



HAL
open science

Nouvelles prothèses intervertébrales en composite céramique : Etude des matériaux, mise en place d'un test multiphysique in vitro et analyse de performances

Laura Preiss

► **To cite this version:**

Laura Preiss. Nouvelles prothèses intervertébrales en composite céramique : Etude des matériaux, mise en place d'un test multiphysique in vitro et analyse de performances. Matériaux. Université de Lyon, 2016. Français. NNT : 2016LYSEI041 . tel-01597723

HAL Id: tel-01597723

<https://theses.hal.science/tel-01597723>

Submitted on 28 Sep 2017

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.

N° d'ordre NNT : 2016LYSEI041

THESE de DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE LYON

préparée au sein de
l'INSA LYON

**École Doctorale n° 34
Matériaux**

**Spécialité de doctorat :
Science des Matériaux**

Soutenue publiquement le 04/05/2016, par :
Laura Preiss

**Nouvelles prothèses intervertébrales en
composite céramique : étude des matériaux,
mise en place d'un test multiphysique *in vitro*
et analyse de performances**

Devant le jury composé de :

MITTON David	Directeur de Recherche IFSTTAR / UCBL	Rapporteur
GERINGER Jean	Maître Assistant École des Mines de St- Etienne	Rapporteur
PALMERO Paola	Maître de Conférence HDR Politecnico di Torino	Examinatrice
CAMBIER Francis	Professeur Belgian Ceramic Research Center, Mons	Examineur
SERGO Valter	Professeur Université de Trieste	Examineur
CHEVALIER Jérôme	Professeur INSA-Lyon	Directeur de thèse
MEILLE Sylvain	Maître de Conférence HDR INSA-Lyon	Examineur
GREMILLARD Laurent	Directeur de Recherche INSA-Lyon	Examineur

Département FEDORA – INSA Lyon - Écoles Doctorales – Quinquennal 2016-2020

SIGLE	ECOLE DOCTORALE	NOM ET COORDONNEES DU RESPONSABLE
CHIMIE	CHIMIE DE LYON http://www.edchimie-lyon.fr Sec : Renée EL MELHEM lyon.fr Insa : R. GOURDON	M. Stéphane DANIELE Institut de Recherches sur la Catalyse et l'Environnement de Lyon IRCELYON-UMR 5256 Équipe CDFA 2 avenue Albert Einstein 69626 Villeurbanne cedex directeur@edchimie-lyon.fr
E.E.A.	ELECTRONIQUE, ELECTROTECHNIQUE, AUTOMATIQUE http://edeea.ec-lyon.fr Sec : M.C. HAVGOUDOUKIAN Ecole-Doctorale.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 Sec : Safia AIT CHALAL Bat Darwin - UCB Lyon 1 04.72.43.28.91 Insa : H. CHARLES Safia.ait-chalal@univ-lyon1.fr	Mme Gudrun BORNETTE CNRS UMR 5023 LEHNA Université Claude Bernard Lyon 1 Bât Forel 43 bd du 11 novembre 1918 69622 VILLEURBANNE Cédex Tél : 06.07.53.89.13 e2m2@univ-lyon1.fr
EDISS	INTERDISCIPLINAIRE SCIENCES- SANTE http://www.ediss-lyon.fr Sec : Safia AIT CHALAL Hôpital Louis Pradel - Bron 04 72 68 49 09 Insa : M. LAGARDE Safia.ait-chalal@univ-lyon1.fr	Mme Emmanuelle CANET-SOULAS INSERM U1060, CarMeN lab, Univ. Lyon 1 Bâtiment IMBL 11 avenue Jean Capelle INSA de Lyon 696621 Villeurbanne Tél : 04.72.68.49.09 Fax :04 72 68 49 16 Emmanuelle.canet@univ-lyon1.fr
INFOMATHS	INFORMATIQUE ET MATHEMATIQUES http://infomaths.univ-lyon1.fr Sec : Renée EL MELHEM Bat Blaise Pascal	Mme Sylvie CALABRETTO LIRIS – INSA de Lyon Bat Blaise Pascal 7 avenue Jean Capelle 69622 VILLEURBANNE Cedex Tél : 04.72. 43. 80. 46 Fax 04 72 43 16 87 Sylvie.calabretto@insa-lyon.fr
Matériaux	MATERIAUX DE LYON http://ed34.universite-lyon.fr Sec : 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 Cedex Tél : 04.72.43 71.70 Fax 04 72 43 85 28 Ed.materiaux@insa-lyon.fr
MEGA	MECANIQUE, ENERGETIQUE, GENIE CIVIL, ACOUSTIQUE http://mega.universite-lyon.fr Sec : 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* http://recherche.univ-lyon2.fr/scso/ Sec : Viviane POLSINELLI Brigitte DUBOIS Insa : J.Y. TOUSSAINT viviane.polsinelli@univ-lyon2.fr	Mme Isabelle VON BUELTZINGLOEWEN Université Lyon 2 86 rue Pasteur 69365 LYON Cedex 07 Tél : 04.78.77.23.86 Fax : 04.37.28.04.48

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

Rien ne peut jamais marcher si l'on songe à tout ce qu'il faut pour que ça marche

Daniel Pennac

À Aymeric,
et à toi, qui que tu sois,
qui sommeille encore dans les limbes

Remerciements

Merci aux membres du projet Longlife, pour les nombreuses discussions scientifiques, et les voyages qu'elles ont permis, merci de m'avoir prise au sérieux malgré ma jeunesse et mon manque d'expérience, que vous ne m'avez jamais fait ressentir comme un frein.

Merci à mon jury, merci à Francis de l'avoir présidé, merci à lui, Paola et Valter d'être venus de loin, merci à Jean et David d'avoir accepté d'être les rapporteurs de cette thèse. Merci à tous pour vos questions pertinentes et vos commentaires (souvent généreux) à mon égard.

Un très grand merci à mon équipe d'encadrement (je maintiens le terme « dream team »). Merci à Laurent pour ta douceur et ta présence bienveillantes, merci à Sylvain pour ta pédagogie et ton calme, et merci à Jérôme pour tes encouragements et ton implication. Merci à tous les trois pour votre soutien dans les moments de doute et de découragement, merci pour votre humour, merci pour votre aide, j'ai beaucoup aimé travailler avec vous ! Merci aux membres de l'atelier méca, surtout Ilias, je t'en ai demandé beaucoup mais tu as toujours été à la hauteur, et avec le sourire, malgré mes nombreux cafouillages et le temps que ça a pu te prendre pour les réparer...

Merci à Philippe et Jérôme du LamCos, merci pour votre aide et votre disponibilité.

Merci à Liliane et Sandrine, merci pour votre bonne humeur et vos sourires, je les retiendrai plus que le reste !

Merci à tous les permanents du cinquième étage, vous m'avez beaucoup apporté, j'ai beaucoup ri, et beaucoup appris (comment ça il faut s'inscrire à la sécu ??) grâce à vous.

Un grand merci Marta, ton sourire permanent, ta bonne humeur, tes talents de cuisinière, ta créativité et ton humour ont éclairé mes journées ! Merci également Carlos et Abel, grâce à vous j'ai bien maintenu mon niveau d'anglais ! ^

Merci à tous les doctorants qui étaient déjà là quand je suis arrivée, et que j'ai vu terminer (en beauté), Dédé, Nico, Elie, Thomas, Déborah, Tiana, et j'en oublie plein ! Vous avez bien passé le relais il me semble...

Merci à tous les non-permanents (je ne vous citerai pas, vous êtes trop nombreux et j'aurais trop peur d'oublier quelqu'un) : doctorants, ingénieurs, ATER, etc. vous contribuez grandement à la bonne ambiance du laboratoire !

Merci à tous les sgeums, merci à Germain, merci aux doctorants de l'IMP, pour votre soutien et pour votre écoute.

Merci à ma famille toujours présente.

Merci à Papychel pour ton implication ;

Merci Papa, Maman et Marc, vous n'avez pas lâché l'affaire, vous avez eu raison !

Merci Manon et ton Jojo, merci Nausicaa, merci Léo, une fratrie en or, Preiss Power !

Merci à mes copines, mes copines d'amour, merci pour les éclats de rire et les mesquineries, merci pour les papotages et les conseils, merci pour le soleil que vous faites entrer partout avec vous, merci Anouk, merci Chloé, deux de mes plus belles rencontres.

Merci mon Doudou, je n'ai pas toujours été facile à vivre, mais tu as été là quoi qu'il arrive, tu m'as fait redresser la tête quand il le fallait (et tu m'as secouée quand il le fallait aussi). Tu as tout bien fait en somme !

Merci surtout pour notre famille en construction, j'ai hâte de passer le reste de ma vie avec toi !

Résumé de Thèse

Ce travail de thèse a porté sur de nouveaux implants intervertébraux en céramique. Au cours du projet dans son ensemble (projet européen Longlife), un nouveau matériau et de nouveaux designs d'implants ont été développés, ainsi qu'un nouveau test destiné à simuler les sollicitations subies *in vivo* par les implants afin d'estimer leur durée de vie.

Le nouveau matériau développé est un composite triphasé composé d'une matrice de zircone dopée à l'oxyde de cérium (pour sa résistance au vieillissement), d'une phase globulaire d'alumine α (pour affiner la microstructure) et d'une phase allongée composée d'aluminates de strontium (pour augmenter la ténacité). La première partie du travail a consisté à caractériser ce matériau afin de connaître son comportement en termes de résistance mécanique, stabilité thermique, et de résistance à la stérilisation.

Une deuxième partie a été consacrée au développement d'un test multiphysique regroupant les différentes sollicitations attendues par une prothèse *in vivo* (fatigue axiale, micro-séparation, vieillissement et usure). Il a fallu pour cela s'appuyer sur des simulations numériques qui ont permis de développer le système. Les données de la littérature ont été utilisées afin de choisir les paramètres du test (durée, fréquence, milieu d'essai).

Enfin, la dernière partie de ce travail a été la mise à l'épreuve de différents prototypes à travers le test multiphysique et leur caractérisation en cours d'essai.

Les principaux résultats de ce travail de thèse sont les suivants : le composite montre un comportement pseudo-plastique sous charge, avec une nette transformation de phase avant rupture, ce qui est positif dans le cadre de son utilisation. De plus, il ne semble pas affecté par la stérilisation. Du point de vue des implants développés, peu passent le test multiphysique. Le design, ainsi que la géométrie (notamment la clearance des échantillons) sont des leviers d'amélioration qui permettront d'augmenter la fiabilité des implants.

Summary

This work deals with the development of new intervertebral prostheses, manufactured with ceramics. A whole European project, Longlife, was dedicated to the development of such implants. To achieve this goal, several axes have been followed: the synthesis of a new material, the development of new designs of intervertebral bodies, and the set-up of a new test aimed at reproducing *in vitro* the different solicitations undergone by an intervertebral implant *in vivo*.

The new material developed is a triphasic composite composed of a matrix of ceria-doped zirconia (no sensitive to ageing), a secondary globular phase of α -alumina (to reduce the grain size), and a third, elongated phase composed of strontium aluminates platelets (in order to improve fracture toughness). The first part of this work was to characterize this new material in order to forecast its behaviour under mechanical solicitation, thermal stability and resistance to sterilization.

Secondly, the set-up of the new test is exposed. Different steps were chosen (axial fatigue, micro-separation, ageing and wear) in order to reproduce the "real-life" solicitations. To achieve this goal, Finite Elements simulations were performed, allowing the development of specific specimen holders that mimic the fixation of the implants in the vertebrae. The parameters of the test (duration, frequency, medium) were chosen after a details survey of the literature and of standards.

At the end, we tested different prototypes through this new multiphysic assessment set up. As a main result of this thesis, the chosen ceramic composite exhibits a pseudo-plastic behaviour, with a large deformation due to phase transformation before fracture, which is a positive result in the framework of the forecast applications. Moreover, the material doesn't seem degraded by the sterilization processes. Concerning the multiphysic test, only a few implants resisted it. The design of the implants is a key-point, as well as the geometry (in particular, clearance seems to be critical).

Sommaire Général

INTRODUCTION ET CONTEXTE	1
I. CHAPITRE I : ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE	7
I. ANATOMIE ET BIOMECHANIQUE DU RACHIS LOMBAIRE	11
1. ANATOMIE	11
1.1. Plans de référence	11
1.2. Anatomie de la colonne	12
1.3. Le Rachis Lombaire	13
2. ANATOMIE FONCTIONNELLE DU RACHIS LOMBAIRE	14
2.1. Mobilités du rachis lombaire	14
2.2. Efforts appliqués au rachis lombaire	19
3. LE RACHIS PATHOLOGIQUE	21
3.1. L'arthrose articulaire	21
3.2. La hernie discale	22
3.3. Spondylolisthésis	22
3.4. Lésions traumatiques	23
II. SOLUTIONS EXISTANTES POUR SOIGNER UN RACHIS PATHOLOGIQUE	24
1. GENERALITES	24
2. LES PROTHESES INTERVERTEBRALES LOMBAIRES	25
2.1. La classification cinématique	25
2.2. Modèles existants	26
2.3. Limites de ces modèles : enseignements tirés des prothèses de hanche	27
III. TESTS ET QUALIFICATIONS DES PROTHESES INTERVERTEBRALES	29
1. LES NORMES ET CRITERES D'ACCEPTATION	29
1.1. Critères d'acceptation	29
1.2. Norme sur la résistance mécanique des implants intervertébraux	29
2. LES TESTS UTILISES	32
3. LA PROTHESE TOTALE DE HANCHE, BASE DE LA CONSTRUCTION D'UN TEST MULTIPHYSIQUE AMELIORE	33
3.1. Sollicitations et tests	33
3.2. Effet de l'usure sur le vieillissement et inversement, un phénomène de couplage	36
IV. MATERIAUX CERAMIQUES POUR LES PROTHESES LOMBAIRES : LA ZIRCON ET SES COMPOSITES	39
1. GENERALITES SUR LA ZIRCON	39

1.1.	Introduction	39
1.2.	La zircone en orthopédie	40
1.3.	La transformation de phase (q-m) de la zircone	40
2.	OPTIMISATION DE LA ZIRCONNE : DEVELOPPEMENT DE COMPOSITES A BASE DE ZIRCONNE DOPEE A L'OXYDE DE CERIUUM	46
2.1.	Propriétés des Ce-TZP	47
2.2.	Optimisation des propriétés des Ce-TZP : les composites	51
3.	EFFETS POTENTIELS DE LA STERILISATION SUR LA ZIRCONNE	53
3.1.	Stérilisation par autoclave	54
3.2.	Stérilisation par oxyde d'éthylène	54
3.3.	Stérilisation par rayonnement gamma	55
3.4.	Stérilisation par gaz plasma	55
II.	CHAPITRE II : MATERIAUX ET METHODES	57
I.	ÉLABORATION ET MISE EN FORME DES ECHANTILLONS	61
1.	DEVELOPPEMENT D'UN NOUVEAU COMPOSITE	61
1.1.	À l'échelle du laboratoire	62
1.2.	À l'échelle industrielle	63
2.	MISE EN FORME DES ECHANTILLONS	64
2.1.	Éprouvettes pour étude mécanique	64
2.2.	Échantillons pour l'étude de la stérilisation	65
II.	TECHNIQUES DE CARACTERISATION	67
1.	ANALYSES CRISTALLOGRAPHIQUES	67
1.1.	Diffraction des rayons X	67
1.2.	Spectroscopie Raman	69
2.	ANALYSES DE SURFACE	70
2.1.	Microscopie optique	70
2.2.	Microscopie électronique à balayage (MEB)	71
2.3.	Interférométrie optique	71
2.4.	Colorimétrie	71
3.	CARACTERISATION DE LA STABILITE DU MATERIAU	72
3.1.	Montage d'un test de détermination de T_{q-m}	72
3.2.	Vieillessement accéléré en autoclave	73
3.3.	Vieillessement en atmosphère sèche	73
4.	METHODES DE STERILISATION	74

4.1. Stérilisation en autoclave	74
4.2. Stérilisation par rayonnement Gamma	74
5. METHODES DE CARACTERISATION MECANIQUE DES MATERIAUX	74
5.1. Détermination de la contrainte à rupture en flexion 4 points et statistique de Weibull	74
5.2. Observations <i>in situ</i> du renforcement par transformation de phase	75
5.3. Détermination de la contrainte à rupture par flexion biaxiale	76
III. CHAPITRE III : ÉTUDE DES MATERIAUX UTILISES POUR LA FABRICATION DES IMPLANTS	77
I. CARACTERISATION DES MATERIAUX ELABORES EN LABORATOIRE	83
1. MICROSTRUCTURE	83
2. APTITUDE A LA TRANSFORMATION SOUS L'ACTION DE CONTRAINTES	84
3. RESISTANCE AU VIEILLISSEMENT	86
4. DURETE VICKERS	87
5. RESISTANCE A LA RUPTURE EN FLEXION BIAXIALE	88
6. TENACITE	92
7. CONCLUSION	93
II. DU LABORATOIRE A L'INDUSTRIE : COMPARAISON DES MATERIAUX	94
1. MICROSTRUCTURE	94
2. STABILITE THERMIQUE : ETUDE DE LA TEMPERATURE DE TRANSFORMATION Q-M SPONTANEE	94
2.1. Évolution de la stabilité en fonction du taux de stabilisant de la matrice pour deux synthèses de poudre différentes	95
2.2. Évolution de la stabilité en fonction de la température de frittage – échantillons Daiichi	97
2.3. Conclusion	102
3. COMPORTEMENT MECANIQUE DES MATERIAUX FOURNIS PAR DOCERAM A PARTIR DE LA POUDRE DAIICHI	103
3.1. Résultats de flexion 4 points	103
3.2. Observation des échantillons	105
3.3. Essai de flexion 4 points <i>in situ</i> sur 11Ce_longlife	108
3.4. Statistique de rupture	110
3.5. Comparaison des résultats en flexion 4 points et biaxiale	112
III. COMPORTEMENT DES MATERIAUX A LA STERILISATION	115
1. SUIVI DE LA FRACTION VOLUMIQUE DE PHASE MONOCLINIQUE	115
1.1. État initial	115
1.2. Effet de la stérilisation sur le taux de phase monoclinique	117
1.3. Effet du vieillissement sur le taux de phase monoclinique	118
2. SUIVI DES PARAMETRES DE COLORIMETRIE	121

2.1.	État initial	122
2.2.	Effets de la stérilisation sur la colorimétrie	123
2.3.	Effet du vieillissement sur la colorimétrie	125
3.	CONCLUSION	127
IV.	CONCLUSION	128
IV.	CHAPITRE IV : DEVELOPPEMENT ET MISE EN PLACE D'UN TEST MULTIPHYSIQUE	131
I.	LES IMPLANTS LOMBAIRES	135
1.	DESIGN GENERAL ET PROCEDE DE FABRICATION	135
2.	PREMIER DESIGN « FULL-CERAMIC »	136
2.1.	Géométrie	136
2.2.	Résultats des simulations numériques : contraintes obtenues sur implants en 3Y-TZP	137
2.3.	Implants testés	138
3.	DESIGN « HYBRIDE »	139
4.	SECOND DESIGN « FULL-CERAMIC »	139
II.	MISE EN PLACE DU TEST	142
1.	FATIGUE CYCLIQUE	142
1.1.	Design des pièces de maintien	142
1.2.	Paramètres	144
1.3.	Validation par tests quasi-statiques sur implants 3Y-TZP	146
2.	DECOAPTATION	150
2.1.	Système développé	150
2.2.	Paramètres	151
3.	VIEILLISSEMENT	151
4.	USURE	151
5.	PROPOSITION D'UNE SEQUENCE DE TEST MULTIPHYSIQUE	152
III.	CONCLUSION	153
V.	CHAPITRE V : RESULTATS DES TESTS	155
I.	CARACTERISATION PRELIMINAIRE DES ECHANTILLONS	161
1.	ÉCHANTILLONS ET CARACTERISATIONS	161
1.1.	Échantillons disponibles	161
1.2.	Caractérisations : occurrence	162
2.	RESULTATS DES CARACTERISATIONS A L'ÉTAT INITIAL	163
2.1.	État de surface	163

2.2. Clearance	173
II. RESULTATS DES TESTS MULTIPHYSIQUES	178
1. IMPLANTS HYBRIDES TITANE-3Y-TZP	178
1.1. Résultats du test multiphysique	178
1.2. Essai statique	178
1.3. Caractérisation de l'assemblage des deux matériaux	180
1.4. Conclusion	181
2. IMPLANTS 3Y-TZP	182
2.1. Suivi de la surface de contact en fatigue	182
2.2. Suivi de la zone de décoaptation	184
2.1. État de surface en fonction de l'usure	187
2.2. Suivi du taux de phase monoclinique en surface	188
2.3. Rupture des échantillons en fatigue	190
2.4. Conclusion	190
3. IMPLANTS 12Ce-TZP	191
4. CONCLUSION	192
III. RESULTATS DES TESTS QUASI-STATIQUES	193
1. INFLUENCE DE LA CLEARANCE SUR LA CHARGE A RUPTURE STATIQUE	194
1.1. Implants YZO	194
1.2. Implants YZN	195
1.3. Implants LZN	196
2. INFLUENCE DU DESIGN	197
3. EFFET DU MATERIAU ET DE LA CLEARANCE	198
4. CONCLUSION	199
IV. RESULTATS DES TESTS DE DECOAPTATION	200
V. CONCLUSION	205
CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES	209
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	215
ANNEXES	223
INDEX DES FIGURES	226
INDEX DES TABLEAUX	234

Introduction et Contexte

Ce travail de thèse s'inscrit au sein d'un projet européen nommé Longlife, dont le but était de développer des implants, dentaires et lombaires, à longue durée de vie. Pour atteindre ces objectifs, plusieurs axes de recherche ont été explorés (Figure 1).



Figure 1 : Schéma des différents axes de recherche du projet Longlife

Tout d'abord, un premier axe a porté sur le développement d'un nouveau matériau, tenace, résistant mécaniquement et stable dans le temps. Sachant que les céramiques à base de zircon sont les seules céramiques biocompatibles à pouvoir soutenir de grandes charges, c'est vers ce type de matériaux que le projet s'est tourné. Cependant, la zirconie dopée à l'yttrium, largement utilisée, a montré ses limites en termes de stabilité dans le temps en milieu humide ; l'équipe du projet s'est donc attachée à développer un matériau à base de zirconie, qui présenterait en outre une bonne stabilité dans le temps tout en conservant de bonnes propriétés mécaniques.

Le second axe de recherche concernait les surfaces des implants dentaires et lombaires. L'ostéointégration et la biocompatibilité, toutes deux apportées par la surface de l'implant, sont deux données clés à prendre en compte lors de la conception de ces dispositifs. Afin de les promouvoir, plusieurs pistes ont été étudiées : modifications de surfaces, revêtements, attaques acides, etc. De l'expérience tirée d'études précédentes, il est connu que les modifications de surface engendrent souvent une fragilisation de la pièce dans son ensemble (avec par exemple des gradients de coefficients de dilatation thermique fragilisant l'interface volume/surface) ; le challenge était donc d'apporter les améliorations en surface sans détériorer les propriétés de la pièce finale.

En troisième axe, une partie de l'équipe de projet s'est attachée à développer de nouveaux designs d'implants plus adaptés aux matériaux céramiques. En effet, les implants céramiques sont souvent conçus selon le même design que les implants métalliques, sans prise en compte suffisante de leur caractère fragile ni de leur sensibilité aux contraintes de traction. C'est pour pallier ce manque que de nouveaux designs ont été créés avec le support des simulations numériques, prenant en compte les spécificités des matériaux développés.

Enfin, et c'est précisément l'objet de cette étude, des tests ont été mis en place combinant les différentes sollicitations subies par les implants lors de leur usage *in vivo*. Ces nouveaux tests vont au-delà des normes existantes, qui évaluent chaque type de sollicitation indépendamment des autres, ce qui ne prend pas en compte une partie des dégradations liées au couplage entre les différents mécanismes (on peut notamment citer le couplage usure-vieillessement déjà observé sur des têtes de prothèses de hanche en zircone dopée à l'oxyde d'yttrium). Pour les implants dentaires et lombaires, ces nouveaux tests « multiphysiques » ont été fondés sur les données de la littérature pour les valeurs de charges et les amplitudes de mouvements biomécaniques mesurées sur patients sains *in vivo*, ensuite adaptées aux conditions d'essai en laboratoire.

Suivant ces quatre axes de recherche, le projet Longlife avait pour volonté de développer, du début à la fin, des implants fiables avec un objectif affiché de 60 ans de durée de vie après implantation ('une prothèse pour la vie'). Dès l'élaboration du composite, la durabilité des matériaux et surfaces a été appréhendée ; chaque étape de mise en place des tests et d'amélioration des designs a été validée par les simulations numériques.

Les partenaires du projet étaient issus de diverses nations d'Europe (Figure 2). Quatre établissements académiques et huit PME ont été réunis pour mener à bien le projet Longlife.



Figure 2 : Partenaires du projet et leur localisation en Europe

Les acteurs en lien direct avec ce travail de thèse sont les suivants : le Politecnico di Torino (PoliTo) et Doceram pour la partie consacrée au développement et à la caractérisation des matériaux, Kisco et Akeo+ pour la partie design /simulation numérique, Swerea et l'université de Trieste pour la caractérisation des implants. En effet, l'élaboration du nouveau composite a été effectuée au PoliTo et la recherche d'un partenaire industriel ainsi que la fabrication des éprouvettes ont été confiées à Doceram. Pour la partie consacrée plus spécifiquement à la création et à la mise en place du test multiphysique, l'entreprise Akéo+ a été en charge des simulations numériques. Kisco, en relation étroite avec Akéo+, a proposé les différents designs de prototypes d'implants lombaires, qui ont ensuite été fabriqués par Doceram. Kisco a en outre été chargée de trouver un sous-traitant pour les tests d'usure. Enfin, en ce qui concerne la caractérisation des échantillons au cours du test, l'entreprise Swerea a été mise à contribution afin de procéder à des mesures de profilométrie optique. L'université de Trieste a été sollicitée pour la réalisation des mesures de microspectroscopie Raman afin de suivre l'évolution du taux de phase monoclinique en surface des échantillons. L'ensemble des acteurs de Longlife a par ailleurs contribué à l'avancement de ce travail de thèse à travers les discussions scientifiques et techniques tenues tout au long du projet.

Le manuscrit de thèse présenté s'articule de la manière suivante.

Dans un premier temps, une revue de la littérature portant sur l'anatomie de la colonne vertébrale au niveau lombaire, détaillant ses fonctions et recensant les efforts mécaniques s'y appliquant sera développée. Une seconde partie de ce chapitre portera sur les différentes solutions existantes pour le traitement des pathologies qui entravent le bon fonctionnement du rachis lombaire. Dans le cadre du développement d'un nouveau test de qualification des prothèses intervertébrales, une revue des normes et tests préexistants sera menée afin de dégager les principaux critères à mettre en place. En dernier lieu, l'étude de la littérature concernant les matériaux céramiques appliqués à l'orthopédie nous permettra de délimiter le périmètre de recherche dans lequel s'est inscrit le projet pour développer un nouveau matériau.

Un second chapitre portera sur les matériaux et les méthodes de caractérisation employés tout au long de cette thèse.

La troisième partie de ce manuscrit sera consacrée à l'étude des matériaux composites qui ont servi à la fabrication des implants intervertébraux. Dans un premier temps, nous nous attacherons à caractériser leurs principales propriétés après une élaboration en laboratoire. Nous comparerons ensuite les matériaux issus de deux voies de synthèse différentes, dont une a été retenue pour la fabrication à une échelle industrielle. Enfin,

dans une optique de développement industriel du matériau et des implants, le comportement du composite lors des étapes de stérilisation et de vieillissement sera étudié, afin de mettre en évidence d'éventuels problèmes liés à l'étape incontournable du processus de la mise sur le marché.

Le quatrième chapitre de cette thèse portera sur le nouveau test multiphysique pour les implants intervertébraux : la façon dont il a été développé, les étapes de sollicitations et les paramètres choisis ; ainsi que sur les différents implants disponibles, leur design, leur géométrie, les matériaux qui les composent.

La dernière partie de ce manuscrit présentera les résultats des tests imposés aux prototypes d'implants intervertébraux. Chaque implant reçu a été caractérisé, et les résultats nous ont amenés à nous questionner sur la pertinence d'un test multiphysique systématique sur chaque échantillon disponible. Dans un souci d'exhaustivité et par pragmatisme, deux autres tests ont été proposés : des tests quasi-statiques jusqu'à rupture et des tests de décoaptation seule. Les résultats de tous ces essais seront présentés au cours de ce chapitre.

Enfin, une conclusion générale reprendra les grandes lignes et résultats de ce travail. Nous proposerons également des perspectives visant à améliorer le test et les procédés vus dans cette thèse.

