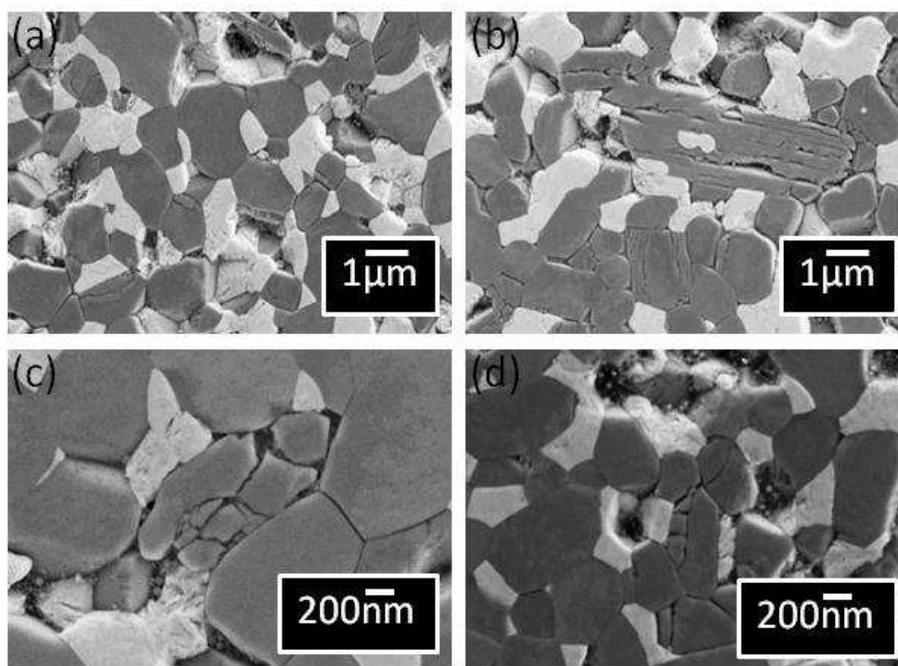


Figure 104: Micrographies représentant la présence de microfissuration dans les échantillons frittés à 1600°C pendant 5h. (a) 25Z/200Mg, (b) 25Z/5000Mg, (c) 16Z/3000Ca et (d) 16Z

Certains échantillons présentent à la fois un K_{10} élevé et une faible dureté, ce qui pourrait être expliqué par une microfissuration importante. Cette microfissuration est d'ailleurs observée sur les échantillons à partir de 1400°C pour ceux contenant 25vol% de zircone (où elle demeure faiblement concentrée), et dans tous les échantillons contenant plus de 10vol% de zircone pour des températures supérieures à 1500°C. La Figure 104 illustre ce phénomène.

4.6 Conclusion intermédiaire

Des structures relativement denses sont obtenues avec différents ajouts de dopants et divers taux de zircone.

Cependant, l'effet des ajouts sur les microstructures est masqué par l'effet des particules de zircone. Dans ces échantillons où le taux de zircone varie de 2,5vol% à 25vol%, la quantité de zircone introduite semble prépondérante. Ainsi, le calcium dont le rôle était de promouvoir la croissance des grains d'alumine et le magnésium dont le rôle était d'inhiber cette croissance, semblent avoir un effet minime face à l'effet d'ancrage des particules de zircone.

L'augmentation du taux de zircone influe donc premièrement sur les microstructures, avec l'augmentation de la taille des grains de zircone et la diminution de la taille des grains d'alumine. Ceci a donc un effet sur les propriétés mécaniques. La dureté diminue avec l'augmentation du taux de zircone, bien que cette augmentation résulte en une diminution de la taille de grains d'alumine : en l'occurrence, la loi des mélanges l'emporte sur la loi de Hall et Petch.

Différents types de renforcement peuvent être supposés à partir de ces résultats. Pour les grains de zircone très petits, pour lesquels la transformation q-m n'est pas envisageable, le renforcement par transformation de phase ne peut avoir lieu. Le mécanisme principal de renforcement serait donc la présence d'importantes contraintes internes autour des grains de zircone. Pour les tailles de grains un peu plus grandes, des faibles taux de zircone (2,5 et 10vol%) seraient propices au renforcement par transformation de phase, car leur taille submicronique permettrait cette transformation. A haute température, de la microfissuration pourrait survenir dans les 10vol%. A contrario, des forts taux de zircone (25vol%), où la majorité des grains sont déjà transformés ne permettrait pas de renforcement par transformation q-m. Un renforcement par microfissuration pourrait expliquer certaines valeurs élevées de K_{10} , pour des faibles duretés. Mais la microfissuration semble se généraliser dans le matériau à haute température et générer des macro-fissures. Le taux de percolation (16vol%) [246], reste aussi intéressant car sa proportion de particules transformées est liée au traitement thermique. Ainsi, ce taux permettrait d'observer l'évolution des différents types de renforcement en présence. Un renforcement par transformation de phase serait donc prépondérant à basse température, et serait graduellement supplanté par un renforcement par microfissuration au fur et à mesure de l'augmentation du traitement thermique.

Une petite anecdote nous a confortés dans l'idée de lancer le projet vers une étude du dopage à la silice. La silice, déjà testée sur l'alumine seule, avec ou non présence d'autres dopants a montré avoir une influence sur la croissance anormale des grains d'alumine similaire à celle du calcium. Les échantillons étudiés dans ce paragraphe, afin de faciliter leur démoulage, ont été coulés dans un support préalablement lubrifié à l'aide de graisse silicone (contenant donc de la silice). Après observation des échantillons au MEB, il a été noté que certains d'entre eux présentaient des effets de bord, avec une croissance fortement exagérée des grains d'alumine, avec ou sans présence de zircone, de calcium et/ou de magnésium. Plus intéressant encore, les échantillons ZTA présentant ces effets de bord possédaient une proportion impressionnante de grains de zircone intragranulaire dans cet anneau extérieur constitué de grains d'alumine de taille « indécente ».

Dans la littérature l'influence de la silice sur l'alumine est souvent associée à l'augmentation de la cinétique de frittage par la création d'une phase vitreuse ainsi que l'apparition de croissance de grains hétérogène. Les observations réalisées par Dillon et al.[211, 247-249] abondent dans ce sens, en se fondant sur le phénomène des complexions. Cependant l'utilisation de silice permet d'accélérer la cinétique de frittage à partir de 1500°C

par la création d'une phase vitreuse aux joints de grains. L'addition de silice encouragerait donc la croissance anormale de grains d'alumine, et favoriserait ainsi l'insertion des particules de zirconium au sein même de ces grains.[206]

L'étude a donc été poursuivie par l'utilisation de silice dans des compositions à 2,5vol% de zirconium, avec utilisation d'autres dopants. En effet, l'obtention de zirconium intragranulaire a été possible dans une moindre importance avec des composites 2,5Z dopés Ca ou Mg. L'association d'un faible taux de zirconium et de différents ajouts semble donc prometteuse.

5 Vers des structures Micro/nano-composites intragranulaires

Cette partie est consacrée à l'étude des composites contenant 2,5vol% de zirconium, en position intragranulaire.

Comme montré précédemment, des structures possédant de la zirconium intragranulaire ont pu être obtenues avec de faibles ajouts de zirconium. Par ailleurs, d'après la littérature, la croissance exagérée de grains est plus importante en présence de calcium et de silice. C'est pourquoi des micro/nano composites pourraient être obtenus avec l'utilisation conjointe de silice et de calcium, ainsi que de faibles ajouts de zirconium. De nombreux auteurs supportent l'hypothèse que seule la présence conjointe de silice et de calcium conduirait à la croissance anormale de grains. Les échantillons sont donc élaborés avec de la silice seule (2.5Z/0Ca/500Si/0Mg et 2.5Z/0Ca/3000Si/0Mg), mais aussi avec l'ajout de silice et de calcium (2.5Z/500Ca/500Si/0Mg) ou encore l'ajout conjoint de silice, de calcium et de magnésium (comme le 2.5Z/500Ca/500Si/500Mg).

Les variations de traitements thermiques devraient ainsi permettre d'obtenir des micro/nano composites avec les grains de zirconium enrobés dans les grains d'alumine, et une proportion quasi nulle de zirconium intergranulaire, comme représenté Figure 105 (d).

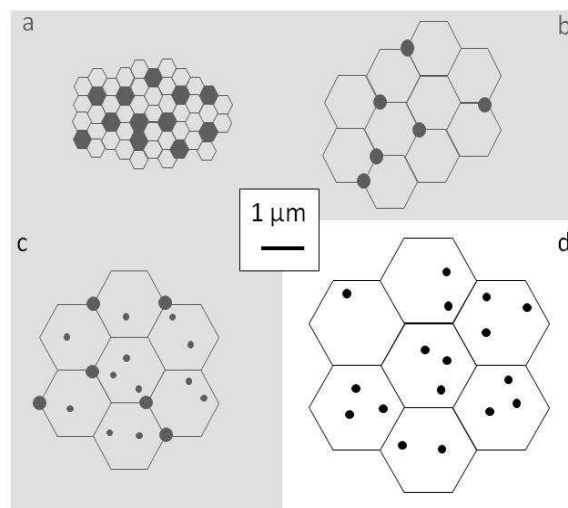


Figure 105: Schéma des microstructures envisagées. (a) nano/nano-composite, (b) micro/micro-composite, (c) micro/nano-composite structure mixte, (d) micro/nano-composite

5.1 Densité

La densité à cru s'échelonne de 59 à 64% avec une moyenne mesurée à 61,5%. Une fois frittés, les échantillons possèdent une densité relative moyenne autour de 98%. Certains échantillons frittés à 1650°C pendant 10h présentent une densité légèrement plus faible, qui pourrait être expliquée par des phénomènes de dé-densification à haute température (apparition de porosité intragranulaire). Il est important de noter que plus les ajouts de silice sont importants, plus la densité relative diminue après frittage. Par ailleurs, plus le nombre de co-dopants augmente, plus les densités finales augmentent et se resserrent entre 98 et 99% et ce pour toutes les températures, comme représenté Figure 106.

5.2 Microstructure

L'utilisation de silice seule et d'un faible taux de zircone (2.5vol%) permet, pour des températures comprises entre 1450 et 1650°C, de n'obtenir que très peu de zircone intragranulaire comme représenté Figure 107 et Figure 108. Cependant, l'absence d'agglomérats de zircone témoigne de l'homogénéité de la distribution des deux phases dans le composite.

Les grains d'alumine présentent une large distribution de taille allant de 0,1 à 20µm selon la température de frittage utilisée. De nombreux grains d'alumine sont allongés ou de forme tabulaire. Les particules de zircone quant à elles sont bien plus fines : les grains de zircone intergranulaires ont des tailles allant de 0,18 à 2µm, alors que les particules de zircone intragranulaires sont quasiment sphériques, avec des tailles comprises entre 0,1 et 0,5 µm (diamètre moyen de 0,22 µm).

Une étude DRX de ces grains de zircone montre que ces particules sont principalement sous leur forme quadratique, bien que le taux de phase monoclinique augmente avec la température de frittage.

Pour les échantillons contenant un seul dopant en faible concentration (2,5Z/500Si et 2,5Z/500Ca), il y a peu de croissance anormale de grains, et les grains sont majoritairement petits. Les structures des échantillons 2,5Z et 2,5Z/500Si/500Ca/500Mg sont similaires, avec des grains d'alumine de grande taille, mais facettés. Les échantillons 2,5Z/500Si/3000Ca, 2,5Z/3000Si/500Ca et 2,5Z/3000Si/3000Ca/100Mg présentent des grains d'alumine allongés et de grande taille. Les échantillons 2,5Z/500Si/500Ca/500Mg, 2,5Z/3000Si/3000Ca et 2,5Z/3000Ca sont ceux qui présentent les plus gros grains de zircone intergranulaire et le moins de zircone intragranulaire. Et enfin, les échantillons 2,5Z/10000Si/10000Ca, 2,5Z/500Si/500Ca et 2,5Z/3000Si présentent des microstructures hétérogènes très similaires avec la présence de clusters de petits grains d'alumine entre les grains allongés et de taille nettement supérieure.

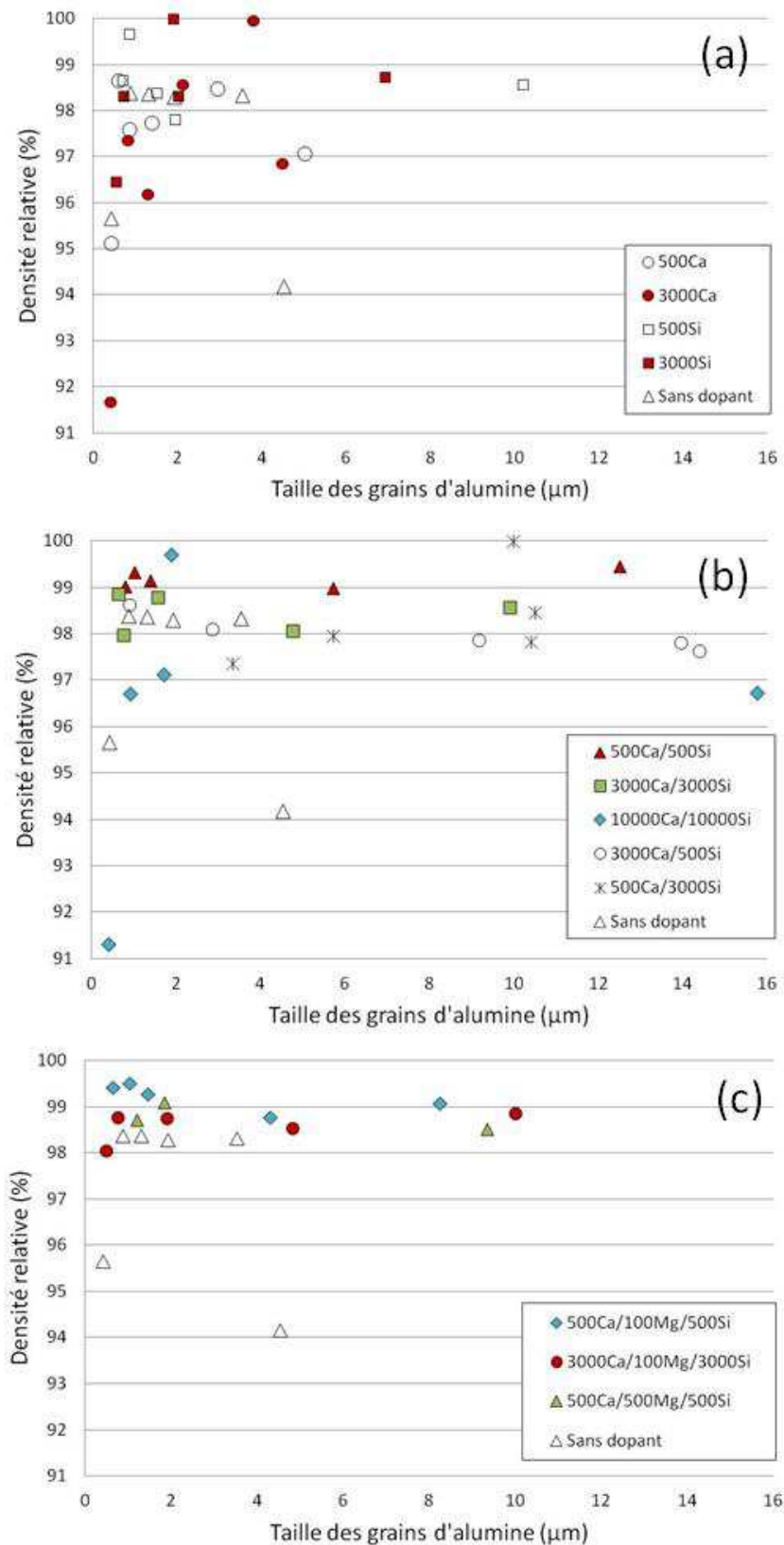


Figure 106: Evolution de la densité relative en fonction de la taille des grains d'alumine pour les échantillons 2,5ZTA: (a) mono-dopés, (b) co-dopés avec deux types dopants, (c) co-dopés avec trois types de dopants.

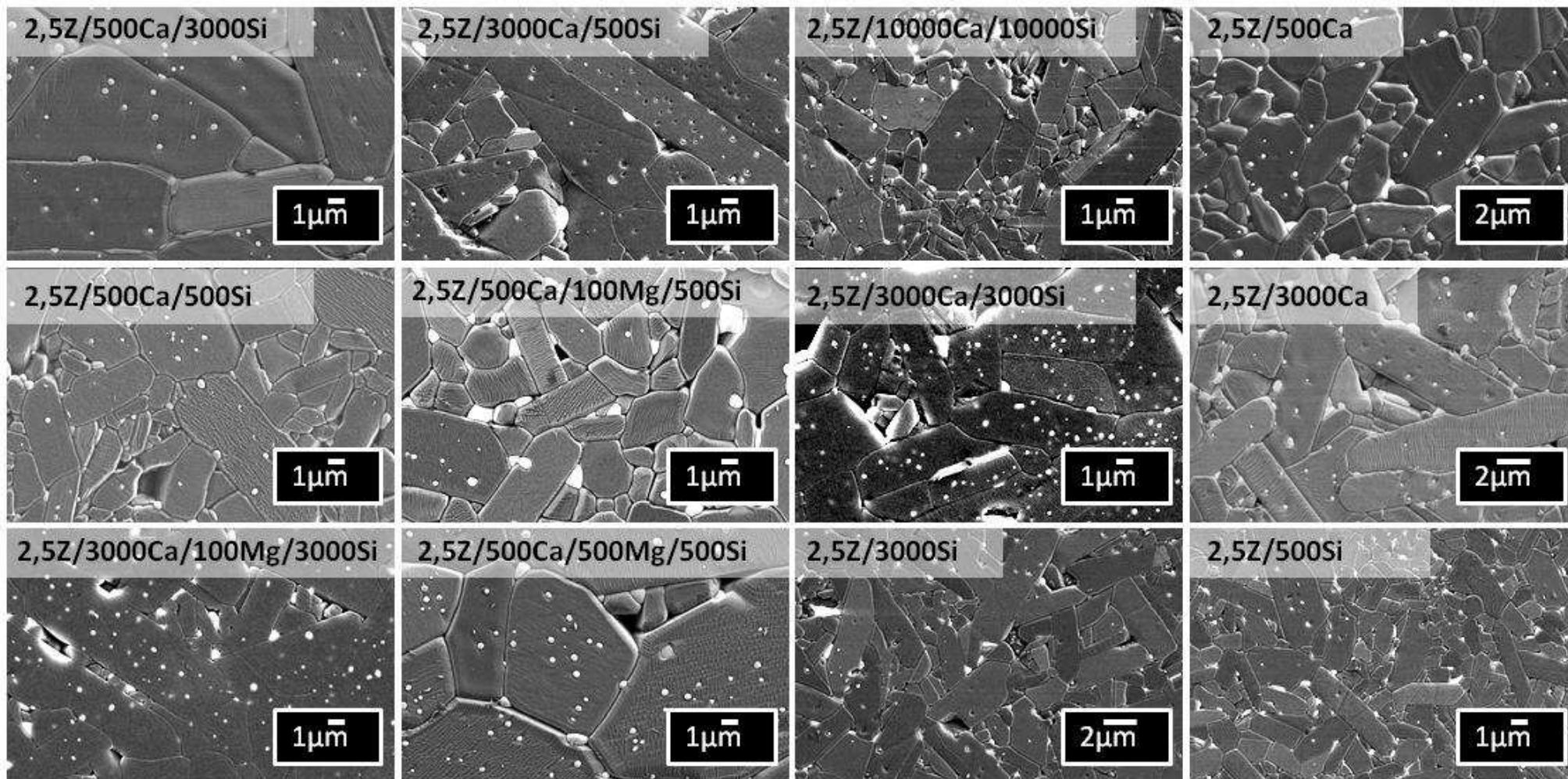


Figure 107: Micrographies MEB d'échantillons de 2.5ZTA dopés à la silice et frittés à 1600°C, 5h: les clichés sont tous à la même échelle

La Figure 108 sert de référence à l'analyse des micrographies étudiées Figure 107.

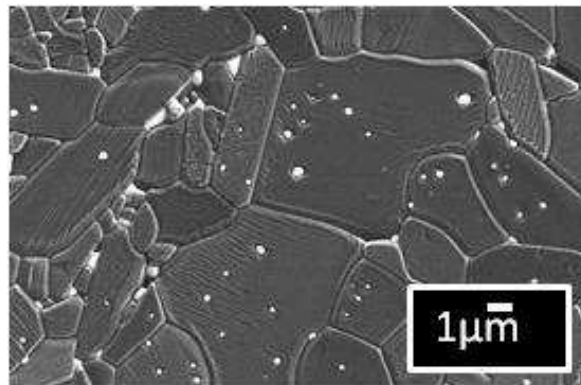


Figure 108: Micrographie d'une 2,5ZTA sans dopant frittée à 1600°C

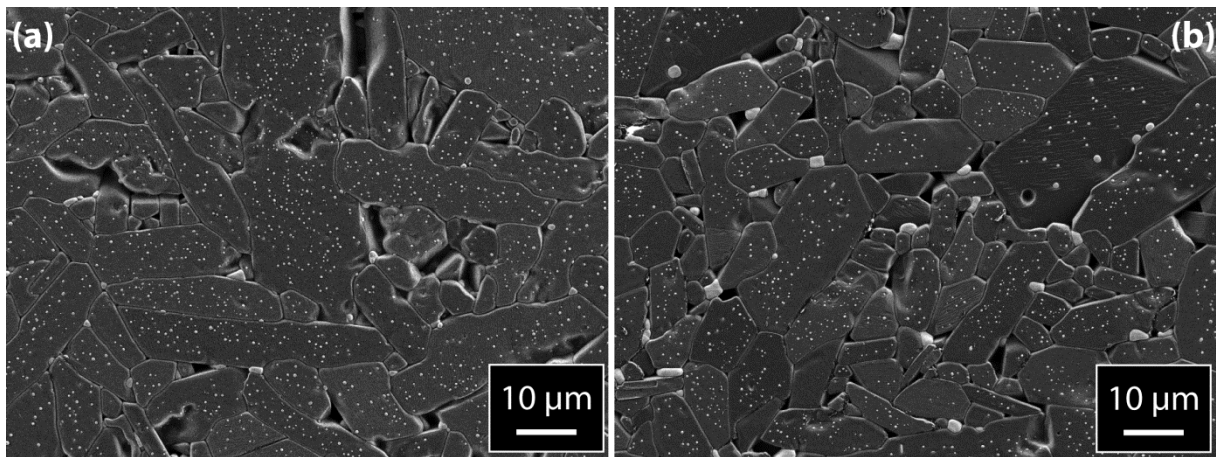


Figure 109: Micrographies MEB d'échantillons de 2.5ZTA co-dopés Ca + Si: (a) 1600 °C + 5 h, 2.5Z/3000Ca/500Si/0 Mg and (b) 1600 °C + 5 h, 2.5Z/10000Ca/10000Si/0 Mg.

L'ajout conjoint de silice et de calcium conduit à l'obtention de micro/nano-composites comme présenté Figure 109. De nombreuses particules sont réparties de manière homogène dans les grains d'alumine. Il n'y a quasiment aucune porosité dans les grains d'alumine, malgré leur taille importante, ce qui suggère une croissance rapide du grain. Cependant, un grand nombre de pores intergranulaires est observé, leur effet sur la densité relative finale n'est pas mesurable. Ceci pourrait indiquer une faible cohésion des grains entraînant leur arrachement au cours du polissage. La mesure du ratio de la surface couverte par les grains rapportée à la surface totale n'a pas été réalisée mais permettrait de démontrer ces assertions.

Pour des températures inférieures à 1500°C, les grains d'alumine présentent une structure composée de gros grains (0.3 à 8 µm), la plupart facettés, et entourés de groupes de grains plus petits. Ces groupes de grains regroupent des grains fins de forme allongée. Les joints de grains entre les grains fins de la matrice semblent être légèrement courbes. Quelques-uns des plus gros grains d'alumine sont de forme tabulaire, et probablement allongés dans la direction parallèle au plan basal (0001).

Au-dessus de 1600°C, la majorité des grains d'alumine sont de taille importante, avec des tailles comprises entre 3 et 20µm, une moyenne d'environ 8µm et un rapport d'aspect longueur/largeur compris entre 2 et 5.

La croissance granulaire des échantillons fortement dopés conduit à des structures avec peu de particules intergranulaires de zircon, localisées aux joints de grain multiple. Ces grains sont de forme sphériques avec une taille comprise entre 1 et 2µm. La plupart des grains de zircon, localisés dans les grains d'alumine, demeurent petits (0.3µm) et de formes sphériques.

Les échantillons contenant 10000ppm de Ca contiennent des traces d'hexaluminate de calcium (CA6), dont la proportion augmente avec la température de frittage.