Chapitre I

Étude Bibliographique

Sommaire

I. ANATOMIE ET BIOMECHANIQUE DU RACHIS LOMBAIRE	11
1. ANATOMIE	11
1.1. PLANS DE REFERENCE	11
1.2. ANATOMIE DE LA COLONNE	12
1.3. LE RACHIS LOMBAIRE	13
2. ANATOMIE FONCTIONNELLE DU RACHIS LOMBAIRE	14
2.1. MOBILITES DU RACHIS LOMBAIRE	14
2.2. EFFORTS APPLIQUES AU RACHIS LOMBAIRE	19
3. LE RACHIS PATHOLOGIQUE	21
3.1. L'ARTHROSE ARTICULAIRE	21
3.2. LA HERNIE DISCALE	22
3.3. SPONDYLOLISTHESIS	22
3.4. LESIONS TRAUMATIQUES	23
II. SOLUTIONS EXISTANTES POUR SOIGNER UN RACHIS PATHOLOGIQUE	24
1. GENERALITES	24
2. LES PROTHESES INTERVERTEBRALES LOMBAIRES	25
2.1. LA CLASSIFICATION CINEMATIQUE	25
2.2. MODELES EXISTANTS	26
2.3. LIMITES DE CES MODELES : ENSEIGNEMENTS TIRES DES PROTHESES DE HANCHE	27
III. TESTS ET QUALIFICATIONS DES PROTHESES INTERVERTEBRALES	29
1. LES NORMES ET CRITERES D'ACCEPTATION	29
1.1. CRITERES D'ACCEPTATION	29
1.2. NORME SUR LA RESISTANCE MECANIQUE DES IMPLANTS INTERVERTEBRAUX	29
2. LES TESTS UTILISES	32
3. LA PROTHESE TOTALE DE HANCHE, BASE DE LA CONSTRUCTION D'UN TEST MULTIPHYSIQUE AMELIORE	33
3.1. SOLLICITATIONS ET TESTS	33
3.2. EFFET DE L'USURE SUR LE VIEILLISSEMENT ET INVERSEMENT, UN PHENOMENE DE COUPLAGE	36
IV. MATERIAUX CERAMIQUES POUR LES PROTHESES LOMBAIRES : LA ZIRCON ET SES COMPOSITES	39

1. GENERALITES SUR LA ZIRCON	39
1.1. INTRODUCTION	39
1.2. LA ZIRCON EN ORTHOPEDIE	40
1.3. LA TRANSFORMATION DE PHASE (Q-M) DE LA ZIRCON	40
2. OPTIMISATION DE LA ZIRCON : DEVELOPPEMENT DE COMPOSITES A BASE DE ZIRCON DOPEE A L'OXYDE DE CERIU	46
2.1. PROPRIETES DES CE-TZP	47
2.2. OPTIMISATION DES PROPRIETES DES CE-TZP : LES COMPOSITES	51
3. EFFETS POTENTIELS DE LA STERILISATION SUR LA ZIRCON	53
3.1. STERILISATION PAR AUTOCLAVE	54
3.2. STERILISATION PAR OXYDE D'ETHYLENE	54
3.3. STERILISATION PAR RAYONNEMENT GAMMA	55
3.4. STERILISATION PAR GAZ PLASMA	55

I. Anatomie et Biomécanique du rachis lombaire

1. Anatomie

1.1. Plans de référence

On peut distinguer trois plans fondamentaux de référence qui permettent de caractériser l'anatomie humaine (Figure I-1) :

Le plan sagittal : plan vertical antéro-postérieur séparant le corps en ses deux moitiés droite et gauche

Le plan frontal : plan vertical perpendiculaire au plan sagittal séparant le corps en ses deux moitiés ventrale et dorsale

Le plan axial : plan perpendiculaire aux deux autres, coupant transversalement le corps.

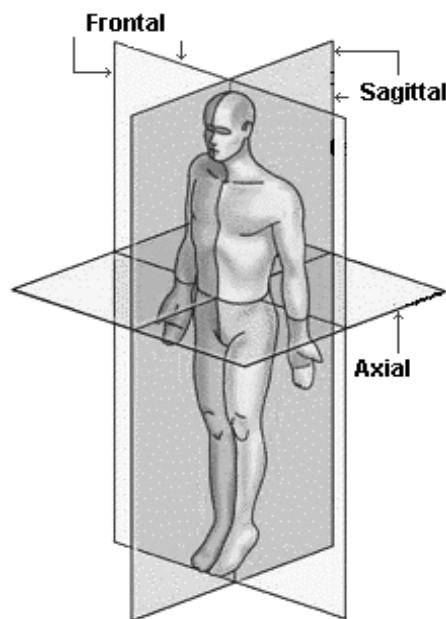


Figure I-1 : Plans de référence (Kamina 1997)

1.2. Anatomie de la colonne

La colonne vertébrale, ou rachis, est constituée de 24 vertèbres libres et de deux colonnes fixes (le sacrum et le coccyx, formées de vertèbres soudées). Elle est alignée dans le plan frontal et présente une succession de courbures dans le plan sagittal (Figure I-2) : lordose cervicale (A : 7 vertèbres), cyphose thoracique (B : 12 vertèbres), lordose lombaire (C : 5 vertèbres), cyphose sacrée (D : 5 vertèbres soudées du sacrum et E : vertèbres soudées du coccyx). Sa longueur totale est d'environ 70 cm chez l'homme et 60 cm chez la femme.

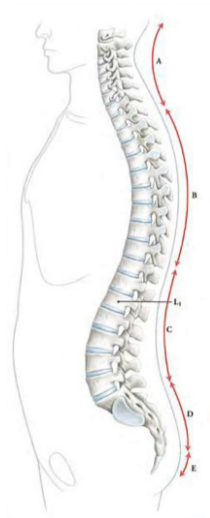


Figure I-2 : La colonne vertébrale (Kamina 2009)

Le rachis dans son ensemble assure de multiples fonctions (Kamina 1997) :

- Assurer la mobilité de la tête, du tronc et des membres,
- Permettre la stabilité et le maintien de la station debout,
- Supporter et transmettre les charges appliquées aux parties supérieures jusqu'aux membres inférieurs,
- Absorber les chocs,
- Protéger la moelle épinière et les autres structures nerveuses.

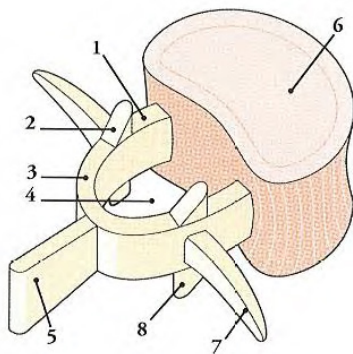
1.3. Le Rachis Lombaire

1.3.1. Les Vertèbres Lombaries

Toutes les vertèbres sont constituées d'un corps vertébral et d'un arc postérieur (Figure I-3) :

Le corps vertébral est rempli d'os spongieux et est limité par de l'os cortical plus solide. Il constitue la partie la plus massive de la vertèbre ; de forme cylindrique moins haute que large, il est ventral. Les plateaux vertébraux sont recouverts de cartilage.

L'arc postérieur, dorsal, est constitué d'os cortical épais. Il comprend deux pédicules courts qui se fixent à la partie supérieure de l'arête postéro-latérale du corps vertébral, deux lames verticales qui prolongent les pédicules et forment le foramen vertébral, un processus épineux saillant en arrière, deux processus transverses saillant latéralement ainsi que quatre processus articulaires (deux supérieurs et deux inférieurs) s'articulant avec leurs homologues adjacents et situés à la jonction des pédicules et des lames.



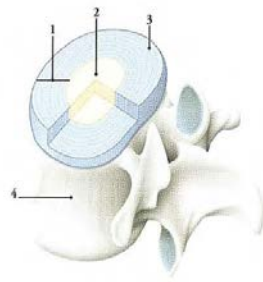
1. pédicule
2. processus articulaire sup.
3. lame
4. foramen vertébral
5. processus épineux
6. surface articulaire sup. du corps
7. processus transverse
8. processus articulaire inférieur

Figure I-3 : Vertèbre type schématique (Kamina 2009)

Les vertèbres lombaires ont un corps vertébral plus massif que les autres vertèbres. Les processus articulaires sont placés de telle manière qu'ils favorisent deux des trois types de mouvement relatif (la flexion/extension et l'inclinaison latérale qui seront vus plus loin dans ce chapitre), également favorisés par une hauteur de disque importante.

1.3.2. Le disque intervertébral

Les disques intervertébraux représentent 25% de la hauteur totale de la colonne, leur épaisseur étant maximale dans la région lombaire. Ils ont la forme d'une lentille biconvexe, avec une partie externe appelée anneau fibreux et une partie centrale appelée noyau pulpeux (Figure I-4).



1. anneau fibreux
2. noyau pulpeux
3. lamelles de fibrocartilage
4. corps vertébral

Figure I-4 : Le disque intervertébral (Kamina 2009)

L'anneau fibreux est constitué de lamelles composées principalement de collagène dont les fibres constitutives sont orientées de façon opposée ($\pm 45^\circ$ par rapport à la verticale) d'une lamelle à l'autre, et forment des rubans de cartilage. Le noyau pulpeux est composé d'une substance gélatineuse molle qui se densifie avec l'âge. Cette substance est composée de collagène et de cellules flottant dans du sulfate de chondroïtine.

L'ANNEAUX FIBREUX

Composé à 65% d'eau.

Il est formé par un ensemble de lamelles verticales concentriques disposées à la manière des couches d'une tranche d'oignon.

LE NOYAU DISCAL

Composé jusqu'à 88% d'eau chez les jeunes.

A la forme d'une bille de 1 à 1,5 cm de diamètre et est constitué d'une substance gélatineuse.

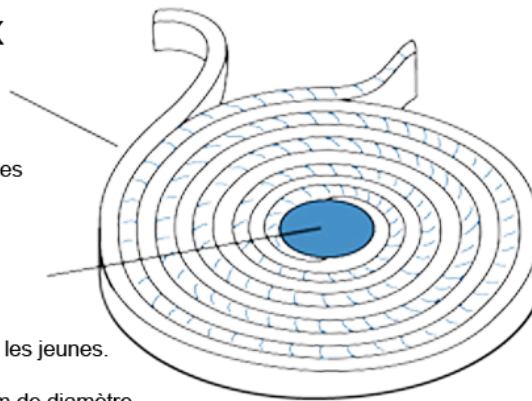


Figure I-5 : Le disque intervertébral, un amortisseur hydraulique (Vepi n.d.)

Le tout constitue un amortisseur hydraulique (Figure I-5) qui permet de résister à la transmission des efforts et d'assurer des mouvements intervertébraux amples et multidirectionnels, tout de même contraints par les ligaments et muscles entourant le rachis.

2. Anatomie Fonctionnelle du Rachis Lombar

2.1. Mobilités du rachis lombaire

2.1.1. Mouvements permis

Les amplitudes de mouvements permis par le rachis lombaire sont très variables d'un individu à l'autre selon l'âge, le sexe, la musculature et l'élasticité des tissus.

Comme mentionné précédemment, le disque intervertébral permet le mouvement entre deux vertèbres. Il permet les 6 degrés de liberté (trois rotations et trois translations) mais

les mouvements sont limités par les autres articulations, ainsi que par la mise en tension des ligaments.

Le segment articulaire formé par le disque et les deux corps vertébraux, les articulations inter-apophysaires postérieures (qui sont les articulations à l'arrière des vertèbres, créées au contact des processus transverses montrés en Figure I-3) et les ligaments intervertébraux permettent des mouvements dans les trois plans de l'espace (Figure I-6) : sagittal (flexion/extension), frontal (inclinaison latérale), et transversal (torsion axiale).

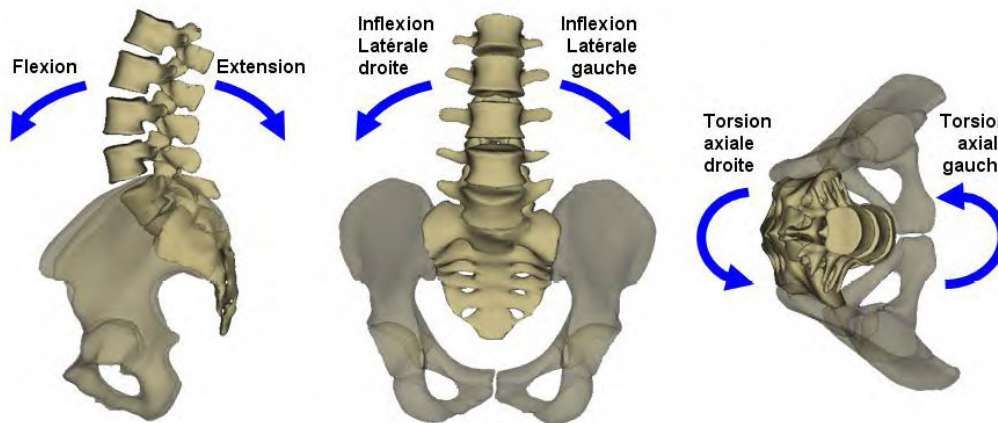


Figure I-6 : Les mouvements du rachis lombaire (Mosnier 2008)

Flexion - Extension

Le mouvement d'extension s'accompagne d'une amplification de la lordose. Pour le disque intervertébral, ce mouvement se traduit par un déplacement du noyau vers l'avant, et donc d'un « bombement » du disque en arrière (Figure I-7). Le mouvement de flexion est lui accompagné d'un redressement de la lordose. Dans ce cas, le noyau pulpeux se déplace vers l'arrière et exerce une forte pression sur les fibres postérieures de l'anneau fibreux.

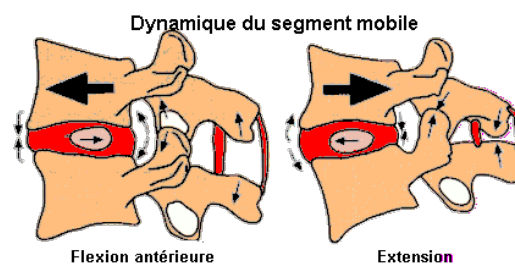


Figure I-7 : Disque intervertébral lors du mouvement de flexion-extension (Sanofi 2015)

Inclinaison latérale

Ce mouvement est très réduit au niveau lombaire du fait de l'anatomie du segment articulaire.

Torsion axiale

Ce mouvement est très réduit au niveau lombaire du fait de la configuration du segment articulaire, mais sollicite le disque en cisaillement (ce qui contribue à limiter fortement ce mouvement).

2.1.2. Amplitudes des mouvements

Pour plus de clarté, les vertèbres lombaires sont numérotées comme indiqué sur la Figure I-8.

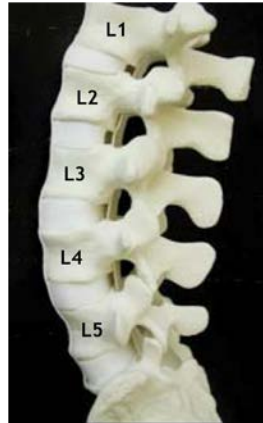


Figure I-8 : Numérotation des vertèbres du rachis lombaire

Flexion - Extension

C'est le mouvement qui a été le plus étudié. On présente en Figure I-9 les valeurs moyennes (en degrés) obtenues *in vivo*, tous protocoles confondus, pour l'amplitude globale de flexion - extension (les mesures ont été effectuées grâce à des radiographies X rapides).

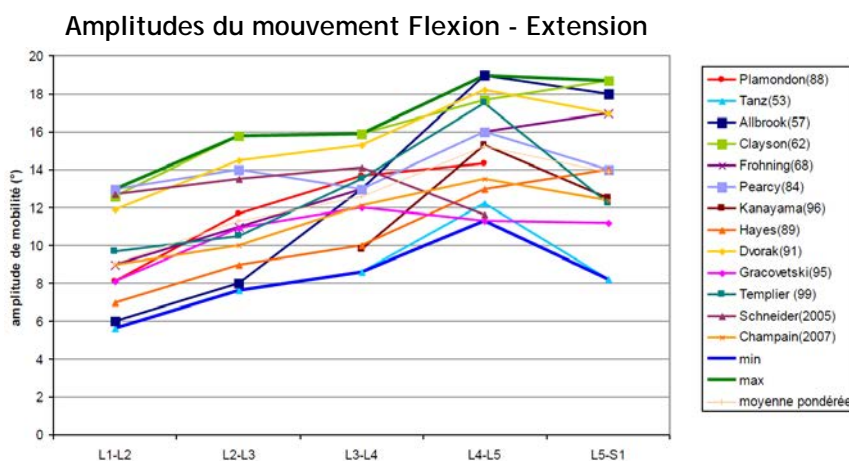


Figure I-9 : Comparaison des amplitudes de flexion - extension *in vivo* dans la littérature (Templier 1998; Champain 2010)

À noter que l'amplitude maximale de mouvement est observée pour le couple L4-L5 et qu'elle peut atteindre 19°.

Inclinaison latérale

Les valeurs moyennes mesurées lors d'études *in vivo* pour l'amplitude globale d'inflexion latérale, tous protocoles confondus, sont présentées ci-dessous en Figure I-10:

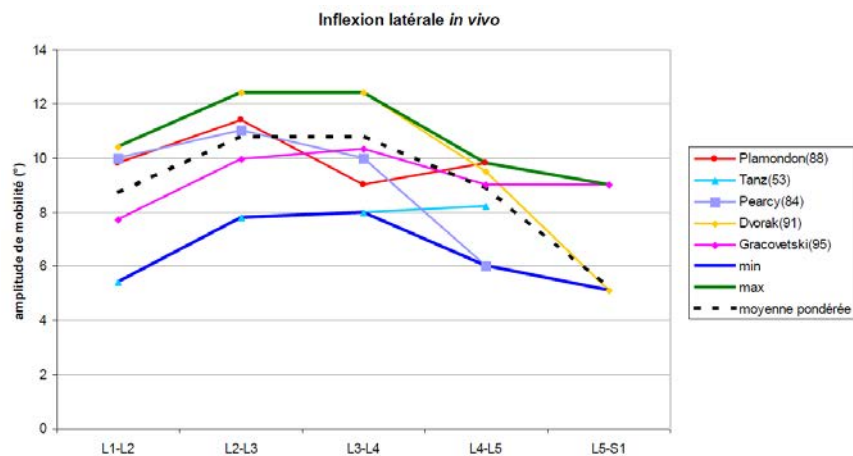


Figure I-10 : Comparaison des amplitudes d'Inclinaison latérale *in vivo* dans la littérature (Pearcy et al. 1985; Dodd et al. 1986; Plamondon et al. 1988; Dupont 2003)

On voit bien que, pour le couple L4-L5, la mobilité est réduite en comparaison avec les valeurs de flexion/extension puisqu'un maximum de 12° en amplitude est observé.

Torsion axiale

Les valeurs moyennes mesurées lors d'études *in vivo* pour l'amplitude globale de torsion axiale, tous protocoles confondus, sont présentées ci-dessous en Figure I-11:

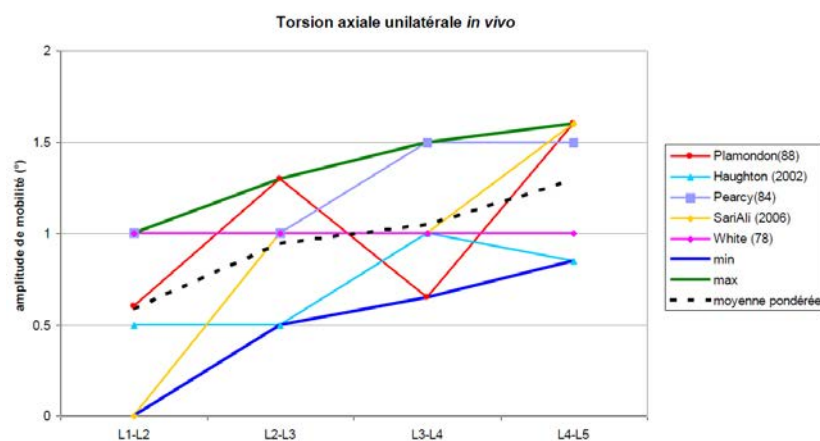


Figure I-11 : Comparaison des amplitudes de torsion axiale *in vivo* dans la littérature (SariAli et al. 2006)

Là encore, la mobilité très réduite du segment lombaire est bien illustrée, avec des amplitudes de mouvement qui ne dépassent pas 1,5°.

Résumé

	Flexion - Extension	Inclinaison latérale	Torsion axiale
L1-L2	6-13°	5-10°	0-1°
L2-L3	8-16°	8-12°	0.5-1.5°
L3-L4	8-16°	8-12°	0.5-1.5°
L4-L5	11-19°	6-10°	0.5-1.5°
L5-S1	8-19°	5-9°	

Tableau I-1 : Récapitulatif des amplitudes de mouvement mesurées dans la littérature

2.2. Efforts appliqués au rachis lombaire

2.2.1. Transmission des charges au niveau du disque

Le noyau pulpeux, déformable et incompressible, a pour fonction de redistribuer les déformations axiales en déformations transverses comme illustré en Figure I-12.

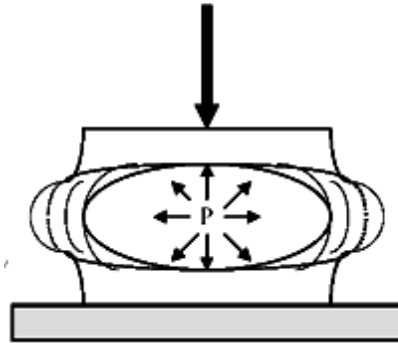


Figure I-12 : Transmission des charges au niveau du disque (White & Panjabi 1990)

L'anneau fibreux se déforme, mais il reprend ensuite sa forme initiale grâce à ses propriétés élastiques, propriétés liées notamment à la rigidité des rubans de cartilage (lamelles), rigidité améliorée par l'orientation alternée des fibres constitutives des lamelles (Figure I-5).

2.2.2. Moments

Les mouvements du segment articulaire dans les trois plans de référence induisent des moments de flexion et de torsion (Rohlmann et al. 2001) :

- Flexion - Extension : 2 à 18 N.m,
- Inflexion latérale : 2 à 18 N.m,
- Rotation axiale : 5 à 20 N.m.

Ces moments créent notamment des contraintes de cisaillement dans les disques, contraintes qui vont se coupler avec les autres efforts subis par les disques intervertébraux.

2.2.3. Efforts de compression

Afin d'évaluer les charges physiologiques dans le rachis lombaire, des mesures de pressions intra discales *in vivo* ont été réalisées par plusieurs auteurs, notamment Nachemson (Nachemson 1966) et Wilke (Wilke et al. 1999), mesures effectuées grâce à l'insertion d'un capteur dans le disque intervertébral d'un patient volontaire. Nachemson mesure ainsi, pour une personne de 70 kg, une charge de 1000 N en position debout sur le disque L3 (la charge est supérieure au poids du corps à cause des tensions musculaires qui augmentent les efforts de compression sur les disques). La Figure I-13 présente une comparaison des mesures de compression (normalisée par rapport aux efforts mesurés en station debout)

d'un disque L4/L5 effectuées par Nachemson et Wilke dans différentes positions du sujet étudié.

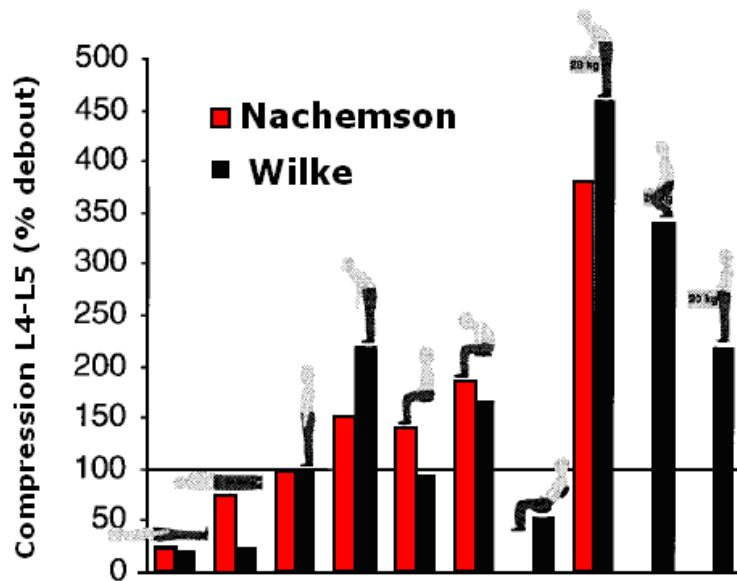


Figure I-13 : Compression de L4/L5 pour différentes configurations d'un sujet de 70 kg (Wilke et al. 1999; Nachemson 1966)

En réalité, les contraintes de compression, de traction et de cisaillement se cumulent et s'influencent. Cependant, et en ce qui concerne cette étude, il est plus simple de se rapporter à des efforts axiaux, soit aux charges de compression.

Les efforts de compression *in vivo* les plus élevés ont été mesurés par Wilke dans le cas d'un lever de charge (20 kg) avec le buste incliné, soit une force de compression environ égale à 4200 N.

2.2.4. Couplage de contraintes

En statique, la résultante des forces s'applique au centre du plateau vertébral supérieur, et a une composante de compression C et deux composantes de cisaillement (antérieur ou postérieur T_A , et latéral T_L).

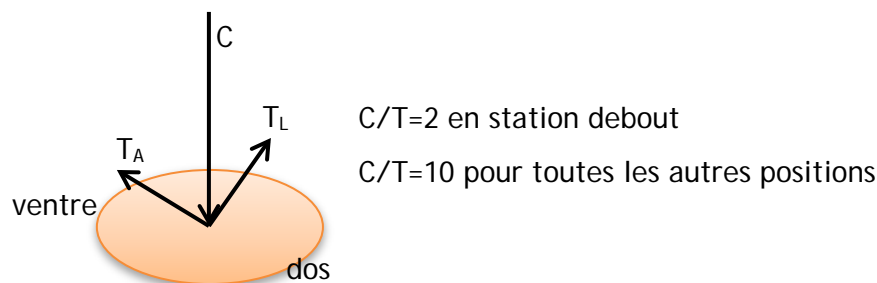


Figure I-14 : Composantes de la résultante des forces sur un disque (Lavaste 1990)

Au vu des rapports C/T de la Figure I-14, il semble pertinent de ne se concentrer que sur les charges axiales de compression dans l'analyse de la biomécanique du rachis lombaire, même si les effets de couplage éventuels sont de ce fait ignorés.

2.2.5. Disques dégénérés

Lorsqu'un disque est dégénéré, il ne remplit plus son rôle d'amortisseur et transmet les efforts directement du plateau inférieur de la vertèbre supérieure au plateau supérieur de la vertèbre inférieure (Figure I-15).

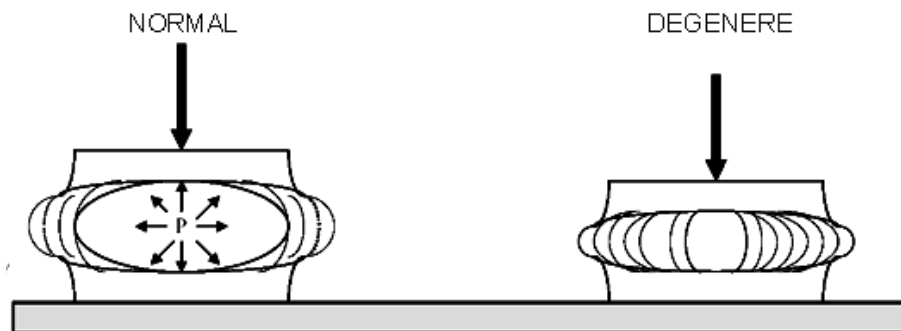


Figure I-15 : Transmission des charges au niveau du disque normal et dégénéré (White & Panjabi 1990)

La conséquence directe de cette dégénérescence est une augmentation des charges axiales de compression, mais aussi des efforts de cisaillement induits par les mouvements de la colonne.

3. Le Rachis Pathologique

Plusieurs pathologies peuvent affecter le rachis lombaire, parmi lesquelles on peut citer les maladies du métabolisme osseux, les infections, les tumeurs, les déformations, les traumatismes et les dégénérescences.

Nous allons nous concentrer ici sur les pathologies dégénératives, car ce sont celles qui conduisent à des chirurgies de remplacement de disque.

3.1. L'arthrose articulaire

Cette pathologie n'est pas réservée aux articulations du rachis, mais peut apparaître sur chaque articulation. En effet, elle se traduit par l'usure chronique du cartilage, accompagnée d'une dégénérescence osseuse (début d'ostéoporose ou ostéoporose avérée). C'est un phénomène qui a tendance à s'autoalimenter et à aboutir à des limitations douloureuses de mobilité du rachis lombaire et à la dégénérescence du disque intervertébral. L'arthrose articulaire au niveau lombaire est due, le plus souvent, à une posture anormale (scoliose, hyper lordose) ou à une mauvaise position répétitive, au travail ou lors de la pratique sportive.

3.2. La hernie discale

La hernie discale se définit par une saillie du matériau constitutif du noyau pulpeux à travers une déchirure de l'anneau fibreux. Cette saillie est due le plus souvent à une sollicitation en flexion antérieure accompagnée de compression (soulèvement de charges buste plié) (Figure I-16). Les douleurs apparaissent lorsque la hernie atteint le ligament vertébral extérieur (Figure I-17).

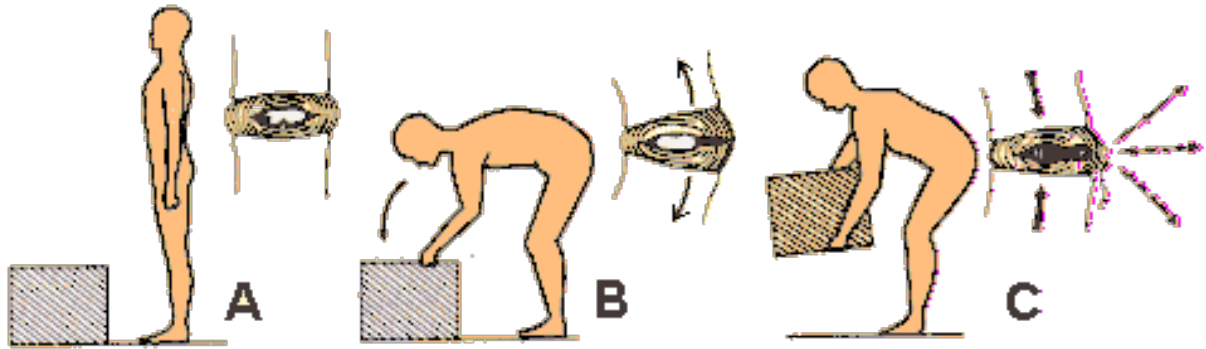


Figure I-16 : Hernie discale lors du soulèvement d'une charge (Sanofi 2015)

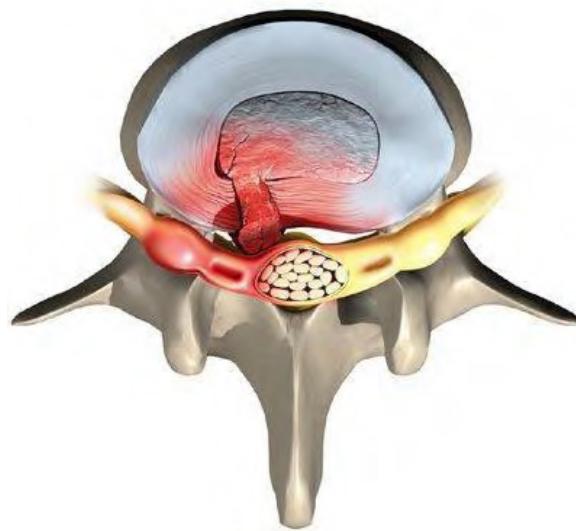


Figure I-17 : Hernie discale entraînant des lombalgies (Eorthopod 2007)

3.3. Spondylolisthésis

La charnière lombo-sacrée représente, en raison de l'inclinaison du plateau vertébral de S1 par rapport à l'horizontale, un point de faiblesse du segment rachidien. Lorsqu'il existe un déséquilibre antéro-postérieur, ce dernier se traduit par un accroissement des sollicitations exercées sur les éléments de la charnière lombo-sacrée, et plus particulièrement des articulations postérieures. Cette sollicitation en hyper lordose est exercée par les articulaires inférieures de L5 sur les articulaires supérieures de S1, comme

illustré en Figure I-18. Elle entraîne dans un premier temps une fracture de fatigue, puis un glissement permanent avec forte sollicitation du disque L5/S1 et des contractures permanentes des muscles spinaux.

Ce glissement en avant du corps vertébral de L5 par rapport au sacrum est appelé « spondylolisthésis par lyse isthmique ». Il peut être stable lorsque le glissement aboutit à une configuration d'équilibre, ou évolutif dans le cas contraire. Dans tous les cas, il accélère le processus de dégénérescence discale.

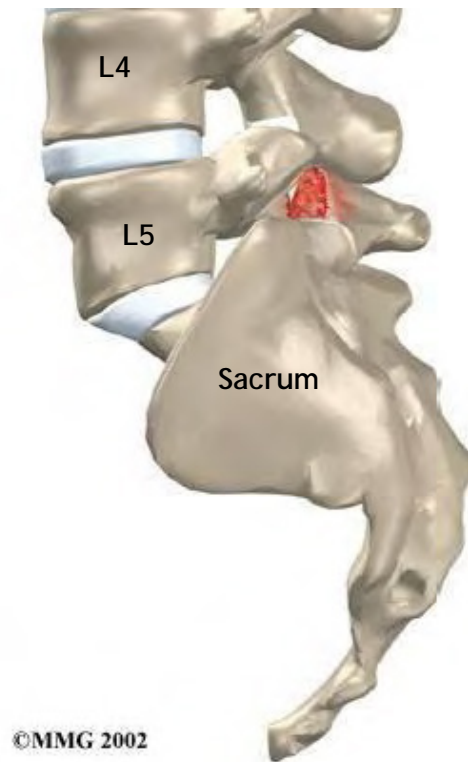


Figure I-18 : Spondylolisthésis L5S1 (Eorthopod 2007)

3.4. Lésions traumatiques

Les traumatismes qui affectent le rachis lombaire peuvent se traduire non seulement par des lésions osseuses, mais aussi par des lésions disco-ligamentaires pouvant entraîner la dégénérescence du disque en service. Plusieurs facteurs accroissent la sensibilité du rachis à ces lésions : l'ostéoporose, ou les tumeurs osseuses par exemple. Malgré tout, un rachis sain peut être endommagé lors d'un traumatisme extérieur inhabituel (chute, accident de circulation, etc.)

La partie suivante traite des différentes solutions envisageables dans le cadre d'un traitement du rachis pathologique, en se concentrant sur les prothèses intervertébrales (aussi appelées prothèses discales, ou implants intervertébraux mobiles)

II. Solutions existantes pour soigner un rachis pathologique

1. Généralités

Il existe plusieurs façons, illustrées en Figure I-19, de traiter les pathologies évoquées plus haut :

- Les résections ou libérations sont les techniques les moins invasives et permettent, lorsque c'est possible, la suppression de la gêne ou de la douleur par ablation ou libération des éléments qui compriment la dure mère (enveloppe de la moelle épinière) ou les racines nerveuses.
- L'arthrodèse est la solution la plus courante. Elle a pour objectif de bloquer définitivement une ou plusieurs des articulations vertébrales de la colonne via une fusion osseuse intervertébrale par greffe. Cette solution est à ce jour plébiscitée par les chirurgiens orthopédiques. En effet, elle est mise en place depuis suffisamment de temps pour qu'ils aient le recul nécessaire à sa bonne mise en application. Toutefois, elle présente le désavantage de bloquer le segment articulaire en supprimant une articulation. Les disques adjacents se voient alors surchargés et le patient peut en ressentir de la gêne dans ses mouvements, voire une douleur intense. Ce défaut a été relevé dans la littérature concernant la fusion de vertèbres cervicales (Goffin et al. 2003; Robertson et al. 2005).
- L'ostéosynthèse est le procédé qui permet de maintenir les vertèbres pendant que s'effectue l'arthrodèse. En effet, en attendant que la greffe prenne, il est nécessaire d'immobiliser les vertèbres à souder, au moyen de vis, tiges, plaques, etc. métalliques.
- Les dispositifs de restauration fonctionnelle, dont les prothèses discales, qui permettent le mouvement relatif entre deux vertèbres (partie développée dans le paragraphe suivant).

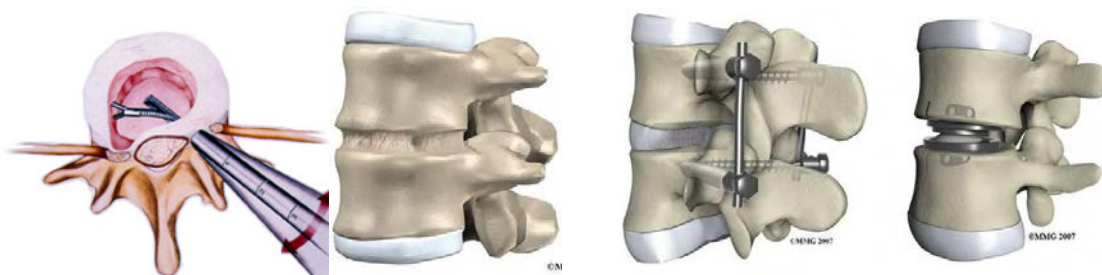


Figure I-19 : De gauche à droite : Résection discale (Cad n.d.), arthrodèse, ostéosynthèse, prothèse intervertébrale (Eorthopod 2007)

2. Les prothèses intervertébrales lombaires

L'arthroplastie intervertébrale, ou la pose d'une prothèse de disque intervertébral, consiste en l'implantation d'un système soit déformable, soit articulé, soit à milieu continu élastique, entre les plateaux vertébraux. Ce dispositif a pour objectif le remplacement fonctionnel du disque dégénéré après son ablation, afin de restaurer la mobilité et la stabilité du segment. Il en existe plusieurs types, différents dans leur conception comme dans les matériaux qui les composent.

Il existe à ce jour un nombre important de modèles disponibles commercialement ou en cours d'étude clinique. Les prothèses sont en général composées de deux ou trois composants, le plus souvent articulés, et manufacturés à partir de matériaux à forte valeur ajoutée afin d'assurer une bonne stabilité mécanique et de limiter l'usure.

Le choix des matériaux et le design des implants influence de manière certaine la biomécanique du dispositif, et donc les résultats cliniques.

2.1. La classification cinématique

Différents modèles de prothèses discales sont actuellement disponibles. D'un point de vue cinématique, les prothèses discales sont classées en fonction de leurs degrés de liberté (Galbusera et al. 2008; Lavaste 2007; Puttlitz & DiAngelo 2005).

On distingue tout d'abord les prothèses à 3 degrés de liberté qui sont caractérisées par une articulation sphérique correspondant à un fonctionnement de type rotule. Le centre de rotation est fixe et confondu avec le centre de la rotule. Ce sont des systèmes dits contraints (Figure I-20 à gauche). En fonction du degré de couverture de la partie sphérique, il est à prévoir que des phénomènes de micro-décollement deviennent possibles, autorisant alors des mouvements de translation supplémentaires ou des micro-chocs pouvant entraîner des dégradations prématurées de la prothèse.

Dès lors qu'il existe un ou deux degrés de mobilité supplémentaire, correspondant généralement à la possibilité de translation antéro-postérieure et/ou latérale, on parle de systèmes semi-contraints (Figure I-20 au milieu). Ce sont les modèles à 4 ou 5 degrés de liberté.

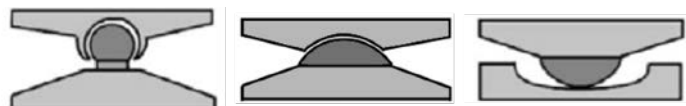


Figure I-20 : Classification de Galbusera (Galbusera et al. 2008) : à gauche système contraint, au milieu système semi-contraint, à droite système non contraint

Enfin, il existe des prothèses autorisant 6 degrés de liberté c'est-à-dire permettant des mouvements de rotation et translation dans les trois plans. Ce sont des systèmes dits non

contraints (Figure I-20 à droite), se rapprochant de la cinématique du disque intervertébral natif.

2.2. Modèles existants

Le Tableau I-2 ci-dessous présente les différents implants lombaires déjà développés.

Nom <i>Fabricant</i>	Modèle	Surfaces de contact	Classification	Disponible
MOBIDISC™ LDR		Métal/UHMWPE ¹	Non-contraint	NON
FLEXICORE™ Stryker		Métal/Métal	Contraint	NON
PRODISC™ Synthes Inc.		Métal/UHMWPE	Semi-contraint	OUI
MAVERICK™ Medtronic Ltd		Métal/UHMWPE	Semi-contraint	OUI
CHARITE™ Depuy Acromed Inc.		Métal/UHMWPE	Non-contraint	NON
LP-ESP™ FH Orthopedics		Métal/Polycarbonate Uréthane	Semi-contraint	OUI

¹ Ultra High Molecular Weight PolyEthylene

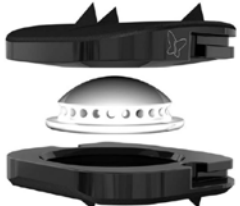
BAGUERA L™ Spineart		Métal/UHMWPE	Semi-contraint	OUI
------------------------	---	--------------	----------------	-----

Tableau I-2 : Exemples de modèles d'implants lombaires (Galbusera et al. 2008) (Sanofi 2015)

Cette liste non exhaustive montre toute la diversité des prothèses discales lombaires disponibles. Deux couples d'usure différents sont pour l'instant présents : métal/métal, et métal/polymère. Les différences de comportement de ces différents couples seront détaillées dans le paragraphe suivant. Il est intéressant de noter qu'à ce jour, aucun implant lombaire n'utilise de surface de contact en céramique, alors que les couples céramique-céramique ont déjà montré une certaine supériorité en termes de résistance à l'usure dans le domaine des prothèses de hanche.

2.3. Limites de ces modèles : enseignements tirés des prothèses de hanche

Au paragraphe précédent, il a été montré que plusieurs couples d'usure sont d'ores et déjà utilisés sur le marché des prothèses de disques lombaires. Il est intéressant de s'attacher à comparer ces différents couples d'usure. Les données manquent en ce qui concerne les prothèses intervertébrales ; il est plus aisé de se fonder sur les mesures recueillies au cours d'études de prothèses de hanche.

En s'appuyant donc sur les résultats de tests d'usure sur les prothèses de hanches en fonction des couples de frottement utilisés, une nette supériorité des couples céramique/céramique est observée (Seyler et al. 2006). Sur le graphe présenté en Figure I-21, le couple métal/métal n'est pas représenté ; en effet, les résultats catastrophiques de ce type de prothèse ont mené à l'abandon de cette solution quelques années seulement après sa mise en application.

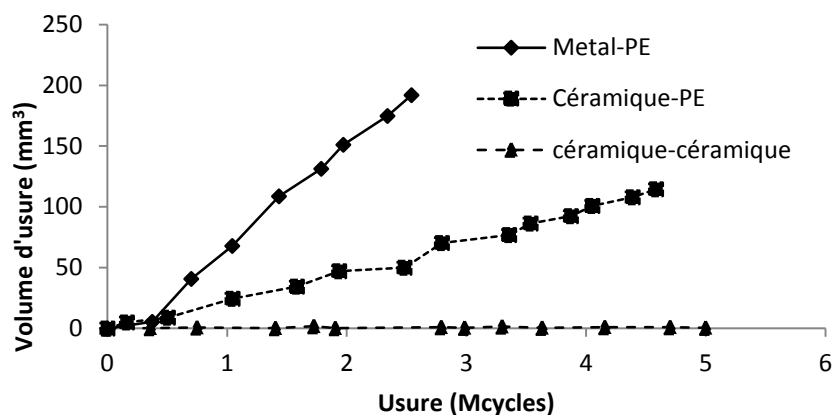


Figure I-21 : Volume d'usure en fonction du nombre de cycles d'usure pour différents couples de frottement dans les prothèses de hanche (crédit J.Chevalier)

Les débris d'usure, quelle que soit leur nature, peuvent entraîner une réaction inflammatoire de la part des tissus environnant, menant à une perte osseuse (ostéolyse) et donc à un déchaussement de la prothèse (descellement aseptique). L'intérêt général, à la fois pour le patient, le chirurgien et le fabricant, est donc de minimiser ces débris pour allonger la durée de vie des prothèses.

Au vu de ces données, il devient alors parfaitement sensé d'envisager un couple céramique/céramique pour les surfaces de frottement des prothèses intervertébrales. Des réserves sont cependant à émettre étant donné que les amplitudes de mouvement et les efforts subis par les prothèses totales de hanches restent très différents de ceux des prothèses de disques intervertébraux et il n'est pas démontré que les modes d'usure et les quantités de débris soient identiques pour ces deux types d'articulations.

Il existe cependant une revue (Veruva et al. 2014), reprenant les résultats qualitatifs de plusieurs explants sur quatre exemples de prothèses cités dans le Tableau I-2 (PRODISC-L™, CHARITE™, MOBIDISC™, MAVERICK™). Les résultats en termes de couples d'usure et de classification sont les suivants : les surfaces de contact métal-polymère avec noyau non-contraint (CHARITE™ et MOBIDISC™) ou contraint (PRODISC-L™) ont montré des preuves d'endommagement du noyau polymère, avec présence de débris d'usure de UHMWPE (et de métal dans le cas de PRODISC-L™) et une inflammation péri-prothétique avérée. Les surfaces de contact métal-métal (MAVERICK™) ont généré des débris d'usure métalliques, ainsi qu'une réponse inflammatoire. Ces résultats montrent qu'une alternative aux couples de frottement métal-polyéthylène et métal-métal serait bienvenue, pour peu que les débris soient réduits.

III. Tests et qualifications des prothèses intervertébrales

1. Les normes et critères d'acceptation

1.1. Critères d'acceptation

Une des limites des normes, utilisées sans spécification, est qu'elles ne renseignent pas sur la manière d'interpréter les résultats, ou de déterminer si un résultat particulier est un « bon » ou un « mauvais » résultat. Il est donc de la responsabilité de l'utilisateur de définir les critères d'acceptation ou non, et de confronter les résultats du test à ces critères afin de conclure sur la conformité du dispositif étudié.

Pour les implants intervertébraux, les critères d'acceptation proviennent de deux différentes sources. En effet, la FDA (Food and Drug Administration) précise que, pour qu'un nouveau dispositif soit acceptable, il doit avoir des propriétés au moins équivalentes aux produits déjà sur le marché (Graham & Estes 2009). Une première approche est donc de faire un benchmark et de tester son produit de la même manière afin de le comparer aux dispositifs pré-existants (FDA 2008). Cette approche n'est cependant valable que si le dispositif développé est comparable à ceux existants (géométrie, matériaux différents mènent à des tests différents dans l'appréciation des performances).

L'alternative à cette approche « comparative » est de définir les critères d'acceptation sur les chargements et mouvements physiologiques observés ou mesurés *in vivo* ; fondés sur les charges et cinématiques appliquées au rachis lombaire qui peuvent être trouvés dans la littérature. Malgré tout, l'interprétation des résultats biomécaniques de la littérature reste subjective et requiert que les données soient applicables à l'endroit précis du rachis qui intéresse l'utilisateur, avec un mode de chargement adapté au dispositif. Il est donc particulièrement ardu de définir un critère d'acceptation robuste même en se fondant sur les données biomécaniques de la littérature. C'est néanmoins cette approche qui sera retenue pour ce travail, les tests existants dans les normes et la littérature étant jugés insuffisants pour l'évaluation des performances des implants étudiés.

1.2. Norme sur la résistance mécanique des implants intervertébraux

La norme ASTM F-2346 (Standard Test Methods for Static and Dynamic Characterization of Spinal Artificial Discs) est la seule norme existante pour l'évaluation préclinique des dispositifs de remplacement de disques intervertébraux. Cette norme se fonde sur le

critère comparatif préconisé par la FDA, déjà évoqué ici. À la lecture de cette norme, plusieurs choses interpellent le lecteur : premièrement, l'absence de spécifications peut poser problème. Ensuite, il n'y a aucune prise en compte d'un couplage des sollicitations. En effet, comme mentionné plus haut, certains phénomènes mécaniques et physico-chimiques peuvent entrer en synergie pour dégrader le matériau d'une manière inattendue et très rapide.

Plus en détails, cette norme s'attache à expliciter différentes méthodes d'évaluation des performances mécaniques d'implants, en sollicitations cyclique et statique (F-2346 2005). Deux principaux systèmes sont mis en place : la compression axiale simple (Figure I-22) et la compression associée au cisaillement (Figure I-23). Ces deux systèmes sont fondés sur les tests effectués sur les cages de fusion (F-2267 2004).

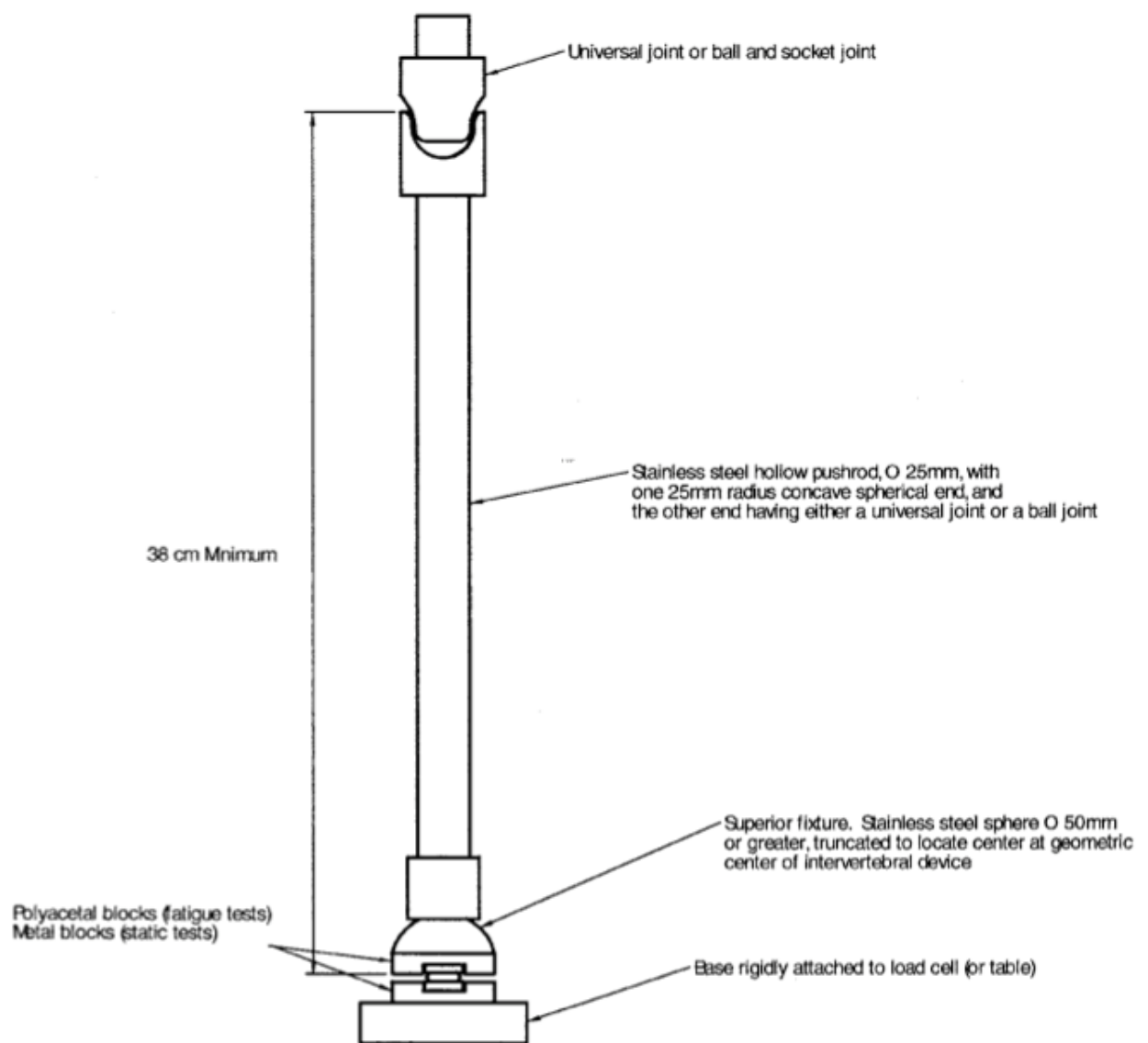


Figure I-22 : Système de compression axiale détaillé dans la norme ASTM F-2346 (F-2346 2005)

Dans le cas d'une sollicitation cyclique, l'implant est maintenu dans des blocs de Polyacétal (Polyoxyméthylène), polymère très cristallin qui présente une grande résistance à la fatigue et une excellente stabilité dimensionnelle, usinés en accord avec la géométrie de l'implant testé. L'idée est d'appliquer une force de compression, dans l'axe de la tige en acier, au centre de l'implant. L'alignement du vecteur force avec l'axe z de l'implant est assuré d'une part par la longueur de la tige, et d'autre part par les liaisons rotule des deux côtés de cette tige. La norme précise que des fréquences supérieures à 10 Hz pourraient mener à un échauffement trop important des composants. Par ailleurs, elle spécifie que la valeur maximale de force à appliquer en sollicitation dynamique ne doit pas dépasser 75% de la force à rupture observée en sollicitation statique ; les suggestions sont 25%, 50% et 75%. L'essai est reconnu comme un succès si l'implant survit après 10 millions de cycles sans détérioration majeure, sachant qu'en moyenne, un individu effectue environ 2 millions de pas par an selon l'OMS.

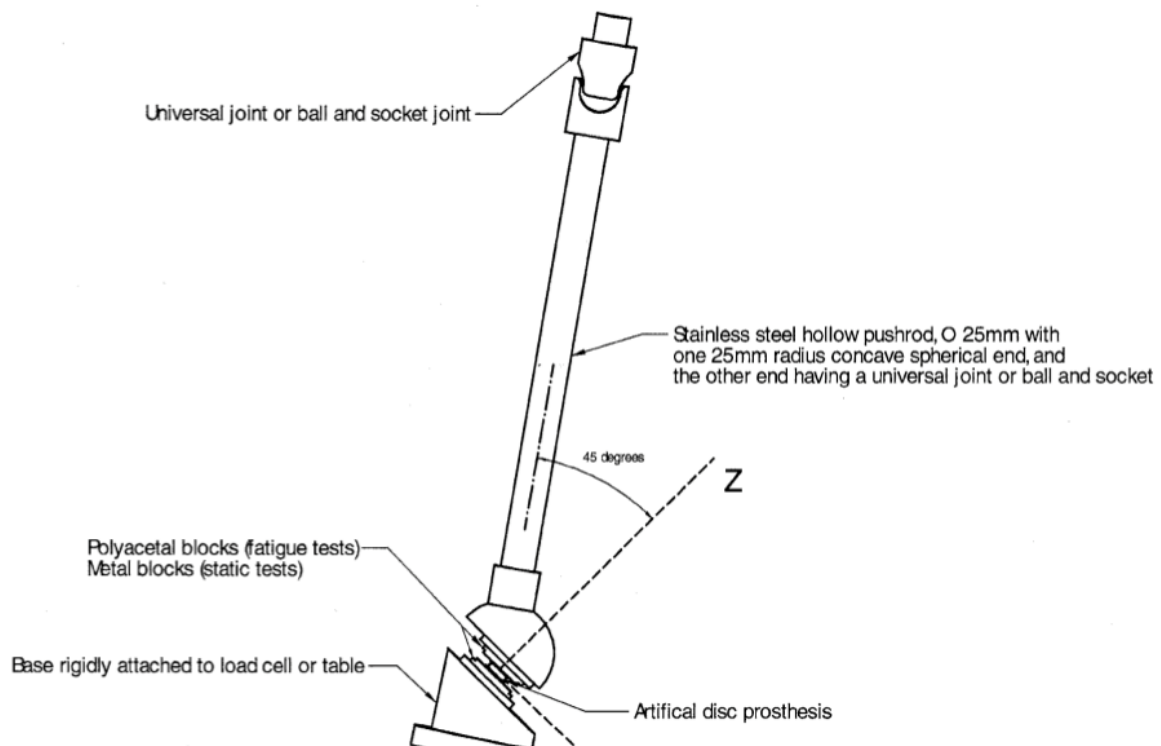


Figure I-23 : Système de compression/cisaillement détaillé dans la norme ASTM F-2346 (F-2346 2005)

Le montage utilisé pour la sollicitation compression/cisaillement de la Figure I-23 est en substance le même que pour la compression axiale détaillée en Figure I-22, excepté pour l'orientation de l'implant qui est orienté à 45° par rapport à l'axe du vecteur force, créant ainsi une composante de cisaillement de même valeur que la force axiale et passant par le centre géométrique de l'implant.

Les valeurs et la géométrie des tests présentés dans cette norme seront un point de départ dans la construction du test développé durant ce travail.

2. Les tests utilisés

Les protocoles de test pour attester la bonne tenue des implants aux sollicitations du rachis sont en plein développement. Dans leurs articles, Goel et Wilke (Goel 2006; Wilke et al. 1998) énumèrent les différents aspects que doit présenter un test d'implants spinaux selon eux : prise en compte de la biocompatibilité, robustesse de l'interface implant-os, et enfin résistance mécanique de l'implant.

Au cours de leur étude, ils préconisent l'utilisation d'un segment humain prélevé sur cadavre dans lequel est inséré l'implant à tester. Les vertèbres sont alignées grâce à une pré-charge et le test mécanique à proprement parler est un test de fatigue cyclique dans l'axe de la colonne.

La plupart des tests mesurant les performances mécaniques d'implants relevés dans la littérature sont de même nature. Par ailleurs, de très nombreux tests de la littérature visent à mesurer la mobilité de la colonne ou de l'implant, en termes de rotations dans les plans de référence, et ne seront pas développés ici.

Un autre test intéressant développé par Le Huec (LeHuec et al. 2003) prend en compte l'absorption des chocs dans les implants intervertébraux. Cependant, ici encore la sollicitation est uniquement axiale : les auteurs s'intéressent à l'absorption des chocs dirigés dans l'axe de la colonne, lorsque tous les composants de la prothèse sont en contact. Un possible décollement des deux parties de l'implant, aussi appelé décoaptation, n'est donc pas pris en compte dans ce type de test.

Dans la lignée des travaux de Gremillard sur la caractérisation des prothèses de hanche (Gremillard et al. 2013), un nouveau test *in vitro* d'implants spinaux prenant en compte à la fois les contraintes axiales de fatigue cyclique, mais aussi le milieu environnant (température, liquide synovial), l'usure, le vieillissement et la décoaptation serait une vraie innovation dans le champ de la biomécanique des implants. Dans cette optique, il est intéressant de se fonder sur l'expérience acquise grâce aux essais réalisés sur les prothèses totales de hanche, qui seront développés dans la suite de ce chapitre.

3. La prothèse totale de hanche, base de la construction d'un test multiphysique amélioré

3.1. Sollicitations et tests

Les sollicitations subies par une prothèse de hanche sont multiples et complexes.

3.1.1. Biomécanique de la hanche : efforts et mouvements

La hanche est évidemment sollicitée lors de la station debout, de la course et de la marche, ainsi que dans toutes les situations physiologiques où le poids du haut du corps repose sur l'articulation. On se propose ici de résumer rapidement les différents efforts et mouvements subis par la hanche lors de ces situations.

L'articulation de la hanche est, d'un point de vue mécanique, une liaison rotule, avec trois degrés de liberté en rotation. Elle permet par ailleurs du glissement comme lors des rotations internes/externes de la cuisse où, pour accommoder le mouvement, la tête du fémur glisse dans la cavité de du bassin (Figure I-24). La stabilité globale de l'articulation est assurée par son environnement musculaire et ligamentaire.

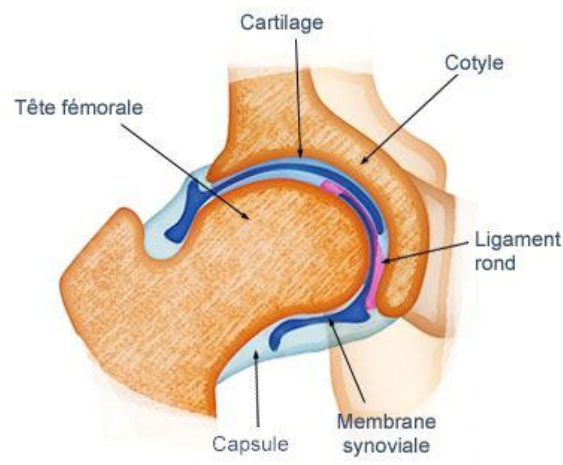


Figure I-24 : Articulation de la hanche (FuturaScience 2015)

Le Tableau I-3 reprend les différents résultats de la littérature obtenus sur patients implantés. Les efforts sont exprimés en pourcentage du poids total du corps (%P).

mouvement	marche				descente d'escaliers			
<i>vitesse (m/s)</i>	<i>0,76</i>	<i>1,24</i>	<i>1,73</i>	<i>1,94</i>	<i>0,76</i>	<i>1,24</i>	<i>1,73</i>	<i>1,94</i>
(Bergmann et al. 1993)	280	445	550					
(Bergmann et al. 1995)	304	381		493	304	352	393	446
(Bergmann et al. 2001)	242	238	250			260		
(Duda et al. 1997)	270							
(Heller et al. 2001)		270						
(Stansfield & Nicol 2002)		441				424		
(Stansfield & Nicol 2002)		320				420		
(Stansfield et al. 2003)	200		400					
F_{max} moyenne (%P)	260	350	400	493	304	364	393	446

Tableau I-3 : Efforts (en pourcentage du poids du corps) subis par la hanche lors de la marche et de la descente d'escaliers trouvés dans la littérature, les références sont indiquées dans le tableau

Les résultats rassemblés dans ce tableau montrent que la marche rapide peut amener des charges de presque cinq fois le poids du corps sur l'articulation de la hanche. Ces efforts sont de plus à combiner avec les mouvements de rotation de la tête du fémur dans l'os du bassin. Par ailleurs, la descente d'escaliers ne semble pas engendrer d'efforts supplémentaires notables sur l'articulation.