Le dopage conjoint Si+Ca peut générer une croissance de grain bien plus rapide que le dopage avec du calcium ou du magnésium seul. En effet, les tailles des grains d'alumine obtenues avec un dopage Si ou un co-dopage Si+Ca sont respectivement cinq et trois fois plus importantes que les tailles mesurées sur des composites ZTA obtenus par dopage Mg et/ou Ca (sans silice). Ceci est illustré Figure 111 et Figure 110, et pourrait être dû à la présence d'une phase vitreuse riche en zircon (*cf.* diagramme de phases en annexe).

Néanmoins, l'utilisation de températures inférieures à 1500°C permet de maintenir des microstructures fines, avec des tailles de grains de zircon inférieures à 0.8µm et d'alumine inférieures à 2µm.

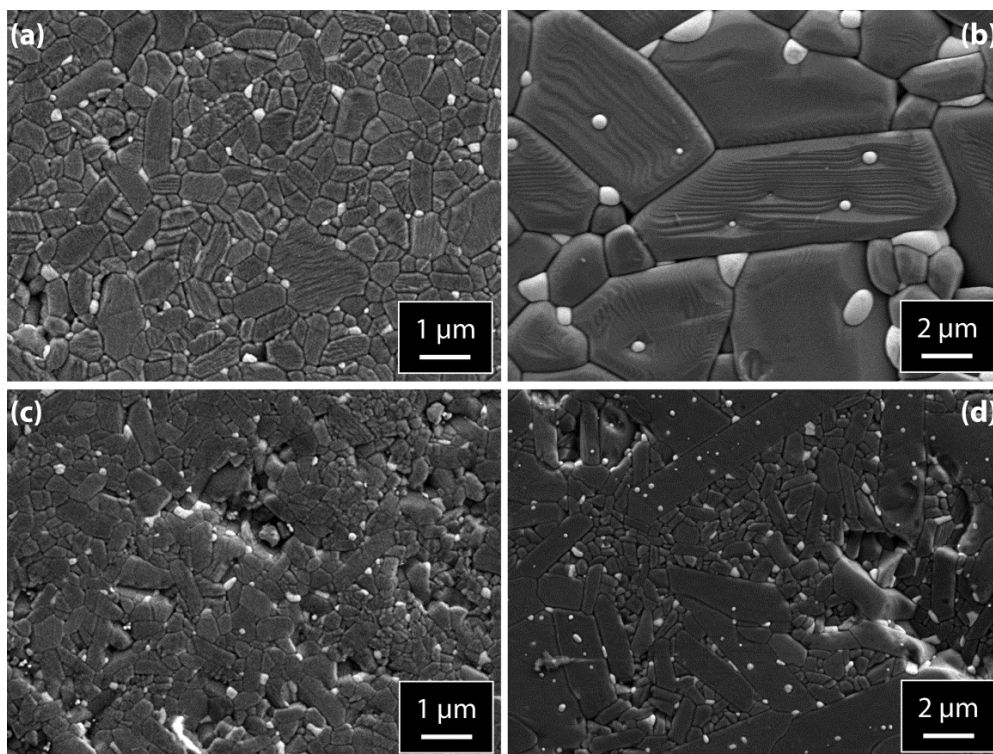


Figure 110: Micrographies MEB d'échantillon de 2,5ZTA dopés à al silice : (a) 1450 °C + 10 h, 2.5Z/0Ca/500Si/0 Mg; (b) 1650 °C + 10 h, 2.5Z/0Ca/500Si/0 Mg; (c) 1450 + 10 h, 2.5Z/0Ca/3000Si/0 Mg; (d) 1550 °C + 2 h, 2.5Z/0Ca/3000Si/0 Mg.

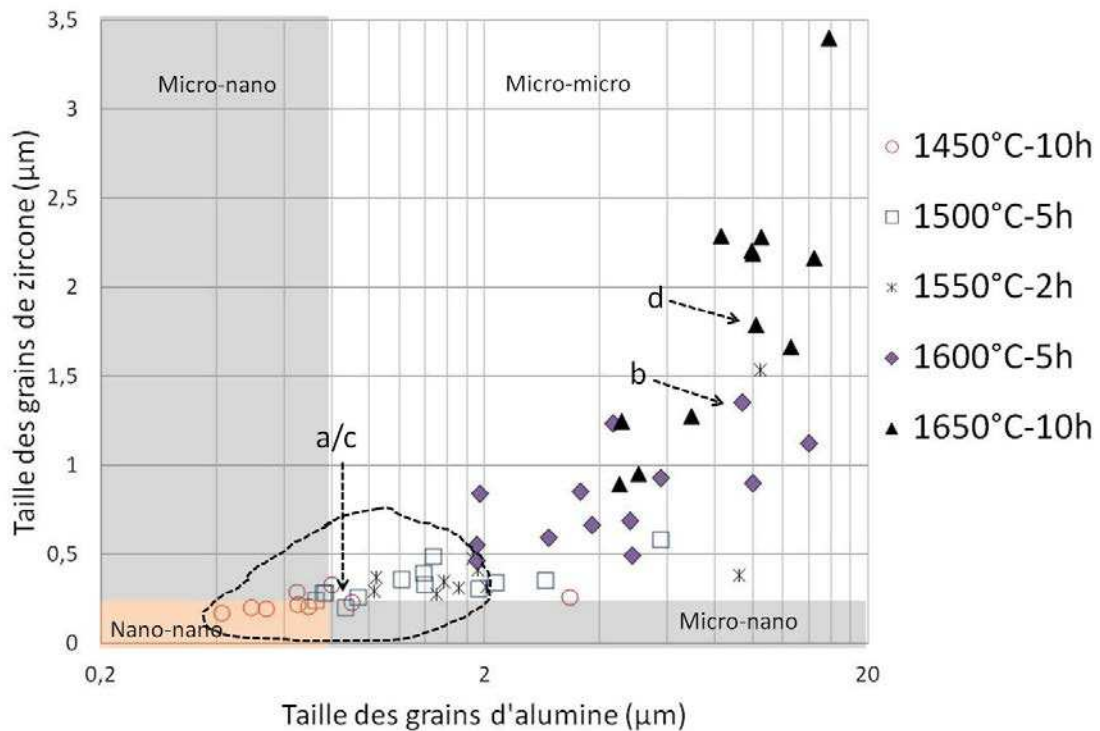


Figure 111: Taille moyenne des grains de zirconium en fonction de la taille moyenne des grains d'alumine dans les échantillons dopés à la silice. Les microstructures de la Figure 110 sont reportées (a, b, c, et d) ainsi que l'aire représentant les échantillons dopés Ca et Mg (zone en pointillés).

5.3 Distribution en taille de grains de la zirconium

La Figure 112 représente la proportion de grains de zirconium intragranulaires (versus le nombre total de grains de zirconium) pour toutes les compositions contenant de la silice. Pour de faibles taux de dopant, des températures supérieures à 1550°C sont nécessaires afin de maximiser le ratio de grains de zirconium intragranulaires ; alors que pour de forts taux de dopant (supérieurs à 0Ca/3000Si et 3000Ca/500Si), des traitements thermiques de 1500°C suffisent.

Cependant, pour des températures inférieures à 1500°C, et avec l'ajout de magnésium, les grains de zirconium demeurent en position intergranulaire et ce malgré de forts taux de silice.

Sur la Figure 113 sont représentées les distributions en taille de grains de l'alumine et de la zirconium inter- et intragranulaire (respectivement Zinter et Zintra), pour la composition suivante : 2.5vol% de zirconium et 500ppm de silice (2.5Z/500Si), à différentes températures.

Pour une température dite basse telle que 1450°C, avec un temps de maintien de 10h, les microstructures ne présentent que très peu de grains de zirconium intragranulaires. Les distributions en taille de grain de la zirconium inter- et intragranulaire sont très proches et resserrées avec des tailles comprises entre 0.1 et 0.4μm pour les deux types de grains, même si les grains de zirconium intragranulaires demeurent généralement plus petits. Les grains d'alumine sont toujours petits si l'on considère la taille initiale des particules (150nm), avec des tailles comprises entre 0.1 et 2 μm, et une moyenne autour de 0.5μm.

Les trois types de grains voient leur taille augmenter et leur distribution en taille s'élargir avec l'augmentation des températures de frittage. La taille des grains de zirconium intergranulaire augmente bien plus rapidement avec la température que celle des grains de zirconium intragranulaire.

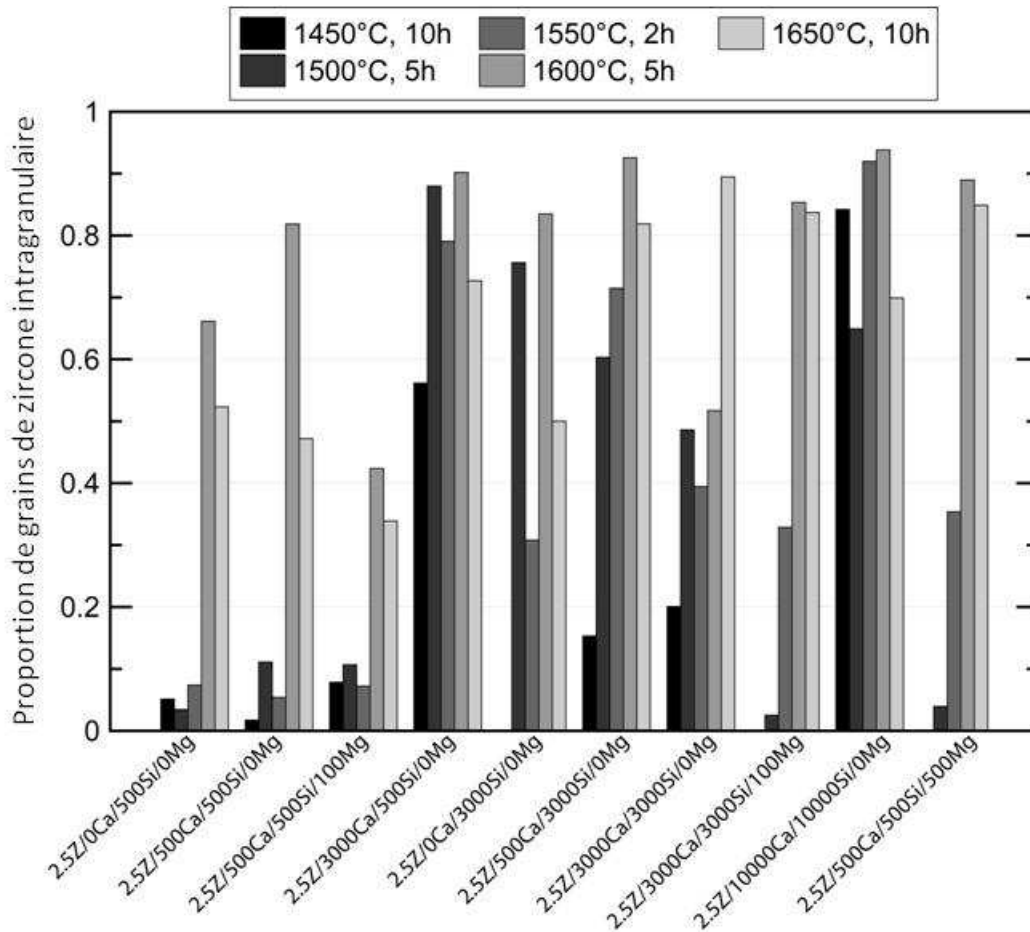


Figure 112: Proportion de grains de zirconie intragranulaires en fonction de la composition pour des composites 2.5ZTA dopés à la silice.

Pour une température de frittage de 1650°C, la taille des grains de zirconie intragranulaires varie de 0.2 à 2 µm avec une moyenne de 0.5 µm, alors que la taille des grains de zirconie intergranulaires est bien plus importante et varie de 0.3 à 3 µm avec une moyenne de 2µm. La croissance des grains d'alumine est plus rapide et la largeur de distribution est dix fois supérieure à celle observée à basse température. La taille des grains d'alumine varie de 2 à 25 µm avec une moyenne autour de 5 µm.

Les trois types de grains sont clairement séparés en termes de taille. Ce type d'évolution, bien qu'il soit présenté pour une seule composition, se déroule à l'identique pour toutes les autres compositions étudiées.

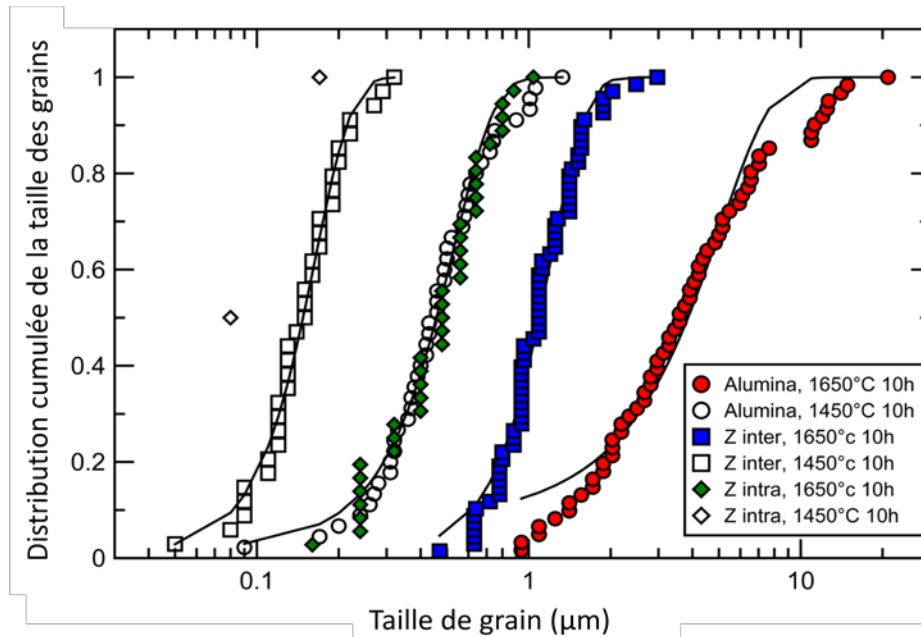


Figure 113: Distribution de taille de grain cumulée pour 2.5Z/500Si à 1450 °C + 10 h et 1650 °C + 10 h. La ligne continue représente la courbe de tendance de la distribution.

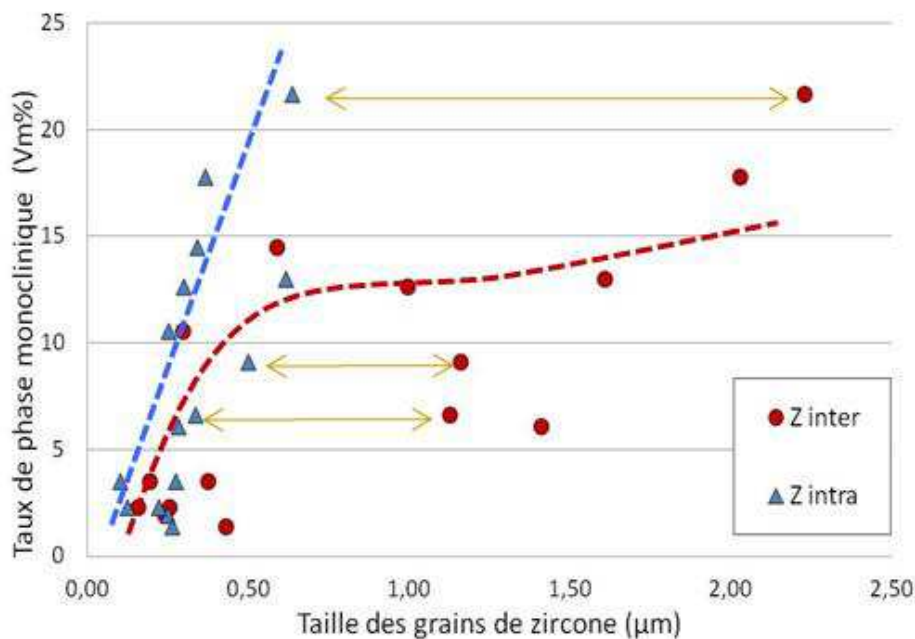


Figure 114: Taux de phase monoclinique en fonction de la moyenne des tailles de grain de zircon inter- et intra- granulaire. Les flèches représentent les deux tailles de grains de zircon observées sur un même échantillon pour un taux de phase monoclinique donnée.

Les échantillons contenant de la silice montrent une augmentation progressive du taux de phase monoclinique avec la température. Néanmoins, la fraction volumique de phase monoclinique demeure toujours inférieure à 20vol%. Pour de faibles taux de dopants, et des températures peu élevées (en dessous de 1550°C), le taux de phase monoclinique est même inférieur à 10 vol%.

Bien que la majorité des grains de zirconne possèdent une taille bien inférieure à la taille critique de transformation de phase, les tailles des particules intergranulaires sont bien supérieures à celles des grains intragranulaires et donc plus susceptibles d'être dans la phase monoclinique, comme représenté Figure 114. Dans les composites obtenus, il est donc probable que la phase monoclinique soit composée uniquement de zirconne intergranulaire. On peut donc espérer deux types de renforcement : par transformation de phase de la zirconne intragranulaire (pas forcément possible du fait des contraintes importantes exercées par la matrice d'alumine), ou par la présence de contrainte internes autour des particules de zirconne intragranulaires.

5.4 Propriétés mécaniques

Sur la Figure 115 il est clair que la dureté Vickers varie à l'inverse du taux de phase monoclinique. Cela semble logique, car l'augmentation du taux de phase monoclinique est liée à la transformation de la zirconne, et donc *in fine* à l'augmentation de la taille des grains de zirconne. De plus la présence de microfissures pour les forts taux de phase monoclinique et les hautes températures pourrait venir diminuer dureté. La dureté diminue avec l'augmentation de la taille des grains en général. Le faible taux de zirconne n'influence pas beaucoup la taille des grains totale du matériau. Cependant, la taille des grains augmente avec la température (pour l'alumine, comme la zirconne), et à haute température, la zirconne a plus de probabilité, par coalescence, à former de gros grains. C'est pourquoi le taux de phase monoclinique augmente avec le traitement thermique. Donc la dureté diminue avec l'augmentation de la taille des grains, de la température et par conséquent du taux de phase monoclinique.

Par effet inverse, la Figure 116 montre l'augmentation de K_{10} avec la température de frittage et la taille des grains de zirconne intragranulaires. L'augmentation du taux de phase monoclinique avec la température montre que les grains de zirconne possèdent une taille permettant leur transformation. A haute température, les grains de zirconne intergranulaires sont majoritairement transformés ce qui explique le taux élevé de phase monoclinique. Cependant, les grains de zirconne intragranulaires possèdent une taille permettant d'une part leur transformation (et donc le renforcement par transformation de phase), et d'autre part susceptibles de conduire à une plus forte concentration de contrainte (et ainsi permettre un renforcement par contraintes internes). L'augmentation de K_{10} avec la taille des grains de zirconne intragranulaire aux hautes températures abonde dans ce sens, mais les mesures conduites jusqu'ici ne permettent pas de distinguer lequel des deux renforcements agit majoritairement.

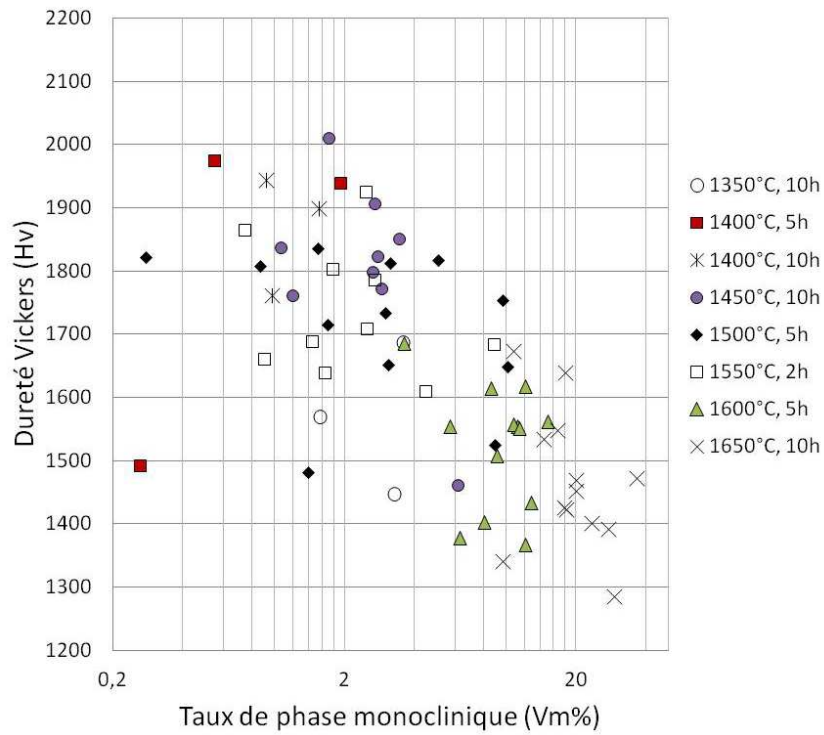


Figure 115: Evolution de la dureté Vickers en fonction du taux de phase monoclinique ($V_m\%$) et des températures de frittage

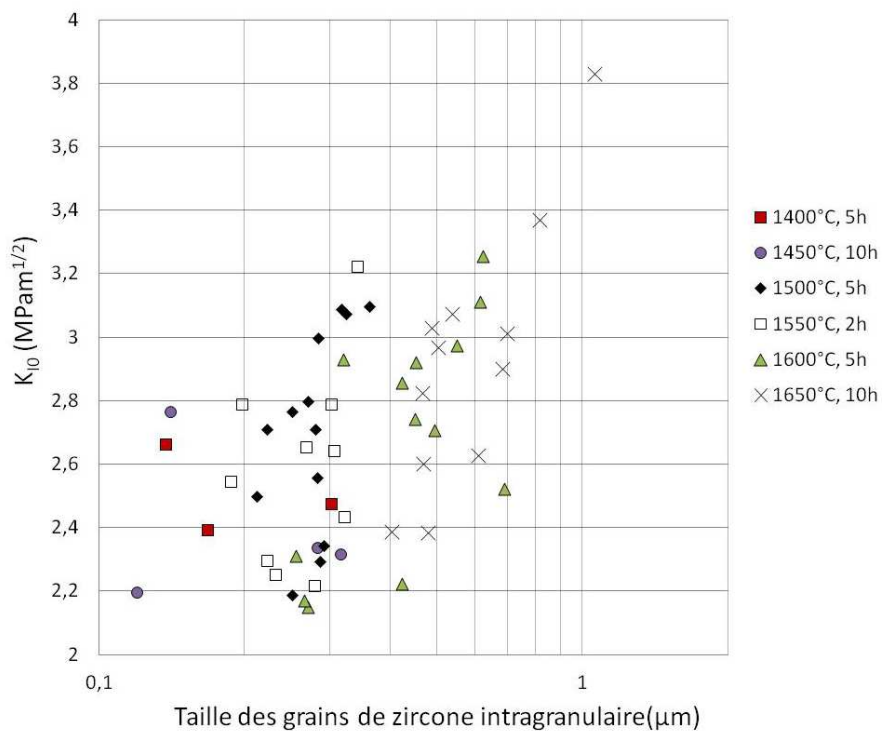


Figure 116: Evolution du seuil de propagation en fonction de la taille des grains de zirconie intragranulaires et de la température.

5.5 Discussion et conclusion

Au premier abord, les microstructures obtenues résultent d'un équilibre entre l'ancrage des joints de grains d'alumine par les particules de zircon et leur mobilité. Le co-dopage Ca/Si permet d'augmenter fortement la mobilité des joints de grains de l'alumine, ce qui dépasse la force de freinage des grains de zircon et permet de les enrober dans les gros grains d'alumine. Les autres types de dopage ne permettent pas d'augmenter la mobilité de manière suffisante, ce qui aboutit à des structures avec une majorité de grains de zircon intergranulaires.

En considérant les types et quantité de dopant utilisés dans cette étude (Mg, Ca et Si), il est supposé que la majorité des dopants devraient se concentrer aux joints de grains et former une phase intergranulaire influençant la mobilité des joints de grain [173, 248]. Ces éléments chimiques sont bien connus pour leurs effets sur le comportement au frittage et la forme des grains de l'alumine. En effet, MgO est souvent utilisé pour améliorer la densification de l'alumine et réduire sa taille de grain, alors que CaO et SiO₂ conduisent à la croissance anormale des grains d'alumine. Un résultat surprenant et non attendu de cette étude est le fait que ces dopants pris séparément n'ont quasiment aucun effet sur les microstructures finales des composites alumine/zircon, bien qu'ils aient un effet reconnu sur l'alumine seule. Ceci est particulièrement marqué pour les températures de frittage inférieures à 1500°C. En effet, les observations des microstructures des échantillons mono-dopés à la silice, au calcium ou au magnésium indiquent que seule une augmentation de la quantité de zircon permet une diminution significative de la taille des grains d'alumine. Des températures supérieures à 1600°C (ou 1500°C pour certains dopants) et l'utilisation de faibles quantité de zircon (2.5vol%) sont nécessaires pour augmenter la taille des grains d'alumine lors d'ajout de silice ou de calcium. Ceci indique d'une part que l'effet d'ancrage (« pinning ») des grains de zircon est bien plus efficace pour diminuer la taille des grains d'alumine que l'ajout de MgO, alors qu'une action « conjointe » de ces deux « inhibiteurs de croissance de grains » aurait pu être espérée. D'autre part, ceci montre que l'augmentation de la mobilité de joint de grain de l'alumine obtenue par l'ajout de Silice ou de calcium dépend fortement de la température. A basse température, ce mono-dopage ne suffit pas pour s'affranchir de l'effet de la zircon.

Par contre, l'utilisation conjointe de calcium et de silice semble efficace pour déclencher la croissance rapide des grains d'alumine. Une fois de plus, ce phénomène semble lié à la température, mais ici des températures plus basses telles que 1500°C sont suffisantes pour obtenir une grande mobilité des joints de grains. Ce phénomène est aussi lié à la quantité de dopant utilisé : il n'y a pas d'effet notable pour un dopage global Si+Ca inférieur à 3500ppm. Ce taux de dopant nécessaire pour provoquer la croissance anormale de grain est élevé, en particulier comparé aux taux d'impuretés reportés dans la littérature [206, 211, 244]. Il pourrait être en rapport avec la taille des grains de la poudre de départ : la poudre utilisée (TM-DAR) a une taille moyenne de grain autour de 150nm, ce qui est bien inférieur à la plupart des valeurs reportées dans la littérature (350 nm par exemple [99]). Néanmoins, comme le ratio « taux de dopant/aire de surface spécifique » est aux alentours de 250 ppm/(m²g⁻¹) dans cette étude contre 20 ppm/(m²g⁻¹) dans la littérature, la plus petite taille des particules n'est pas la seule explication. Ceci indique que l'effet de freinage des grains de zircon implique l'utilisation de fort taux de dopants afin de permettre une croissance assez rapide des grains d'alumine pour englober les grains de zircon.

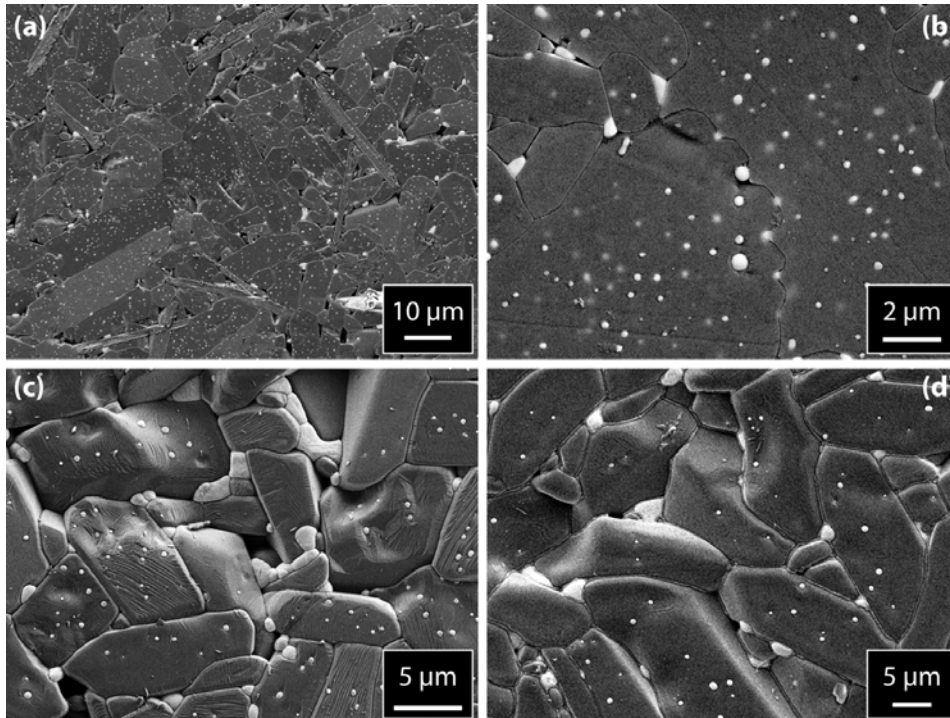


Figure 117: Micrographies MEB d'échantillons de 2.5ZTA co-dopés Si-Ca-Mg. (a) 1500 °C + 5 h, 2.5Z/10,000Ca/10,000Si; (b) 1600 °C + 5 h, 2.5Z/3000Ca/3000Si/100Mg; (c) 1600 °C + 5 h, 2.5Z/500Ca/500Si/500Mg; and (d) 1650 °C + 10 h, 2.5Z/3000Ca/500Si.

De manière générale, tous ces résultats sont cohérents avec la théorie des complexions développée par Dillon et al. [172, 173]. L'alumine est réputée pour présenter plusieurs types de complexions, en fonction de la chimie et de la température. La croissance anormale de grain résulte de la coexistence de deux ou plusieurs complexions autour d'un même grain. Ceci explique pourquoi un additif stabilisant une seule complexion va promouvoir la croissance normale de grain. En effet, le MgO est connu pour stabiliser la faible mobilité des joints de grain et les complexions de grand ordre. D'un autre côté, un additif venant stabiliser les multiples complexions possédant des mobilités différentes pour une même température, telles que la silice ou le calcium, va permettre d'encourager la croissance anormale de grain. Dans le cadre de cette étude, ces additifs vont permettre la grande mobilité des joints de grain et l'absorption des grains de zircon par les grains d'alumine comme montré Figure 117 (b). Ainsi, l'ajout conjoint de Si, Ca et Mg permet d'atteindre un équilibre pour lequel la croissance anormale de grain peut être contrôlée d'une part, et d'autre part la taille moyenne des grains diminuée comme illustré Figure 117 (c).

Cependant, accroître la mobilité des joints de grain par le désordre des complexions n'est pas sans conséquence. Une complexion présentant un fort désordre ressemble fort à une phase vitreuse qui n'est pas toujours souhaitée, car sa présence pourrait diminuer les propriétés mécaniques et la passivité chimique de l'alumine. La présence importante de cette phase vitreuse est illustrée Figure 117 (d), qui montre un film quasi continu le long des joints de grains. La présence de ce film est attribuée à l'excès de dopant dans l'échantillon qui se déplace le long des joints de grain, de l'intérieur du matériau jusqu'en surface pendant le recuit pratiqué juste avant les observations MEB.

Toutefois, afin d'éclaircir ces explications, un facteur peu considéré doit être pris en compte : l'énergie d'interface entre les phases au joint de grain ou les complexions présentes et les particules de zircon. Il est possible qu'une grande énergie d'interface génère des particules de zircon de faible mouillabilité qui ne sont pas touchées ou alors partiellement par la phase présente aux joints de grain, ce qui renforce alors leur effet de freinage. D'un autre côté, une faible énergie d'interface résulterait en des particules de zircon mouillées par la phase présente aux joints de grain, ce qui neutraliserait leur effet de freinage par la diffusion rapide d'un champ de contrainte autour des particules de zircon.

Un équilibre entre la mobilité des joints de grain, l'effet de freinage des particules de zircon et l'énergie des interfaces zircon/joint de grain pourrait expliquer à la fois le comportement au frittage (une densification plus rapide des composites) et l'évolution de la taille des grains de zircon.

Comme les particules de zircons initiales sont très petites (40nm), l'efficacité de la dispersion électrostatique permet de les distribuer de manière homogène dans tout le solide. Ces particules peuvent ainsi bloquer les joints de grain d'alumine, qui sont alors courbés entre les particules de zircon et forment une structure dentelée en arches. Ce phénomène diminue la croissance des grains d'alumine et ainsi favorise la densification pendant le frittage (un grain présentant ce type de structure est représenté Figure 117 (b)). A plus haute température, si la mobilité des joints de grain d'alumine est assez élevée (comme c'est le cas pour un co-dopage Ca+Si) les particules de zircon les plus grosses (possédant une plus faible mobilité) peuvent être absorbées par la croissance des grains d'alumine, ce qui conduit à la présence de particules intragranulaires de zircon et à la croissance anormale des grains d'alumine. Les plus fines particules de zircon dont la mobilité est élevée, suivent le mouvement des joints de grain d'alumine. Une fois enrobés dans les grains d'alumine, la diffusion vers et par les particules de zircon est difficile, ce qui permet de garder des particules particulièrement fines (pas de chemin privilégié pour les ions de Zr à travers les grains d'alumine). Les particules encore présentes aux joints de grains par contre vont voir leur taille augmenter par diffusion au cours du frittage. De ce fait, les particules les plus fines *in fine*, posséderont une taille de l'ordre de grandeur des plus grosses particules de zircon initiales (lors de la dispersion).

A contrario, si la mobilité des joints de grain d'alumine est faible (dans le cas d'un dopage au Ca ou au Mg ou pour des matériaux frittés à basse température), l'effet de freinage des particules de zircon prédomine, encourageant la croissance des grains de zircon intergranulaires dont la diffusion est simplifiée de par leur position.

Un autre point important dans les composites ZTA est l'état de la zircon : monoclinique ou quadratique. La phase de la zircon va directement influencer les propriétés mécaniques, à travers les différents mécanismes de renforcement. De manière générale, un taux élevé de phase monoclinique indique une grande taille de grains de zircon, et peut impliquer un renforcement par microfissuration. Un tel comportement est attendu dans les échantillons frittés à très haute température avec du Ca ou du Mg pour seul dopant. Les plus petits grains de zircon sont le plus souvent quadratiques, et sont ainsi susceptibles de se transformer de la phase quadratique vers la phase monoclinique. Ces grains impliquent un renforcement par transformation de phase, qui peut être observé dans des échantillons dopés Ca ou Mg mais cette fois à basse température. Malgré leur petite taille, les grains intragranulaires de zircon sont susceptibles de conduire à une forte concentration de contrainte et ainsi permettre le renforcement induit par des contraintes internes. Ce type de renforcement est espéré pour les composites co-dopés Ca+Si, dans lesquels la majorité des particules de zircon sont intragranulaires.

Il est important de noter que la taille critique de grain de zirconium permettant la transformation spontanée de l'état quadratique vers la phase monoclinique pendant le refroidissement après frittage dépend fortement du taux de zirconium utilisé dans le composite. Deux explications peuvent être prises en considération. La première implique que plus le taux de zirconium augmente, plus la rigidité globale du composite diminue et moins la stabilisation par la matrice d'alumine est efficace. La seconde entend qu'augmenter la quantité de zirconium accroît la contrainte interne du composite et encourage la transformation q-m pendant le refroidissement après frittage. Il a été prouvé qu'augmenter le taux de zirconium autour de 10vol% augmentait la taille critique de transformation des grains jusqu'à 566 nm. Dès lors, le champ de contraintes résiduelles prévaut. Mais au-delà de cette concentration, la taille critique des grains diminue, à cause des interactions entre les grains de zirconium qui ne peuvent plus être négligées. En conséquence, les contraintes dans la matrice et les contraintes résiduelles dues aux disparités de coefficients de dilatation thermique augmentent la probabilité de la transformation q-m spontanée de la zirconium, ce qui génère de la microfissuration et donc fragilise la matrice d'alumine.

Il est apparu difficile de contrôler les microstructures des composites alumine/zirconium par l'ajout de dopants. Malgré l'ajout de dopants différents par leurs natures ou quantités, de nombreuses structures sont similaires. L'ajout de calcium associé ou non avec du magnésium semble sans effet, en particulier lorsqu'il est comparé à l'influence plus importante du taux de zirconium. D'un autre côté, les composites co-dopés Si/Ca contenant de faibles quantités de zirconium (2.5 vol%) et frittés à haute température (au-dessus de 1500°C) permettent d'obtenir des micro/nanostructures homogènes, avec des particules de zirconium intragranulaires.

Les effets des dopants sur les cinétiques de frittage sont liés à un équilibre entre la mobilité des joints de grain (accrue par l'ajout de Si et de Ca et l'utilisation de hautes températures), l'effet de freinage des particules de zirconium, et l'énergie d'interface zirconium/joints de grain.

6 Vers des structures micro et micro/nano-composites mixtes inter/intragranulaires

Cette partie est consacrée à l'étude de composites contenant 16vol% de zirconium, en position intragranulaire et/ou intergranulaire. Ces composites 16ZTA (contenant 16vol% de zirconium) ont été élaborés initialement car ils permettaient d'obtenir une gamme étendue d'états cristallographiques de la zirconium entre 100% quadratique et 100% monoclinique. Des composites non transformables, transformable sous contraintes ou encore déjà transformés après frittage pouvaient donc être caractérisés. Cette étude se divise en deux parties. La première partie concerne l'étude de l'influence du co-dopage Si/Ca/Mg sur des composites à haute teneur en zirconium, comprenant une caractérisation structurale réalisée sur des plots. Un accent sera mis sur la possibilité d'obtenir des structures mixtes inter/intra-granulaires, comme représenté Figure 118 (c) et (d). La seconde partie concerne l'étude des composites 16ZTA sans dopant, comprenant la caractérisation microstructurale et mécanique.

L'étude des propriétés mécaniques de composites co-dopés n'a pas pu être finalisée, et fera l'objet, peut-être, d'un futur projet.

6.1.1.2 Microstructure

La Figure 120 représente les différentes tailles de grains observées sur des 16ZTA non dopées, ou (co-)dopées Ca, Mg et/ou Si et obtenues pour différentes températures de frittage.

Les microstructures a, c, d et h représentées Figure 121 ne présentent quasiment aucun grains de zirconium intragranulaire. Les structures sont fines avec des grains d'alumine entre 0,5 et 0,6 μm et des grains de zirconium entre 0,25 et 0,6 μm . Ce sont presque des nano-nano-composites où les grains d'alumine et de zirconium sont de taille similaire. La microstructure b présente des grains de zirconium intergranulaires de petite taille et un peu de zirconium intragranulaire.

Enfin les microstructures e, f et g de la Figure 121 présentent des gros grains de zirconium, qu'ils soient inter- ou intra-granulaires. La microstructure présente des grains de zirconium intergranulaire dont la taille est similaire à celle des grains d'alumine.

Il est important de remarquer que plus le nombre de dopants augmente, mais aussi plus le taux global de dopants augmente, plus la taille des grains de zirconium augmente elle aussi. En effet, un dopage unique au Mg ou au Ca conduira à une structure intergranulaire avec des petits grains d'alumine et de zirconium, tandis que l'utilisation conjointe de deux ou trois dopants conduit à une structure mixte inter/intra.

La question demeure ouverte sur l'utilisation de la silice seule qui n'a pas pu être expérimentée.

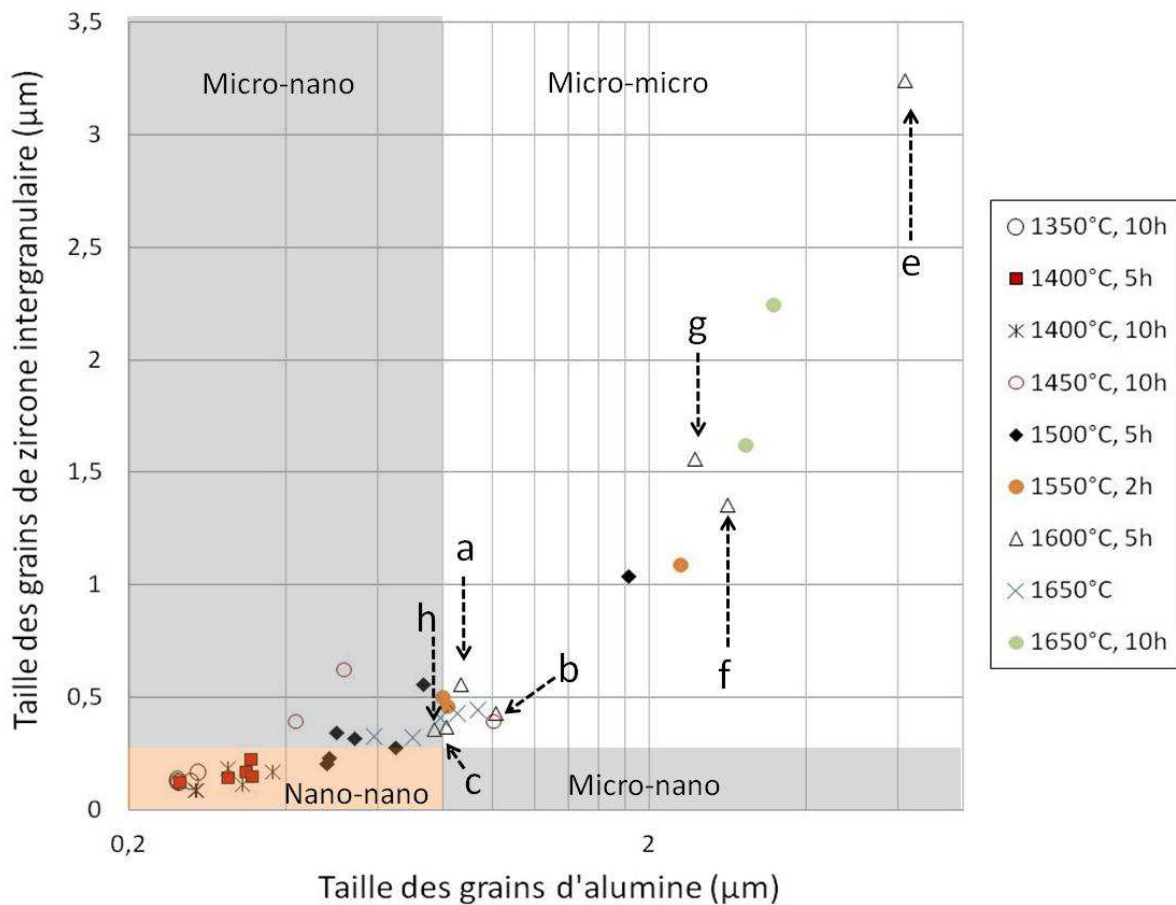


Figure 120: Evolution de la taille des grains de zirconium en fonction de la taille des grains d'alumine en fonction du traitement thermique. Les microstructures de la Figure 121.

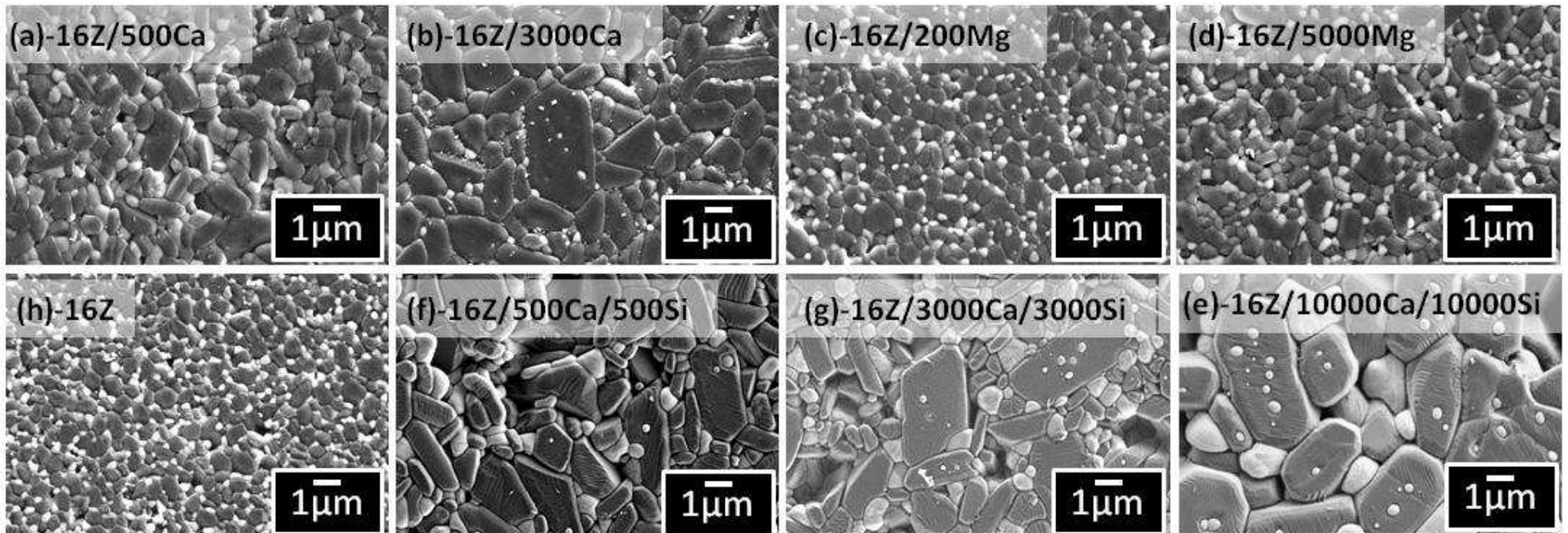


Figure 121: Micrographies MEB des microstructures d'échantillons frittés à 1600°C pendant 5h.

6.1.1.3 Distribution de la zirconie

La Figure 122, représentant l'évolution du taux de phase monoclinique en fonction de la taille des grains de zirconie inter- et intra-granulaires, montre que la taille des grains de zirconie intragranulaire est du même ordre de grandeur que celle des grains de zirconie intergranulaires. Tous les grains de zirconie sont donc susceptibles de se transformer sous contrainte.

L'évolution de la taille des grains cependant semble différer selon leur localisation. L'évolution de la croissance des grains de zirconie intragranulaires semble linéaire et limitée par la matrice d'alumine, et ce même après transformation (forts taux de phase monoclinique), alors que les grains de zirconie intergranulaires semblent continuer à croître aux fort taux de phase monoclinique. Ce phénomène semble logique avec le principe de coalescence des grains. En effet, les particules de zirconie intragranulaire sont isolées les unes des autres et la diffusion des ions zirconium est limitée par la matrice d'alumine. Dans le cas des grains de zirconie intergranulaires, les ions zirconium diffusent aisément le long des joints de grain.

Il est important de remarquer que la plus petite taille de grain de zirconie intragranulaire obtenue, soit $0,5\mu\text{m}$, est compatible avec la transformation de phase q-m. Ces composites seraient donc susceptibles, au vu des forts taux de phase monoclinique obtenus, de profiter à la fois d'un renforcement par transformation de phase de la zirconie inter- et intra-granulaire, et d'un renforcement par contraintes internes pour les plus petites particules de zirconie intragranulaires non transformées.

La phase des particules intragranulaires n'a pas pu être confirmée, mais une étude EBSD, ou encore une observation au microscope électronique des macles des grains de zirconie lors d'un polissage fin (sans attaque thermique) permettraient de déterminer si elles ont subi une transformation q-m.

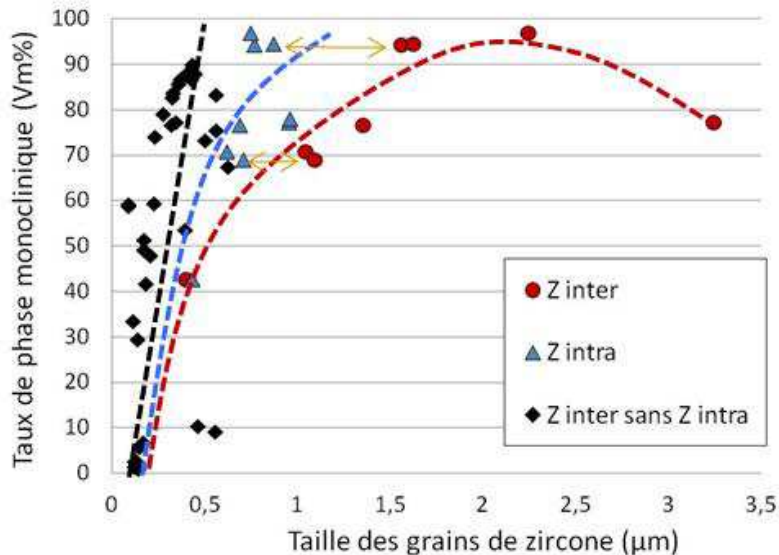


Figure 122: Taux de phase monoclinique en fonction de la moyenne des tailles de grain de zirconie inter- et intra-granulaire.

6.1.2 Caractérisation mécanique

Les évolutions de la dureté Vickers et de K_{I0} représentés en fonction de la taille des grains d'alumine (et donc de la température de frittage, Figure 123 et Figure 124) sont similaires à celles vues précédemment.