Il existe des machines d'essai conçues pour l'évaluation *in vitro* des prothèses de hanche et qui prennent en compte à la fois les charges et les mouvements de l'articulation. On les appelle les simulateurs de marche, notamment développés par les sociétés MTS[®], AMTI[®] et ProSim[®]. Les paramètres des essais par simulateurs de marche sont tirés des valeurs maximales de charge regroupées dans le Tableau I-3.

3.1.2. La prothèse de hanche : design et décoaptation

Les prothèses de hanche sont de nos jours composées de quatre éléments différents : le métal-back, fixé dans l'os du bassin et servant de liaison entre ce dernier et la cupule ; la tête et la cupule, qui constituent les surfaces de contact de l'implant et à travers lesquelles le mouvement est permis ; et enfin la tige fémorale, sur laquelle est fixée la tête par l'intermédiaire d'un cône morse. Ces différents éléments sont présentés en Figure I-25.

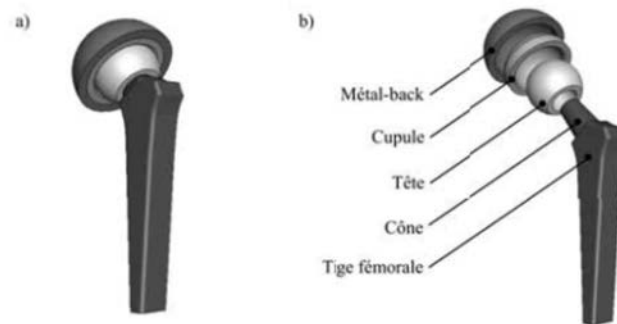


Figure I-25 : Prothèse totale de hanche (PTH) a) vue assemblée b) vue éclatée (Hausselle 2007)

Lors de la pose d'une PTH, le ligament de la tête fémorale (« ligament rond sur la Figure I-24) est coupé afin de permettre l'accès à l'articulation pour le chirurgien. La conséquence de cet acte chirurgical est que la tête n'est plus reliée à la cupule comme pour la hanche physiologique ; un phénomène de micro-séparation, aussi appelée décoaptation, peut alors avoir lieu lors de certains mouvements, comme indiqué en Figure I-26. Cette micro-séparation n'apparaît ni dans l'articulation saine, ni dans les PTH dans lesquelles la tête et la cupule sont maintenues en contact permanent.

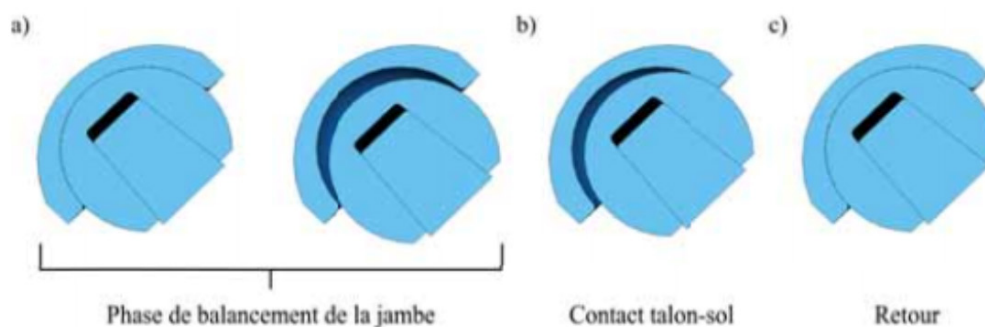


Figure I-26 : Phénomène de décoaptation a) décollement de la tête b) impact de la tête sur le bord de la cupule c) relogement de la tête dans la cupule (Dennis et al. 2001)

La hauteur moyenne de la décoaptation est de 3,3 mm et peut drastiquement augmenter les contraintes induites dans les PTH (Lombardi et al. 2000; Dennis et al. 2001). Les conditions d'usure sont elles aussi très différentes puisqu'au lieu d'un frottement simple entre la tête et la cupule, une friction du bord de la cupule sur la surface sphérique de la tête provoque un « creusement » de cette surface.

Le phénomène de décoaptation commence à être pris en compte lors des essais *in vitro* sur simulateurs de marche et les premiers résultats montrent une usure plus importante dès lors que la décoaptation augmente (Nevelos et al. 2000; Fisher et al. 2003; Stewart et al. 2003; Hausselle 2007), et plus en accord avec l'usure des systèmes implantés. En effet, des bandes d'usure sont visibles comme sur la Figure I-27, à la fois sur la tête et sur la cupule de la prothèse (ici en alumine) d'un explant, alors qu'elles n'apparaissent pas en 'frottement simple'.

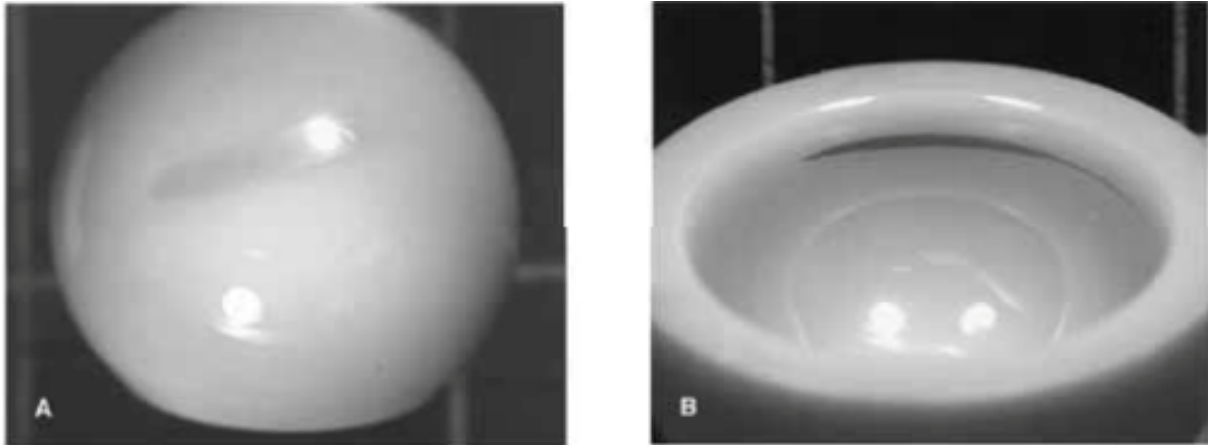


Figure I-27 : Photos d'un tête A et d'une cupule B explantées, en alumine (Walter et al. 2004)

La question à se poser ici est : existe-t-il un phénomène de décoaptation dans le cas d'un implant intervertébral ?

La réponse n'est à ce jour pas connue formellement. Par contre, le fait est que l'approche chirurgicale dégrade ici aussi les ligaments porteurs des vertèbres. Ils sont distendus sinon rompus, et une plus grande liberté de mouvement est permise dans l'axe de la colonne. On peut alors imaginer qu'un déplacement relatif des deux parties de l'implant peut arriver lors d'efforts ponctuels particuliers. Par ailleurs, plusieurs auteurs ont reporté que les implants intervertébraux devraient être testés en absorption de chocs (Lee et al. 1991; Steffee 1991; Enker et al. 1993; Kostuik 1997), ce qui va dans le sens d'une possible décoaptation, ou en tout cas nous renseigne sur le fait que plusieurs auteurs l'envisagent, au moins par mesure de précaution.

3.2. Effet de l'usure sur le vieillissement et inversement, un phénomène de couplage

Dans leurs travaux, Brown, Douillard, Gremillard et d'autres (Brown et al. 2008; Douillard et al. 2012; Gremillard et al. 2013) ont montré qu'il pouvait exister un phénomène de couplage entre plusieurs phénomènes de dégradation des céramiques. Ces auteurs ont étudié de manière plus poussée les surfaces de contact de prothèses de hanche (tête et cupule) en zircone orthopédique.

Des études comparatives menées *in vivo* sur la 3Y-TZP et l'alumine orthopédiques ont montré qu'à court terme dans des contacts céramique/céramique, les têtes de prothèse en zircone génèrent moins de débris que celles en alumine (Cales 2000). Cette tendance s'inverse dès lors que les études sont menées sur du long terme (Clarke 2006) car la zircone vieillit plus aux endroits où elle est sollicitée en frottement ; le vieillissement induit une rugosité de surface (gonflement de surface dû à la transformation ainsi qu'une

microfissuration entraînant un arrachement de grains), comme illustré en Figure I-28, ce qui crée des débris d'usure.

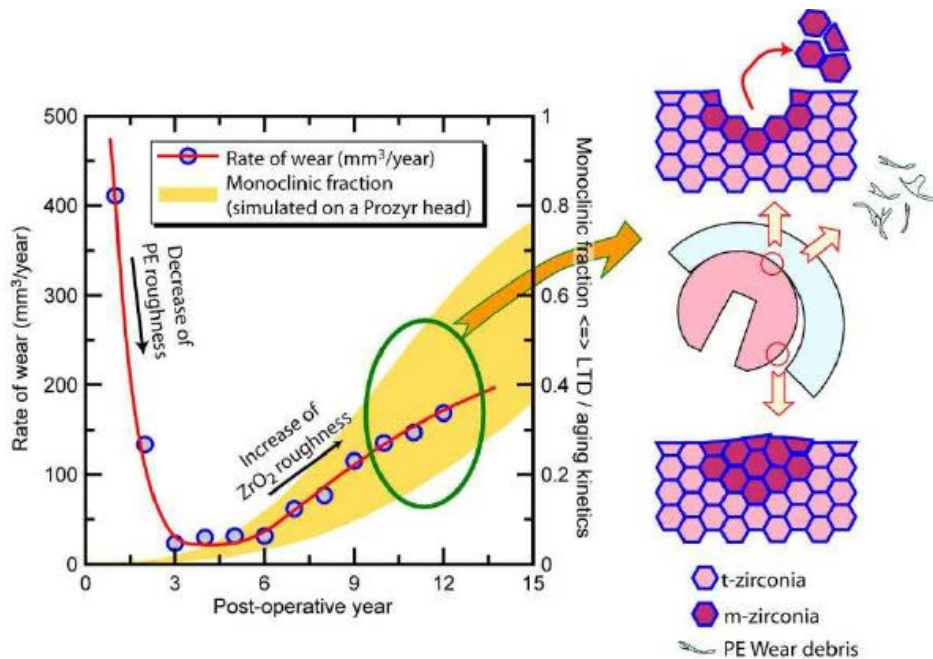


Figure I-28 : Effet du vieillissement sur l'usure : augmentation de la rugosité due à la transformation de phase, induisant une augmentation de l'usure (Chevalier et al. 2007)

Pour illustrer ce phénomène, la Figure I-29 suivante montre des microphotographies d'une tête de prothèse de hanche en 3Y-TZP explantée après 5 ans de service.

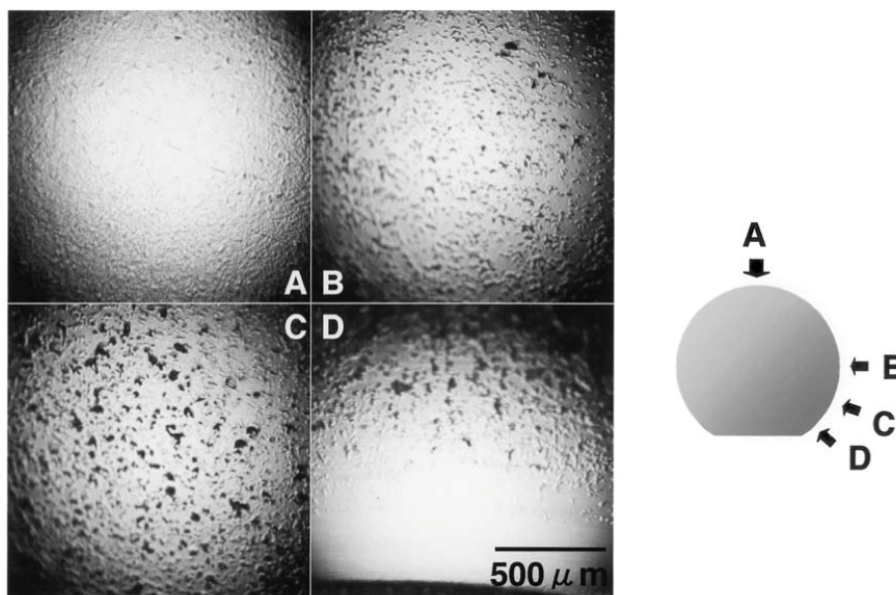


Figure I-29 : État de surface d'une tête de prothèse de hanche (implantée 5 ans) avec : A le pôle, B l'équateur, C 5 mm sous l'équateur et D bord inférieur de la prothèse (Haraguchi et al. 2001)

On voit bien que les zones les plus affectées sont celles qui subissent du vieillissement et de l'usure combinés (zones B et C).

L'usure a aussi un effet sur le vieillissement comme illustré en Figure I-30, où les cinétiques de vieillissement d'une tête de PTH subissant usure et vieillissement alternés (courbe noire) sont bien plus importantes que celles d'une prothèse non usée (courbe bleue). Il y a donc effectivement couplage entre ces deux sollicitations.

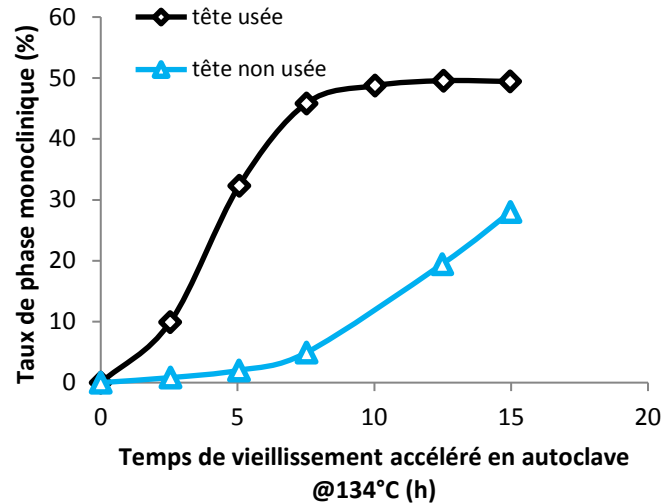


Figure I-30 : Effet de l'usure sur le vieillissement : cinétiques de vieillissement pour plusieurs têtes de PTH (Douillard et al. 2012)

En ce qui concerne les prothèses totales de hanche, de nouveaux tests sont en cours de mise en œuvre, notamment une thèse réalisée aux Mines de St Etienne (en collaboration avec le laboratoire MATEIS de l'Insa de Lyon) par A.Perrichon, qui intègre à la fois la fatigue cyclique (simulateur de marche classique), la décoaptation et le vieillissement de têtes et cupules en céramique. Ces tests s'inspirent de ceux déjà réalisés au sein du laboratoire MATEIS de l'INSA de Lyon. La présente étude s'oriente donc vers de tels tests combinant fatigue, usure, vieillissement et micro-séparation appliqués aux prothèses intervertébrales lombaires.

IV. Matériaux céramiques pour les prothèses lombaires : la zircone et ses composites

1. Généralités sur la zircone

1.1. Introduction

La zircone est le nom généralement utilisé pour l'oxyde de zirconium dont la formule est ZrO_2 . C'est une céramique qui est relativement difficile à élaborer, notamment à cause de ses changements cristallographiques. La zircone présente trois différentes configurations cristallographiques : monoclinique, quadratique et cubique, dont les domaines de stabilité sont présentés en Figure I-31.



Figure I-31 : Domaines de stabilité des phases de la zircone pure (Gremillard 1993)

La transformation quadratique-monoclinique induite au cours du refroidissement vers $1170^{\circ}C$ (q - m) génère d'importantes contraintes de cisaillement et une augmentation du volume de la maille d'environ 4%. Ces déformations de relativement grande importance sont impossibles à accommoder pour une pièce dense. Les pièces explosent ou se désintègrent lors du refroidissement.

Il existe alors deux différentes solutions pour la fabrication de pièces denses en zircone : la limitation de la température de frittage dans le domaine monoclinique ($T < 1170^{\circ}C$), ou l'ajout de dopants. Cette dernière solution a été explorée pour la première fois dans le domaine des réfractaires par Ruff et Ebert (Ruff & Ebert 1929) en 1929, qui observent les phases cristallines de la zircone, obtenue à différentes températures, après ajout d'un petit pourcentage d'oxyde de magnésium MgO . Ils mettent ainsi en évidence la stabilité à l'ambiante de la phase quadratique, stabilité relative étant donné que les cristaux retournent à l'état monoclinique après chauffage à $600^{\circ}C$.

Les mêmes auteurs ont alors testé différents dopants, et ceux qui ont été retenus, étant des stabilisants de la phase quadratique à température ambiante, sont l'oxyde de calcium CaO , l'oxyde de scandium Sc_2O_3 , l'oxyde d'yttrium Y_2O_3 et l'oxyde de cérium CeO_2 . La zircone ainsi stabilisée est appelée TZP pour « Tetragonal Zirconia Polycrystal ».

La nuance la plus utilisée est la zircone dite « yttrée », dopée à l'oxyde d'yttrium Y_2O_3 . On parle alors de Y-TZP, plébiscitée en raison de sa résistance à la rupture très élevée (parfois supérieure à 1 GPa). Remarquons que de nombreuses études ont aussi été menées sur la stabilisation à l'oxyde de cérium (Ce-TZP).

1.2. La zircone en orthopédie

La zircone dopée à l'yttrium a été la première céramique utilisée massivement dans la production de têtes de prothèses totales de hanches. Cette application a commencé au début des années 1980 et se justifiait du fait des bonnes propriétés de biocompatibilité, d'usure, de ténacité et de résistance de ce matériau. Cependant, l'utilisation de Y-TZP pour cette application a été stoppée en 2001, à cause d'un nombre important de ruptures prématurées de têtes de prothèses de hanche implantées (Chevalier et al. 2007).

En effet, la métastabilité de la phase quadratique à température ambiante, qui est responsable du renforcement par transformation de phase, est aussi à l'origine d'un phénomène beaucoup moins bénéfique pour les applications structurales en milieu humide : la transformation q-m rapide à la surface de la pièce en présence d'eau. Ce phénomène est appelé vieillissement et sera détaillé plus loin.

1.3. La transformation de phase (q-m) de la zircone

C'est peut-être le phénomène qui a suscité le plus de publications à propos de la zircone.

1.3.1. Stabilité de la phase quadratique à température ambiante

Lors de la stabilisation de la phase quadratique par ajout d'un dopant, l'évolution des domaines de stabilité avec le taux de dopant peut être représentée dans un diagramme de phase. Le diagramme de phase de la zircone dopée à l'yttrium est présenté en Figure I-32 et celui de la zircone dopée au cérium est présenté en Figure I-33.

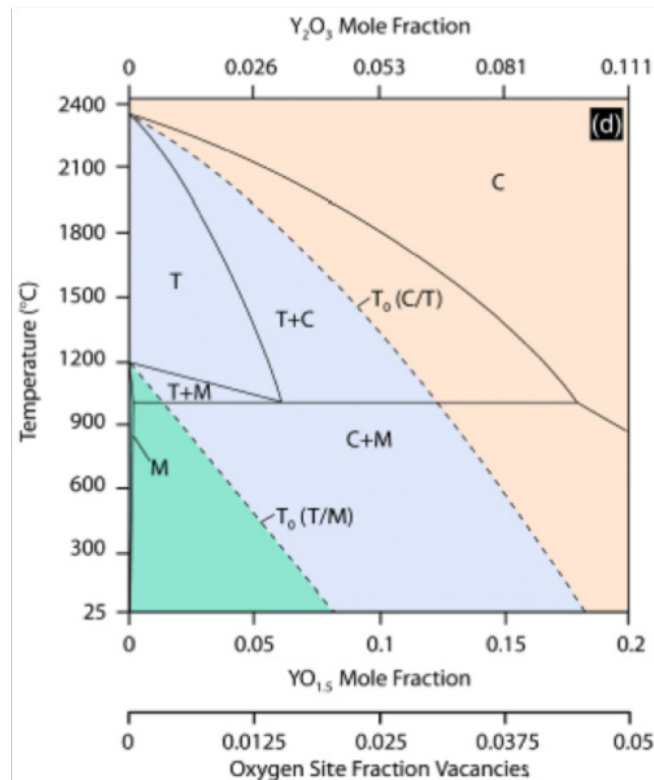


Figure I-32 : Diagramme de phase du système ZrO_2 - Y_2O_3 - les lignes pointillées représentant le diagramme métastable (Chevalier, Gremillard, et al. 2009)

Selon le diagramme d'équilibre (en lignes continues sur la Figure I-32), la phase quadratique n'est pas censée exister à température ambiante. En effet, toujours en suivant le diagramme de la Figure I-32, on constate que, sous la température de l'eutectoïde, les phases attendues sont une phase cubique riche en dopant, et une phase monoclinique, dont la concentration en dopant s'approche de zéro. Ces deux phases seraient en outre non miscibles. En réalité, l'équilibre thermodynamique à des températures inférieures à 1500°C ne peut être atteint que sur des temps extrêmement longs, dus aux vitesses de diffusion des ions dans la phase quadratique très faibles. Ces faibles vitesses de diffusion ont pour effet de transformer un refroidissement standard en trempe du matériau et donc de figer les structures et compositions obtenues à haute température et de la rendre métastable à température ambiante. Cet effet est à l'origine du diagramme de phase métastable représenté en lignes pointillées sur la Figure I-32. Intéressons-nous maintenant aux phénomènes de stabilisation de la phase quadratique à température ambiante.

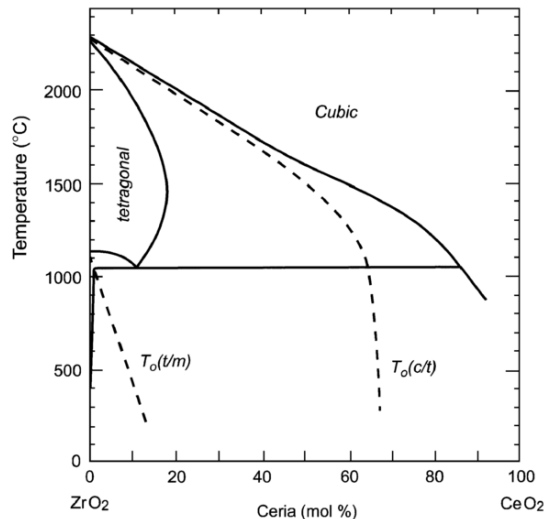


Figure I-33 : Diagramme de phases du système ZrO₂-CeO₂ (Chevalier, Gremillard, et al. 2009), à partir des données de Yashima (Yashima et al. 1996)

1.3.2. Mécanismes de stabilisation de la zirconite

Comme évoqué plus haut, différents éléments d'alliage ont été envisagés et utilisés pour stabiliser la zirconite en phase quadratique à température ambiante. Les mécanismes de stabilisation ont été étudiés par plusieurs auteurs, notamment Ho (Ho 1982) et Li (Li et al. 1994; Li et al. 94AD; Li & Chen 1994). Dans ce travail, nous nous intéressons principalement aux zirconites dopées à l'yttrium et au cérium, qui feront l'objet des prochains paragraphes.

Tout d'abord, dans de la zirconite pure en l'absence de dopants, les ions Zr⁴⁺ du réseau sont entourés de 8 ions oxygènes plus volumineux (Figure I-34). Cette densité importante d'anions oxygène est plutôt défavorable à la stabilisation en phase quadratique. Il faut donc essayer de limiter cette forte densité d'atomes d'oxygène autour des ions zirconium en limitant leur nombre (création de lacunes d'oxygène par l'ajout d'un dopant trivalent, cas de l'yttrium) et/ou en augmentant la distance zirconium-oxygène (encombrement stérique par ajout d'un ion de plus grand rayon, qui augmente sensiblement les distances entre atomes dans la maille, c'est le cas du cérium).

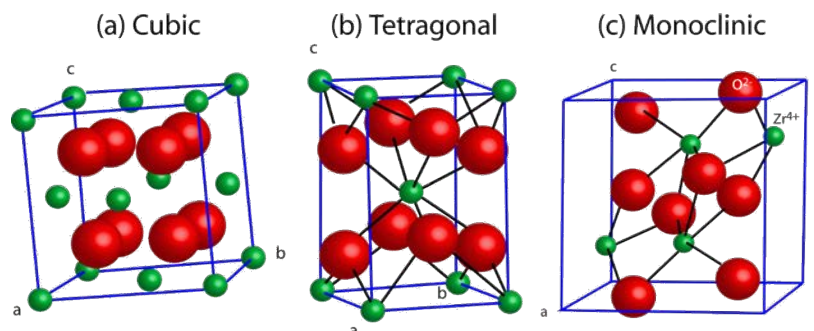


Figure I-34 : Mailles cubique, quadratique et monoclinique de la zirconite en l'absence de dopants (en vert Zr⁴⁺, en rouge O²⁻) (Gremillard 1993)

Zircone stabilisée à l'yttrium

L'yttrium est introduit dans le réseau sous forme de cations trivalents (les ions Y^{3+}). De son côté, le réseau est composé d'ions oxygène (O^{2-}) et zirconium (Zr^{4+}). Afin d'assurer la neutralité électronique du cristal, des lacunes d'oxygène sont générées, favorisant ainsi la stabilisation de la phase quadratique. La taille relativement importante des ions yttrium a aussi tendance à dilater le réseau, ce qui revient à diminuer la densité d'ions oxygène autour des ions zirconium, et donc à faciliter aussi la stabilisation.

Zircone stabilisée au cérium

Les ions cériums sont tétravalents et volumineux (ions Ce^{4+}) ; ils n'introduisent donc pas de lacunes d'oxygène mais stabilisent la maille quadratique par encombrement, en éloignant les ions oxygène des ions zirconium du réseau. A noter que l'absence de lacunes d'oxygène est bénéfique pour la résistance au vieillissement du matériau. Seconde remarque, du fait d'un mécanisme unique de stabilisation, la quantité de dopant nécessaire pour un même taux de stabilisation est sensiblement supérieure dans le cas du cérium (il faut 10 %mol de cérium pour stabiliser autant que 3 %mol d'yttrium). Enfin, le cérium existe aussi sous la forme d'ions trivalents, surtout à haute température en atmosphère pauvre en oxygène ; la présence de ces ions trivalents peut déstabiliser la phase quadratique car ceux-ci sont très mobiles à haute température, et ont donc tendance à ségréger aux joints de grains, appauvrissant les grains en stabilisant. Ce phénomène rend la fabrication de zircone dopée au cérium peu aisée.

1.3.3. Vieillissement de la zircone à température ambiante

Le défaut principal de la zircone est sa dégradation à température ambiante, en présence d'eau. Ce phénomène a été notamment décrit par Chevalier (Chevalier et al. 1999) pour la zircone dopée à l'yttrium. En effet, les lacunes d'oxygène jouent un rôle prépondérant dans le phénomène de vieillissement ; les zircons dopés au cérium par exemple (s'il reste tétravalent) ne sont pas censés présenter cette caractéristique délétère.

Le principe du vieillissement est le suivant : en surface, en présence d'eau, les ions hydroxyle diffusent dans la maille en suivant le « chemin » créé par les lacunes d'oxygène. Cette diffusion d'ions hydroxyle va créer des contraintes internes (par variation des paramètres de maille du réseau) qui déstabilisent la phase quadratique en phase monoclinique. À ce phénomène s'ajoute le fait que ces ions hydroxyle re-remplissent les lacunes d'oxygène, ce qui déstabilise plus directement encore la phase quadratique (la densité d'ions oxygène augmente aux abords des ions zirconium). La transformation commence généralement au niveau des joints de grains (Deville 2004), puis s'étend à l'intérieur des grains. Une fois un grain totalement transformé, toute la surface de la pièce va suivre, selon un mécanisme de germination-croissance détaillé en Figure I-35. En effet,

la transformation d'un grain entraîne une augmentation de son volume, créant donc des contraintes de traction sur les grains voisins, favorisant ainsi leur déstabilisation en phase monoclinique. La transformation va aussi s'étendre en volume sur quelques dizaines de microns. Ceci est dû aux microfissurations induites par les changements de volumes entraînés par les transformations q-m ; microfissurations qui sont un chemin préférentiel de diffusion de l'eau en volume, comme expliqué en Figure I-36.