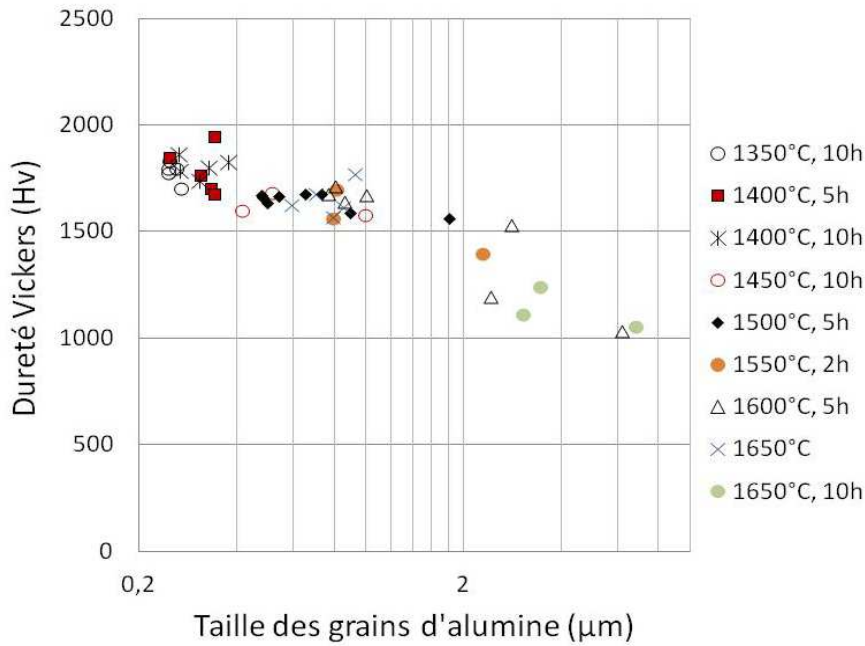


Figure 123: Evolution de la dureté Vickers en fonction de la taille des grains d'alumine et de la température.

La dureté semble diminuer et K_{I0} augmenter avec la taille des grains d'alumine et donc avec la température de frittage.

Cependant, certains échantillons dont la température de frittage est supérieure à 1400°C présentent une diminution de la dureté (<1500Hv) et une contrainte seuil d'intensité élevée (>4MPam^{1/2}). Ces échantillons sont susceptibles de bénéficier du renforcement par microfissuration, mais d'une chute de dureté due à la présence de microfissures.

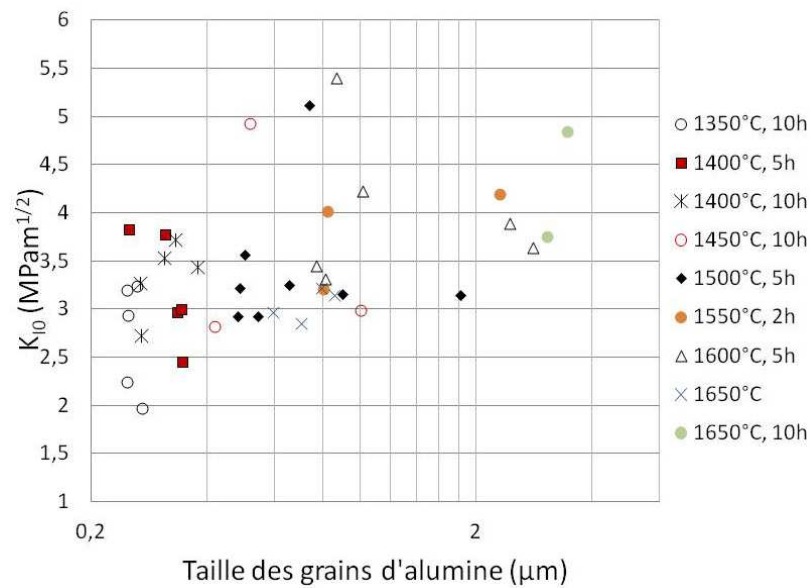


Figure 124: Evolution du facteur d'intensité de contrainte seuil en fonction de la taille des grains d'alumine et de la température.

6.1.3 Les propriétés mécaniques et les principes de renforcement

A partir des diffractogrammes obtenus par DRX, il est possible de mesurer les variations des paramètres de maille, et de les traduire en termes de déformation. La Figure 125 représente donc les déformations relevées le long des axes a et c de l'alumine, en fonction du taux de phase monoclinique des échantillons.

En pointillés sont représentées les évolutions des déformations supposées linéaires lorsque l'échantillon n'est pas microfissuré (il s'agit d'un guide pour l'œil, pas d'un calcul théorique).

On constate que les déformations selon l'axe a augmentent de manière non linéaire avec le taux de phase monoclinique : rapidement au début, puis de plus en plus lentement. Les déformations selon l'axe c suivent une évolution encore plus marquée : augmentation jusqu'à environ 50% de phase monoclinique, puis diminution jusqu'à presque s'annuler pour des taux de monoclinique proches de 90%. On peut expliquer ces deux évolutions par la compétition entre deux phénomènes : un accroissement des contraintes à cause de l'augmentation de volume due à la transformation q-m de la zircon, en parallèle à une relaxation des contraintes par microfissuration. Notons que les déformations relevées sont plus élevées selon l'axe a que selon l'axe c. La maille serait donc plus fragile selon c que selon a, et les grains plus aisés à fracturer parallèlement aux plans (0001).

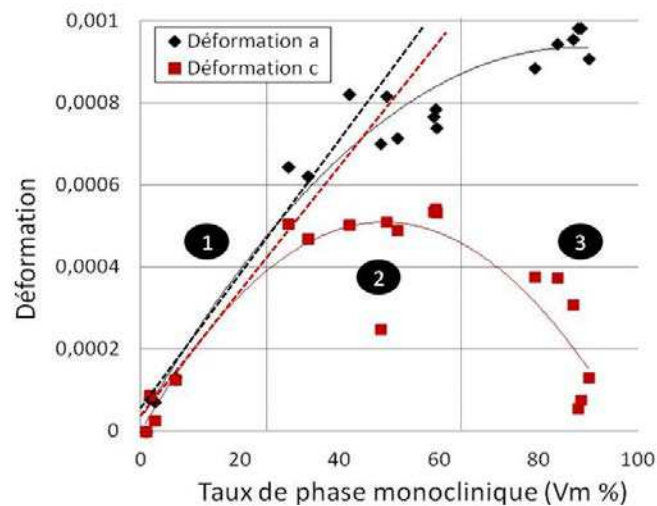


Figure 125: Evolution de la déformation des paramètres de maille en fonction du taux de phase monoclinique. Les évolutions linéaire respectives des déformations appliquées aux paramètres de maille a et c sont représentées par des droites pointillées noire et rouge. La zone 1 représente l'évolution linéaire de la déformation. La zone 2 représente la zone où la déformation stagne. La zone 3 correspond à une déformation plus importante traduisant la chute de la contrainte par rapport à l'évolution linéaire.

6.2 Les composites 16-ZTA sans dopants

6.2.1 Cadre de l'étude

Dans l'étude précédente, des échantillons contenant 16vol% de ZrO_2 ont été caractérisés et ont permis d'obtenir la courbe présentée sur la Figure 126. Sur cette courbe, chaque point représente un échantillon avec des conditions de frittage bien définies et des taux de dopants qui lui sont propre. La fraction volumique de phase monoclinique (présente après frittage) augmente avec la taille de grains de ZrO_2 . Ceci va avoir une influence sur les

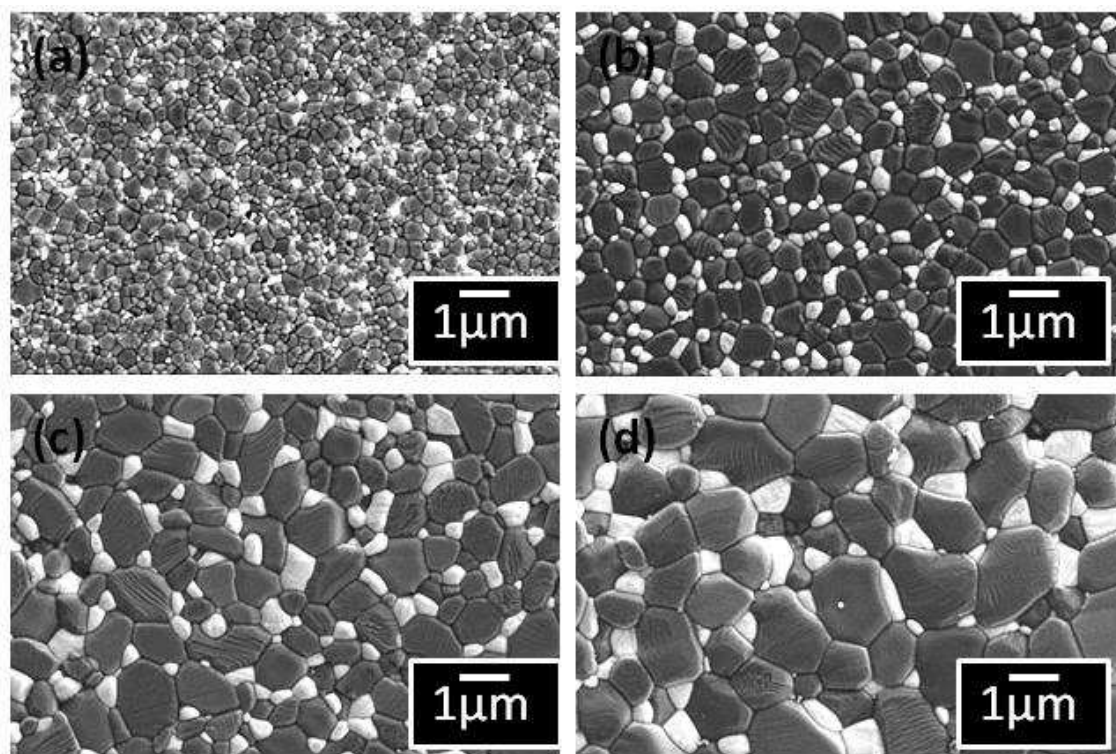


Figure 127: Micrographies MEB des microstructures observées après recuit pour les différents traitements thermiques. (a): 1350°C-10h, (b) 1500°C-5h, (c) 1600°C-5h et (d) 1650°C-5h.

Comme observé sur les micrographies, les tailles de grains augmentent avec la température de frittage. Les échantillons frittés à 1650°C ont subi un grossissement de grains important. Avec les tailles de grains obtenues, les microstructures obtenues sont des micro/micro-composites. La matrice d'alumine est de taille micronique et les grains de zirconium sont de taille submicronique (Tableau 19).

	1350°C-10h	1500°C-5h	1600°C-5h	1650°C-5h
Taille des grains d'alumine (μm)	0,25 +/- 0,1	0,48 +/- 0,16	0,91 +/- 0,4	1,99 +/- 0,9
Taille des grains de zirconium (μm)	0,12 +/- 0,04	0,2 +/- 0,05	0,44 +/- 0,14	1,37 +/- 0,7
Taux de phase monoclinique attendu	1,5%	48,1%	85,8%	83,8%
Taux de phase monoclinique obtenu	12,5%	65,4%	82,4%	95,1%

Tableau 20: Taille des grains d'alumine et de zirconium mesurée pour les différents traitements thermiques

6.2.2.2 Analyse des phases en présence

Les diffractogrammes de rayons X obtenus après frittage révèlent la présence d'une phase d'alumine alpha, d'une phase de zirconium quadratique (retenue à température ambiante par la matrice d'alumine), et d'une phase de zirconium monoclinique (résultant de la transformation quadratique-monoclinique après frittage). Les fractions volumiques de taux de

phase monoclinique obtenues sont cohérentes par rapport aux valeurs présentées dans le Tableau 19.

Certains grains de zirconne contiennent des « stries » (micrographie b, Figure 128), images des joints macles dans la phase monoclinique. Ceci prouve qu'ils ont subi une transformation de phase. Ceci est particulièrement visible pour les échantillons frittés à 1500°C, 1600°C et 1650°C (Figure 128 b, c et d) car la fraction de zirconne monoclinique est supérieure à 50%.

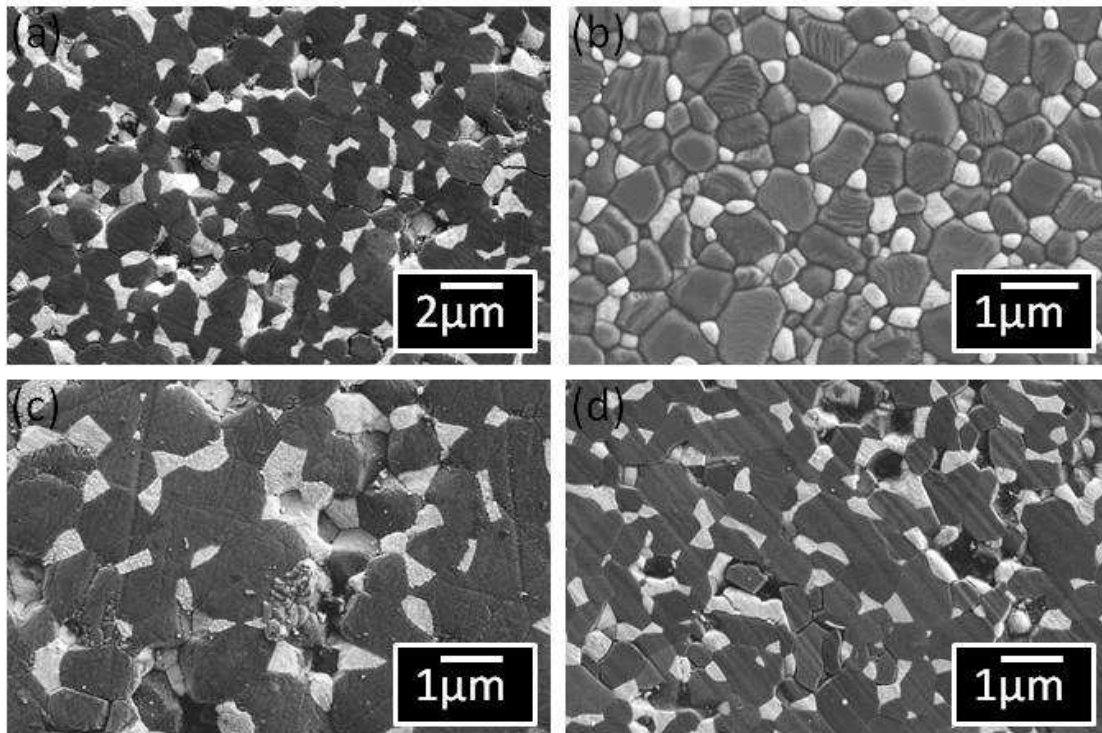


Figure 128: Micrographies MEB montrant des grains de zirconne monoclinique : (a) échantillon fritté à 1600°C, avec présence d'une fissure (b) échantillon fritté à 1500°C (c) échantillon fritté à 1600°C (d) échantillon fritté à 1650°C

6.2.2.3 Vieillessement

La Figure 129 présente la fraction volumique de zirconne monoclinique en fonction de la durée passée en autoclave à 134°C. Avant vieillissement, les fractions volumiques de zirconne monoclinique sont les mêmes que celles obtenues lors de la diffraction aux rayons X menée précédemment. Après 50, 100, 150 et 200 heures en autoclave, les fractions volumiques de zirconne monoclinique augmentent légèrement mais de façon non significative. Les différences dans les pourcentages sont faibles et relèvent de l'incertitude de mesure. Ainsi, on peut dire que le vieillissement de ces composites est inexistant, contrairement aux études de Naglieri et al. et Deville et al. par exemple qui montraient un vieillissement possible pour les composites alumine-zirconne au-dessus du seuil de percolation en zirconne [122, 250-252]. Cette différence est probablement due à la très bonne dispersion de nos composite, ainsi qu'à la méthode d'élaboration qui diffère. Il est possible dans cette étude que l'on évite la formation d'agrégats de zirconne peut-être sensibles au vieillissement.

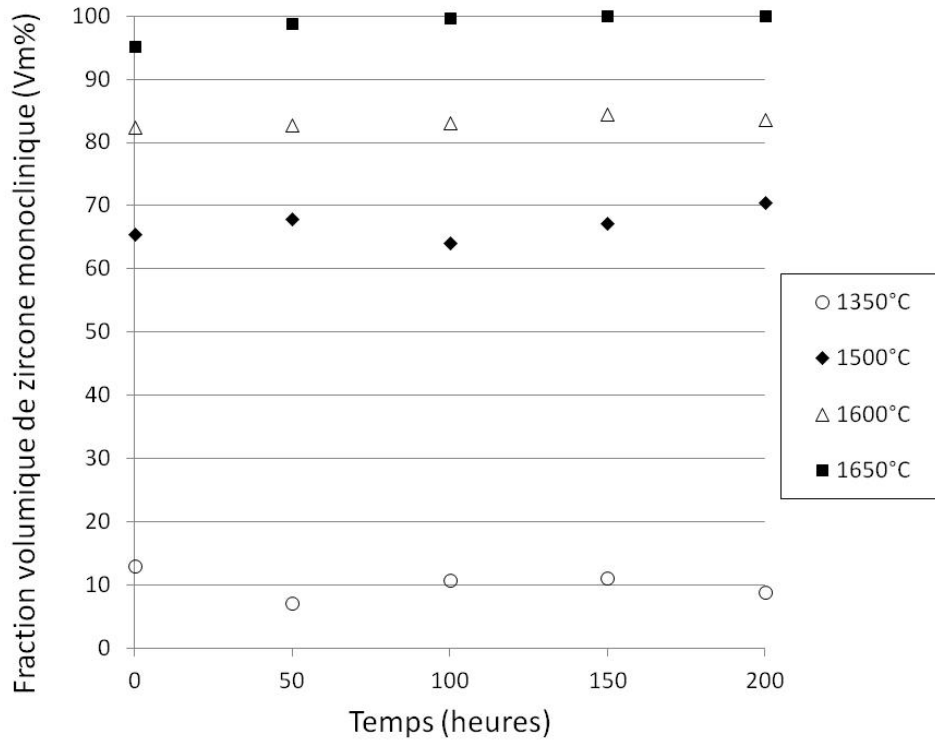


Figure 129: Vieillissement des différents composites en fonction du temps

Une heure en autoclave correspond à une durée de vie de trois ans pour une prothèse de hanche in-vivo. Ainsi, 50 heures passées en autoclave équivalent à 150 ans. En considérant le vieillissement observé sur 50 heures, on peut estimer que le vieillissement de nos composites alumine/zircone, s'ils sont utilisés dans une prothèse de hanche comme c'est notre intention première, sera négligeable, ce qui supprime un des phénomènes néfaste à la durée de vie des prothèses.

6.2.3 Caractérisation mécanique

6.2.3.1 Mesure du module d'Young

La Figure 130 montre le module d'Young obtenu sur nos échantillons en fonction de la température de frittage. Comme pour la densité relative, pour chaque température de frittage, la moyenne des modules de chaque échantillon a été calculée.

La moyenne obtenue pour chaque température est proche du module d'Young calculé par la loi des mélanges. En effet, une loi des mélanges donne :

$$E = f_{Al_2O_3} E_{Al_2O_3} + f_{ZrO_2} E_{ZrO_2}, \quad (34)$$

avec $f_{Al_2O_3}$ et f_{ZrO_2} : fractions volumiques d'alumine et de zircon ($f_{Al_2O_3}=0,84$ et $f_{ZrO_2}=0,16$), et $E_{Al_2O_3}$ et E_{ZrO_2} : modules d'Young de l'alumine et de la zirconie (resp. 400 et 200 GPa).

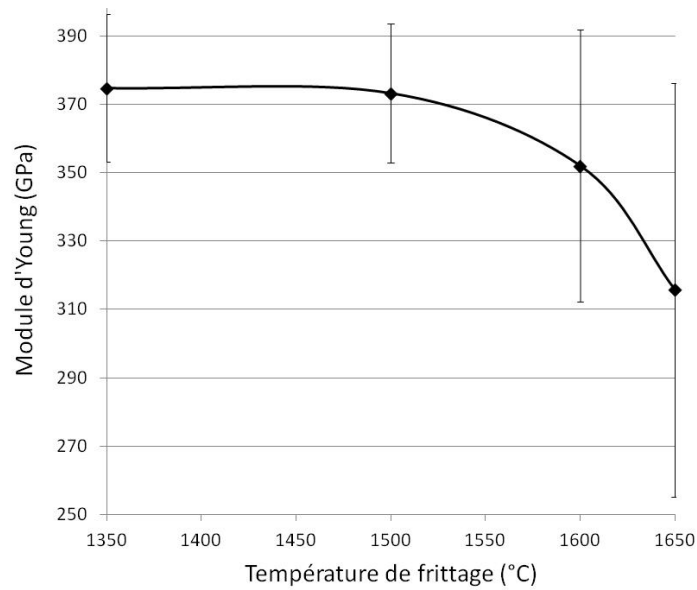


Figure 130: Module d'Young mesuré par méthode Grindosonic en fonction de la température de frittage

La loi des mélanges indique un module d'Young théorique de 369 GPa. Le module d'Young mesuré diminue nettement avec la température de frittage, surtout pour les températures supérieures à 1600°C. Celle-ci est associée à une augmentation de la dispersion des valeurs. Ces deux observations sont clairement corrélées à la microfissuration généralisée dans le matériau.

6.2.3.2 Contrainte à la rupture

La moyenne des contraintes à la rupture obtenues est représentée Figure 131. Les valeurs sont très dispersées d'un échantillon à l'autre. Ceci est lié au fait que la rupture dépend des fissures présentes dans l'échantillon avant chargement : répartition, longueur. Pour évaluer l'ordre de grandeur des résultats obtenus, il est intéressant de rappeler que l'alumine Biolox[®] Forte a une résistance mécanique de 800 MPa contre plus de 1000 MPa pour la zircone Prozyr (résistances mesurées sur des échantillons plus petits que les nôtres, avec un meilleur polissage).

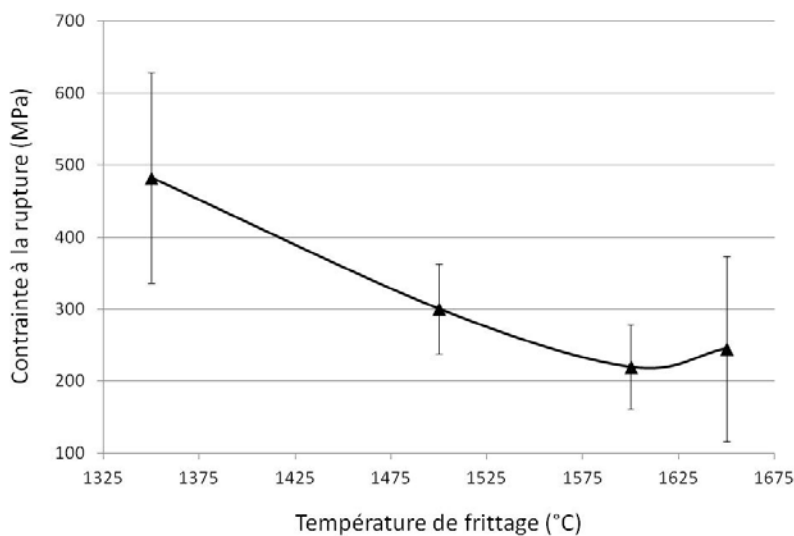


Figure 131: Contrainte à la rupture en fonction de la température de frittage

Le module de Weibull a été calculé pour chaque température de frittage. Les résultats sont résumés dans le tableau ci-dessous :

Température de frittage :	1350°C-10h	1500°C-5h	1600°C-5h	1650°C-5h
Module de Weibull	3,3	5,4	4,3	3,2

Tableau 21: Module de Weibull en fonction des températures de frittage

Les modules de Weibull sont faibles, signe que les expériences sont difficilement reproductibles, ou que la distribution de défauts est large. Néanmoins, les microstructures ne présentent pas de défauts de dispersion ou d'élaboration (pores, agglomérats...).

6.2.3.3 Dureté Vickers

La Figure 132 présente les duretés obtenues pour chaque échantillon, données par l'indenteur directement et calculées par la formule de la dureté Vickers suite aux mesures réalisées sous le microscope.

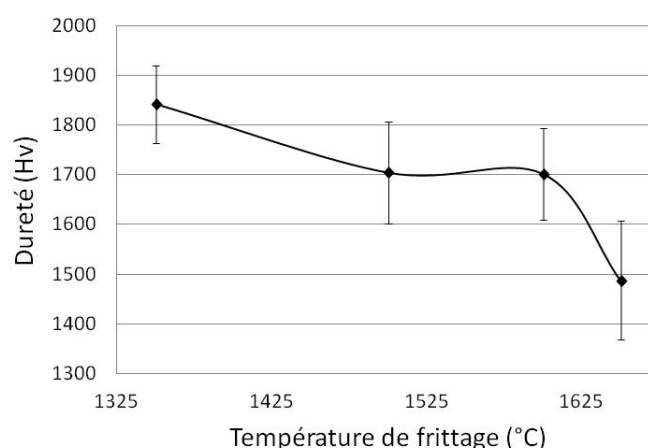


Figure 132: Dureté Vickers en fonction de la température, obtenue par deux méthodes de mesure

Les duretés obtenues sont élevées. Dans tous les cas, elles sont supérieures à 1500 Hv. Ceci est supérieur aux duretés obtenues pour l'alumine (1800 HV pour l'alumine Biolox[®] Forte) et la zircone (1200 HV pour la zircone Prozyr)[253]. Une dureté moyenne de 1900 HV est même obtenue pour les échantillons frittés à 1350°C. Comme pour le module d'Young, la dureté devient plus faible quand la température de frittage augmente, en relation avec l'apparition et la généralisation de la microfissuration.

6.2.3.4 Facteur d'intensité de contraintes critique K_{IC}

La Figure 133 représente un exemple du graphique $y\sigma^{1/2}$ en fonction de $Pa^{-3/2}$ qui a été tracé pour tous les échantillons testés. Celui-ci correspond aux échantillons frittés à 1600°C. L'ordonnée à l'origine permet de déterminer K_{IC} (cf. méthodologie Chapitre II, paragraphe 2.3.2.3).

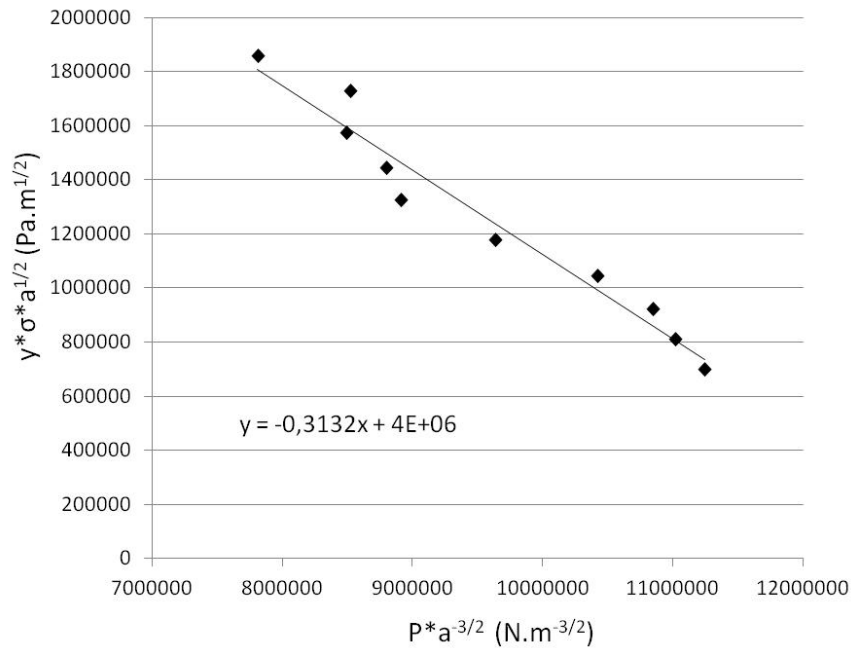


Figure 133: Graphique représentant $\gamma\sigma a^{1/2}$ en fonction de $Pa^{-3/2}$ (pour des échantillons frittés à 1600°C)

Il est difficile de mettre en évidence une tendance pour l'évolution de K_{IC} en fonction de la température de frittage (Figure 134).

Pour les échantillons frittés à 1350°C, on retrouve la forte valeur existant pour la prothèse Biolox[®] Delta [253]. Il semble donc y avoir un renforcement. Toutefois, pour les échantillons frittés à 1600°C et 1650°C, les valeurs trouvées sont proches de celles de l'alumine. Il semble que le renforcement ne soit pas présent. Enfin, les échantillons frittés à 1500°C affichent des valeurs très basses.

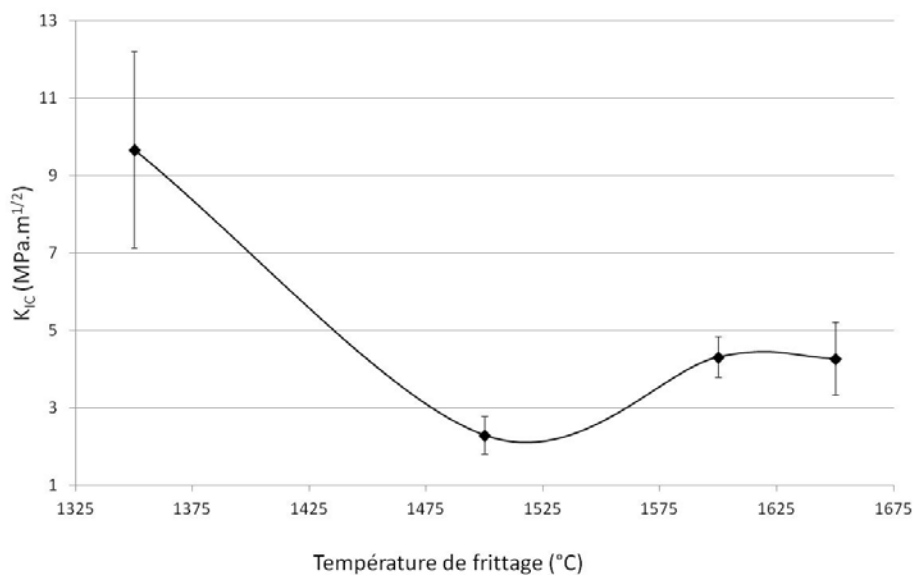


Figure 134: Facteur d'intensité de contrainte critique en fonction de la température de frittage

La Figure 135 présente les fissures autour des indentations. Dans tous les cas, le mode de propagation est mixte, inter- et intra-granulaire : les fissures se propagent le long des joints de grains de l'alumine mais traversent certains grains de zircon.

En ce qui concerne les échantillons frittés à 1600°C et 1650°C, tout au long de la fissure, des petites fissures se sont propagées. Il y a donc une multi-fissuration lors de l'application des pics de force pour la méthode de Steinbrech. La propagation de ces petites fissures n'est pas prise en compte quand la longueur de la fissure est mesurée au microscope optique car elles ne sont pas visibles au microscope optique. Ainsi, la longueur réelle des fissures est certainement sous-estimée pour la détermination de K_{IC} .

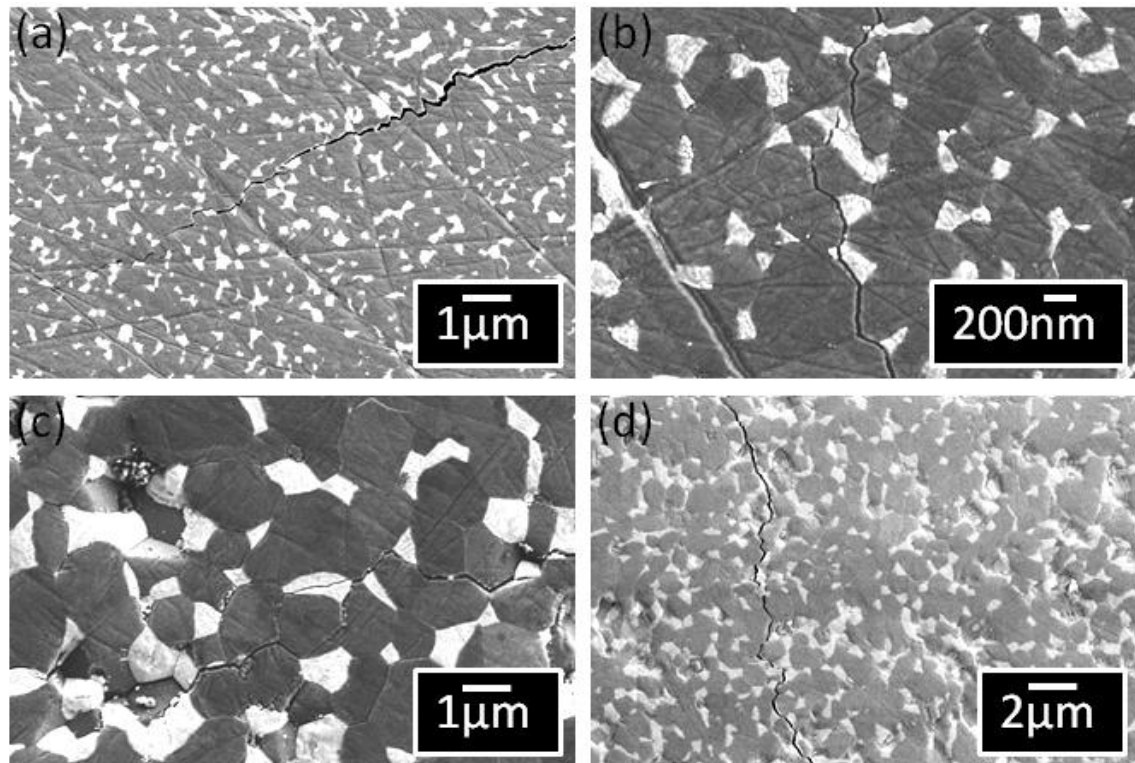


Figure 135: Micrographies MEB des fissures autour des indentations dont la mesure de longueur a permis de déterminer K_{IC} (méthode de Steinbrech): (a) 1350°C-10h, (b) 1500°C-5h, (c) 1600°C-5h et (d) 1650°C-5h.

6.2.3.5 Seuil K_{I0}

Sur la Figure 136, il est important de remarquer que les valeurs de seuil K_{I0} sont très élevées et supérieures à celles de l'alumine (2,5 $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ pour l'alumine Biolox[®] Forte) et de la zircon (3,5 $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ pour la zircon Prozyr) [89].

La valeur déterminée pour les échantillons frittés à 1650°C est très élevée et très supérieure aux valeurs trouvées pour les autres températures de frittage. Il est difficile d'interpréter cette valeur, sauf à considérer que le réseau de microfissures est plus sollicité lors de la propagation lente des fissures d'indentation que lors de la propagation rapide de fissures macroscopiques, ce qui reste à prouver.

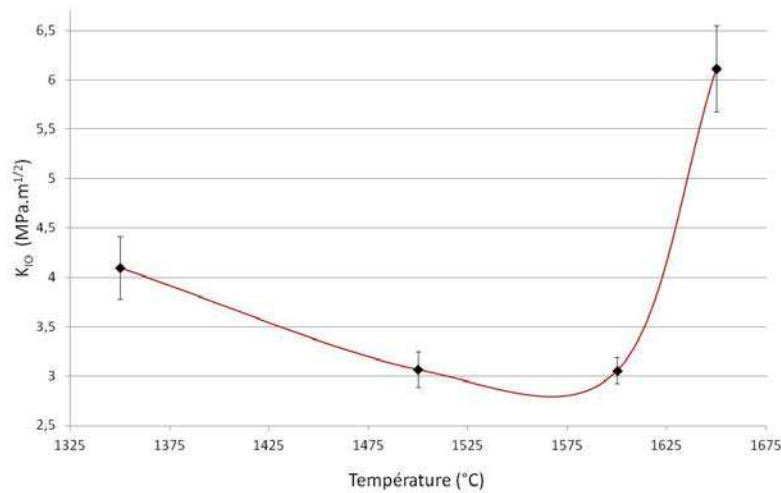


Figure 136: Seuil K_{I0} en fonction de la température de frittage

6.2.4 Discussion

Pour la plupart des résultats obtenus, un affaiblissement des propriétés mécaniques (diminution du module d'Young, de la dureté, de la ténacité) est constaté quand la température de frittage augmente (en particulier pour les échantillons frittés à 1650°C). Par ailleurs, les caractéristiques microstructurales évoluent aussi avec la température de frittage : la fraction volumique de zircone monoclinique augmente avec la température de frittage, des microfissures sont présentes pour les hautes températures de frittage. Cela suggère un lien entre les propriétés mécaniques et les microstructures.

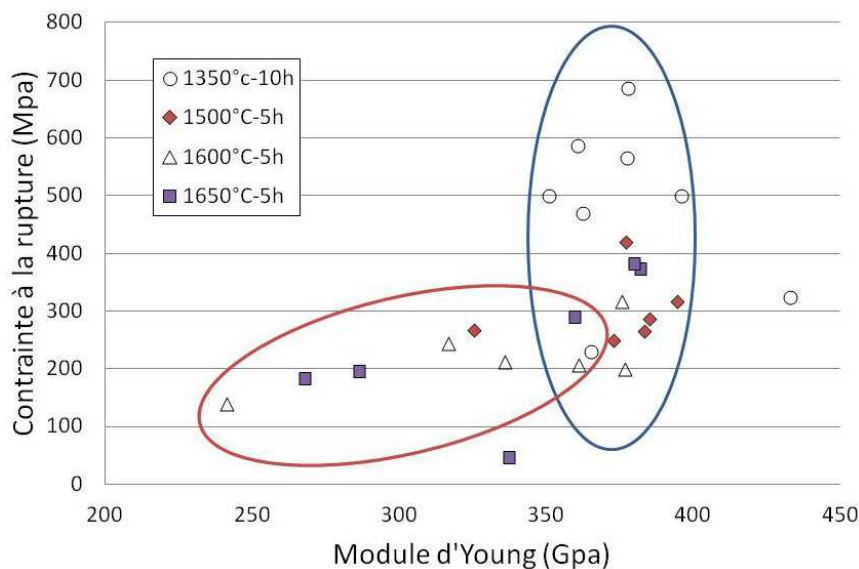


Figure 137: Contrainte à la rupture en fonction du module d'Young

La Figure 137 met en relation les modules d'Young et les contraintes à la rupture obtenus pour toutes les températures testées.

Le nuage de points entouré en bleu représente la majorité des échantillons frittés à 1350°C et 1500°C (ainsi qu'une partie des 1600°C, qui sont plus ambivalents) : leur module d'Young est élevé (autour de 380 GPa, avec des valeurs peu dispersées, ce qui peut être signe d'un matériau sans microfissures) et la contrainte à la rupture est dispersée (entre 200 et

700MPa). De plus, ces échantillons ont une fraction volumique de zircon monoclinique qui va de 3,1% à 73,5%. Ceci indique qu'ils possèdent des grains de zircon quadratique qui peuvent se transformer en zircon monoclinique et donc provoquer un renforcement par transformation de phase. Toutefois, de 1350°C à 1600°C, la fraction volumique de phase monoclinique après frittage augmente donc la fraction volumique de zircon quadratique diminue. Donc la possibilité d'un renforcement par transformation de phase quadratique-monoclinique diminue aussi. C'est pourquoi la contrainte à la rupture est dispersée.

Le nuage de points entouré en rouge correspond aux échantillons frittés à 1650°C (et l'autre moitié des échantillons frittés à 1600°C) : ils possèdent un faible module d'Young (<350GPa) et une faible contrainte à la rupture (<300MPa). Ces échantillons possèdent une forte fraction volumique de zircon monoclinique (80,9%) donc il y a peu de zircon quadratique qui peut se transformer en zircon monoclinique. Le renforcement par transformation de phase est presque inexistant. De plus, les images MEB ont montré la présence importante de zones microfissurées. Lorsqu'elle est trop importante, la microfissuration peut avoir un rôle négatif sur les propriétés mécaniques. Ceci joue un rôle sur les faibles valeurs trouvées pour le module d'Young et la contrainte à la rupture.

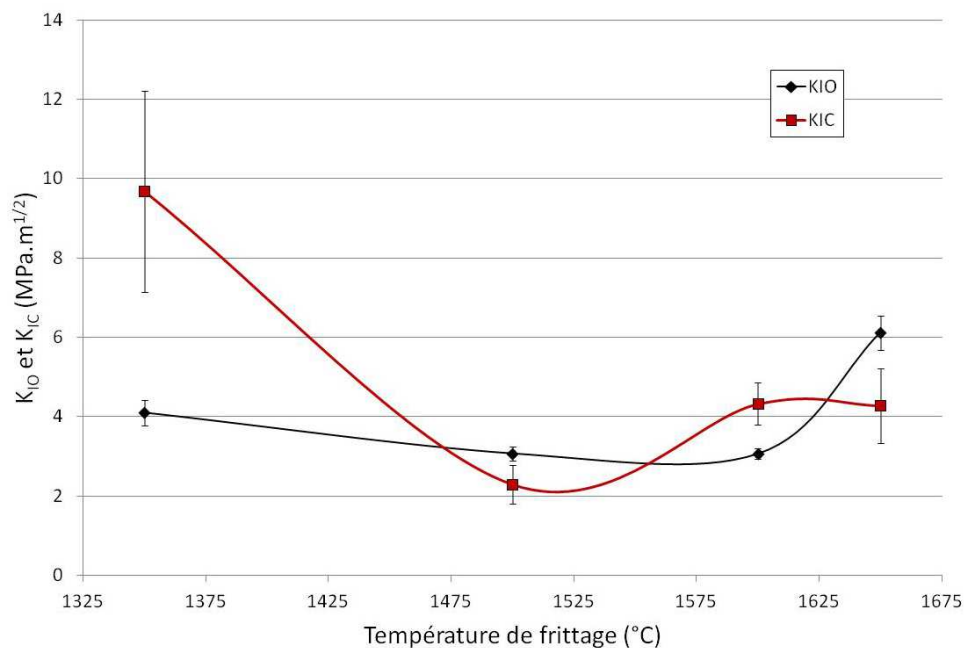


Figure 138: Seuil K_{I0} et facteur d'intensité de contrainte critique K_{IC} en fonction de la température de frittage

En ce qui concerne K_{I0} et K_{IC} , la Figure 138 met en évidence le fait que K_{IC} n'est pas toujours supérieur à K_{I0} . Ceci est pourtant impossible physiquement. Ces résultats surprenants peuvent peut-être s'expliquer par les méthodes de mesures utilisées, différentes pour ces deux grandeurs.

La forte valeur de ténacité des échantillons frittés à 1350°C suggère qu'un renforcement important a lieu. Ceci va dans le même sens que ce qui a été expliqué précédemment : un renforcement par transformation de phase a lieu pour cette température de frittage.

Les échantillons frittés à 1600°C et à 1650°C présentent des valeurs de K_{IC} plus faibles. Il a déjà été signalé le faible renforcement par transformation de phase présent dans

ces échantillons et la présence de nombreuses zones microfissurées. Ainsi, dans ces échantillons, le renforcement par transformation de phase est quasi-inexistant et la microfissuration n'apporte qu'un léger renforcement au niveau des propriétés macroscopiques car trop présente au niveau microscopique.

La Figure 139 révèle les mécanismes de renforcement mis en œuvre dans les composites. Les échantillons frittés à 1600°C et à 1650°C contiennent des zones microfissurées : des microfissures sont présentes dans les grains de zircon et des fissures sont présentes dans les grains d'alumine adjacents. Ce phénomène n'a pas été observé pour les échantillons frittés en-dessous de 1500°C. Ainsi, le phénomène de microfissuration est logiquement d'autant plus présent que la température de frittage augmente.

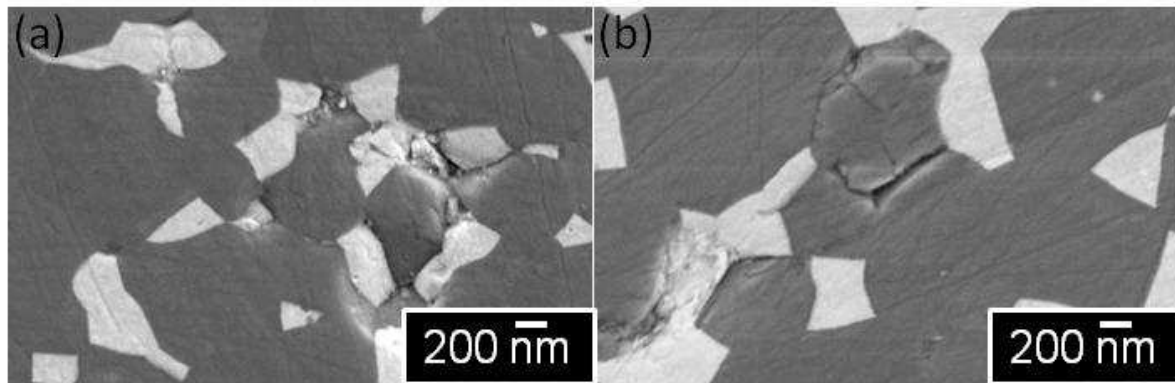


Figure 139: Micrographies MEB des microstructures observées pour les différents traitements thermiques après polissage montrant de la microfissuration. (a) 1600°C-5h et (b) 1650°C-5h.

A contrario, les échantillons frittés à 1500°C présentent une très faible valeur de K_{IC} . Ces échantillons possédant déjà 58% de zircon monoclinique, le renforcement par transformation de phase est quasi-inexistant et le renforcement par microfissuration n'existe pas car les microfissures sont très rares.

6.2.5 Conclusion sur les composites 16ZTA

L'ajout de dopant aux 16ZTA a permis d'obtenir des structures avec des particules de zircon inter et intragranulaires. Néanmoins, seule l'utilisation de forts taux de calcium ou l'utilisation conjoint de calcium et de silice a permis d'obtenir ces structures mixtes. L'utilisation de silice seule n'a pas pu être réalisée, mais a priori, les mêmes comportements étaient attendus.

Les comportements mécaniques observés sur les échantillons avec et sans ajouts sont fortement similaires. Les échantillons obtenus sont denses. Les températures de frittage testées ont permis d'obtenir des microstructures et des propriétés mécaniques différentes.

A 1350°C, les tailles de grains sont fines et le taux de phase monoclinique est faible. Ainsi, les propriétés mécaniques sont intéressantes : module d'Young d'environ 380 GPa, dureté d'environ 1900 HV. La ténacité est très élevée (8 MPa.m^{1/2}), ce qui est le signe d'un renforcement par transformation de phase important.

A 1500°C et 1600°C, les tailles de grains sont un peu plus importantes et les taux de phase monoclinique sont plus élevés. Le module d'Young (compris entre 325 et 400GPa) et la dureté sont élevés mais la ténacité est beaucoup plus basse (<4 MPa.m^{1/2}). Un phénomène de microfissuration est apparu.

A 1650°C, un grossissement de grains a lieu et le taux de phase monoclinique est très important (proche de 90%). De ce fait, les propriétés mécaniques sont peu intéressantes. Le module d'Young est plus faible (310 GPa) et la dureté également (environ 1500 HV). La ténacité est faible (environ 4 MPa.m^{1/2}). Ceci peut être relié à la microfissuration, particulièrement présente dans les échantillons.

Le vieillissement des échantillons non dopés est négligeable à l'échelle de la durée d'implantation d'une prothèse. Ainsi, les composites alumine/zircone permettent d'éliminer le problème du vieillissement rencontré avec la zircone dopée avec de l'oxyde d'yttrium.

Parmi les échantillons fabriqués et testés dans cette étude, il apparaît que les échantillons non dopés frittés à 1350°C sont les plus intéressants, en termes de compromis entre propriétés mécaniques et caractéristiques microstructurales. Néanmoins en termes de microstructure, ce sont les échantillons contenant de forts taux de silice et/ou de calcium qui présentent les structures mixtes les plus intéressantes. Une étude des propriétés mécaniques devrait être envisagée.

Dans cette étude, plusieurs mesures donnaient des résultats très dispersés. C'est pourquoi certains résultats pourraient être complétés par des caractérisations sur un plus grand nombre d'échantillons. De plus, il pourrait être intéressant de réaliser des frittages en changeant les caractéristiques (température, durée du palier, vitesse de montée en température) afin de chercher une éventuelle amélioration des propriétés. En particulier, d'autres températures pourraient être testées entre 1300°C et 1600°C car seules quatre températures ont été caractérisées pour le moment.

7 Conclusions et perspectives

Ce chapitre a permis de mettre en valeur qu'il est possible d'obtenir des résultats très différents à partir d'une voie d'élaboration simple. Ainsi, par mélange de poudre, ajout de dopant, modification du taux de zircone et application de différents cycle de traitement thermique, il a été possible d'obtenir des microstructures très variées, allant des nano-composites aux microcomposites, possédant des mécanismes de renforcement qui leur sont propre.

Tout d'abord, l'ajout de dopant a bien une influence sur la microstructure et le comportement de l'alumine aux sollicitations mécaniques. Cette influence, cohérente avec la littérature, montre que le magnésium, bien qu'il vienne augmenter la cinétique de frittage, n'a qu'un effet mineur lorsqu'il est conjointement ajouté au calcium ou à la silice. D'autre part, la silice et le calcium ont un effet similaire sur l'alumine, et permettent de diminuer la cinétique de frittage. Néanmoins, la silice semble avoir un effet plus marqué et encourager la croissance anormale des grains d'alumine à partir d'une certaine température, ainsi que l'inhomogénéité des structures denses.

Cependant, ces dopants (exception faite de la silice seule qui n'a pas pu être étudiée au court de cette étude) semblent avoir un effet secondaire par rapport à l'effet d'ancrage engendré par les particules de zircone. C'est seulement utilisés conjointement que la silice et le calcium ont un effet non négligeable sur les structures contenant entre 2,5 et 16vol% de zircone.

En ce qui concerne l'influence du taux de zircone, il est maintenant possible de conclure que les structures contenant 25vol% de zircone et un taux de phase monoclinique

supérieur à 80% ne sont pas envisageables pour une application en orthopédie. En effet, la majorité des grains de zirconium se sont transformés lors du refroidissement après frittage, générant un réseau de microfissure très important qui fragilise le matériau. Néanmoins, les compositions contenant une forte teneur en magnésium, et frittées à basse température permettent d'observer des grains de très petites tailles pour l'alumine comme la zirconium. Ces composites - presque des nanocomposites - offrent des valeurs de seuil de propagation très intéressantes. L'utilisation de poudres de départ plus fines et de cycles thermiques plus rapides (frittage flash par exemple) pourrait permettre de minimiser la transformation q-m au refroidissement et de pouvoir profiter pleinement du renforcement par microfissuration et par transformation de phase, ou de tout type de renforcement pouvant se produire dans ce nouveau type de structure [254].