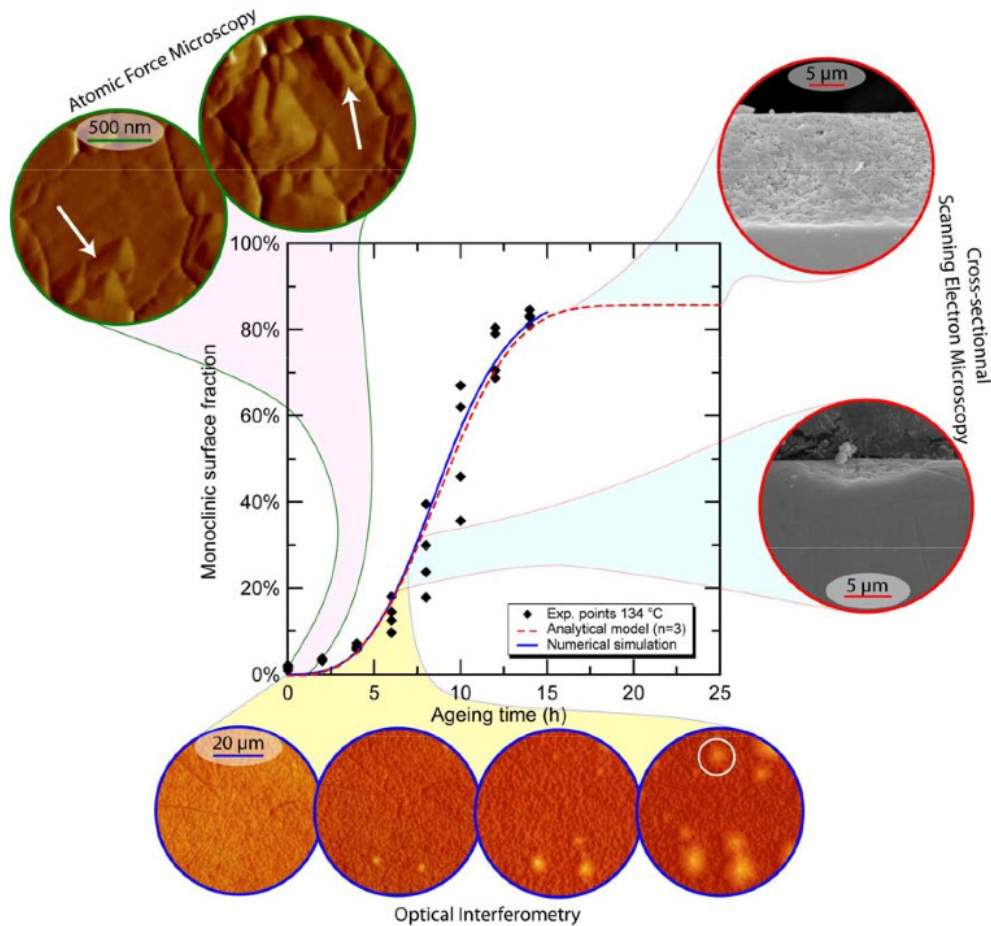


Figure I-35 : Description de la transformation q-m à différentes étapes et mesurée avec différentes techniques. Figure centrale : évolution typique du taux de phase monoclinique avec le temps de vieillissement (en autoclave à 134 °C) mesurée par diffraction des rayons X, accompagnée de modélisations numériques ou analytiques. Coin supérieur gauche : début de la transformation observé par microscopie à force atomique, montrant que la transformation commence aux joints multiples avant de se propager dans le reste du grain. En bas : observations en interférométrie optique de la cinétique de germination - croissance. A droite : croissance en volume d'un spot monoclinique observée par MEB. (Chevalier et al. 2007)

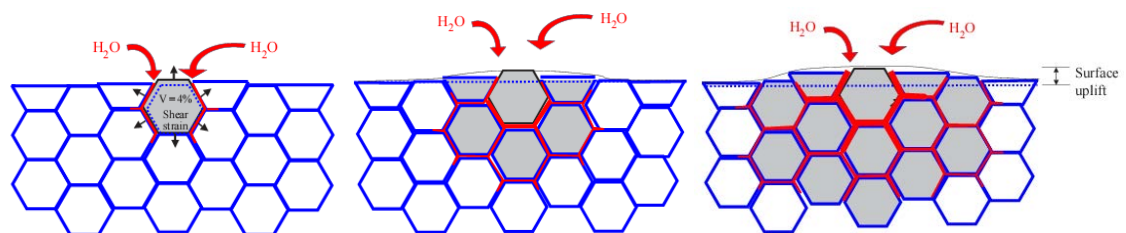


Figure I-36 : Transformation se propageant de grains à grains en surface ; création d'un réseau de microfissures et diffusion de l'eau en volume (Chevalier 2006)

1.3.4. Renforcement par transformation de phase

Ce n'est que dans les années 1970 que des auteurs ont utilisé avec succès la transformation de phase de la zircone (Garvie et al. 1975) pour le renforcement de ses propriétés mécaniques. En effet, c'est une des principales qualités de la zircone que de se transformer sous contrainte. Cette transformation, s'accompagnant d'une augmentation de volume ($\Delta V \approx 4\%$), va être à l'origine de contraintes de compression, bénéfiques dans la tenue mécanique sous sollicitation de traction. La transformation apparaît en fond de fissure, l'augmentation de volume permettra donc de tendre à refermer cette fissure, ou au moins à ralentir sa progression. Ce phénomène est appelé renforcement par transformation de phase, dont le principe est illustré en Figure I-37 et dont un exemple est présenté en Figure I-38. La transformation induite par les contraintes en fond de fissure peut conduire à un comportement macroscopique non-fragile de la zircone, ce qui constitue une exception parmi les céramiques.

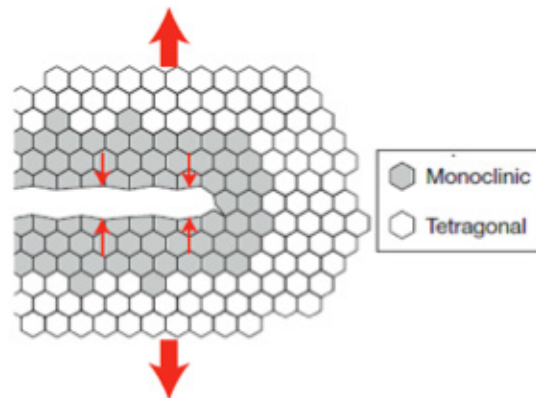


Figure I-37 : Illustration de la mise en compression d'une fissure suite à la transformation de phase sous contrainte (Chevalier & Gremillard 2011)



Figure I-38 : Transformation de phase autour d'une fissure (voir l'entaille prolongée par une fissure issue d'une indentation Vickers) se propageant dans une zircone dopée à l'yttrium lors d'un essai de double torsion (El Attaoui 2003)

1.3.5. Transformation de phase : vieillissement ou renforcement ?

Le renforcement par transformation de phase et le vieillissement à température ambiante en présence d'eau de la zircone ne sont que les deux facettes d'une même médaille. En effet, la transformation de phase n'est bénéfique au comportement général du matériau que si elle intervient de manière locale sous l'action de contraintes mécaniques appliquées et/ou en fond de fissure. Elle s'effectue au détriment du matériau si elle se développe à partir de la surface, en présence d'eau, en entraînant la création d'un réseau de microfissures. Tout le jeu est donc de favoriser la transformation sous contrainte (juste avant ou pendant la propagation d'une fissure) tout en limitant voire supprimant la transformation indésirable en présence d'eau.

2. Optimisation de la zircone : développement de composites à base de zircone dopée à l'Oxyde de Cérium

Au fil des ans, plusieurs approches ont été tentées afin de pallier les différents défauts des TZP, et ainsi d'obtenir le meilleur compromis entre tenue au vieillissement d'une part et propriétés mécaniques d'autre part.

Une première approche développée principalement en orthopédie concerne les ZTA (pour Zirconia Toughened Alumina), où des grains de TZP sont dispersés dans une matrice d'alumine, comme présenté sur une image MEB en Figure I-39. Il s'agit classiquement de Y-TZP. La présence de grains de zircone transformables sous contrainte augmente la résistance mécanique et la ténacité de l'alumine. Par ailleurs, le vieillissement, même s'il existe dans le cas des composites impliquant de la zircone yttrée, est contenu en termes de cinétiques et d'impact sur les composants (Chevalier, Grandjean, et al. 2009). Ces céramiques sont à ce jour les plus utilisées en orthopédie pour les prothèses de hanche et commercialisées notamment par la société CeramTec AG.

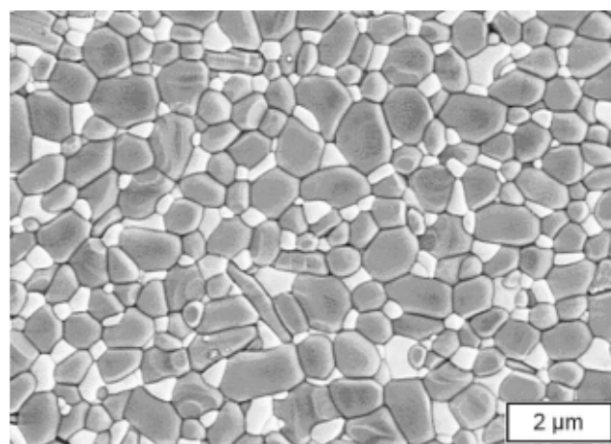


Figure I-39 : Microstructure d'une ZTA (BIOLOX Delta® développée par CeramTec AG) avec la zircone en blanc et la matrice d'alumine en noir (Chevalier, Grandjean, et al. 2009)

Une seconde approche, qui va nous intéresser plus particulièrement au cours de ce travail, est le développement de composites à base de Ce-TZP.

En effet, afin d'éviter toute question liée au vieillissement à température ambiante en présence d'eau, il est possible de substituer l'yttrium par le cérium (dans son état tétravalent) lors du dopage de la zircone. Comme expliqué plus haut, il n'y a alors pas de lacunes d'oxygène introduites dans le réseau. Le matériau est ainsi plus résistant à la dégradation en présence d'eau. Par contre, la Ce-TZP présente malheureusement une contrainte maximale d'utilisation plus faible que la Y-TZP, d'une part car les grains sont trop gros, et d'autre part car sa forte transformabilité sous contrainte limite la contrainte maximale admissible comme cela sera décrit dans les prochains paragraphes.

2.1. Propriétés des Ce-TZP

2.1.1. Introduction

Les propriétés mécaniques de la Ce-TZP présentent deux inconvénients majeurs : une dureté modeste, et une moindre contrainte à la rupture au regard des valeurs de la Y-TZP. Par contre, cette céramique possède une ténacité relativement élevée (El Attaoui 2003), et une grande résistance au vieillissement (Deville 2004). Les taux d'oxyde de cérium (CeO_2) varient de 9 à 16 mol%. En deçà, la stabilisation de la phase quadratique n'est pas suffisante ; au-delà la phase quadratique sera sur-stabilisée, faisant chuter la ténacité (phénomène de renforcement par transformation de phase inhibé). La composition la plus utilisée est la 12Ce-TZP. Les principales propriétés mécaniques de la 12Ce-TZP sont résumées dans le Tableau I-4.

	Ténacité <i>MPa√m</i>	Résistance à la rupture <i>MPa</i>	Dureté Vickers	Module d'Young <i>GPa</i>
3Y-TZP	5,4	1000	1200-1300	210
12Ce-TZP	7,8	600	1000-1100	190

Tableau I-4 : Comparatif des principales propriétés de la 3Y-TZP et de la 12Ce-TZP (Gremillard 1993)

La microstructure de la Ce-TZP est difficile à optimiser, et la taille de grains est rarement inférieure à 1 μm (Lee & Kang 2000; Latella et al. 2002). Nous verrons que cela influence grandement la contrainte à la rupture du matériau.

Concernant le vieillissement, il a été expliqué qu'au vu du mécanisme de stabilisation par encombrement, l'ajout de cérium à la zircone n'apporte pas de surplus de lacunes d'oxygène lors du dopage. Cependant, le cérium peut être réduit (Ce^{4+} en Ce^{3+}) à haute température et sous atmosphère réductrice, vide, gaz inerte, pauvre en oxygène (Huang et al. 2003; Huang et al. 2005). Si une partie du cérium est réduite, des lacunes d'oxygène apparaissent pour assurer la neutralité électronique du cristal ; rendant par là-même le

vieillissement possible. Les cinétiques de vieillissement sont par contre beaucoup plus lentes que dans la Y-TZP (Figure I-40).

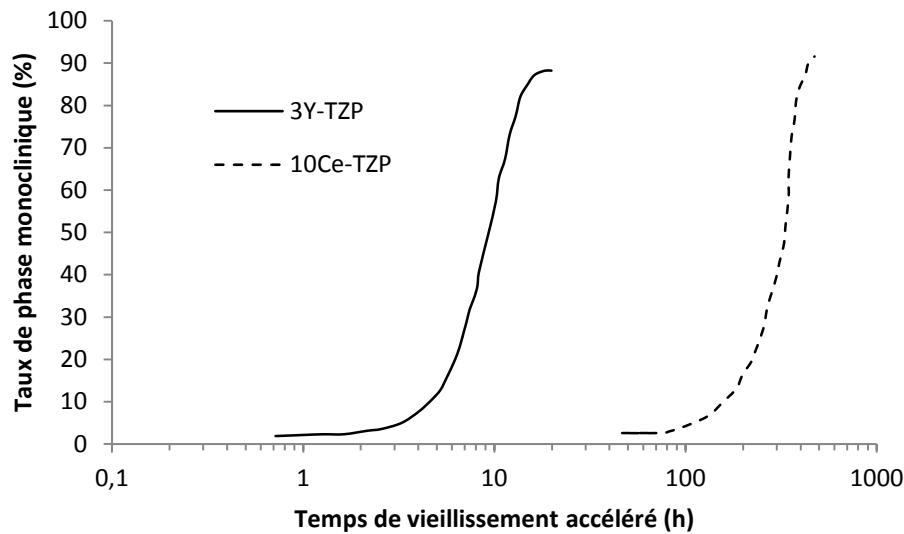


Figure I-40 : Cinétiques de vieillissement accéléré en autoclave (134°C, 2 bar) pour la Y-TZP et la Ce-TZP (Chevalier & Gremillard 2009)

2.1.2. Comportement mécanique

La Ce-TZP est une céramique qui présente la caractéristique, comme évoqué plus haut, de se transformer sous contrainte. Ce comportement particulier implique un compromis nécessaire entre résistance et ténacité (Swain & Rose 1986). Ce concept peut être illustré en se fondant sur les propriétés d'une céramique peu transformable d'une part (la transformation restant confinée en fond de fissure, lorsque celle-ci commence à se propager), et très facilement transformable (transformation avant même fissuration) d'autre part.

Dans le cas d'une transformation associée à une fissuration préalable, la céramique reste fragile (il y a augmentation de la ténacité, mais le comportement reste élastique-fragile) et la résistance est pilotée par la taille des défauts suivant la loi de Griffith qui relie la ténacité K_{IC} et la résistance σ_f :

$$\sigma_f = \frac{K_{IC}}{Y\sqrt{a}}$$

Avec a la longueur de fissure initiale, et Y un facteur de forme dépendant de la répartition des contraintes et de la géométrie de la fissure.

À l'inverse, lorsque la transformation de phase se déclenche à faibles contraintes (en traction en avant même d'une propagation de fissure), c'est la contrainte critique de transformation qui limite la contrainte maximale admissible (on peut considérer l'analogie avec une limite d'élasticité). Au delà d'un maximum, donc, une augmentation de K_{IC} est associée à une plus forte transformabilité et se traduit donc par une diminution de la

contrainte maximale admissible. Ce comportement singulier a bien été décrit par Swain et Rose (Swain & Rose 1986).

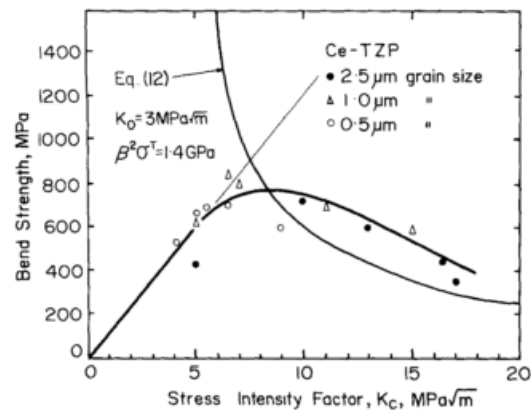


Figure I-41 : Relation ténacité-contrainte max. admissible (mesurée en flexion) pour une Ce-TZP (Swain & Rose 1986)

On voit bien en Figure I-41 le compromis nécessaire entre résistance et ténacité et surtout la présence d'un maximum de contrainte à la rupture pour lequel il y a transition entre un comportement fragile classique (à gauche, faibles K_{IC}) et 'plastique' (à droite, forts K_{IC}).

Il existe ainsi plusieurs manières d'optimiser les céramiques transformables. Pour augmenter la résistance à rupture, on peut être amené à diminuer la transformabilité et affiner à la fois la composition, le design, les procédés et la finition des pièces afin de minimiser la taille des défauts critiques. Si l'objectif est l'obtention d'un matériau plus tolérant aux défauts, il faut augmenter sa transformabilité (en utilisant moins de dopant par exemple).

Pour ce qui est des Ce-TZP, deux principaux facteurs influencent les propriétés mécaniques : la taille de grains et le taux de cérium.

Influence de la taille de grains

L'effet de la taille de grains à taux de cérium donné sur le comportement mécanique de la Ce-TZP a été étudié par de nombreux auteurs (Becher & Swain 1992; Rose & Swain 1988; Swain & Rose 1986; Tsukuma & Shimada 1985; Rauchs et al. 2002; Rauchs et al. 2001; Attaoui et al. 2007). Il apparaît que la transformabilité augmente avec la taille de grains, alors qu'elle diminue (et peut même ne pas exister) pour les grains de petite taille. Cette aptitude est montrée dans la Figure I-42.

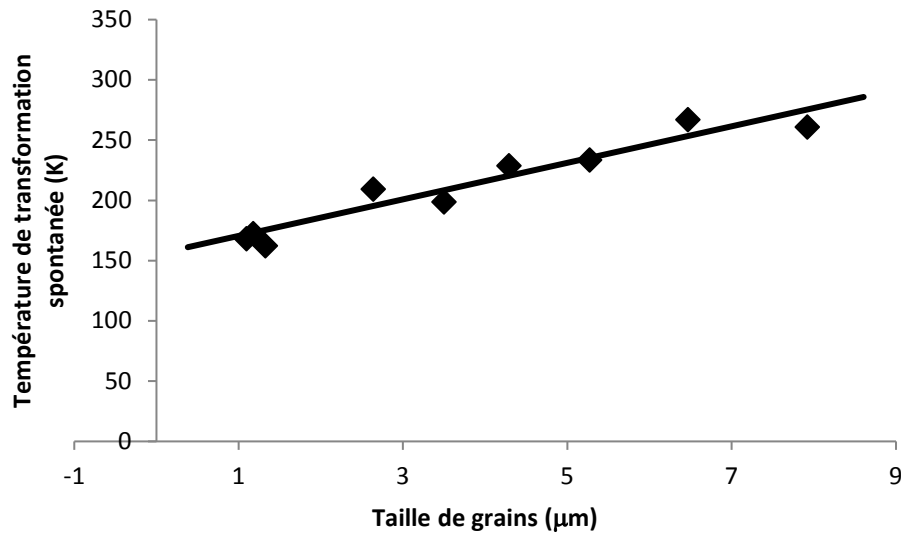


Figure I-42 : Transformabilité en fonction de la taille de grains pour une 12Ce-TZP (Becher & Swain 1992)

Influence du taux de Cérium

L'idéal ici aurait été de montrer l'évolution de la température de transformation spontanée en fonction du taux d'oxyde de cérium, de la même manière que pour la taille de grains. Malheureusement, les données de la littérature manquent à ce sujet, c'est pourquoi nous nous intéressons ici à la ténacité, qui reste un bon indicateur.

En effet, la ténacité est directement reliée à la quantité de dopant (à partir du moment où cette quantité est suffisante pour stabiliser le matériau) car elle dépend en tout premier lieu de la transformabilité du matériau. Ainsi, plus on ajoute de dopant, plus la Ce-TZP est stable, donc moins elle est tenace, comme illustré en Figure I-43 représentant la ténacité d'une Ce-TZP en fonction du taux de cérium CeO_2 , pour plusieurs tailles de grains (Tsukuma & Shimada 1985).

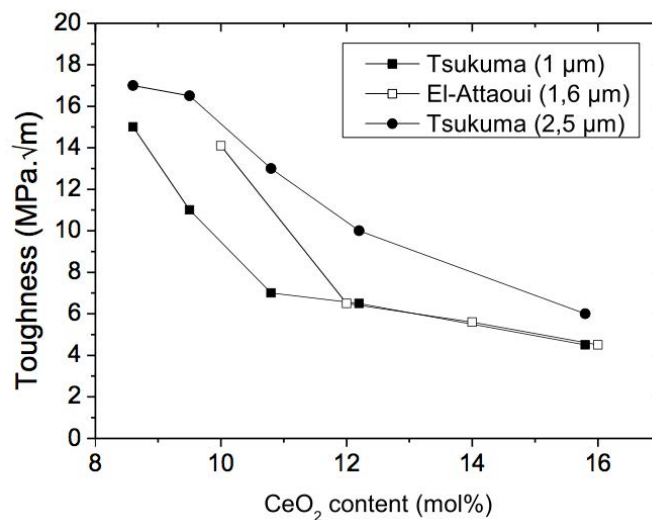


Figure I-43 : Ténacité en fonction du taux de cérium pour plusieurs tailles de grains (Courtois 2011)

La résistance à rupture présente elle, comme précisé auparavant, un optimum en fonction du taux de cérium. En-dessous de cet optimum, le matériau n'est pas assez stable, la contrainte de transformation, qui pilote dans ce cas la rupture, est trop faible. À noter, comme illustré sur la Figure I-44, que cet optimum dépend de la taille de grains : plus celle-ci est faible, plus il se décale vers les moindres taux de cérium (il faut moins de dopant pour optimiser une Ce-TZP si sa microstructure est fine). De plus, il semble qu'un affinement de la taille de grain augmente aussi la valeur de la contrainte maximale admissible.

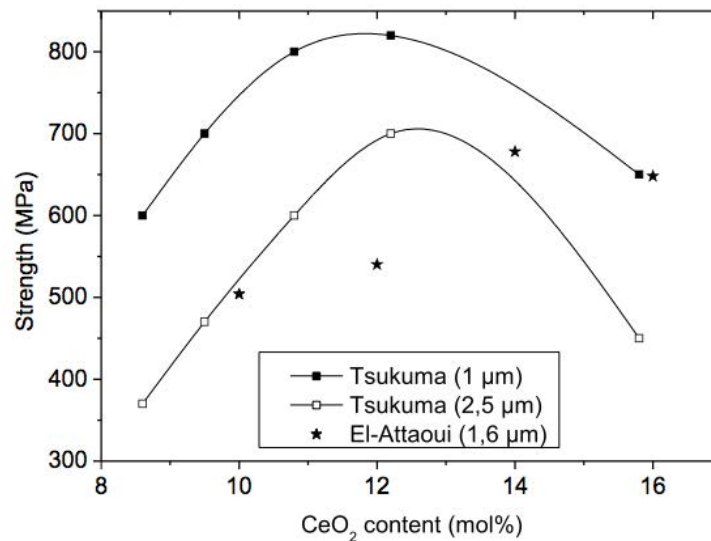


Figure I-44 : Résistance à rupture en fonction du taux de cérium pour plusieurs tailles de grains (Courtois 2011; Tsukuma & Shimada 1985; Attaoui et al. 2007)

2.2. Optimisation des propriétés des Ce-TZP : les composites

2.2.1. Pourquoi des composites ?

Une des clés pour l'augmentation de la résistance à rupture de la Ce-TZP serait la réduction de la taille des grains. Il a été expliqué au cours de ce chapitre qu'en diminuant la taille de grains, il fallait diminuer aussi le taux de dopant afin d'éviter une sur-stabilisation de la zircone, et donc une perte de ténacité. Une des voies à suivre et souvent privilégiée pour l'affinement de la microstructure est l'optimisation du frittage. Des techniques comme le SPS (Spark Plasma Sintering) ou HIP (Hot Isostatic Pressing) donnent de bons résultats sur ce point pour des céramiques comme l'alumine ou la Y-TZP ; cependant la haute sensibilité de la Ce-TZP aux atmosphères pauvres en oxygène (la réduction du cérium induite par une atmosphère réductrice introduit des lacunes d'oxygène et rend le matériau plus sensible au vieillissement) restreint l'usage de ces techniques.

Un intérêt plus poussé est porté aux composites à base de zircone. Les composites Alumine/Zircone (ZTA) ont déjà été évoqués. L'intérêt de l'ajout de zircone yttrée dans une matrice d'alumine est d'une part l'inhibition de la croissance des grains d'alumine pendant le frittage, et d'autre part l'augmentation de la ténacité du matériau ainsi obtenu. Par ailleurs, le fort module d'élasticité de l'alumine ($E = 390$ GPa contre environ 200 GPa pour la 3Y-TZP) permet de stabiliser la phase quadratique de la zircone sans inhiber le phénomène de renforcement par transformation de phase. Parallèlement au développement des ZTA, des composites à base de zircone ont aussi été développés. Le principe est d'ajouter de l'alumine à une matrice zircone ; les composites ainsi formés sont appelés ATZ pour Alumina Toughened Zirconia, même si ce n'est pas la ténacité que l'on cherche à augmenter, mais bien la contrainte à rupture.

Il a déjà été démontré plus haut que la relation résistance/ténacité est défavorable dans le cas des Ce-TZP (Swain & Rose 1986). Cependant, il est possible d'affiner la microstructure en ajoutant une seconde phase et ainsi d'augmenter la résistance à rupture sans faire diminuer la ténacité grâce à l'ajustement du taux de dopant. La voie suivie ces dernières années (Palmero et al. 2009; Naglieri et al. 2010) passe par les nanocomposites zircone/alumine dans lesquels les tailles de grains de la seconde phase sont inférieures à 100 nm. Les différentes microstructures que l'on peut obtenir pour ce genre de composites sont décrites en Figure I-45 (Niihara 1991; Bhaduri 1998).

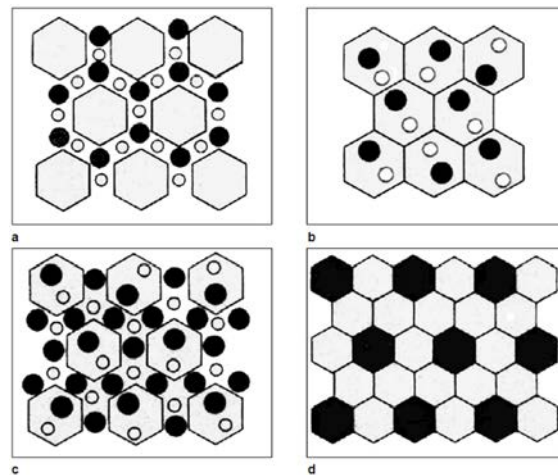


Figure I-45 : Microstructures possibles des nanocomposites : a) intergranulaire b) intragranulaire c) inter-intragranulaire d) nano-nano (Niihara 1991)

2.2.2. Les composites Ce-TZP/alumine

Du point de vue de la microstructure, des améliorations ont été apportées ces dernières années par rapport aux premiers composites étudiés, qui avaient une taille de grains de Ce-TZP d'1 μm environ et de quelques centaines de nanomètres pour l'alumine ; contre des tailles submicroniques dans les composites actuels (Tsai et al. 1990; Sato et al. 1989;

Miura et al. 1994; Yu et al. 1992; Schmid et al. 1992; Cutler et al. 1991; Nawa et al. 1998). La conséquence de cet affinement de la microstructure est une augmentation de la contrainte critique de transformation. Le taux de dopant doit donc être ajusté afin de maintenir une ténacité optimale du composite ; passant par exemple de 12 mol% à 10 mol% (Nawa et al. 98AD; Benzaid et al. 2008).

Les propriétés mécaniques sont, de manière évidente, affectées tant par l'ajout de la seconde phase que par la réduction de la taille de grains et la diminution du taux de dopant. En effet, Nawa (Nawa et al. 98AD) montre que la résistance est fortement augmentée, au détriment de la ténacité.

2.2.3. Composites triphasés

Le mécanisme de renforcement par transformation de phase est obligatoirement influencé par la présence d'une seconde phase. En effet, il y a moins de grains transformables à un endroit donné (une pointe de fissure par exemple). Afin de réduire la perte de ténacité ainsi engendrée, des stratégies complémentaires sont mises en œuvre. On peut notamment citer l'ajout d'une troisième phase sous forme de plaquettes (Cutler et al. 1991; Miura et al. 1994; Cutler et al. 1994) qui augmente la ténacité en ajoutant de la tortuosité à la propagation de fissure. C'est cette voie qui a été suivie au cours du projet, comme expliqué dans le chapitre II.

3. Effets potentiels de la stérilisation sur la zircone

La stérilisation, étape obligatoire dans le processus de fabrication d'un dispositif médical quel qu'il soit, fait partie du principe de l'asepsie, qui tend à éliminer toute présence microbienne sur les éléments en contact direct ou indirect avec le corps humain. Il existe plusieurs méthodes de stérilisation, qui seront développées dans les prochains paragraphes.

L'objectif de la stérilisation est de détruire les germes. On entend par « germe » une ou plusieurs cellules (bactéries, microbes, etc.) potentiellement responsables d'inflammations ou d'infections. Le principe de stérilisation repose sur la destruction de ces cellules, soit par hydrolyse de leur membrane extérieure, soit par dégradation du matériel génétique transporté par la cellule.

Il apparaît que le processus de stérilisation peut avoir une influence sur les propriétés du matériau que l'on stérilise (Dietrich et al. 1996) ; une partie de ce travail de thèse consistera donc à étudier cette influence en fonction du type de stérilisation et du matériau utilisé.

Quatre grandes méthodes sont à ce jour utilisées dans la stérilisation de dispositifs médicaux tels que les implants dentaires ou les prothèses de hanche : le traitement par

autoclave, par oxyde d'éthylène, par rayonnement gamma, et par gaz plasma. Ces différents traitements présentent des caractéristiques différentes qui seront présentées au cours des prochains paragraphes (Pelletier 2007).

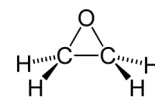
3.1. Stérilisation par autoclave

Dans un autoclave, l'agent stérilisant est la vapeur d'eau. Deux cycles peuvent être choisis : 121°C à 2 bars pendant 20 min ou 134°C à 3 bars pendant 18 min. Les cibles spécifiques de cette stérilisation sont les macromolécules des micro-organismes, telles que les protéines de structure, les enzymes, l'ARN ou l'ADN. Le mode d'action employé est la coagulation puis l'hydrolyse de ces protéines. Cette méthode est la seule à être réputée vraiment fiable (destruction des agents transmissibles non conventionnels, très difficiles à éliminer par les autres méthodes de stérilisation); mais présente l'inconvénient majeur de ne pas être applicable dans le cas de matériaux thermosensibles, ou sensibles aux atmosphères humides. C'est ce dernier point qui sera le plus intéressant pour la suite de ce projet de recherche.