Les taux de zirconium qui semblent les plus intéressants pour l'application envisagée sont donc les taux compris entre 2,5 et 16vol%. En effet, un taux de 2,5vol% de zirconium associé à un fort dopage en silice et calcium permet d'obtenir un micro/nano composite avec plus de 90% des particules de zirconium enrobées dans les grains d'alumine. Ces grains de zirconium intragranulaire possèdent une taille permettant leur transformation et permettent ainsi le renforcement induit sous contrainte interne. L'augmentation de K_{I0} avec la taille des grains de zirconium intragranulaire aux hautes températures abonde dans ce sens.

Un taux de 10vol% de zirconium peut montrer plusieurs types de renforcements. Pour des températures inférieures à 1500°C, ces structures démontrent un très faible taux de zirconium intragranulaires et sont donc plus susceptible de profiter du renforcement par transformation de phase. De tels composites démontrent d'ailleurs une dureté Vickers élevée supérieure à 1700 et un K_{I0} supérieur à 3MPam^{1/2}. Cependant pour des températures supérieures à 1600°C, le seuil de propagation augmente, et un renforcement par microfissuration peut dès lors être observé.

Enfin le taux de percolation de 16vol% de zirconium est le taux le plus intéressant du point de vue renforcement. En effet, au fur et à mesure de l'augmentation de la température de traitement thermique, l'importance du renforcement par transformation de phase, prédominant à basse température, va progressivement diminuer au profit du renforcement par microfissuration, jusqu'à ce que la microfissuration atteigne une valeur critique, fatale pour le matériau. Il est important de noter que le renforcement par contraintes internes peut être observé à basse température, dans les structures mixte obtenues par l'utilisation de Ca et de Si, et contenant une part conséquente de particules de zirconium intragranulaires.

Les échantillons contenant 16vol% de zirconium ainsi qu'un mélange Ca/Si permettent d'obtenir des structures très intéressantes, dont l'étude des propriétés mécaniques pourra faire l'objet de prochains travaux.

L'utilisation de poudres commerciales submicroniques semble donc facilement applicable pour l'obtention de différentes microstructures, en fonction des propriétés mécaniques souhaitées. Des caractérisations structurales et mécaniques (mesure de ténacité, contrainte à la rupture, usure en frottement...) plus approfondies et réalisées à plus grande échelle sont néanmoins nécessaire avant de déterminer quelle composition est la plus adaptée pour l'élaboration d'un couple de frottement de type prothèse de hanche (couple et cupule). Cependant des bases solides ont été posées.

D'autre part, l'utilisation de poudres plus fines, et en particulier l'utilisation de poudres composites, qui pourraient arriver sur le marché public d'ici quelques années, doit être envisagée. Ces poudres devraient permettre d'accroître les propriétés déjà prometteuses des composites découverts dans cette étude. L'élaboration de nanocomposites pourrait alors être optimisée par l'utilisation d'une poudre composite, et d'ajout conjoint de silice et de

calcium. Avec le choix d'un traitement thermique adapté, les microstructures finales possèderaient alors des structures mixtes avec des grains plus fins et donc des propriétés mécaniques différentes.

Il est important de noter que les matériaux ont été qualifiés de nanocomposites, notamment lorsque la zircone était de taille inférieure à 100nm. On ne peut pas à proprement parler de 'composites nano-nano' alors que la taille des grains d'alumine a toujours été supérieure à 250nm. Cependant, les poudres initiales d'alumine présentent des tailles de grains de l'ordre de 150nm. L'utilisation de poudres d'alumine alpha plus fines encore serait un pas supplémentaire vers de réels nanocomposites où les deux phases présenteraient une taille de grain inférieure à 100nm.

Conclusions et perspectives

Ce projet de thèse, sur des composites Alumine/Zircone pour l'orthopédie, était construit selon deux axes complémentaires. Le premier concernait des aspects d'industrialisation, notamment sur des composants de grande taille (têtes fémorales de diamètre supérieur à 28mm par exemple). Le second était axé sur l'élaboration et la caractérisation de composites alumine/zircone présentant diverses microstructures.

L'étude de la faisabilité des composants de grande taille a permis de mettre en évidence l'importance des étapes d'élaboration. En effet, la dispersion et l'atomisation de poudre d'alumine et de zircone en suspension sont délicates. Les paramètres doivent être choisis avec soin pour obtenir une poudre présentant des granules avec une bonne pressabilité. Ainsi, la présence de défauts de pressage et/ou d'atomisation (mémoire de la forme des granules, porosités intergranulaires...) peut être évitée dans les pièces formées par compaction et frittées. Les étapes du procédé d'élaboration peuvent elles-mêmes engendrer des contraintes mécaniques d'une part par la présence d'eau résiduelle dans les pièces massives mais aussi par la création d'un gradient de densité de faible amplitude. Il a été démontré que ces inconvénients peuvent être contrés d'une part par l'adaptation du cycle de frittage et d'autre part par la modification de la forme de la pièce avant frittage. Ainsi l'usinage en préfritté est une étape avantageuse qui permet de réduire les coûts et temps d'usinage, tout en usinant une pièce aux dimensions sans pour autant influencer les propriétés microstructurales et mécaniques de la pièce finale. Cette possibilité d'usiner en dégourdi est d'autant plus intéressante qu'elle entraîne la diminution de l'épaisseur de la pièce et donc la diminution des gradients de température (donc des contraintes internes) lors du frittage.

Néanmoins, la présence d'un gradient de densité, même minime, au sein des pièces risque de générer des contraintes internes dont l'importance est difficilement mesurable. C'est pourquoi la modélisation d'une sphère de diamètre important avait pour objectif de permettre de déterminer l'existence de contraintes internes, supposées être générées par les gradients de densité et de température présents dans le matériau, et le cas échéant d'en déterminer les conséquences au niveau macroscopique (fissuration des pièces au cours du frittage). Il en ressort qu'après identification des données du problème, un modèle a pu être réalisé prenant en compte l'ensemble des variations des propriétés mécaniques et thermiques intervenant au cours du frittage. Cette modélisation, associée à une détermination expérimentale des gradients thermique a permis de comparer les données obtenues par les deux méthodes et ainsi de valider la partie thermique du modèle suite à la similitude des résultats.

Cependant, la partie mécanique nécessite encore d'être approfondie, notamment avec la prise en compte du comportement élasto-viscoplastique de l'alumine à haute température, mais aussi en considérant les effets des contraintes sur le frittage et les effets de vitesse de chargement en température. Des études de frittage sous charge, de modélisation à l'aide de la méthode des MSC (Master Sintering Curves) pourraient permettre d'affiner le modèle.

Le second axe de cette étude, dirigé vers l'obtention de microstructures variées, a montré qu'il est possible, par des voies d'élaboration simples et facilement mises en œuvre en industrie, de réaliser des composites présentant des microstructures et donc des propriétés

mécaniques diverses. L'ajout de différents taux et types de dopants, de taux de zircone variant de 2,5 à 25vol% et l'ajustement du traitement thermique permettent de conduire à une gamme de microstructure : composites submicroniques (équivalents aux composites commercialisés), composites nano-nano, composites micro-nano avec zircone inter- et/ou intra-granulaire.

Le dopage par du silicium, du calcium et du magnésium engendre des effets sur la microstructure de l'alumine cohérents avec ceux rapportés dans la littérature. Néanmoins, les effets du magnésium et du calcium seuls ne sont plus observables dans les composites face à l'effet prépondérant des particules de zircone qui affinent les microstructures. On observe différents types de renforcements en fonction des taux de zircone utilisés et des traitements thermiques pratiqués. L'utilisation d'un taux de 2,5vol% de zircone avec de forts taux de calcium et de silice associé à de fortes températures de frittage conduit à des micro/nano-composites, dont 90% des particules de zircone sont intragranulaires, et pour lesquelles la présence de contraintes internes induit le renforcement. Pour 10vol% de zircone, le renforcement par transformation de phase est prépondérant mais son effet diminue avec l'augmentation du taux de phase monoclinique aux hautes températures de frittage (>1500°C) au profit de l'apparition de microfissurations. Enfin les composites dans lesquels la zircone est proche de la percolation (16vol%) montrent à la fois les renforcements par transformation de phase et par microfissuration ; le renforcement par transformation de phase prédomine aux basses températures de frittage, et son influence diminue graduellement au profit du renforcement par microfissuration lorsque la température de frittage augmente. Seul le co-dopage calcium silicium permet de supplanter l'effet du taux de zircone, et d'obtenir des structures mixtes (inter/intra) avec un fort taux de particules de zircone intragranulaires.

Cette thèse a dégagé des pistes intéressantes pour le contrôle des microstructures. Une étude plus fondamentale de ces résultats, par exemple en étudiant la nature et la mobilité des joints de grains dans ces différents composites, serait nécessaire. Reste aussi à déterminer les propriétés mécaniques des différents matériaux obtenus. Nos projets sont donc maintenant tournés vers une étude mécanique des composites 2,5-10 et 16vol% avec et sans dopants.

Il est sûrement encore possible de progresser dans l'affinement et le contrôle des microstructures. En effet, d'une part, l'ensemble de nos résultats a été obtenu avec l'idée d'être applicable à une industrialisation. Peut-être serait-il intéressant d'étudier l'influence de méthodes peu ou pas utilisées en industrie. L'influence du mode de frittage par exemple (naturel, frittage flash, frittage micro-onde...) sur ces différents composites pourrait être étudié. D'autre part, les nanocomposites obtenus montrent des grains de taille submicroniques. Cependant, ces microstructures sont obtenues à partir de poudre submicroniques. Un axe de recherche dirigé vers l'utilisation de poudres nanocomposites, ou nano-structurées, obtenues par différentes voies d'élaboration pourrait conduire à des microstructures beaucoup plus fines (des premiers résultats de telles méthodes sont montrés en annexe).

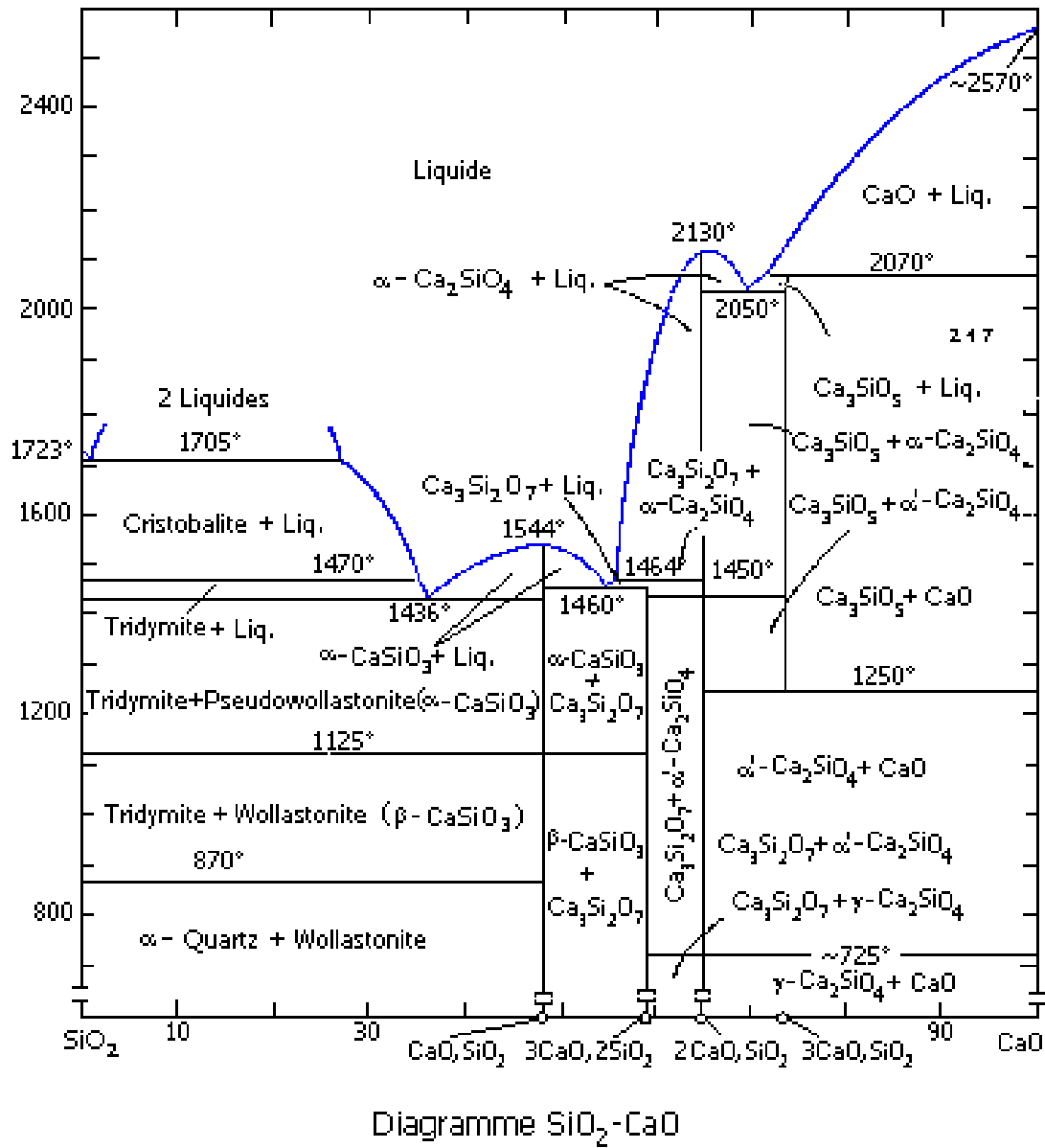
Enfin, l'application envisagée de ces composites, c'est-à-dire l'élaboration de têtes fémorales, n'a pas pu être testée. Il serait donc logique de déterminer des compositions d'intérêt après une étude poussée de leurs propriétés mécaniques afin d'élaborer des têtes fémorales. Ces têtes pourraient alors être soumises aux expérimentations des normes, pour *in fine* obtenir un nouveau matériau applicable au biomédical et démontrant de meilleures propriétés que les matériaux actuels. Les compositions non retenues pour une application biomédicale ne doivent pas pour autant être négligées, mais plutôt envisagées pour d'autres types voire domaines d'applications.

« Dans les 20 prochaines années, il faudra certainement repenser tout ou partie des prothèses ou implants actuellement utilisés en clinique. En plus des propriétés physico-chimiques et mécaniques adéquates, l'existence d'interface biologiquement fonctionnelle avec les cellules vivantes sera recherchée. Il devrait être possible d'obtenir des matériaux biomimétiques parfaitement intégrés et réalisant une coopération fonctionnelle finalisée avec l'organisme. Depuis le début du siècle, on aura ainsi assisté au passage de l'empirisme à l'empirisme rationnel puis, enfin, à une démarche scientifique rigoureuse »

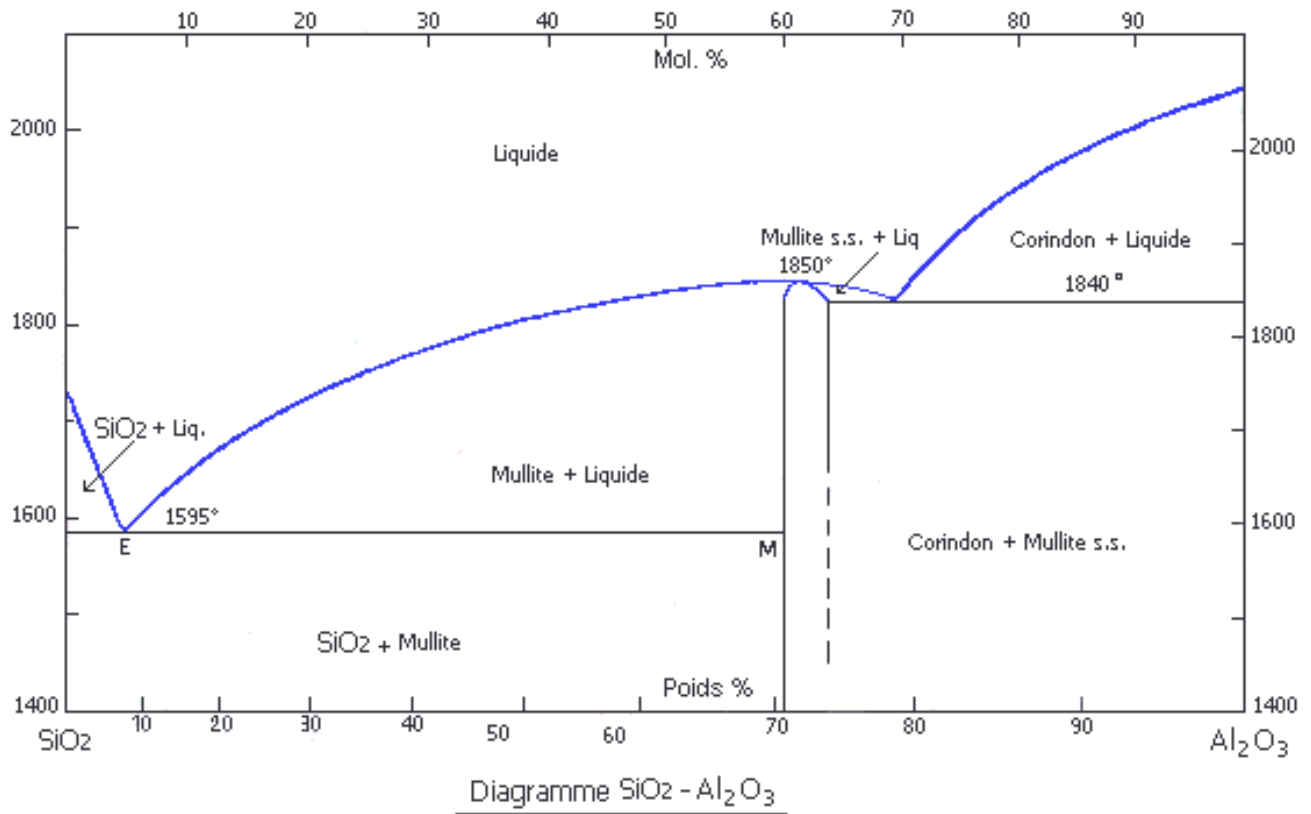
D. Muster (1998)