En effet, il est intéressant de noter que l'autoclave est justement l'appareil utilisé lorsqu'on veut faire vieillir de façon accélérée les céramiques sensibles au vieillissement (comme la zircone). Le phénomène de vieillissement étant délétère pour ce type de matériau, il faut veiller à ce que les cycles ne soient ni trop longs, ni répétés lorsqu'on le stérilise.

3.2. Stérilisation par oxyde d'éthylène

L'agent stérilisant est ici l'oxyde d'éthylène (EthOx), de formule C_2H_4O . Un cycle standard s'effectue entre 45 et 55°C, pendant 3 à 6 h. Les cibles spécifiques sont ici encore les macromolécules des micro-organismes (protéines de structure, enzymes, ARN, ADN) que le gaz détruit par alkylation, fixation irréversible de l'oxyde d'éthylène sur la membrane ou le matériel génétique des cellules, qui perdent alors leurs propriétés biologiques. Ce procédé présente plusieurs avantages majeurs : c'est un procédé industriel relativement facile à mettre en place, et la température en service est limitée (< 55°C), ce qui lui permet d'être applicable à des matériaux thermosensibles. Cependant, cette méthode de stérilisation utilise un gaz toxique, inflammable et explosif, ce qui expose les utilisateurs à des risques, et conduit donc à des mesures de sécurité accrues. Par ailleurs, il découle de la toxicité du gaz une mise en quarantaine des éléments stérilisés à l'EthOx avant leur mise en service, ce qui ralentit le processus de mise en application.



Un « scandale sanitaire » a eu lieu dans les années 2000 à propos des tétines et téterelles stérilisées à l’EthOx, utilisées pour les biberons de maternité. En effet, cet agent est, comme précisé plus haut, un destructeur de gènes ; et est donc interdit pour toutes les applications en contact avec la nourriture depuis 1994. Ces problèmes ne concernent toutefois pas les applications visées dans ce travail.

3.3. Stérilisation par rayonnement gamma

L’agent stérilisant est le rayonnement gamma (γ) provenant d’une source de cobalt 60. Cette source émet des rayons γ d’énergie environ égale à 1,27 MeV et de longueur d’onde très courte (< 1 pm) qui leur permet d’être très pénétrants. Ils agissent une fois encore sur les macromolécules constitutives des germes par dissociation, excitation, ionisation des molécules, en cassant par exemple les brins d’ADN et d’ARN, rendant leur réplication impossible (entraînant par-là la mort de la cellule). L’avantage principal de cette technique est que c’est un procédé industriel toujours en fonctionnement (la source est en permanence active). Cependant, les restrictions dues à la manipulation d’une source radioactive s’imposent. Aussi, les matériaux radio-sensibles ne peuvent pas être stérilisés par ce procédé.

Les rayons gamma peuvent induire au sein de matériaux inertes (tels que les céramiques) des changements de niveaux d’énergie induisant notamment des modifications de la couleur de ces matériaux. En effet, des transitions électroniques au sein du réseau constitutif de la zircone par exemple peuvent entraîner un changement de couleur du blanc vers le gris-violacé. Il y a alors interaction entre le rayonnement gamma et les lacunes d’oxygène présentes dans le réseau, induisant l’absorption d’une bande d’énergie et donc le changement de couleur déjà évoqué.

Il a néanmoins été confirmé que l’origine de la couleur de la zircone irradiée de qualité médicale est uniquement liée à des processus restreints aux termes d’énergie des couches électroniques des ions de zirconium et d’yttrium constituant le réseau cristallin (Dietrich et al. 1996). En ce sens, les changements de couleur ne sont en aucune façon liés à des niveaux élevés d’impuretés ou de changements micro-structurels pouvant compromettre la stabilité mécanique et chimique du matériau.

3.4. Stérilisation par gaz plasma

La technique de stérilisation par gaz plasma peut se résumer en l’activation par un champ électrique d’un gaz initialement inerte, en général du peroxyde d’hydrogène. Les cycles se font à basse température (40°C environ) pendant 1 à 2 h.

L’action stérilisante des plasmas est due à deux phénomènes majeurs : l’action de gravure qui attaque la paroi (macromolécules de structure) des micro-organismes et l’action

délétère des UV sur les protéines de structure et sur le matériel génétique (ADN, ARN) des germes.

On ne trouve dans la littérature aucune donnée permettant de conclure sur l'influence de ce procédé sur les propriétés des biocéramiques.

Chapitre II

Matériaux et Méthodes

Sommaire

I. ÉLABORATION ET MISE EN FORME DES ECHANTILLONS	61
1. DEVELOPPEMENT D'UN NOUVEAU COMPOSITE	61
1.1. À L'ECHELLE DU LABORATOIRE	62
1.2. À L'ECHELLE INDUSTRIELLE	63
2. MISE EN FORME DES ECHANTILLONS	64
2.1. ÉPROUVETTES POUR ETUDE MECANIQUE	64
2.2. ÉCHANTILLONS POUR L'ÉTUDE DE LA STERILISATION	65
II. TECHNIQUES DE CARACTERISATION	67
1. ANALYSES CRISTALLOGRAPHIQUES	67
1.1. DIFFRACTION DES RAYONS X	67
1.2. SPECTROSCOPIE RAMAN	69
2. ANALYSES DE SURFACE	70
2.1. MICROSCOPIE OPTIQUE	70
2.2. MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE (MEB)	71
2.3. INTERFEROMETRIE OPTIQUE	71
2.4. COLORIMETRIE	71
3. CARACTERISATION DE LA STABILITE DU MATERIAU	72
3.1. MONTAGE D'UN TEST DE DETERMINATION DE T_{Q-M}	72
3.2. VIEILLISSEMENT ACCELERE EN AUTOCLAVE	73
3.3. VIEILLISSEMENT EN ATMOSPHERE SECHE	73
4. METHODES DE STERILISATION	74
4.1. STERILISATION EN AUTOCLAVE	74
4.2. STERILISATION PAR RAYONNEMENT GAMMA	74
5. METHODES DE CARACTERISATION MECANIQUE DES MATERIAUX	74
5.1. DETERMINATION DE LA CONTRAINTE A RUPTURE EN FLEXION 4 POINTS ET STATISTIQUE DE WEIBULL	74
5.2. OBSERVATIONS <i>IN SITU</i> DU RENFORCEMENT PAR TRANSFORMATION DE PHASE	75
5.3. DETERMINATION DE LA CONTRAINTE A RUPTURE PAR FLEXION BIAXIALE	76

I. Élaboration et mise en forme des échantillons

Cette partie du travail a été effectuée au sein de la partie « élaboration d'un nouveau matériau » du projet LONGLIFE (cf. Contexte de l'Étude). Néanmoins, les matériaux développés, les différentes techniques utilisées, ainsi que les différentes mises en forme employées impactent directement les propriétés des échantillons testés. C'est pourquoi une partie de ce chapitre y sera consacrée.

1. Développement d'un nouveau composite

Le but a été de développer un nouveau matériau céramique à base de zircone, présentant une résistance à rupture et une ténacité élevées, afin de fabriquer des implants plus fiables, résistants et stables. Une approche fondée sur l'ingénierie des nano-poudres et développée au laboratoire DISAT du Politecnico de Turin, a été utilisée afin de promouvoir une meilleure ténacité et une meilleure résistance à rupture en optimisant la composition et la microstructure d'un composite à base de zircone cériée (résistante au vieillissement), avec l'ajout de particules et de plaquettes (Figure II-1). L'objectif était d'obtenir le meilleur compromis entre contrainte à la rupture et ténacité, comme discuté dans le précédent chapitre, tout en ayant une insensibilité au problème de vieillissement. Cette approche d'abord développée en laboratoire a dû être par la suite adaptée à la production industrielle, ce qui a représenté un certain défi pour le projet.

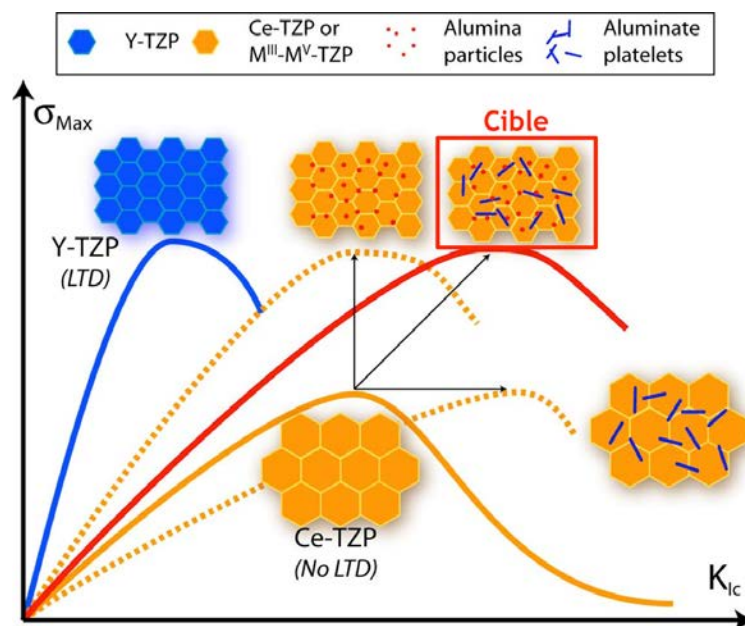


Figure II-1 : Stratégie suivie pour l'élaboration de la microstructure du composite (courbe rouge) (Swain & Rose 1986)

1.1. À l'échelle du laboratoire

Le nouveau matériau a été développé au cours de la thèse de Marta Fornabaio, au Politecnico di Torino (PoliTo), sous la direction du Dr. Palmero et du Pr. Montanaro et en collaboration avec l'équipe de MATEIS (Dr. Helen Reveron et Pr. Chevalier).

La stratégie suivie est de partir d'une poudre commerciale de Ce-TZP, et de la post-doper afin d'obtenir un composite tri-phasé (Figure II-1). L'approche suivie a fait l'objet d'un brevet. Par ailleurs, différents traitements ont été appliqués aux poudres obtenues, en étudiant l'influence du frittage sur la microstructure ; le but étant d'atteindre la cible fixée, montrée sur la Figure II-1.

1.1.1. Choix des phases

Plusieurs taux d'oxyde de cérium ont été utilisés comme base du composite : 10%, 10,5%, 11% et 11,5% (taux donnés en mol.%). Ces taux de cérium diffèrent de ceux usuellement utilisés dans les céramiques monolithiques (autour de 12%) ; le but étant ici de favoriser la transformabilité du matériau, en comptant sur les autres phases présentes et une microstructure plus fine pour aider à la stabilisation. Le choix de la seconde et de la troisième phase du composite s'est d'abord fondé sur la biocompatibilité et l'absence de toxicité des composés et l'immiscibilité avec la zircone. Ensuite, le rôle de chaque phase a été considéré : la seconde phase a pour objectif d'être sous forme de particules quasi-sphériques dont le but est de limiter la croissance de grains de la matrice Ce-TZP durant le frittage, améliorant d'une part la stabilité de la phase quadratique à température ambiante (donc la résistance au vieillissement), et d'autre part la résistance à rupture du matériau ainsi formé. La troisième phase est quant à elle supposée améliorer la ténacité grâce à sa forme allongée. En effet, comme évoqué dans le chapitre 1, une phase allongée permet d'augmenter la ténacité du matériau en faisant obstacle à la propagation de fissures.

Pour la phase particulière, l'alumine α a été choisie, et une structure aluminate de strontium a été retenue après plusieurs investigations pour la phase en plaquettes.

La composition finale du composite est donc la suivante : une matrice de zircone cériée dopée à 10%, 10,5%, 11% ou 11,5% (molaire) d'oxyde de Cérium, une seconde phase d'alumine α présente à 8% en volume, et une troisième phase $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$ elle aussi représentée à 8% en volume. Dans la suite du manuscrit, ces composites seront appelés XCe_longlife , avec X le taux molaire d'oxyde de cérium de la matrice.

1.1.2. Procédé

Comme évoqué plus haut, le point de départ est une poudre commerciale de 10Ce-TZP (fournie par Daiichi, $D_{50} = 500$ nm). Cette poudre est dispersée en voie aqueuse (Figure II-2), puis broyée grâce à des billes de zircone dans un broyeur planétaire pendant 16h. La suspension ainsi obtenue est ensuite diluée.

Une solution aqueuse, contenant les ions métalliques précurseurs des seconde et troisième phases et les ions Cérium permettant d'ajuster le taux de CeO_2 dans le composite, est ajoutée goutte à goutte à la dispersion de zircone cériée jusqu'à obtention de la composition visée. Après une étape d'homogénéisation de 2h, la suspension est granulée grâce à un atomiseur de laboratoire. Cette technique de mise en forme des poudres a été sélectionnée car, grâce à un séchage quasi instantané des solvants, elle évite la ségrégation des dopants. Un post-traitement de calcination est ensuite effectué à $600^{\circ}C$, pour l'obtention des poudres post-dopées.

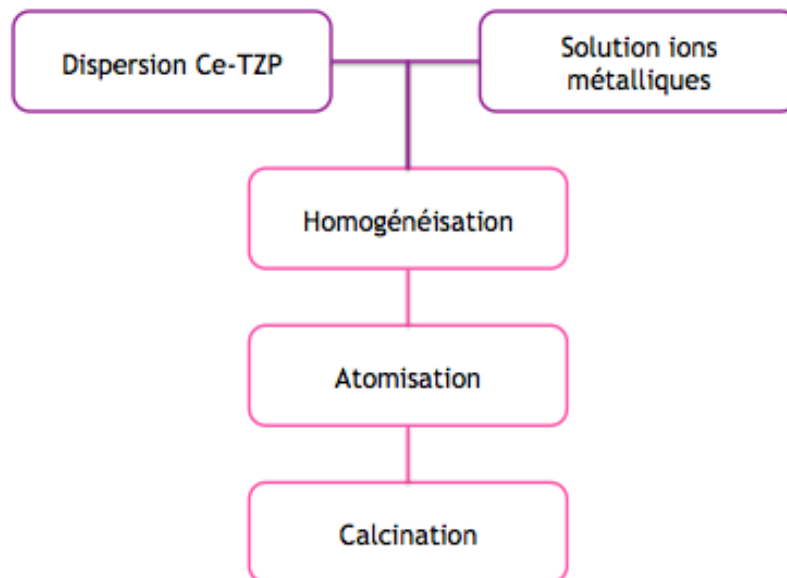


Figure II-2 : Procédé d'élaboration de la poudre post-dopée

Les poudres obtenues sont ensuite dispersées à un taux d'environ 70% de matières sèches pour enfin être coulées dans des moules, séchées et enfin frittées à différentes températures et différents temps. Les échantillons ainsi obtenus sont ensuite caractérisés (cf. Chapitre III).

1.2. À l'échelle industrielle

La stratégie de post-dopage suivie par le laboratoire du PoliTo a permis d'optimiser les compositions retenues et d'obtenir des microstructures très fines. Cependant, cette stratégie n'était pas directement exploitable à grande échelle pour la production industrielle d'implants, en tout cas dans la durée imposée par le projet européen. En

effet, les lots que peut produire cette unité ne dépassent pas la centaine de grammes de poudre dopée, pour un temps de production conséquent (> 50 h). Il était donc nécessaire dans le cadre du projet (notamment pour tenir les jalons définis au départ) d'envisager la production du composite à l'échelle industrielle. Ceci représentait un challenge certain étant donné que la plupart des industriels de la production de poudres, et en particulier PCT, le partenaire du projet, ne sont pas équipés pour le post-dopage des poudres, méthode prévue pour être versatile et adaptable rapidement à la composition souhaitée (d'où son intérêt dans un laboratoire de recherche). La création d'une Start-up au PoliTo a été un temps envisagée mais présentait un risque en termes de délai et de viabilité.

Deux voies ont alors été suivies pour l'industrialisation de la production de poudres composites :

- une synthèse par le partenaire PCT, par méthode plasma, puis une granulation chez le partenaire Swerea ;
- une synthèse plus traditionnelle de poudres par méthode de co-précipitation, puis de granules par séchage-granulation (spray-drying) par une entreprise extérieure au projet (Daiichi) mais dont l'expérience en synthèse de poudres est mondialement connue. Cette synthèse s'est fait sous couvert d'un accord entre les partenaires du projet et l'entreprise Daiichi.

Après plusieurs essais et investigations, la poudre préparée par l'entreprise Daiichi s'est révélée plus apte à remplir le cahier des charges imposé. C'est donc la poudre synthétisée par l'entreprise Daiichi qui a été utilisée pour la production d'implants.

2. Mise en forme des échantillons

Tous les échantillons testés pendant ce travail (échantillons de flexion, implants) ont été fabriqués par l'entreprise Doceram AG, partenaire du projet, à partir de la poudre préparée par Daiichi.

Le procédé est le suivant : un préformage de la pièce par pressage isostatique, puis un usinage à cru, une étape de déliantage-frittage (les différents temps, paliers et températures seront détaillés dans le descriptif des résultats), et enfin la finition et le polissage des échantillons si il y a lieu.

2.1. Éprouvettes pour étude mécanique

Des éprouvettes de composites ont été livrées pour les tests mécaniques (flexion simple, flexion biaxiale).

Les éprouvettes de flexion simple se présentent sous la forme de barrettes de dimensions $50 \times 4 \times 3 \text{ mm}^3$, polies (jusqu'à $1 \mu\text{m}$) sur la face en traction et chanfreinées afin d'éviter les effets de bords.

Les éprouvettes de flexion biaxiale se présentent sous la forme de disques de diamètre compris entre 12 et 15 mm et d'épaisseur 1,2 mm, polis sur les deux faces.

2.2. Échantillons pour l'étude de la stérilisation

Trois matériaux différents seront étudiés au cours de ce travail sur l'impact de la stérilisation sur les propriétés des implants : la zircone 3Y-TZP, la zircone 12Ce-TZP et la nuance composite 11Ce_longlife.

Dix-sept disques de chaque matériau ont été fournis, les dimensions pour la zircone 12Ce-TZP et le composite 11Ce_longlife sont de 15 mm de diamètre pour 5 mm d'épaisseur, alors que pour la 3Y-TZP, les dimensions sont de 20 mm de diamètre pour 1 mm d'épaisseur. Les disques présentent tous une face polie (jusqu'à 1 μm) et une face laissée « brute » après frittage.

Différents traitements ont été réalisés sur les faces de ces échantillons avant l'étape de stérilisation, dans le but de se rapprocher le plus possible des conditions réelles de fabrication des implants. Les traitements choisis sont donc ceux utilisés quasi-systématiquement lors de l'élaboration d'implants orthopédiques : le sablage et le marquage laser.

2.2.1. Sablage

Le sablage est une technique de modification de surface connue en implantologie. C'est une technique qui vise à augmenter la rugosité de surface afin d'une part de promouvoir l'intégration osseuse (les cellules préfèrent les surfaces rugueuses aux surfaces lisses) et d'autre part (au moins pour les métaux) à introduire des contraintes de compression en surface du matériau afin de la durcir. Dans le cas qui nous occupe, le sablage a été effectué sur la totalité de la surface « brute », à l'aide de corindon blanc de taille de grains de 350 μm , au sein de l'entreprise Anthogyr.

2.2.2. Marquage laser

Une étape de marquage laser a été retenue afin de mesurer l'impact de cette méthode (combinée à la stérilisation) sur le comportement du matériau. Le marquage a été réalisé sur la moitié de la face sablée au sein de la société Anthogyr. La machine laser utilisée est le modèle Powerline E air Series (400W) de la marque ROFIN. La longueur d'onde utilisée est de 1064 nm et la puissance de travail est de l'ordre de 10 à 30 watts.

2.2.3. Surfaces des échantillons

Après ces différents traitements, les échantillons présentent donc chacun trois états de surface différents : une face polie, et une face à moitié sablée, et à moitié sablée et marquée (Figure II-3).

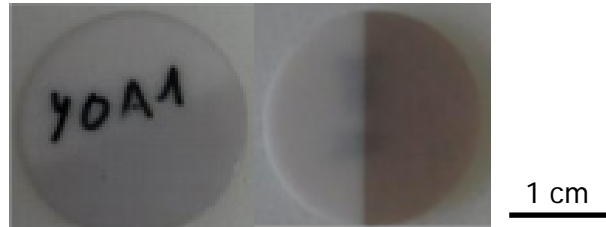


Figure II-3 : Trois états de surface, exemple de la 3Y-TZP. De gauche à droite : poli, sablé, sablé et marqué

II. Techniques de caractérisation

1. Analyses cristallographiques

1.1. Diffraction des rayons X

Il est nécessaire d'identifier les différentes phases de la zircone afin de définir d'une part le taux de vieillissement du matériau, mais aussi tous les phénomènes liés au renforcement par transformation de phase. Des analyses cristallographiques ont donc été menées grâce à un diffractomètre à rayons X travaillant à partir de la raie $K\alpha$ du cuivre. Les diffractogrammes obtenus à l'aide de cet appareil ont été traités avec le logiciel EVA développé par Bruker.

Afin de quantifier le taux massique de phase monoclinique, une méthode quantitative développée par Garvie et Nicholson (Garvie & Nicholson 1972) a été utilisée. Elle est donnée par la formule suivante :

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

Dans laquelle $I_x(hkl)$ désigne l'aire (ou l'intensité) du pic généré par le plan hkl dans la phase x (m pour monoclinique et q pour quadratique).

Il est possible de remonter à une fraction volumique par la formule suivante :

$$V_m = \frac{1,311 \cdot X_m}{1 + 0,311 \cdot X_m}$$

Cette mesure reste cependant limitée à l'analyse de la surface du matériau, la profondeur de pénétration des rayons X dans la zircone n'excédant pas $5 \mu\text{m}$.

Cette méthode n'est malheureusement pas applicable à toutes les géométries d'échantillons. En effet, les calottes concaves des implants lombaires présentent un rebord interdisant des angles de diffraction inférieurs à 20° environ ($2\theta < 40^\circ$), comme indiqué en Figure II-4.

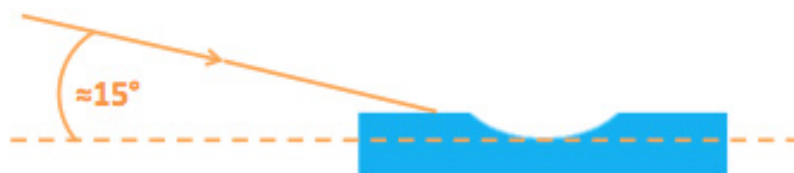


Figure II-4 : Le faisceau RX ne peut pas entrer en interaction avec le fond de la calotte si on suit les recommandations de Garvie et Nicholson

De nouveaux angles doivent donc être trouvés afin de pouvoir mesurer le taux de phase monoclinique en fond de calotte, qui est le point de contact entre les deux parties de l'implant, un endroit particulièrement intéressant à étudier.

Après étude des données de diffraction sur un exemple connu (3Y TZP vieillie 8h à 134°C), des « aires de pics » sont définies dans des positions de 2θ plus adaptées.

Avec :

$$A_4 = I_m(003) + I_m(221) + I_m(122) + I_m(310) + I_m(-311) + I_m(031) + I_m(-113) + I_m(-131)$$

$$A_5 = I_m(-222) + I_m(131) + I_m(-203) + I_q(103) + I_q(211)$$

$$A_6 = I_m(311) + I_m(-312) + I_m(113) + I_q(202)$$

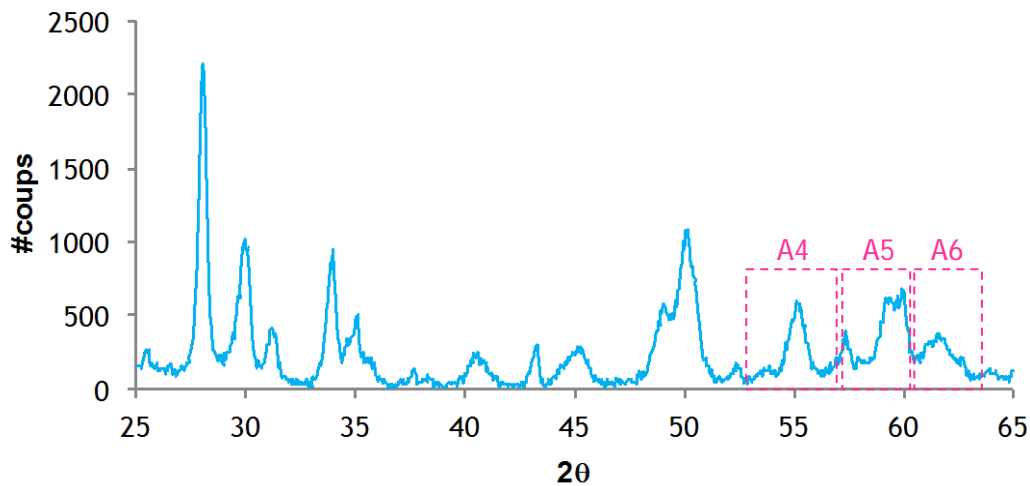


Figure II-5 : Spectre DRX d'une tête de prothèse de hanche 3Y-TZP après 150h de vieillissement

Comme indiqué sur la Figure II-5, les aires recouvrent respectivement les gammes angulaires suivantes :

$$54^\circ < A_4 < 58^\circ \quad 58^\circ < A_5 < 61^\circ \quad 61^\circ < A_6 < 64^\circ$$

À partir de ces aires, une formule analytique est extraite :

$$R = \frac{0,448 \cdot A_4}{A_5 - A_6}$$

Donnant le taux volumique de phase monoclinique par la relation :

$$V_m = \frac{R}{R + 0,26}$$

Afin de vérifier la fiabilité de ce nouveau type de mesure, une comparaison des deux méthodes a été faite. Les résultats sont présentés dans le Tableau II-1.

Vieillessement à 134°C	8h	150h
V_m (%) <i>Méthode classique</i>	16,6	71,4
V_m (%) <i>Méthode « grands angles »</i>	17,7	72,9
$\Delta V_m / V_m$ (%)	6,6	2,1

Tableau II-1 : Comparaison des deux méthodes de mesure de V_m

Logiquement, l'erreur diminue d'autant plus que le taux de phase monoclinique augmente. Cependant, même aux faibles V_m , une erreur de 6% entre les deux méthodes paraît acceptable étant donnée la précision de la mesure de l'aire des pics, relativement médiocre, qui entraîne déjà des erreurs de l'ordre de 2 % sur la valeur de V_m .

1.2. Spectroscopie Raman

L'appareil utilisé pour cette étude est un microscope Raman Renishaw InVia fonctionnant à une longueur d'onde de 150 nm, disponible à l'université de Trieste au sein de l'équipe du Pr. Sergio.

La spectroscopie Raman est une méthode de caractérisation cristallographique qui est fondée sur le fait que chaque milieu traversé par un rayonnement affecte la fréquence de celui-ci. Ce décalage en fréquence est appelé « effet Raman ». Le principe de la mesure est d'envoyer un faisceau de lumière monochromatique (laser) sur l'échantillon, et d'analyser le rayonnement diffusé, qui va notamment dépendre des liaisons atomiques et donc de la cristallographie du matériau. En général, un spectre Raman est représenté en terme d'intensité du signal en fonction du décalage en fréquence, appelé Raman shift, en cm^{-1} . La position d'une bande permet donc d'indexer un type de liaison (ou une cristallographie) et son intensité est représentative de la quantité de phase considérée.

Par exemple, la présence de phase monoclinique dans le matériau est caractérisée par la présence d'un doublet autour de 185 cm^{-1} , alors que celle de la phase quadratique est caractérisée par une bande à 148 cm^{-1} (Figure II-6). Plusieurs équations ont été proposées pour remonter au taux de phase monoclinique, et nous avons ici appliqué la formule de Kim (Kim et al. 1997):

$$X_m = \frac{I_m(180\text{ cm}^{-1}) + I_m(192\text{ cm}^{-1})}{I_m(180\text{ cm}^{-1}) + I_m(192\text{ cm}^{-1}) + I_t(148\text{ cm}^{-1})}$$

$$V_m = \sqrt{0.19 - \frac{0.13}{X_m - 1.01}} - 0.56$$

Avec I_m et I_t respectivement l'intensité des pics de phase monoclinique et quadratique, mesurée comme indiqué sur la Figure II-6, en enlevant le bruit de fond représenté par la ligne pointillée.

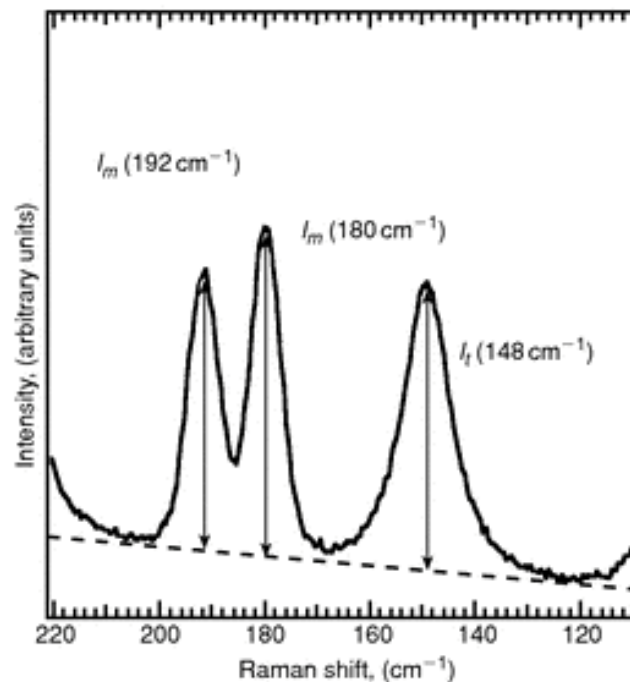


Figure II-6 : Spectre Raman obtenu sur une zircone présentant les deux phases, quadratique et monoclinique.

Les résultats seront un complément à ceux obtenus par DRX, dans la mesure où l'appareil utilisé (microspectromètre) permet une grande précision spatiale. Ainsi, aux valeurs générales obtenues par DRX, viendront s'ajouter des valeurs en rapport direct avec la localisation de la phase monoclinique, permettant une sorte de cartographie de la surface (répartition spatiale du taux de phase monoclinique). Par ailleurs, chaque technique ne sonde pas la même profondeur de matériau : la spectroscopie Raman pénètre jusqu'à 20 μm sous la surface, alors que la DRX utilisée aux petits angles comme c'est le cas ici, ne « voit » que les 5 premiers microns sous la surface. La DRX sera donc plus efficace pour observer les premiers signes de transformation, alors que la spectroscopie Raman permettra d'évaluer sa propagation plus loin sous la surface.

2. Analyses de surface

2.1. Microscopie optique

Un microscope optique Zeiss Axiophot permettant des observations en contraste interférentiel (contraste de Nomarski), d'une résolution spatiale de l'ordre du micron en x et y, a été utilisé d'une part afin de déterminer les zones affectées par le test multiphysique (usure, frottement) sur les prototypes d'implants, et d'autre part afin de

visualiser les zones transformées sur les barrettes de flexion polies au préalable. Ce type d'observation permet en effet de visualiser simplement des évolutions topographiques à la surface d'un matériau.

2.2. Microscopie électronique à balayage (MEB)

Le microscope utilisé est un Zeiss SUPRA 55 VP, adapté à l'observation des matériaux isolants car pouvant travailler à basse tension (une tension de 1 à 3 kV peut suffire pour observer nos matériaux sans qu'aucun dépôt conducteur ne soit nécessaire). Le MEB sert ici de complément à la microscopie optique, sur les implants testés avec le nouveau test développé durant ce travail, afin de déterminer les zones affectées par le test.

2.3. Interférométrie optique

Les mesures ont été effectuées sur un microscope interférométrique Sensofar au laboratoire LamCos de l'Insa de Lyon, sous la supervision de Philippe Sainsot et Jérôme Cavoret. Cette méthode de mesure permet de visualiser la topographie d'une surface et d'obtenir des données quantitatives (contrairement au microscope optique en contraste de Normarski qui reste qualitatif) et sera utilisée dans notre cas afin de suivre l'évolution de l'état de surface des implants aux points de contacts. La résolution spatiale de l'appareil est de l'ordre du nanomètre en x et y, inférieure au nanomètre en z.

2.4. Colorimétrie

La colorimétrie servira lors de l'étude de la stérilisation afin de mettre en évidence les changements de couleurs apportés d'une part par les différents traitements de surface, notamment le marquage laser, et d'autre part par la stérilisation elle-même. De plus, une étude de colorimétrie au cours du vieillissement pourra renseigner sur les cinétiques de changements d'état des échantillons.

Trois grandeurs caractérisent les couleurs : la clarté L^* et deux paramètres a^* et b^* (Figure II-7).

La composante L^* est la clarté, qui va de 0 (noir) à 100 (blanc). La composante a^* représente une gamme de 60,0 niveaux sur un axe rouge - vert en passant par le gris. La composante b^* représente une gamme de 60,0 niveaux sur un axe jaune - bleu en passant par le gris.

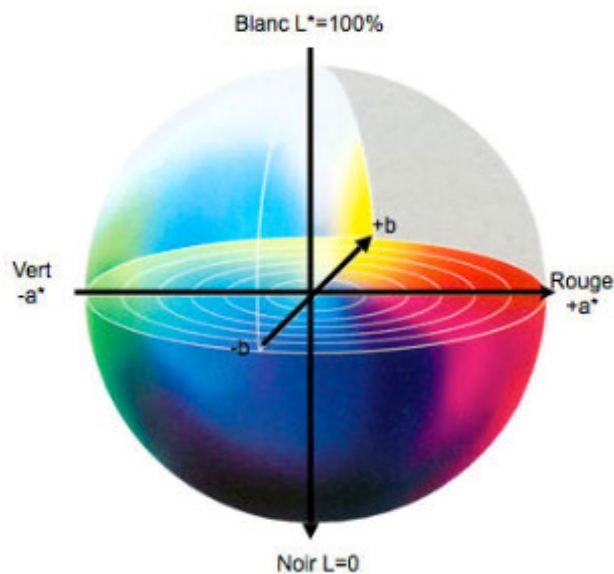


Figure II-7 : Sphère de colorimétrie

L'appareil utilisé est un spectrophotomètre « Jasco V-670 Spectrophotometer », utilisé en mode réflexion (le mode transmission ne peut être utilisé du fait de l'épaisseur des échantillons).

3. Caractérisation de la stabilité du matériau

3.1. Montage d'un test de détermination de T_{q-m}

La détermination de la température de transformation q-m spontanée au refroidissement (T_{q-m}) n'est pas possible sans risque pour l'équipement avec la dilatométrie (l'explosion de l'échantillon casse le palpeur en silice fondue). Étant donné le caractère très énergétique de cette transformation, il est possible de l'observer à l'œil nu (l'échantillon explose littéralement en plusieurs morceaux). Un montage a alors été réalisé, illustré en Figure II-8, permettant de refroidir l'échantillon grâce au nuage d'azote gazeux flottant au-dessus de la surface de l'azote liquide. Une atmosphère refroidissante est ainsi créée, et la température peut être contrôlée par l'élévateur : plus l'échantillon est proche de la surface du liquide, plus la température est basse. Un thermocouple permet en outre de mesurer la température de l'échantillon à tout moment. Une caméra filme à la fois l'afficheur de température lié au thermocouple et l'échantillon, permettant ainsi de remonter à T_{q-m} .

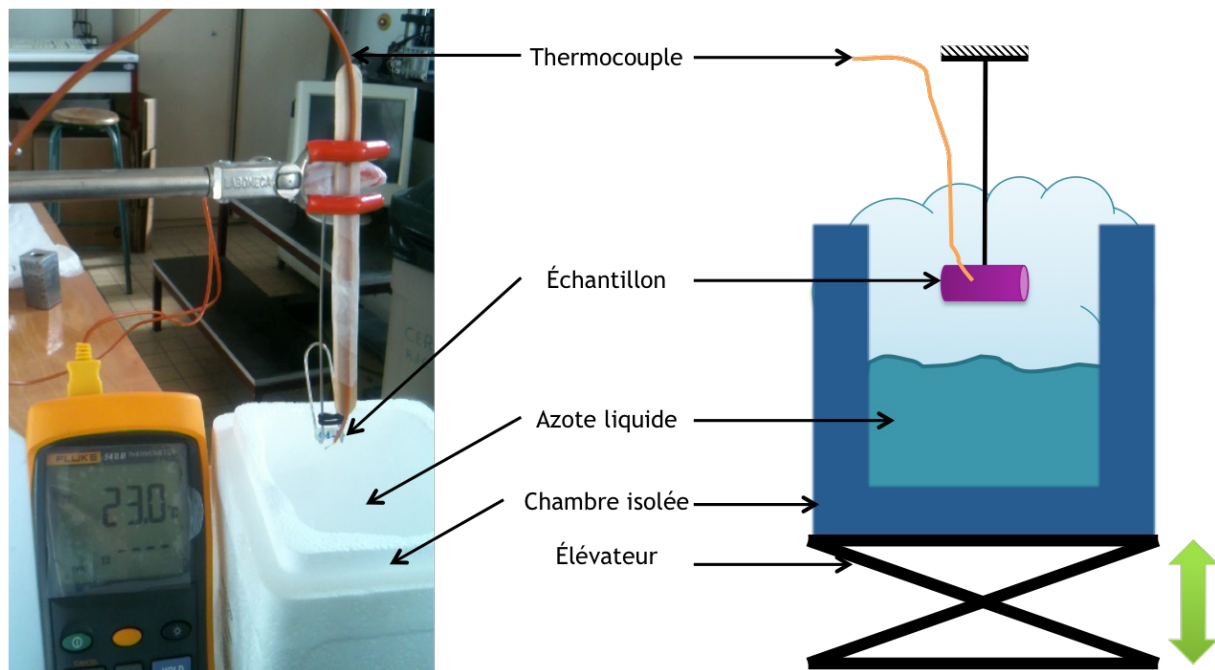


Figure II-8 : Photo et schéma de montage du test de détermination de T_{q-m}

3.2. Vieillissement accéléré en autoclave

Comme évoqué dans le chapitre I, les matériaux contenant de la zirconie peuvent être sensibles à un vieillissement accéléré en présence d'eau (appelé vieillissement hydrothermal ou Low Temperature Ageing (LTD)). Leur stabilité en présence d'eau constitue donc un paramètre important à suivre. Les tests de vieillissement accéléré des matériaux contenant de la zirconie consistent à mesurer l'évolution du taux de phase monoclinique à leur surface en fonction du temps passé dans la vapeur d'eau. Un autoclave (Sanoclav™ de Fischer Bioblock) est donc utilisé à une température de 134°C sous 2 bars de pression. Celui-ci est d'abord laissé ouvert lors du chauffage jusqu'à 100 °C, jusqu'à ce que tout l'espace de la chambre soit saturé en vapeur d'eau. Le système est alors fermé et la température augmente jusqu'à la consigne de 134°C et de 2 bars. Le temps de vieillissement correspond à la durée du plateau à 134°C, et ne prend pas en compte les temps de montée et de descente en température.

3.3. Vieillissement en atmosphère sèche

Ce type de vieillissement sera utilisé lors de l'étude de l'impact de la stérilisation sur les propriétés des matériaux. En effet, l'influence de la présence ou non de molécules d'eau lors du vieillissement des matériaux sera examinée plus précisément. Le vieillissement en atmosphère sèche est effectué dans un bain d'huile (huile Huber siliconée de référence M40.165.10) maintenu à 134°C. Trois temps de traitement sont considérés : 1h, 5h et 10h.

4. Méthodes de stérilisation

4.1. Stérilisation en autoclave

La stérilisation en autoclave a été effectuée au laboratoire, avec l'équipement Sanoclav™ de Fischer Bioblock, selon un cycle de 20 minutes à 134°C et 2 bars de pression.

4.2. Stérilisation par rayonnement Gamma

La stérilisation par rayonnement γ a été effectuée par la société Synergyhealth Marseille, sous-traitants du partenaire Anthogyr. La dose utilisée est de l'ordre de 30 kGy.

5. Méthodes de caractérisation mécanique des matériaux

5.1. Détermination de la contrainte à rupture en flexion 4 points et statistique de Weibull

La flexion quatre points est une méthode de détermination de la résistance à rupture des matériaux. Elle est effectuée sur une machine d'essais hydraulique (Instron) à une vitesse de traverse de 0,5 mm/min selon le schéma suivant (Figure II-9):

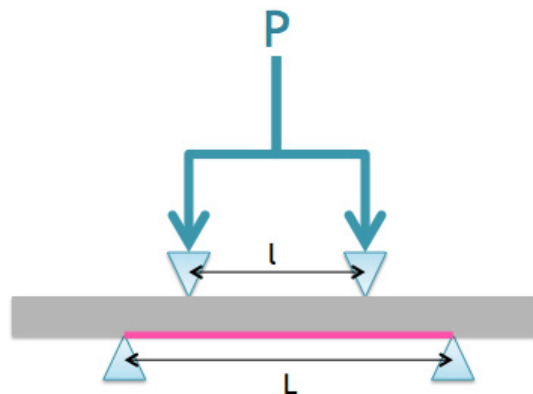


Figure II-9 : Schéma de principe de la flexion quatre points (surface en traction maximale en rose)

On remonte à la contrainte à rupture grâce à l'équation suivante :

$$\sigma_R = \frac{3 P (L - l)}{2 b h^2}$$

Avec : P la charge appliquée lors de la rupture, L l'entraxe côté traction, l l'entraxe côté compression, b la largeur et h l'épaisseur de l'éprouvette

Les éprouvettes sont des barrettes de dimensions 3*4*50 mm³ polies sur la face en traction et chanfreinées, afin d'éviter les effets de bord. Le polissage a été effectué à la pâte diamantée, jusqu'à des grains de diamants de 1 μ m.

La statistique de Weibull permet de mesurer la fiabilité des matériaux fragiles en étudiant la distribution des contraintes à rupture. Cette statistique est applicable si le matériau est

supposé isotrope, homogène, et si c'est le défaut de plus grande taille qui conduit à la rupture du matériau.

Si ces hypothèses sont satisfaites, la probabilité de rupture s'exprime ainsi :

$$P_f = 1 - \exp\left(-\frac{V}{V_0}\left(\frac{\sigma_{App}}{\sigma_0}\right)^m\right)$$

Avec P_f la probabilité de rupture, V le volume de la pièce, σ_{App} la contrainte appliquée, σ_0 la contrainte de normalisation, V_0 et σ_0 respectivement le volume et la contrainte de normalisation et m le module de Weibull.

À chaque contrainte à rupture mesurée, celles-ci étant classées par ordre croissant, on affecte une probabilité de rupture exprimée ainsi :

$$p_i = \frac{i - 0,5}{n}$$

Avec i le rang de l'éprouvette, et n le nombre total d'éprouvettes testées.

On trace alors $\ln\left(\ln\frac{1}{1-p_i}\right)$ en fonction de $\ln\sigma_i$, dont le graphique est une droite si la statistique de Weibull est respectée. Le module de Weibull est ensuite calculé par régression linéaire.

5.2. Observations *in situ* du renforcement par transformation de phase

Des essais de flexion quatre points ont été effectués sous le microscope à contraste Nomarski afin de suivre en temps réel l'apparition et le développement des zones transformées. Les observations ont été faites sur le côté de l'échantillon (zone hachurée sur la Figure II-10), dans la zone où les faces en traction et en compression sont observables.



Figure II-10 : Échantillon en flexion quatre point (zone en traction en rose, zone d'observation du microscope hachurée)

La platine d'essais utilisée, développée par Deben UK, est à l'origine conçue pour être utilisée dans le MEB. Elle est horizontale, et instrumentée, permettant de suivre en temps réel le déplacement et la charge (Figure II-11).

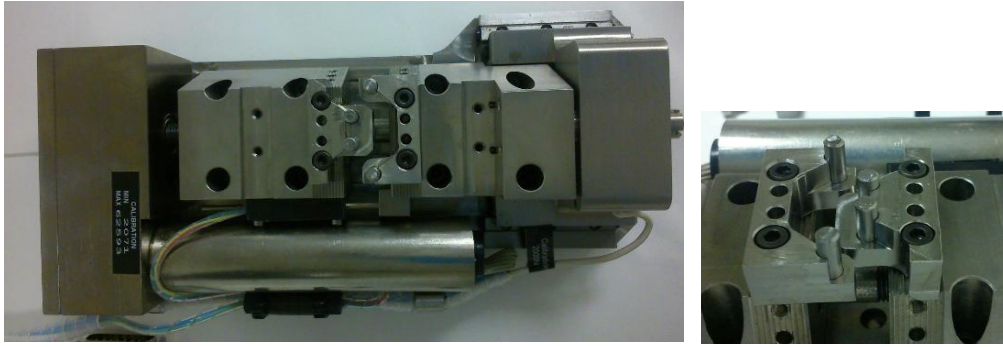


Figure II-11 : À gauche: platine instrumentée d'essais mécaniques ; à droite : zoom sur la zone de sollicitation en flexion quatre points

5.3. Détermination de la contrainte à rupture par flexion biaxiale

Ces mesures ont été effectuées suivant la norme ISO 6872-2008. Le montage est constitué d'un piston en acier durci par lequel la charge est appliquée sur l'échantillon reposant sur trois billes (elles aussi en acier durci) réparties sur un cercle de 12 mm de diamètre. La vitesse de la traverse est de 0,5 mm/min.

Chapitre III

Étude Des Matériaux Utilisés Pour La Fabrication Des Implants

Sommaire

I. CARACTERISATION DES MATERIAUX ELABORES EN LABORATOIRE	83
1. MICROSTRUCTURE	83
2. APTITUDE A LA TRANSFORMATION SOUS L'ACTION DE CONTRAINTES	84
3. RESISTANCE AU VIEILLISSEMENT	86
4. DURETE VICKERS	87
5. RESISTANCE A LA RUPTURE EN FLEXION BIAXIALE	88
6. TENACITE	92
7. CONCLUSION	93
II. DU LABORATOIRE A L'INDUSTRIE : COMPARAISON DES MATERIAUX	94
1. MICROSTRUCTURE	94
2. STABILITE THERMIQUE : ETUDE DE LA TEMPERATURE DE TRANSFORMATION Q-M SPONTANEE	94
2.1. ÉVOLUTION DE LA STABILITE EN FONCTION DU TAUX DE STABILISANT DE LA MATRICE POUR DEUX SYNTHESSES DE POUDRE DIFFERENTES	95
2.2. ÉVOLUTION DE LA STABILITE EN FONCTION DE LA TEMPERATURE DE FRITTAGE – ECHANTILLONS DAIICHI	97
2.3. CONCLUSION	102
3. COMPORTEMENT MECANIQUE DES MATERIAUX FOURNIS PAR DOCERAM A PARTIR DE LA POUDRE DAIICHI	103
3.1. RESULTATS DE FLEXION 4 POINTS	103
3.2. OBSERVATION DES ECHANTILLONS	105
3.3. ESSAI DE FLEXION 4 POINTS <i>IN SITU</i> SUR 11Ce_LONGLIFE	108
3.4. STATISTIQUE DE RUPTURE	110
3.5. COMPARAISON DES RESULTATS EN FLEXION 4 POINTS ET BIAXIALE	112
III. COMPORTEMENT DES MATERIAUX A LA STERILISATION	115
1. SUIVI DE LA FRACTION VOLUMIQUE DE PHASE MONOCLINIQUE	115
1.1. ÉTAT INITIAL	115
1.2. EFFET DE LA STERILISATION SUR LE TAUX DE PHASE MONOCLINIQUE	117
1.3. EFFET DU VIEILLISSEMENT SUR LE TAUX DE PHASE MONOCLINIQUE	118
2. SUIVI DES PARAMETRES DE COLORIMETRIE	121
2.1. ÉTAT INITIAL	122
2.2. EFFETS DE LA STERILISATION SUR LA COLORIMETRIE	123
2.3. EFFET DU VIEILLISSEMENT SUR LA COLORIMETRIE	125
	79

3. CONCLUSION	127
IV. CONCLUSION	128

Le but de ce chapitre est d'étudier les matériaux prévus pour fabriquer les implants développés dans ce travail de thèse, afin de dégager les meilleures nuances et les comportements les plus favorables à leur utilisation en implantologie.

Dans cette optique, plusieurs axes seront suivis. Une première étape de caractérisation préliminaire des matériaux développés en laboratoire, effectuée par Marta Fornabaio au cours de sa thèse, se focalisera sur la microstructure du composite, son aptitude à la transformation, sa résistance au vieillissement, ainsi que ses principales caractéristiques mécaniques ; puis les différences entre les composites élaborés en laboratoire et en industrie sera examinée, en fonction de plusieurs paramètres, comprenant une étude du comportement et de la résistance mécanique des matériaux issus d'un procédé industriel soumis à différentes sollicitations de flexion afin d'examiner les potentielles différences de comportement entre les nuances de matériaux d'une part, et suivant le type de flexion employé. Enfin, dans une optique de développement industriel du matériau et des implants, le comportement du composite lors des étapes de stérilisation et de vieillissement sera étudié, afin de mettre en évidence d'éventuels problèmes liés à cette étape incontournable du processus de mise sur le marché.

Dans ce chapitre, on notera XCe_longlife_P pour les matériaux élaborés à partir de poudres post-dopées synthétisées par le PoliTo, et XCe_longlife_D pour ceux élaborés par Doceram à partir de poudres fournies par Daiichi.

I. Caractérisation des matériaux élaborés en laboratoire

Notre objectif était de caractériser les matériaux utilisés pour la réalisation des prototypes d'implants. Cependant, il nous est apparu important de comparer des matériaux issus de l'échelle laboratoire (par post-dopage de poudres, puis coulage en moules poreux, puis frittage) à ceux obtenus par des procédés utilisés industriellement (poudre Daiichi granulée, pressage et frittage). Les résultats obtenus sur les poudres post-dopées et résumés ici sont essentiellement tirés de la thèse de Marta Fornabaio, effectuée dans le cadre du projet Longlife, et soutenue en 2014 (Fornabaio 2014). Plusieurs figures et valeurs sont donc tirées de son manuscrit.

Plusieurs caractéristiques sont étudiées, notamment la microstructure (par MEB et MET), l'aptitude à la transformation sous contraintes, la résistance au vieillissement, ainsi que plusieurs caractéristiques mécaniques.

1. Microstructure

Pour rappel, la microstructure visée est la suivante (Figure III-1) : une matrice de zircone dopée au cérium, une seconde phase sphérique d'alumine α , et une troisième phase allongée d'aluminate de strontium.

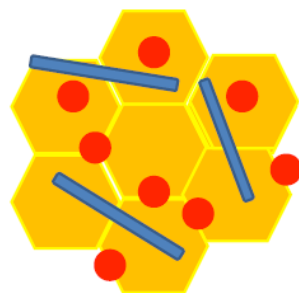


Figure III-1 : Microstructure visée (en jaune la zircone cériée, en rouge l'alumine, en bleu les aluminates)

Des analyses au MET ont été réalisées, dont les résultats sont présentés en Figure III-2.

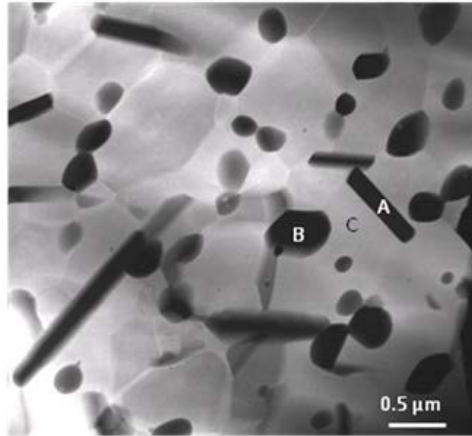


Figure III-2 : Microstructure obtenue, image MET (A : aluminates, B : alumine, C : zirconium cérié) - 11Ce_longlife_P

La microstructure obtenue est bien en accord, en termes de morphologie des phases, avec celle ciblée, ce qui est confirmé par les observations MEB réalisées (Figure III-3).

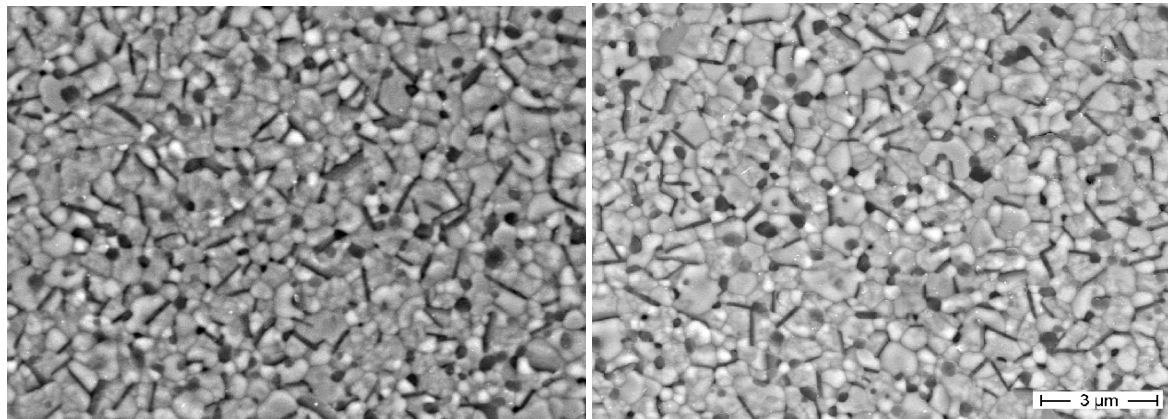


Figure III-3 : Microstructure obtenue, image MEB - à gauche : 10Ce_longlife_P ; à droite : 11Ce_longlife_P frittées à 1450°C - 1h. On note la présence de 3 phases, avec la zirconium cérié en gris, l'alumine sous forme de particules équiaxes et les plaquettes d'aluminate de Strontium

2. Aptitude à la transformation sous l'action de contraintes

Le but initial était d'évaluer la ténacité par la valeur du facteur d'intensité de contrainte, à partir de la méthode de l'indentation Vickers sur échantillons polis. Cette technique consiste en l'indentation préalable par un indenteur Vickers (pyramide à base carrée) en diamant, puis l'observation au microscope optique de l'empreinte résiduelle de l'indenteur ; les fissures éventuelles sont alors mesurées, et leur longueur, si elle est largement supérieure à la diagonale de l'empreinte, est reliée au facteur d'intensité de contrainte critique K_{IC} par l'équation d'Anstis (Anstis et al. 1981):

$$K_{IC} = 0.016 \sqrt{\frac{E P}{H c^{3/2}}}$$

Avec E le module d'Young du matériau, H la dureté, P la charge utilisée lors de l'indentation et c la longueur moyenne des fissures mesurées à partir du centre de l'indentation.

La Figure III-4 montre les empreintes résiduelles suite à une indentation Vickers à 30 kg.

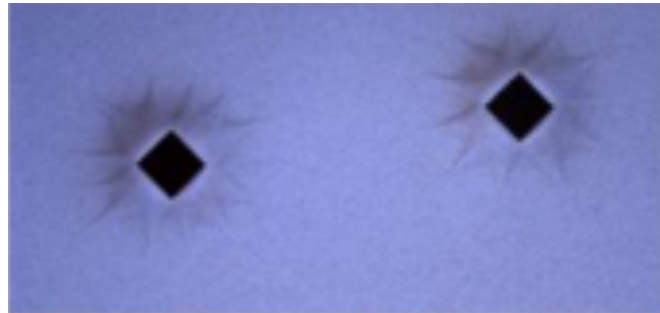


Figure III-4 : Indentations Vickers sur le composite 10Ce_longlife_P (1450°C - 1h) observées au microscope optique sous contraste Nomarski

Les empreintes présentent une large zone transformée autour de l'indentation, mais pas de fissures. La ténacité ne peut donc pas être mesurée par la méthode d'indentation, ce qui tend à montrer que celle-ci est (très) élevée. Dans le cas d'une zircone yttrée par exemple, des fissures seraient visibles dès des charges appliquées supérieures à 5 kg. L'absence de fissures et la présence d'une grande zone transformée va dans le sens d'une transformation avant fissuration, et donc d'une grande tolérance aux défauts de surface.

La taille de la zone transformée autour d'indentations Vickers a été mesurée en fonction de la charge appliquée et de la quantité d'oxyde de cérium dans la matrice. La Figure III-5 suivante montre les résultats obtenus.

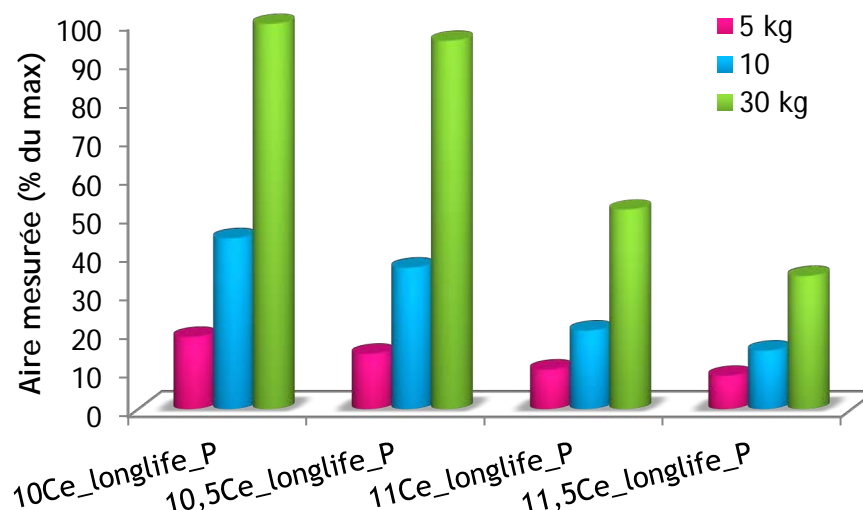


Figure III-5 : Aire de la zone transformée autour d'indents Vickers, normalisée par rapport à la taille de la zone autour d'un indent à 30 kg sur la 10Ce_longlife_P, en fonction de la charge appliquée pour plusieurs nuances de matériau.

La Figure III-5 montre qu'en premier lieu, la taille de la zone transformée augmente avec la charge appliquée (sans fissuration observée), et en second lieu que plus le taux de cérium de la matrice est élevé, et moins le matériau est transformable sous charge, ce qui est logique. La sensibilité au taux de dopant est extrêmement importante, puisque 1mol.% de variation dans la quantité de CeO₂ entraîne une variation d'un facteur 2 dans la transformabilité.

3. Résistance au vieillissement

En termes de stabilité dans le temps, la référence reste la 3Y-TZP qui, comme indiqué dans le chapitre I, a été très étudiée du fait de sa sensibilité au vieillissement en atmosphère humide (autoclave 134°C et 2 bar).