Annexe: Diagrammes de Phases

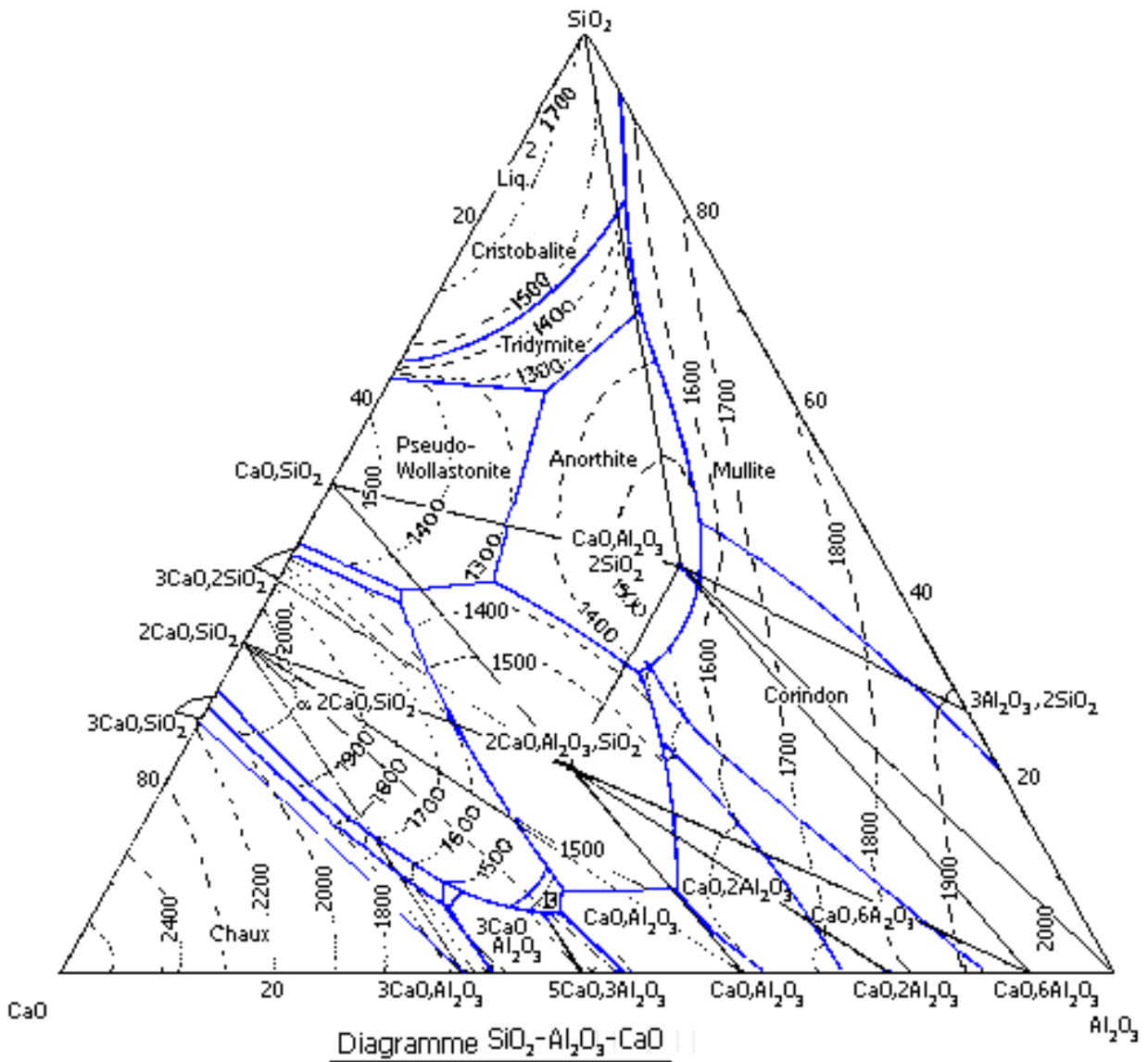
A. Diagramme de phase Silice-Calcium



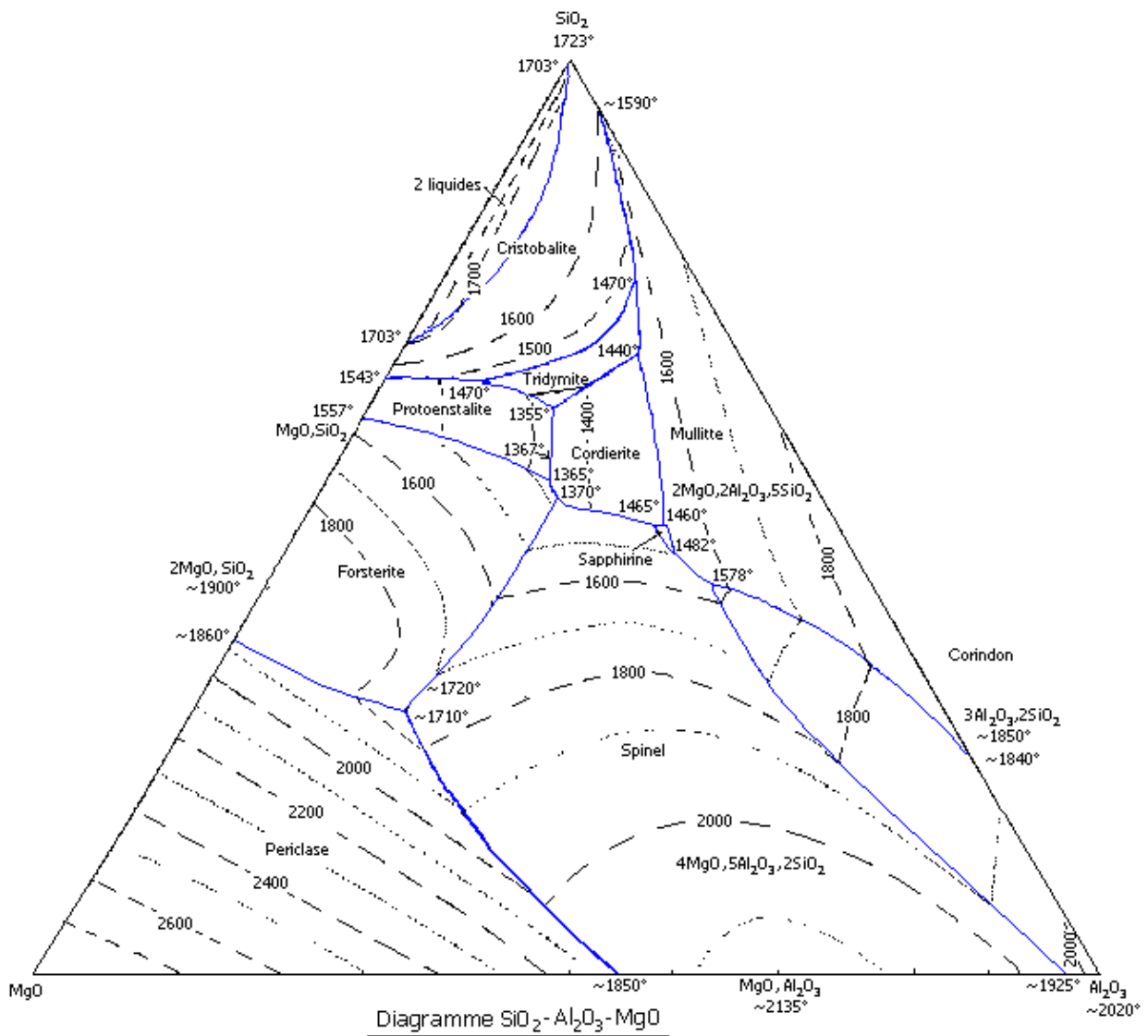
B. Diagramme de phase Silice-Alumine



C. Diagramme de phase Silice -Alumine-Calcium



D. Diagramme de phase Silice -Alumine-Magnesium



Références Bibliographique

1. Delaunay, C., et al., *Metal-on-metal bearings total hip arthroplasty: The cobalt and chromium ions release concern*. Orthopaedics & Traumatology: Surgery & Research, 2010.
2. Rahaman, M.N., et al., *Ceramics for Prosthetic Hip and Knee Joint Replacement*. Journal of the American Ceramic Society, 2007. **90**(7): p. 1965-1988.
3. Deville, S., *Etude des mécanismes de renforcement et de dégradation des céramiques biomédicales à base de zircone : du macroscopique au nanoscopique. Contribution de la microscopie à force atomique*. 2005.
4. http://www.corpshumain.ca/muscle_articulation.php.
5. Velard, F., *Etude de l'activation des polynucléaires neutrophiles humains en réponse aux particules d'hydroxyapatite et de sa modulation par le zinc : implications dans le contrôle de la réponse inflammatoire aiguë*, in *Immunology*. 2009, UNIVERSITE DE REIMS CHAMPAGNE-ARDENNE: REIMS
6. Puget, J., *Prothèse totale de hanche: les choix*. Cahiers d'enseignement de la SOFCOT, ed. J. Duparc. Vol. 90. 2005: Elsevier Masson. 492.
7. BARTON, J.R. *The Classic: On the Treatment of Ankylosis by the Formation of Artificial Joints*. in *Clinical Orthopaedics & Related Research: SECTION I: SYMPOSIUM: NEWER KNOWLEDGE OF TOTAL HIP ARTHROPLASTY*. 1976.
8. Smith-Petersen, M.N., *Evolution of mould arthroplasty of the hip joint*. Clin Orthop Relat Res, 1948. **2006**(453): p. 17-21.
9. WOLF, O., *Osteoarthritis of the Hip and Uncemented Total Hip Arthroplasty*, in *Digital Comprehensive summaries of Uppsala Dissertations from the Faculty of Medicine 600*. 2010: Uppsala.
10. http://arkangedunet.free.fr/ATF/index.php?content=fiche_prothese&nump=125.
[cited].
11. <http://www.prothese-de-hanche.fr/prothese-de-hanche/18456-types-de-protheses.html>.
12. http://www.monnier-ortho.com/Prothese_Totale_de_Hanche_Mini_Invasive.html.
[cited].
13. D'Arcy, J. and M. Devas, *Treatment of fractures of the femoral neck by replacement with the Thompson prosthesis*. J Bone Joint Surg Am, 1976. **58-B**: p. 279-86.
14. Hall, R.M. and A. Unsworth, *Friction in hip prostheses*. Biomaterials, 1997. **18**(15): p. 1017-1026.
15. Halley, D.e.a., *Recurrent Dislocation After Total Hip Replacement with a Large Prosthetic Femoral Head*. Journal of Bone and Joint Surgery, 2004. **86**(A(4)): p. 827-30.
16. Ries, M.D., *Effect of Cross-linking on the Microstructure and Mechanical Properties of Ultra-high Molecular Weight Polyethylene*. Clinical Orthopaedics and Related Research, 2005. **440**: p. 149-156.
17. Dangsheng, X., *Friction and wear properties of UHMWPE composites reinforced with carbon fiber*. Materials Letters, 2005. **59**(2): p. 175-179.
18. Bal, B.S., et al., *Ceramic Materials in Total Joint Arthroplasty*. Seminars in Arthroplasty. **17**(3-4): p. 94-101.

19. Arnaud, J.P., et al., *Céramiques et couples de frottement dans les prothèses totales de hanche*. ann. Orthop. ouest, 2005. **37**: p. 7.
20. Harman, M.K., S.A. Banks, and W.A. Hodge, *Wear analysis of a retrieved hip implant with titanium nitride coating*. The Journal of Arthroplasty, 1997. **12**(8): p. 938-945.
21. Piconi, C., G. Maccauro, and F. Muratori, *Alumina matrix composites in arthroplasty*. key Engineering Materials, 2005. **284-286**: p. 979-982.
22. Willmann and G. G, *Ceramics for joint replacement : What are the options for the next millennium ?* 1999, Expert Fachmedien GmbH: Düsseldorf, ALLEMAGNE. p. 8.
23. Swanson, P.L., et al., - *Crack-Interface Grain Bridging as a Fracture Resistance I, Mechanism in Ceramics: I, Experimental Study on Alumina*. 1987. - **70**(- 4): p. - 289.
24. Christel, P., et al., *Biomechanical Compatibility and Design of Ceramic Implants for Orthopedic Surgery*. Annals of the New York Academy of Sciences, 1988. **523**(1): p. 234-256.
25. Piconi, C. and G. Maccauro, *Zirconia as a ceramic biomaterial*. Biomaterials, 1999. **20**: p. 24.
26. Chevalier, J., L. Gremillard, and S. Deville, *Low-Temperature Degradation of Zirconia and Implications for Biomedical Implants*. Annual Reviews of Materials Research, 2007. **37**: p. 1-32.
27. Minjolle and G. L, *Nouvelles céramiques et utilisations nouvelles*. 1985, EDP Sciences: Les Ulis, FRANCE.
28. Garvie, R.C. and P.S. Nicholson, *Phase Analysis in Zirconia Systems*. Journal of the American Ceramic Society, 1972. **55**(6): p. 303-305.
29. Chevalier, J., *Caractérisation mécanique et optimisation des biomatériaux*, in *mémoire de soutenance d'habilitation à diriger des recherches*. 2001: Lyon: INSA de Lyon. p. 92.
30. Chevalier, J., et al., *The Tetragonal-Monoclinic Transformation in Zirconia: Lessons Learned and Future Trends*. Journal of the American Ceramic Society, 2009. **92**(9): p. 1901-1920.
31. Chevalier, J., *What future for zirconia as a biomaterial?* Biomaterials, 2006. **27**(4): p. 535-543.
32. Affatato, S., et al., *Mixing and matching in ceramic-on-metal hip arthroplasty: An in-vitro hip simulator study*. Journal of Biomechanics, 2009. **42**(15): p. 2439-2446.
33. Antoniou, J., et al., *Metal Ion Levels in the Blood of Patients After Hip Resurfacing: A Comparison Between Twenty-eight and Thirty-six-Millimeter-Head Metal-on-Metal Prostheses*. Journal of Bone and Joint Surgery, 2008. **90**(Issue Supplément 3): p. 142-148.
34. Affatato, S., et al., *Wear of metal-on-metal hip bearings: Metallurgical considerations after hip simulator studies*. International Journal of Artificial Organs. **34**(12): p. 1155-1164.
35. Atasiei, T., I. Antoniac, and D. Laptoiu, *Failure causes in hip resurfacing arthroplasty - Retrieval analysis*. International Journal of Nano and Biomaterials. **3**(4): p. 367-381.
36. Amstutz, H.C. and P. Grigoris, *Metal on Metal Bearings in Hip Arthroplasty*. Clinical Orthopaedics and Related Research, 1996. **329**: p. S11-S34.
37. <http://www.pryers-solicitors.co.uk/blog/personal-injury-news/concerns-about-metal-on-metal-hip-components/>. [cited.
38. Farizon, F., et al., *Characteristics on wear of different metal-polyethylene total knee bearing surfaces*. Caractéristiques d'usure de différents couples de frottement metal-

- polyethylene. Etude experimentale sur un nouveau modele de prothese de genou, 1996. **82**(6): p. 522-528.
39. http://www.adorthopedie.com/interventi/artroprotesi_anca_materiale_coppia_fr_izione.php. [cited].
40. Haraguchi, K., et al., *Phase transformation of a zirconia ceramic head after total hip arthroplasty*. Journal of Bone and Joint Surgery - Series B, 2001. **83**(7): p. 996-1000.
41. Heros, R.J., *Ceramic in total hip arthroplasty : history, mechanical properties, clinical results, and current manufacturing state of the art*. Seminars in Arthroplasty, 1998: p. %U <http://ci.nii.ac.jp/naid/10019544951/en/>.
42. Richter, et al., *Reliability of ceramic components for total hip endoprotheses*. 1999, Maney: London, ROYAUME-UNI.
43. Willmann, G., *Ceramic femoral head retrieval data*. Clinical Orthopaedics and relatid research, 2000. **379**: p. 6.
44. D'Antonio, J., et al., *New experience with alumina-on-Alumina ceramic bearings for Total Hip Arthroplasty*. 2002. - **17**(- 4): p. - 397.
45. Piconi, C., et al., *Analysis of a failed alumina THR ball head*. Biomaterials, 1999. **20**(18): p. 1637-1646.
46. Hummer, C.D., R.H. Rothman, and W.J. Hozack, *Catastrophic failure of modular Zirconia--Ceramic femoral head components after total hip arthroplasty*. The Journal of Arthroplasty, 1995. **10**(6): p. 848-850.
47. Morrell, R., et al., *An assessment of in vivo failures of alumine ceramic total hip joint replacements*. Journal of the European Ceramic Society, 2012. **32**: p. 3073-3084.
48. Huet, R., A. Sakona, and S.M. Kurtz, *Strength and reliability of alumina ceramic femoral heads: Review of design, testing, and retrieval analysis*. Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials. **4**(3): p. 476-483.
49. Bizot, P., et al., *Le couple alumine-alumine dans les prothèses totales de hanches: De la théorie à la pratique*. 2002. - **5**(- 6): p. - 627.
50. Administration, U.F.a.D., *Recall of zirconia ceramic femoral heads for hip implants.*, <http://www.fda.gov/MedicalDevices/Safety/RecallsCorrectionsRemovals/ListofRecalls/default.htm>, Editor. 2001.
51. Früh, H.J., G. Willmann, and H.G. Pfaff, *Wear characteristics of ceramic-on-ceramic for hip endoprotheses*. Biomaterials, 1997. **18**(12): p. 3.
52. Insley, G.M. and R.M. Streicher, *Next generation ceramics based on zirconia toughened alumina for Hip Joint Protheses*. key Engineering Materials, 2004. **254-256**: p. 675-678.
53. Piconi, C., et al., *Y-TZP ceramics for artificial joint replacements*. Biomaterials, 1998. **19**(16): p. 1489-1494.
54. Chevalier, J., L. Gremillard, and S. Deville, *Low-Temperature degradation of zirconia and implications for biomedical implants*. Annu. Rev. Mater. Res., 2007. **37**: p. 32.
55. Deville, S., et al., *Low-temperature ageing of zirconia-toughened alumina ceramics and its implication in biomedical implants*. Journal of the European Ceramic Society, 2003. **23**(15): p. 2975-2982.
56. Basu, D., et al., *Low-temperature aging of zirconia toughened alumina under humid conditions*. Ceramics International, 1995. **21**(4): p. 277-282.
57. <http://www.ceramtec.com/>. [cited].
58. Restrepo, C., et al., *Natural History of Squeaking after Total Hip Arthroplasty*. Clin Orthop Relat Res, 2010. **468**(9): p. 2340-2345.
59. Walter, W.L., et al., *Stripe Wear and Squeaking in Ceramic Total Hip Bearings*. Seminars in Arthroplasty, 2006. **17**(3-4): p. 190-195.

60. Chevillotte, C., et al., *‘‘Hip Squeaking’’- A Biomechanical Study of Ceramic-on-ceramic Bearing Surfaces*. Clin Orthop Relat Res, 2010. **468**(2): p. 345-350.
61. Sariali, E., et al., *Three-dimensional modeling of in vitro hip kinematics under micro-separation regime for ceramic on ceramic total hip prosthesis: An analysis of vibration and noise*. Journal of Biomechanics, 2010. **43**(2): p. 326-333.
62. Gandhe, A. and M. Grover, *(i) Head size, does it matter?* Current Orthopaedics, 2008. **22**(3): p. 155-164.
63. Migaud, H., et al., *Les arthroplasties de hanche aujourd'hui: principax matériaux, voies d'abord*. Revue de Rhumatisme, 2009. **76**: p. 6.
64. Langlais, F., et al., *Prothèse totale de hanche avec cupule a double mobilité scellée : Concept - indications - bilan de 55 cas*. 2005, Tours, FRANCE: Société d'orthopédie et de traumatologie de l'Ouest. 8.
65. Chiron, P., *Le resurfaçage total de la hanche: le retour du passé ou une arthroplastie moderne?* e-mémoires de l'Académie Nationale de Chirurgie, 2008. **7**(1): p. 7-12.
66. Livermore, J., D. Ilstrup, and B. Morrey, *Effect of femoral head size on wear of the polyethylene acetabular component*. The Journal of Bone & Joint Surgery, 1990. **72**: p. 10.
67. Burroughs, B.R., et al., *Range of Motion and Stability in Total Hip Arthroplasty With 28-, 32-, 38-, and 44-mm Femoral Head Sizes: An In Vitro Study*. The Journal of Arthroplasty, 2005. **20**(1): p. 11-19.
68. Sven, B., et al., *Femoral head size is a risk factor for total hip luxation*. Acta Orthopaedica Scandinavica, 2003. **74**(5): p. 514-524.
69. Dowson, D., *A comparative study of the performance of metallic and ceramic femoral head components in total replacement hip joints*. Wear, 1995. **190**: p. 12.
70. Kluess, D., et al., *Influence of femoral head size on impingement, dislocation and stress distribution in total hip replacement*. Medical Engineering & Physics, 2007. **29**(4): p. 465-471.
71. KABO, J.M., et al., *IN VIVO WEAR OF POLYETHYLENE ACETABULAR COMPONENTS*. Journal of Bone and Joint Surgery, 1992. **75-B**: p. 4.
72. Pria, P.D., et al. *diameter of the femoral head and joint stability*. in *Evolution for diameters features and results*.
73. Santori, N., et al., - *Bioceramics and Alternative Bearings in Joint Arthroplasty*. 2006: p. - 16.
74. Oehy, J.r. and M. Shen, - *Bioceramics and Alternative Bearings in Joint Arthroplasty*. 2007: p. - 115.
75. **Morrey, B.** and **D. Ilstrup**, *Size of the femoral head and acetabular revision in total hip-replacement arthroplasty*. The Journal of Bone & Joint Surgery, 1989. **71**: p. 7.
76. Hernigou, et al., *Oxinium, a new alternative femoral bearing surface option for hip replacement*. Vol. 17. 2007, Paris, FRANCE: Springer. 4.
77. Verhell, J.P., et al., *A comparative study of the fracture behaviour of alumina matrix composites reinforced with silicon carbide particles either of micro or nanosize*, in *Key Engineering Materials*. 2001: Brugge. p. 823-826.
78. Neumann, A., et al., *Comparative investigation of the biocompatibility of various silicon nitride ceramic qualities in vitro*. Journal of materials science, 2004. **15**(10): p. 1135-1140.
79. Bal, B.S., et al., *Fabrication and Testing of Silicon Nitride Bearings in Total Hip Arthroplasty: Winner of the 2007 HAP@PAUL Award*. The Journal of Arthroplasty, 2009. **24**(1): p. 110-116.
80. Bal, B.S. and M. Rahaman, *The rationale for silicon nitride bearings in orthopaedic applications*. Advances in ceramics, 2012(18): p. 421-432.

81. Mazzocchi, M., et al., *On the possibility of silicon nitride as a ceramic for structural orthopaedic implants. Part II: chemical stability and wear resistance in body environment.* J Mater Science: Mater Med, 2008. **19**(8): p. 2889-2901.
82. Mazzocchi, M. and A. Bellosi, *On the possibility of silicon nitride as a ceramic for structural orthopaedic implants. Part I: processing, microstructure, mechanical properties, cytotoxicity.* J Mater Science: Mater Med, 2008. **19**(8): p. 2881- 2887.
83. Burgkart, R., et al. *Direct to bone – possible ceramic solutions for monolithic hip implants.* in *11th symposium of Ceramtec.* 2006.
84. Rieger, W. *ceramics in orthopedics _ 30 years of evolution and experience.* in *Tribology of total hip replacement - today's situation with ceramic-on-ceramic articulation.*
85. Chevalier, J., et al., *Reliability assessment in advanced nanocomposite materials for orthopaedic applications.* Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials, 2010. **In Press, Accepted Manuscript.**
86. Chevalier, J. and L. Gremillard, *Ceramics for medical applications: A picture for the next 20 years.* Journal of the European Ceramic Society, 2009. **29**(7): p. 1245-1255.
87. Chevalier, J., et al., *On the kinetics and impact of tetragonal to monoclinic transformation in an alumina/zirconia composite for arthroplasty applications.* Biomaterials, 2009. **30**(29): p. 5279-5282.
88. Claussen, N., - *Fracture Toughness of Al₂O₃ with an Unstabilized ZrO₂ Dispersed Phase.* 1976. - **59**(- 1-2): p. - 51.
89. Gutknecht, D., *Elaboration et caractérisation de micro et nano-composites alumine-zircone pour application orthopédique,* in *Matériaux de lyon.* 2006, INSA: Lyon. p. 136.
90. Leriche, A., et al., *Preparation and characterization of a dispersion toughened ceramic for thermomechanical uses (ZTA). Part I: Material preparation. Characterization of microstructure.* Journal of the European Ceramic Society, 1992. **9**(3): p. 169-176.
91. Orange, G., et al., *Preparation and characterization of a dispersion toughened ceramic for thermomechanical uses (ZTA). Part II: Thermomechanical characterization. Effect of microstructure and temperature on toughening mechanisms.* Journal of the European Ceramic Society, 1992. **9**(3): p. 177-185.
92. Gutknecht, D., et al., *Key role of processing to avoid low temperature ageing in alumina zirconia composites for orthopaedic application.* Journal of the European Ceramic Society, 2007. **27**(2-3): p. 1547-1552.
93. Jayaseelan, et al., *Powder characteristics, sintering behavior and microstructure of sol-gel derived ZTA composites.* Vol. 20. 2000, Kidlington, ROYAUME-UNI: Elsevier.
94. Lee, B.T., J.K. Han, and F. Saito, *Microstructure of sol-gel synthesized Al₂O₃-ZrO₂(Y₂O₃) nano-composites studied by transmission electron microscopy.* Materials Letters, 2005. **59**(2-3): p. 355-360.
95. Sarkar, D., et al., *Synthesis and characterization of sol-gel derived ZrO₂ doped Al₂O₃ nanopowder.* Ceramics International, 2007. **33**(7): p. 1275-1282.
96. Sarkar, D., et al., *Nanostructured Al₂O₃-ZrO₂ composite synthesized by sol-gel technique: powder processing and microstructure.* J Mater Science, 2007. **42**(5): p. 1847 - 1855.
97. Kikkawa, S., et al., *Soft solution preparation methods in a ZrO₂-Al₂O₃ binary system.* Solid State Ionics, 2002. **151**(1-4): p. 359-364.
98. Schehl, M., L.A. Diaz, and R. Torrecillas, *Alumina nanocomposites from powder-alkoxide mixtures.* Acta Materialia, 2002. **50**(5): p. 1125-1139.

99. Palmero, P., et al., *Alumina-based nanocomposites obtained by doping with inorganic salt solutions: Application to immiscible and reactive systems*. JECS, 2009. **29**: p. 7.
100. Naglieri, V., et al., *Follow-up of zirconia crystallization on a surface modified alumina powder*. Journal of the European Ceramic Society, 2010. **30**(16): p. 3377-3387.
101. Guinebretière, R., et al., *Semi-coherent zirconia inclusions in a ceramic matrix*. Journal of Materials Research, 2000. **15**: p. 2482-2487.
102. Guinebretiere, R., Z. Oudjedi, and A. Dager, *Orthorhombic zirconia phase in ZrO_2 - $MgAl_2O_4$ composite material*. Journal Name: Scripta Materialia; Journal Volume: 34; Journal Issue: 7; Other Information: PBD: 1 Apr 1996, 1996: p. Medium: X; Size: pp. 1039-1044.
103. Guinebretière, R., et al., *Sol-gel coating of ceramic powders*. Philosophical Magazine Letters, 1994. **70**(6): p. 389-396.
104. Naga, S.M., et al., *Combined zirconia toughened alumina (ZTA) stacks obtained by electron beam physical vapour deposition*. Ceramics International. **37**(3): p. 771-777.
105. El-Maghraby, H.F., et al., *Preparation and characterization of highly porous ceramic substrates suitable for biomedical applications*. InterCeram: International Ceramic Review. **61**(1): p. 43-46.
106. Zhang, K., et al., *Al₂O₃-ZrO₂ composite coatings prepared by thermal pressure filtration of sol-gel paints*. Cailiao Rechuli Xuebao/Transactions of Materials and Heat Treatment, 2007. **28**(6): p. 94-98.
107. Lee, J.S., H.T. Son, and T. Yano, *Formation of ZrO₂-Al₂O₃ coating layers on SiC fiber by dip-coating process*, in *Key Engineering Materials*. 2008. p. 1386-1388.
108. Yao, M., F. Li, and W. He, *A novel method for preparing nano- and microcomposite Al₂O₃-ZrO₂ ceramic coatings*. Journal of Dispersion Science and Technology, 2008. **29**(4): p. 482-484.
109. Yu, F., et al., *Preparation and microstructure of nanostructured Al₂O₃-ZrO₂ coating*. Kuei Suan Jen Hsueh Pao/Journal of the Chinese Ceramic Society. **39**(8): p. 1373-1378.
110. Aymonier, C., et al., *Supercritical Fluid Technology of Nanoparticle Coating for New Ceramic Materials*. Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 2005. **5**(6): p. 980-983.
111. Cansell, F.o. and C. Aymonier, *Design of functional nanostructured materials using supercritical fluids*. The Journal of Supercritical Fluids, 2009. **47**(3): p. 508-516.
112. Aymonier, C., et al., *Review of supercritical fluids in inorganic materials science*. The Journal of Supercritical Fluids, 2006. **38**(2): p. 242-251.
113. Cansell, F.o., C. Aymonier, and A. Loppinet-Serani, *Review on materials science and supercritical fluids*. Current Opinion in Solid State and Materials Science, 2003. **7**(4-5): p. 331-340.
114. Helen Reverdin and Cyril Aymonier and Anne Loppinet-Serani and Catherine Elissalde and Mario Maglione and François, C., *Single-step synthesis of well-crystallized and pure barium titanate nanoparticles in supercritical fluids*. Nanotechnology, 2005. **16**(8): p. 1137.
115. Aza, A.H.D., et al., *Crack growth resistance of alumina, zirconia and ZTA ceramics for joint prostheses*. Biomaterials, 2002. **23**: p. 8.
116. Morita, Y., K. Nakata, and K. Ikeuchi, *Wear properties of zirconia/alumina combination for joint prostheses*. Wear, 2003. **254**: p. 6.
117. Rack, R. and H.G. Pfaff, *A New Ceramic Material for Ortopaedics*, in *5th International CeramTec Symposium*. 2000: Germany.

118. Chevalier, J., S. Deville, and G. Fantozzi, *Nanostructured Ceramic Oxides with a Slow Crack Growth Resistance Close to Covalent Materials*. Nano Letters, 2005: p. 5.
119. Yang, G., et al., *Investigation on strengthening and toughening mechanisms of Ce-TZP/Al₂O₃ nanocomposites*. Metallurgical and Materials Transactions A, 2006. **37**(6): p. 1969-1975.
120. Benzaid, R., et al., *Fracture toughness, strength and slow crack growth in a ceria stabilized zirconia-alumina nanocomposite for medical applications*. Biomaterials, 2008. **29**: p. 3636-3641.
121. Tuan, W.H., et al., *Mechanical properties of Al₂O₃/ZrO₂ composites*. Journal of the European Ceramic Society, 2002. **22**(16): p. 2827-2833.
122. Naglieri, V., *Alumina-Zirconia composites: elaboration and characterization, in view of the orthopaedic application*, in INSA Politecnico di Torino. 2010: Torino.
123. Aza, A.H.D., J. Chevalier, and G. Fantozzi, *Slow-Crack-Growth Behavior of Zirconia-Toughened Alumina Ceramics Processed by Different Methods*. Journal of american ceramic society, 2003. **86**(1): p. 5.
124. Green, D.J., *Critical Microstructures for Microcracking in Al₂O₃-ZrO₂C omposites*. JACS, 1982. **65**(12): p. 5.
125. Becher, P.F., *Slow Crack Growth Behavior in Transformation-Toughened Al₂O₃-ZrO₂(Y₂O₃) Ceramics*. 1983. **66**(7): p. 485-488.
126. Liu, G.J., et al., *Processing and Mechanical Behavior of Al₂O₃/ZrO₂ Nanocomposites*. Vol. 33. 1998, London, ROYAUME-UNI: Elsevier.
127. Guo, R., et al., *Low temperature ageing in water vapor and mechanical properties of ZTA ceramics*. Materials Letters, 2002. **56**(6): p. 1014-1018.
128. Basu, D., et al., *Ageing of zirconia-toughened alumina ceramics under different hydrothermal conditions*. Journal of the European Ceramic Society, 1996. **16**(6): p. 613-617.
129. Chevalier, J., *Etude de la propagation des fissures dans une zircone 3Y-TZP pour applications biomédicales*. 1996, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon: Lyon. p. 161.
130. Lange, F.F., *Transformation-Toughened ZrO₂: Correlations between Grain Size Control and Composition in the System ZrO₂-Y₂O₃*. Journal of the American Ceramic Society, 1986. **69**(3): p. 240-242.
131. Claussen, N., J. Steeb, and R.F. Pabst, *Effect of induced microcracking on the fracture toughness of ceramics* American Ceramic Society Bulletin, 1977. **56**: p. 3.
132. Heuer, A.H., et al., *Transformation Toughening: An Overview*. Journal of the American Ceramic Society, 1986. **69**(3): p. i-iv.
133. Evans, A.G. and Y. Fu, *Some effects of microcracks on the mechanical properties of brittle solids--II. Microcrack toughening*. Acta Metallurgica, 1985. **33**(8): p. 1525-1531.
134. Lange, F.F., *Transformation toughening Part 1: Size effects associated with the thermodynamics of constrained transformations*. Journal of Materials Science, 1982. **17**(1): p. 225-234.
135. Rühle, M., N. Clause, and A.H. Heuer, *Transformation and Microcrack Toughening as Complementary processes in ZrO₂-Toughened Al₂O₃*. JACS, 1986. **69**(3): p. 2.
136. Chevalier, J., et al., *Creep behaviour of alumina, zirconia and zirconia-toughened alumina*. Journal of the European Ceramic Society, 1997. **17**(6): p. 859-864.
137. Rühle, M., *Microcrack and transformation toughening of zirconia-containing alumina*. Materials Science and Engineering: A, 1988. **105-106**(Part 1): p. 77-82.

138. Bhaduri, S. and S.B. Bhaduri, *Enhanced low temperature toughness of Al₂O₃-ZrO₂ nano/nano composites*. NanoStructured Materials, 1997. **8**(6): p. 8.
139. Szutkowska, M., *Fracture resistance behavior of alumina-zirconia composites*. Journal of Materials Processing Technology, 2004. **153-154**: p. 868-874.
140. Shin, Y.-S., Y.-W. Rhee, and S.-J.L. Kang, - *Experimental Evaluation of Toughening Mechanisms in Alumina-Zirconia Composites*. 1999. - **82**(- 5): p. - 1232.
141. Maneshian, M.H. and M.K. Banerjee, *Reverse martensitic transformation in alumina-15 vol% zirconia nanostructured powder synthesized by high energy ball milling*. Journal of Alloys and Compounds, 2008. **459**(1-2): p. 531-536.
142. Kim, S.W., et al., *Sintering behavior of ultra-fine Al₂O₃-(ZrO₂ + X%mol Y₂O₃) ceramics, by High-frequency induction heating*. Materials Science and Engineering: A, 2010. **In Press, Accepted Manuscript**.
143. Pezzotti, G., et al., *Fracture Toughness Analysis of Advanced Ceramic Composite for Hip Prosthesis*. Journal of the American Ceramic Society, 2009. **92**(8): p. 1817-1822.
144. Pezzotti, G., et al., *On the role of oxygen vacancies and lattice strain in the tetragonal to monoclinic transformation in alumina/zirconia composites and improved environmental stability*. Biomaterials, 2010. **In Press, Corrected Proof**.
145. Harmer, M.P., *Interfacial Kinetic Engineering: How Far Have We Come Since Kingery's Inaugural Sosman Address?* 2010. - **93**(- 2): p. - 317.
146. Yoshida, H., Y. Ikuhara, and T. Sakuma, *Transient creep in fine-grained polycrystalline Al₂O₃ with Lu(3+) ion segregation at the grain boundaries* Journal of Materials Research, 2001. **16**(3): p. 716-720.
147. Cho, J., et al., *Role of segregating dopants on the improved creep resistance of aluminum oxide*. Acta Materialia, 1999. **47**(15-16): p. 4197-4207.
148. Li, Y.-Z., et al., - *Codoping of Alumina to Enhance Creep Resistance*. 1999. - **82**(- 6): p. - 1504.
149. Buban, et al., *Grain boundary strengthening in alumina by rare earth impurities*. 2006, American Association for the Advancement of Science: Washington, DC, ETATS-UNIS. p. 4.
150. Pint, B.A., - *Optimization of Reactive-Element Additions to Improve Oxidation Performance of Alumina-Forming Alloys*. 2003. - **86**(- 4): p. - 95.
151. Chen, I.W. and X.H. Wang, *Sintering dense nanocrystalline ceramics without final-stage grain growth*. Nature, 2000. **404**(6774): p. 168-171.
152. Chen, P.-L. and I.W. Chen, - *Sintering of Fine Oxide Powders: I, Microstructural Evolution*. 1996. - **79**(- 12): p. - 3141.
153. Chen, P.-L. and I.W. Chen, - *Sintering of Fine Oxide Powders: II, Sintering Mechanisms*. 1997. - **80**(- 3): p. - 645.
154. Thompson, G.S., et al., *Conversion of Polycrystalline Alumina to Single-Crystal Sapphire by Localized Codoping with Silica*. 2004. **87**(10): p. 1882.
155. Lange, F.F., *Relation Between Strength, Fracture Energy, and Microstructure of Hot-Pressed Si₃N₄*. Journal of american ceramic society, 1973. **56**(10): p. 518-522.
156. Lange, F.F., *Fracture toughness of Si₃N₄ as a Function of the Initial alpha-Phase Content*. Journal of american ceramic society, 1979. **62**(7-8): p. 428-430.
157. Scott, C., et al., - *Conversion of Polycrystalline Al₂O₃ into Single-Crystal Sapphire by Abnormal Grain Growth*. 2002. - **85**(- 5): p. - 1280.
158. Harmer, M.P., *USE OF SOLID-SOLUTION ADDITIVES IN CERAMIC PROCESSING in Advances in Ceramics-Structure and Properties of MgO and Al₂O₃ Ceramics*, W.D. Kingery, Editor. 1984, Am. Ceram. Soc: Columbus, Ohio. p. 679.
159. Wang, C.M., et al., *Structural features of Y-saturated and supersaturated grain boundaries in alumina*. Acta Materialia, 2000. **48**(10): p. 2579-2591.

160. Fang, J., et al., - *Effect of Yttrium and Lanthanum on the Final-Stage Sintering Behavior of Ultrahigh-Purity Alumina*. 1997. - **80**(- 8): p. - 2012.
161. Cahn, J.W. and J.E. Hilliard, *On the equilibrium segregation at a grain boundary*. Acta metall., 1959. **7**(3): p. 219-221.
162. Aust, K.T. and J.W. Rutter, *Grain Boundary Migration in High-Purity Lead and Dilute Lead-Tin Alloys*. Trans. AIME, 1959. **215**(1): p. 119-127.
163. Cahn, J.W., *The impurity-drag effect in grain boundary motion*. Acta Metallurgica, 1962. **10**(9): p. 789-798.
164. Lucke, K. and K. Detert, *A quantitative theory of grain-boundary motion and recrystallization in metals in the presence of impurities*. Acta Metallurgica, 1957. **5**(11): p. 628-637.
165. Park, C.W. and D.Y. Yoon, *Effects of SiO₂, CaO₂, and MgO additions on the grain growth of alumina*. JACS, 2000. **83**(10): p. 2605-2609.
166. MacLaren, I., et al., - *Abnormal Grain Growth in Alumina: Synergistic Effects of Ytria and Silica*. 2003. - **86**(- 4): p. - 59.
167. Bae, I., J. and S. Baik, G., *Abnormal grain growth of alumina*. Journal of american ceramic society, 1997. **80**(5): p. 1149–1156.
168. Bae, S.I. and S. Baik, *Sintering and grain growth of ultrapure alumina*. Journal of materials science, 1993. **28**(15): p. 7.
169. Kim, B.-K., et al., *Alternative Explanation for the Role of Magnesia in the Sintering of Alumina Containing Small Amounts of a Liquid Phase*. 2003. - **86**(- 4): p. - 39.
170. Kim, Y.-M., S.-H. Hong, and D.-Y. Kim, *Anisotropic Abnormal Grain Growth in TiO₂/SiO₂-Doped Alumina*. JACS, 2000. **83**(11): p. 2809-12.
171. Rollett, A., D. Srolovitz, and M. Anderson, *Simulation and theory of abnormal grain growth: anisotropic grain boundary energies and mobilities*. Acta metall., 1989. **37**(4): p. 1227-1240.
172. Dillon, S.J. and M.P. Harmer, *Demystifying the role of sintering additives with "complexion"*. Journal of the European Ceramic Society, 2008. **28**(7): p. 1485-1493.
173. Dillon, S.J., et al., *Complexion: A new concept for kinetic engineering in materials science*. Acta Materialia, 2007. **55**(18): p. 6208-6218.
174. Dillon, S.J. and M.P. Harmer, *Intrinsic grain boundary mobility in alumina*. Journal of the American Ceramic Society, 2006. **89**(12): p. 3885-3887.
175. Dillon, S.J. and M.P. Harmer, *Multiple grain boundary transitions in ceramics: A case study of alumina*. Acta Materialia, 2007. **55**(15): p. 5247-5254.
176. Dillon, S.J. and M.P. Harmer, *Direct observation of multilayer adsorption on alumina grain boundaries*. Journal of the American Ceramic Society, 2007. **90**(3): p. 996-998.
177. Avishai, A. and W.D. KAPLAN, *Intergranular films in metal-ceramic composites and the promotion of metal particle occlusion*. Z. Metallkd., 2004. **95**(4): p. 5.
178. Avishai, A., S. Christina, and W.D. KAPLAN, *Amorphous films at metal/ceramic interfaces*. Z. Metallkd., 2003. **94**(3): p. 5.
179. Svancarek, P., et al., *A comparison of the microstructure and mechanical properties of two liquid phase sintered aluminas containing different molar ratios of calcium silicate sintering additives*. Journal of the European Ceramic Society, 2004. **24**(12): p. 3453-3463.
180. Misirli, Z.I., H. Erkalfa, and O.T. Azkan, *Effect of B₂O₃ addition on the sintering of Al₂O₃*. Ceramics International, 1996. **22**(1): p. 33-37.
181. Lange, F.F., *Sinterability of Agglomerated Powders*. Journal of the American Ceramic Society, 1984. **67**(2): p. 83-89.
182. Erkalfa, H., Z. Misirli, and T. Baykara, *Densification of Alumina at 1250°C with MnO, and TiO, Additives*. Ceramics international, 1995. **21**: p. 345-348.

183. Jorand, Y., *Elaboration et caractérisation de composites dispersoïdes ternaires base alumine-zircone a vocation thermomécanique*, in *Génie des matériaux*. 1991, INSA de Lyon: Lyon.
184. Sumita, S. and H.K. Bowen, *EFFECTS OF FOREIGN OXIDES ON GRAIN GROWTH AND DENSIFICATION OF SINTERED Al₂O₃* Ceramic Transactions, Ceramic Powder Science II. Vol. 21. 1988, New York: Plenum Publishers P.A. Pask A.G. Evans.
185. Louet, N., M. Gonon, and G. Fantozzi, *Influence of the amount of Na₂O and SiO₂ on the sintering behavior and on the microstructural evolution of a Bayer alumina powder*. *Ceramics international*, 2005. **31**: p. 7.
186. Handwerker, C.A., P.A. Morris, and R.L. Coble, *Effects of chemical inhomogeneities on grain growth and microstructure in Al₂O₃*. *JACS*, 1989. **72**(1): p. 6.
187. Gavrilov, K., et al., *Silica and magnesia dopant distributions in alumina by high-resolution scanning secondary ion mass spectroscopy*. *JACS*, 1999. **82**(4): p. 1001-1008.
188. Bae, S.I. and S. Baik, *Critical concentration of MgO for the prevention of abnormal grain growth in alumina*. *JACS*, 1994. **77**(10): p. 2499-2404.
189. Bae, S.I. and S. Baik, *Determination of critical concentrations of silica and/or calcia for abnormal grain growth in alumina*. *JACS*, 1993. **76**(4): p. 2.
190. Cahoon, H.P. and C.J. Christensen, - *Sintering and Grain Growth of Alpha-Alumina*. 1956. - **39**(- 10): p. - 344.
191. Song, H. and R.L. Coble, *Morphology of Platelike Abnormal Grains in Liquid-Phase-Sintered Alumina*. 1990. **73**(7): p. 2086-2090.
192. Song, H. and R.L. Coble, - *Origin and Growth Kinetics of Platelike Abnormal Grains in Liquid-Phase-Sintered Alumina*. 1990. - **73**(- 7): p. - 2085.
193. Ferey, F., *Thermoluminescence et frittage de l'alumine ultra pure dopée par le Zirconium, le thorium, le calcium ou le cérium*, in *Génie des Procédés*. 2002: Saint Etienne.
194. Baik, S. and C.L. White, - *Anisotropic Calcium Segregation to the Surface of Al₂O₃*. 1987. - **70**(- 9): p. - 688.
195. Ikegami, T., N. Iyi, and I. Sakaguchi, *Influence of magnesia on sintering stress of alumina*. *Ceramics International*. **36**(3): p. 1143-1146.
196. Baik, S. and J.H. Moon, - *Effects of Magnesium Oxide on Grain-Boundary Segregation of Calcium During Sintering of Alumina*. 1991. - **74**(- 4): p. - 822.
197. Chan, T.-Y., S.-J. Liu, and S.-T. Lin, *Effects of high concentrations of liquid phase and magnesia on the grain growth of alumina*. *Ceramics International*, 1998. **24**(8): p. 617-625.
198. Descemond, et al., *Frittage et évolution microstructurale de céramiques du type oxyde. Application à l'alumine et à la zircone yttrée*. 1991. p. 328.
199. Bateman, C.A., S.J. Bennison, and M.P. Harmer, - *Mechanism for the Role of Magnesia in the Sintering of Alumina Containing Small Amounts of a liquid Phase*. 1989. - **72**(- 7): p. - 1244.
200. Dorre, E. and H. Hubner, *Alumina. Processing, properties, and applications*. 1984, Berlin: Springer-Verlag. 666.
201. Hossein, A., *Elaboration et caractérisation de composites duplex "composites laminaires tri-couches à base d'alumine"*. 1997.
202. Roy, S.K. and R.L. Coble, *Solubilities of magnesia, titania, and magnesium titanate in aluminum oxide*. *JACS*, 1968. **51**(1).
203. Zhao, J. and M.P. Harmer, - *Sintering of Ultra-High-Purity Alumina Doped Simultaneously with MgO and FeO*. 1987. - **70**(- 12): p. - 866.

204. Tsui, Y.P. and D.L. Johnson. *Influence of TiO₂ and Fe₂O₃ on the sintering of Al₂O₃*. in *Symposium of Factors in Densification and Sintering of oxide and non-oxide ceramics*. 1978. Tokyo.
205. Brook, R.J., *Controlled Grain Growth*, in *Treatise in materials science and technology*, F.F.Y. Wang, Editor. 1976: New York: Academic Press. p. 331-364.
206. Louet, N., *Influence du dopage à la silice ou à l'oxyde de calcium sur le frittage et sur l'évolution microstructurale d'une alumine-alpha ultra pure*, in *Génie des matériaux*. 2003, Institut Nationale des Sciences Appliquées de Lyon: Lyon. p. 230.
207. Coble, R.L., *A Model for Boundary Diffusion Controlled Creep in Polycrystalline Materials*. Journal of Applied Physics, 1963. **34**(6): p. 1679-1682.
208. Berry, K.A. and M.P. Harmer, *Effect of MgO solute on microstructure development in Al₂O₃*. JACS, 1986. **69**(2): p. 6.
209. Shaw, N.J. and R.J. Brook, *Structure and Grain Coarsening during the sintering of alumina*. JACS, 1986. **69**(2): p. 3.
210. Bae, S.I. and S. Baik, *Determination of Critical Concentrations of Silica and/or Calcia for Abnormal Grain Growth in Alumina*. Journal of the American Ceramic Society, 1993. **76**(4): p. 1065-1067.
211. Dillon, S.J. and M.P. Harmer, *Relating grain-boundary complexion to grain-boundary kinetics II: Silica-doped alumina*. Journal of the American Ceramic Society, 2008. **91**(7): p. 2314-2320.
212. Ferres, L., et al. *Influence de la silice et d'autres impuretés sur le frittage d'alumines Bayer désodées et sur la microstructure finale*. in *Colloque de la poudre au matériau massif*. 2003. Ecole des mines d'Albi.
213. Koyama, T., A. Nishiyama, and K. Niihara. - **28**(- 21): p. - 5956.
214. Rudowicz, J., *Elaboration de nanocomposites alumine zircone par frittage SPS*. 2007-2008, MATEIS. p. 56.
215. Zenati, et al., *ETUDE DES CERAMIQUES MONOLITHIQUES ET LAMINAIRES A BASE DE Ce-TZP*. 2000. 171.
216. Huisman, I.H., et al., *Determining the zeta-potential of ceramic microfiltration membranes using the electroviscous effect*. Journal of Membrane Science, 1998. **147**(2): p. 187-194.
217. Reed, J.S. and A.-M. Lejus, *Affect of grinding and polishing on near-surface phase transformations in zirconia*. Materials Research Bulletin, 1977. **12**(10): p. 949-954.
218. Fillit, R., et al., *Quantitative XRD analysis of zirconia-toughened alumina ceramics*. 1987. - **22**(- 10): p. - 3570.
219. Toraya, H., M. Yoshimura, and S. Somiya, *Calibration Curve for Quantitative Analysis of the Monoclinic-Tetragonal ZrO₂ System by X-Ray Diffraction*. Journal of the American Ceramic Society, 1984. **67**(6): p. C-119_C-121.
220. Wurst, J.C., *Linear intercept technique for measuring grain size in two-phase polycrystalline ceramics*. Journal of american ceramic society, 1972. **55**: p. 109.
221. Bortzmeyer, D., *Compaction des poudres Céramiques*. 1990: Evry. p. 361.
222. Matsumoto, R.L.K., *Analysis of powder compaction using a compaction rate diagram*. JACS, 1990. **73**(2): p. 3.
223. Jorand, Y., et al., *Compaction and sintering behaviour of Sol-Gel Powders*. JECS, 1995. **15**: p. 8.
224. Shinohara, N., et al., *Effect of heat treatment of alumina granules on the compaction behavior and properties of green and sintered bodies*. JECS, 2002. **22**: p. 7.
225. Kennedy, T., S. Hampshire, and Y. Yaginuma, *A study of the compaction mechanism of granulated materials*. Journal of the European Ceramic Society, 1997. **17**(2-3): p. 133-139.

226. Agniel, et al., *The effect of single granule properties on the fabrication of parts from granulated ceramic powders without compaction flaws*. 1992. 118.
227. Anstis, G.R., et al., *A Critical Evaluation of Indentation Techniques for Measuring Fracture Toughness: I, Direct Crack Measurements*. Journal of the American Ceramic Society, 1981. **64**(9): p. 533-538.
228. Chantikul, P., et al., *A Critical Evaluation of Indentation Techniques for Measuring Fracture Toughness: II, Strength Method*. 1981. **64**(9): p. 543.
229. Cook, R.F. and G.M. Pharr, *Direct Observation and Analysis of Indentation Cracking in Glasses and Ceramics*. 1990. **73**(4): p. 817.
230. Smith, F.W., A.F. Emery, and A.S. Kobayashi, *Stress Intensity Factors for Semicircular Cracks: Part 2---Semi-Infinite Solid*. Journal of Applied Mechanics, 1967. **34**(4): p. 953-959.
231. Newman Jr, J.C. and I.S. Raju, *An empirical stress-intensity factor equation for the surface crack*. Engineering Fracture Mechanics, 1981. **15**(1&2): p. 185-192.
232. Cook, R.F. and L.M. Braun, *Trapped cracks at indentations*. Journal of Materials Science, 1994. **29**(8): p. 2192-2204.
233. Cottrino, S., *Origine et évolution des défauts initiés par les granules d'atomisation dans les compacts céramiques. Incidence de la formulation des dispersions.*, in *Génie des Matériaux*. 2010, L'institut National des Sciences Appliquées de Lyon: Lyon. p. 158.
234. Lukasiewicz, S.J., *Sparry-Drying ceramic powders*. JACS, 1989. **72**(4): p. 7.
235. DESFONTAINES, M., *MISE EN FORME, USINAGE A CRU, DELIANTAGE ET FRITTAGE DE PIECES COMPLEXES EN NITRURE D'ALUMINIUM*, in *Génie des Matériaux : Microstructure, comportement mécanique, durabilité*. 2000, INSA: Lyon.
236. Litovsky, E.Y. and M. Shapiro, *Gas Pressure and Temperature Dependences of Thermal Conductivity of Porous Ceramic Materials: Part I, Refractories and Ceramics with Porosity below 30%*. 1992. **75**(12): p. 3439.
237. Rhee, S.K., *Porosity - Thermal conductivity correlations for ceramic materials*. Materials Science and Engineering, 1975. **20**(0): p. 89-93.
238. Ashby, M.F., *Materials selection in mechanical design*. 1999.
239. Pabst, W., E. Gregorová, and G. Tichá, *Elasticity of porous ceramics--A critical study of modulus-porosity relations*. Journal of the European Ceramic Society, 2006. **26**(7): p. 1085-1097.
240. Lance, D., F. Valdivieso, and P. Goeriot, *Correlation between densification rate and microstructural evolution for pure alpha alumina*. Journal of the European Ceramic Society, 2004. **24**(9): p. 2749-2761.
241. Lance, D., F. Valdivieso, and P. Goeriot, *Sintering of nanocrystalline alpha alumina powders*, in *Key Engineering Materials*, H. Mandal and L. Ovecoglu, Editors. 2004: Istanbul. p. 205-208.
242. Niihara, K., *New design concept of structural ceramics - Ceramic nanocomposites*. Journal of the Ceramic Society of Japan, 1991. **99**: p. 974-982.
243. Bartolomé, J.F., et al., *Alumina/Zirconia Micro/Nanocomposites: A New Material for Biomedical Applications With Superior Sliding Wear Resistance*. Journal of the American Ceramic Society, 2007. **90**(10): p. 3177-3184.
244. Dillon, S.J. and M.P. Harmer, *Relating grain-boundary complexion to grain-boundary kinetics I: Calcia-doped alumina*. Journal of the American Ceramic Society, 2008. **91**(7): p. 2304-2313.
245. Lange, F.F., *Transformation toughening- Part 4 Fabrication, fracture toughness and strength of Al₂O₃-ZrO₂ composites*. Journal of materials science, 1982. **17**(1): p. 247-254.

246. Pecharromán, C., et al., *Percolative Mechanism of Aging in Zirconia-Containing Ceramics for Medical Applications*. *Advanced Materials*, 2003. **15**(6): p. 507-511.
247. Dillon, S.J. and G.S. Rohrer, *Mechanism for the development of anisotropic grain boundary character distributions during normal grain growth*. *Acta Materialia*, 2009. **57**(1): p. 1-7.
248. Dillon, S.J., et al., *Grain boundary plane distributions in aluminas evolving by normal and abnormal grain growth and displaying different complexions*. *International Journal of Materials Research*, 2010. **101**(1): p. 50-56.
249. Dillon, S.J. and M.P. Harmer, *Mechanism of "solid-state" single-crystal conversion in alumina*. *Journal of the American Ceramic Society*, 2007. **90**(3): p. 993-995.
250. Deville, S., H. El Attaoui, and J. Chevalier, *Atomic force microscopy of transformation toughening in ceria-stabilized zirconia*. *Journal of the European Ceramic Society*, 2005. **25**(13): p. 3089-3096.
251. Deville, S., G. Guénin, and J. Chevalier, *Martensitic transformation in zirconia: Part I. Nanometer scale prediction and measurement of transformation induced relief*. *Acta Materialia*, 2004. **52**(19): p. 5697-5707.
252. Deville, S., et al., *Microstructural Investigation of the Aging Behavior of (3Y-TZP)-Al₂O₃ Composites*. *Journal of American Ceramic Society*, 2005. **88**(5): p. 1273-1280.
253. Chevalier, J., et al., *Zirconia in Orthopedics: An Open Issue*, in *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*. 2006, Elsevier: Oxford. p. 1-9.
254. Nivot, C. and F. Valdivieso, *Microstructure refinement of alumina. Optimisation by gas pressure sintering process*. *Ceramics International*, 2008. **34**(7): p. 1595-1602.