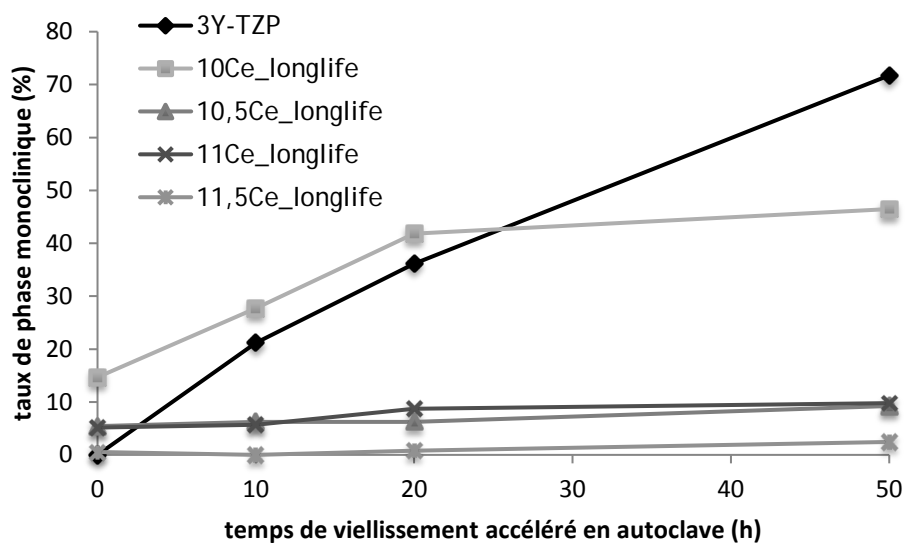


Figure III-6 : Comportement au vieillissement des différentes nuances de composite comparés à celui de la référence 3Y-TZP

Les résultats présentés en Figure III-6 montrent qu'à partir d'un taux de stabilisant de la matrice suffisamment élevé (ici, 10,5%), le comportement en vieillissement est très favorable à une utilisation biomédicale, puisqu'une très faible fraction volumique de phase monoclinique (>10%) est observée après 50 heures de vieillissement accéléré ; ce qui correspondrait à 100 ans *in vivo* (extrapolation grossière à partir des valeurs d'énergie d'activation pour la 3Y-TZP). La nuance 10Ce_longlife présente quant à elle une cinétique de vieillissement plus proche de la référence : la matrice est sous-stabilisée. Le fait qu'une zircone dopée à l'oxyde de Cérium puisse vieillir en présence d'eau peut être attribué à la présence d'une certaine quantité d'ions Ce³⁺ après l'élaboration. Ces résultats (vieillissement possible de zircons dont le taux de d'oxyde de Cérium est en limite) confirme des résultats précédents sur des 10Ce-TZP monolithiques (Chevalier &

Gremillard 2009). En tout état de cause, il s'avère que les composites présentant de la zircono 10Ce-TZP sont très (trop) transformables.

Dans la suite de ce paragraphe, plusieurs nuances de composite seront étudiées: 10Ce_longlife_P, 10,5Ce_longlife_P, 11Ce_longlife_P et 11,5Ce_longlife_P. Chaque nuance a subi le même cycle de frittage à 1450°C pendant 1h. Les différentes caractérisations consisteront en la mesure de la dureté Vickers, la mesure de la résistance mécanique en flexion biaxiale et la mesure de la ténacité par flexion entaillée.

4. Dureté Vickers

La dureté a été mesurée à l'aide d'un indenteur Vickers à plusieurs charges sur plusieurs nuances du composite (les tailles de grains et la densité des échantillons sont équivalentes pour chaque composition). La Figure III-7 regroupe les résultats obtenus.

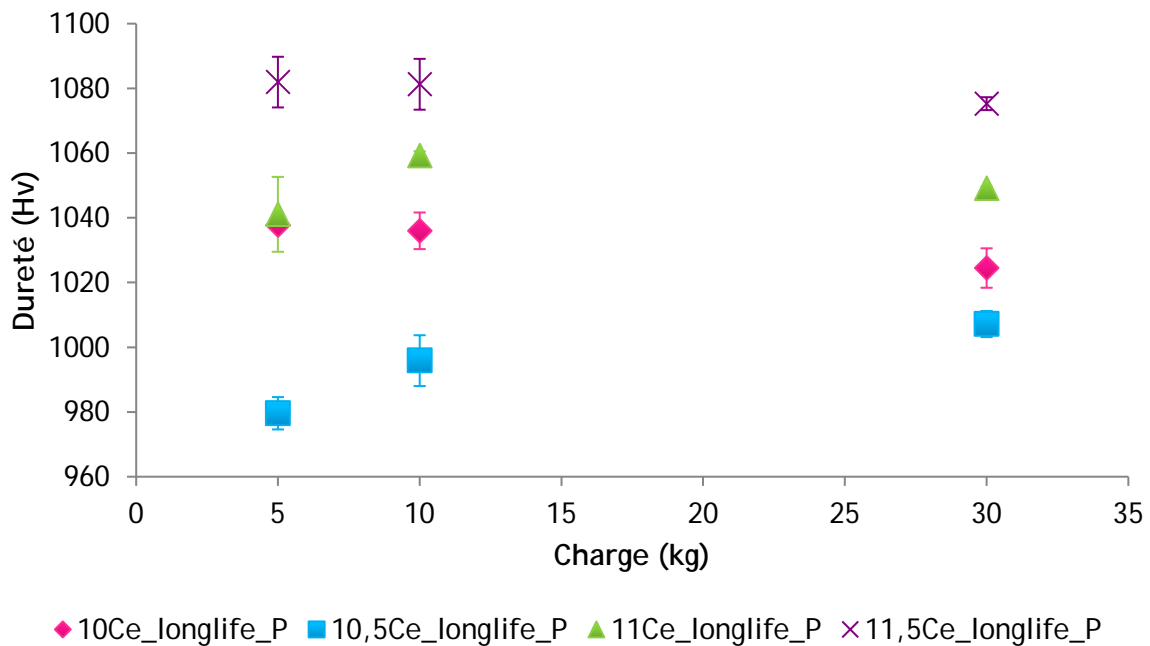


Figure III-7 : Dureté Vickers mesurée pour différentes charges appliquées et différentes nuances de composite

En termes de dureté Vickers, toutes les nuances de composite se situent au-dessus de la 12Ce-TZP (environ 800 Hv) et en-dessous de la 3Y-TZP (environ 1200 Hv). Par ailleurs, une tendance générale se dégage de ces résultats : il apparaît que plus le taux de cérium présent dans la matrice est élevé, plus la dureté est importante (excepté pour la nuance 10,5Ce_longlife_P). La dureté sera donc plus élevée si le composite est plus stabilisé. La nuance 10,5Ce_longlife_P présente un comportement particulier que nous n'expliquons pas vraiment. Il peut y avoir, pour cette composition, une compétition entre la dureté intrinsèque du matériau et sa transformabilité. Des artéfacts de mesures dus à la

transformation de phase autour des empreintes (comme sur la Figure III-4) peuvent par ailleurs affecter les résultats.

Les valeurs de dureté trouvées sont cependant en accord avec celles attendues : autour de 10 GPa pour une charge appliquée de 10 kg, ce qui correspond aux valeurs de la littérature pour les composites à base de Ce-TZP (entre 9 et 12 GPa).

5. Résistance à la rupture en flexion biaxiale

La résistance en flexion biaxiale a été mesurée en suivant les spécifications données par la norme ISO 6872, comme indiqué au chapitre II. Les résultats obtenus sont présentés en Figure III-8. Il a semblé intéressant de corréler aux résultats de flexion la fraction volumique de phase monoclinique mesurée par DRX en surface, après la préparation des échantillons (rectification puis polissage). En effet, cette donnée peut avoir une influence non négligeable sur le comportement mécanique.

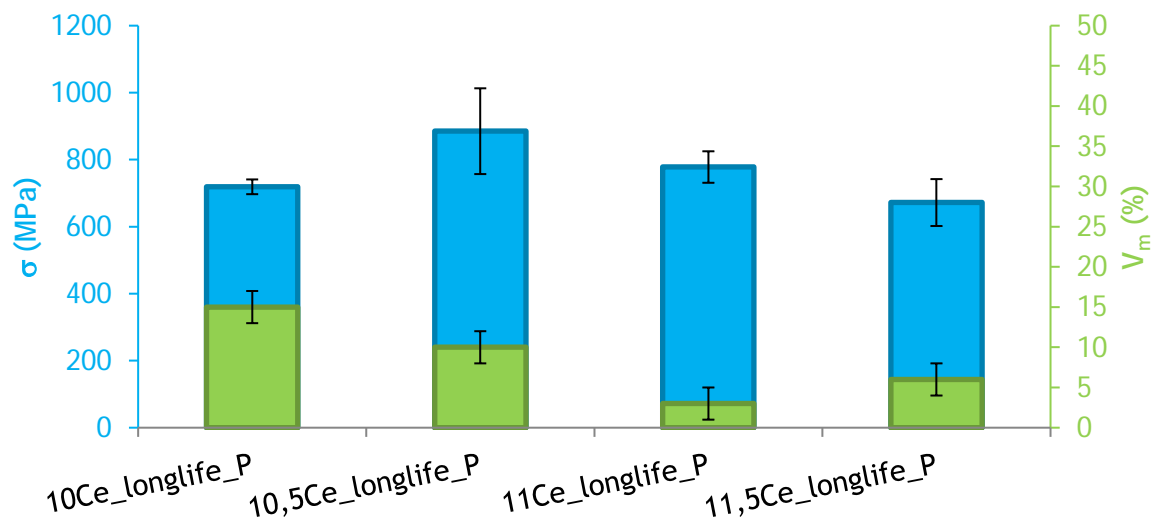


Figure III-8 : Résistance en flexion biaxiale et taux de phase monoclinique en surface mesurés pour plusieurs nuances du composite

Ici, le taux de phase monoclinique mesuré est sûrement dû aux étapes de préparation des échantillons avant essai (notamment lors du polissage). Il faut prendre en compte cette transformation en surface dans l'analyse des valeurs retrouvées en flexion biaxiale car un taux de phase monoclinique non nul en surface est bénéfique au matériau en lui conférant une plus grande résistance due aux contraintes internes de compression amenées par la transformation de phase.

Une augmentation de la résistance est observée entre les nuances 10 et 10,5Ce_longlife, qui est sûrement reliée au fait que la contrainte de début de transformation augmente avec le taux de cérium (plus il y a de stabilisant et moins le matériau est transformable). Au-delà de 10,5% de cérium, la contrainte à rupture diminue avec le taux de cérium : le

composite devient plus stable, la transformation sous charge est limitée et la rupture est pilotée par la taille des défauts ; ce qui est moins favorable aux matériaux à fort renforcement par transformation de phase.

En résumé, dans le cas des 10 et 10,5Ce_Longlife_P, la contrainte limite admissible est reliée à la contrainte de début de transformation, alors que pour les 11 et 11,5Ce_Longlife_P, la rupture est provoquée par les défauts préexistants et est retardée par la transformation de phase.

Après avoir observé les valeurs de résistance à rupture, il est intéressant d'observer l'allure des courbes charge/déplacement en cours d'essai afin de dégager des différences de comportement entre les différentes nuances. La Figure III-9 suivante regroupe les résultats obtenus.

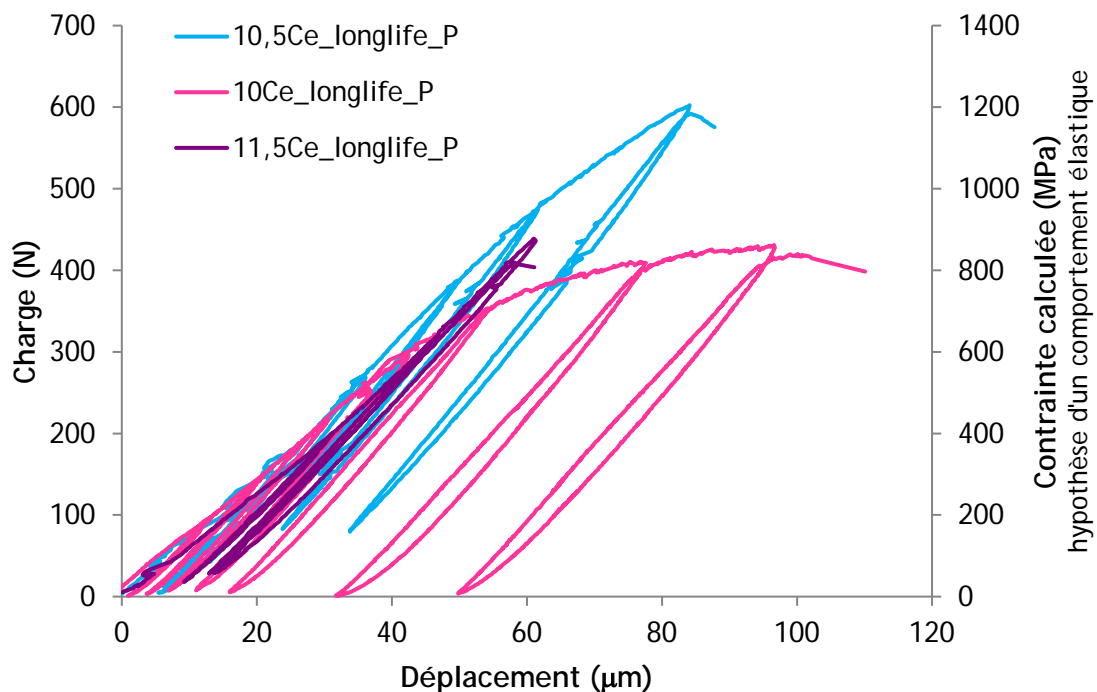


Figure III-9 : Courbes charge/déplacement de plusieurs nuances de composite mesurées en flexion biaxiale (les échantillons sont considérés de la même épaisseur)

Trois comportements très différents sont observables sur la Figure III-9. La nuance contenant le moins de stabilisant présente un comportement « pseudo-plastique » surement dû à la transformation de phase initiée par une charge d'environ 200 N, à partir de laquelle la courbe n'est plus linéaire. A contrario, les nuances plus stabilisées adoptent un comportement de plus en plus fragile à mesure que le taux de cérium augmente, confirmant pour la nuance la plus stable (11,5% de cérium) que c'est bien la taille des défauts et non plus la contrainte de transformation qui pilote la rupture.

Le comportement mécanique le plus intéressant observé ici est celui de la 10,5_Ce_longlife_D, car cette nuance montre la plus haute charge à rupture tout en gardant une zone de « pseudo-plasticité » due à a transformation de phase.

En complément de ces courbes, des images en contraste Nomarski de la surface en traction ont été prises pour chaque nuance étudiée à différentes charges (essai interrompu).

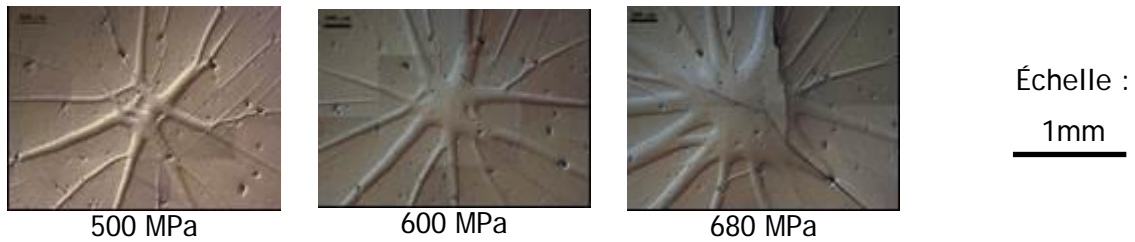


Figure III-10 : Images Nomarski de la surface en traction au cours de l'essai - 10Ce_longlife_P

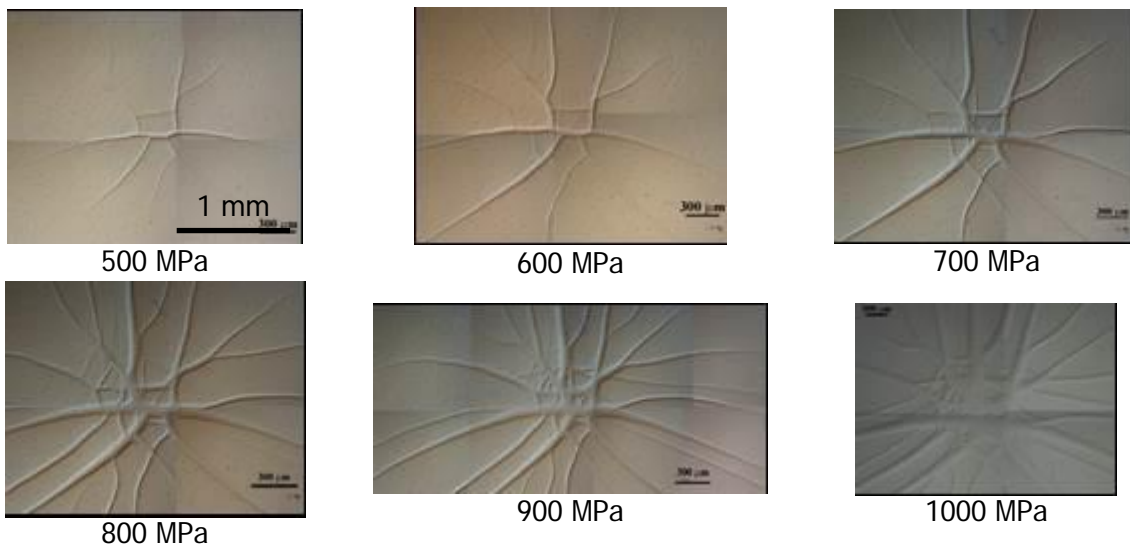


Figure III-11 : Images Nomarski de la surface en traction au cours de l'essai - 10,5Ce_longlife_P

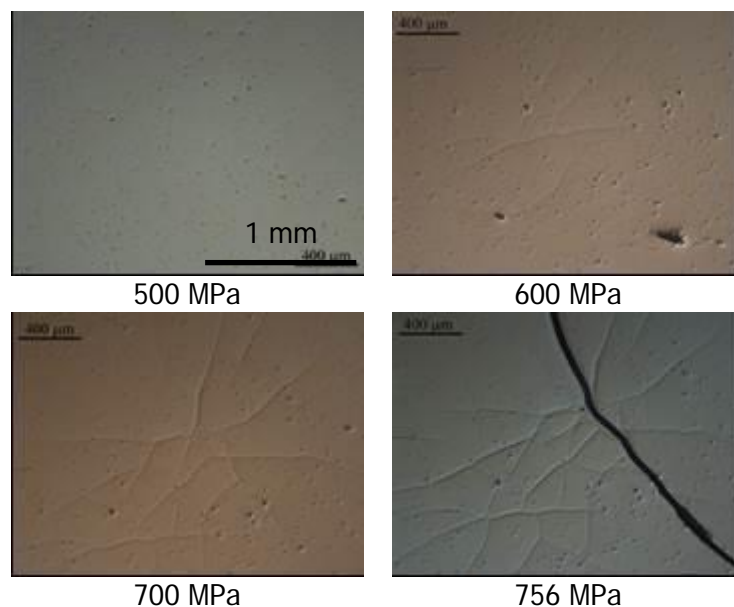


Figure III-12 : Images Nomarski de la surface en traction au cours de l'essai - 11,5Ce_longlife_P

À contrainte équivalente, la transformation de phase en surface de la 10Ce_longlife_P est beaucoup plus importante que celle observée sur la 10,5Ce_longlife_P. La 11,5Ce_longlife_P, quant à elle, ne présente que très peu de transformation de phase avant rupture. Ces observations tendent à confirmer que, pour les nuances les moins stables, c'est la contrainte de transformation qui pilote la rupture, alors que la

transformation intervient très peu dans la rupture de la nuance la plus stable. Des bandes de transformation sont tout de même observables avant la rupture pour cette dernière nuance, même si la courbe ne montre presque pas de comportement non linéaire.

6. Ténacité

La ténacité a été mesurée par la méthode de flexion 4 points sur éprouvettes entaillées. Les résultats obtenus ont été mis en relation avec les résistances à rupture en flexion biaxiale sur la Figure III-13.

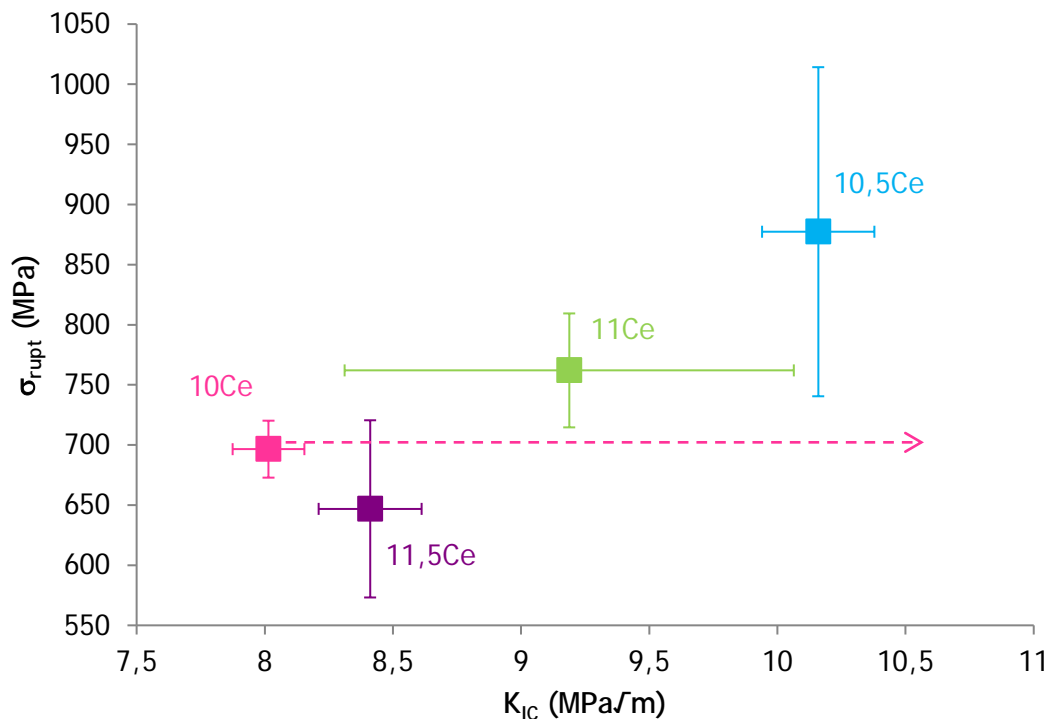


Figure III-13 : Contraintes à rupture en fonction de la ténacité pour chaque nuance de composite

La première conclusion à tirer de ces mesures, en ce qui concerne la ténacité, est que celle-ci est élevée pour l'ensemble des matériaux testés, si on se rapporte à la ténacité mesurée pour la 3Y-TZP de grade médical par la même technique, et qui se situe plutôt autour de 6 MPa√m.

Les résultats obtenus montrent par ailleurs une première tendance : comme attendu, des taux de cérium de 11 et 11,5 % ont tendance à sur-stabiliser le matériau, qui devient moins transformable ; sa ténacité est donc plus faible que pour un matériau moins stable. Ensuite, il y a la valeur de ténacité obtenue pour la 10Ce_longlife_P, sans aucun doute sous-estimée du fait que les échantillons n'ont pas cassé durant l'essai. Par ailleurs, la nuance 10,5Ce_longlife_P est celle qui présente le meilleur compromis résistance/ténacité.

7. Conclusion

Les différents résultats compilés ici mènent à la même conclusion : la nuance la plus prometteuse est la 10,5Ce_longlife_P car elle présente, outre une bonne résistance au vieillissement, une transformation avant rupture en flexion biaxiale couplée à une relativement haute contrainte à rupture (de l'ordre de 1GPa). Par ailleurs, elle présente le meilleur compromis entre ténacité et résistance à rupture.

La 10Ce_longlife_P est quant à elle sensible au vieillissement et possède une résistance plus faible, tout comme la 11 et 11,5Ce_longlife_P qui, sans être affectées par le vieillissement, sont en-dessous de la 10,5Ce_longlife_P à la fois en termes de résistance à rupture, mais aussi en ténacité.

II. Du laboratoire à l'industrie : comparaison des matériaux

1. Microstructure

Avant toute chose, il faut s'assurer que les microstructures après élaboration à partir de poudres synthétisées par Daiichi sont elles aussi en accord avec la cible visée (Figure III-1).

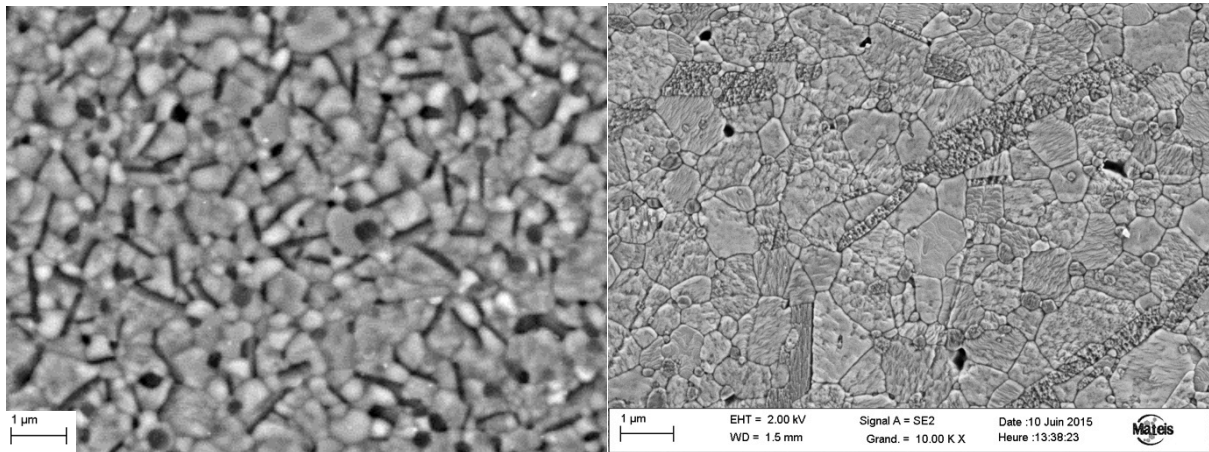


Figure III-14 : Microstructure du composite obtenue par le PoliTo (gauche) et Daiichi (droite) après frittage à 1450°C - 1h pour la 11Ce_longlife

La Figure III-14 ci-dessus montre que la microstructure obtenue à partir des poudres Daiichi est elle aussi en accord avec l'objectif visé, même si elle est plus grossière que celle obtenue après post-dopage. Particulièrement, les aiguilles d'aluminates sont bien plus nombreuses, plus petites et mieux réparties pour les nuances post-dopées. Une comparaison quantitative en termes de tailles de grains est présentée sur le Tableau III-1.

2. Stabilité thermique : étude de la température de transformation q-m spontanée

Cette étude a été effectuée suite à des problématiques apparues durant la fabrication de pièces par l'entreprise Doceram avec la poudre industrielle fournie par Daiichi. En effet, pendant le refroidissement des pièces après frittage, certaines pièces « explosaient » en plusieurs parties, libérant beaucoup d'énergie. Ce phénomène est apparu préférentiellement pour les nuances les moins stabilisées (10 et 10,5 % d'oxyde de cérium), rendant impossible la fabrication d'échantillons avec la nuance 10Ce_longlife_D et aléatoire celle de la nuance 10,5Ce_longlife_D.

L'hypothèse fut rapidement que cette rupture explosive est due à une transformation quadratique-monoclinique spontanée à une température « élevée » (supérieure à 0°C) et qui dépendrait de la microstructure du matériau, donc du procédé d'élaboration.

Ainsi, la température de transformation a été étudiée en fonction de la température de frittage, dont dépend la microstructure, et de la teneur en cérium du matériau, qui stabilise la phase quadratique à température ambiante. Plusieurs nuances de matériaux ont été étudiées (10,5, 11 et 11,5 mol% de Cérium dans la matrice), de deux provenances différentes : des éprouvettes (des cylindres de dimensions de longueur 15 mm et de diamètre 5 mm) fabriquées à partir de la poudre post-dopée développée au Politecnico di Torino et des éprouvettes fabriquées à partir de la poudre fournie par Daiichi.

La température de transformation spontanée a été mesurée grâce au dispositif de refroidissement mis en place au laboratoire et présenté au chapitre II, section II.3.

2.1. Évolution de la stabilité en fonction du taux de stabilisant de la matrice pour deux synthèses de poudre différentes

Comme évoqué précédemment, deux synthèses de poudre ont été utilisées afin de produire des échantillons : le post-dopage en laboratoire par le Politecnico di Torino, et la synthèse industrielle par Daiichi.

De plus, pour cette étude, le matériau élaboré à partir des poudres Daiichi a subi une température de frittage relativement élevée, soit 1550°C-1h. Cette température a été choisie par le fabricant Doceram en se fondant sur son expérience en frittage de poudres céramiques. Les échantillons du PoliTo ont quant à eux été frittés à 1450°C-1h. Nous comparons donc ici deux types de matériaux présentant des microstructures très différentes, comme indiqué sur la Figure III-15.

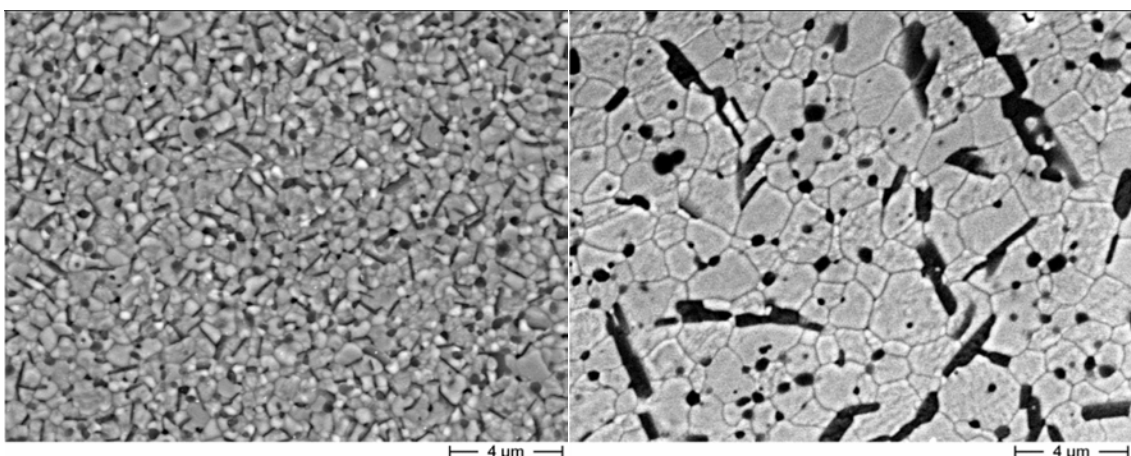


Figure III-15 : Microstructures des matériaux du PoliTo frittés à 1450°C-1h (gauche) et de Daiichi frittés à 1550°C-1h (droite) - nuance 11Ce_longlife

Le matériau issu des poudres PoliTo présente une microstructure bien plus fine que celle du matériau Daiichi pour les températures de frittage considérées. Cela aura certainement

une répercussion sur les résultats de cette étude comparative. Malheureusement, il nous a été impossible au moment de l'étude d'obtenir des matériaux frittés dans les mêmes conditions. Nous prendrons donc en compte cet état de fait lors de nos conclusions.

Afin de rendre l'étude plus exhaustive, trois nuances de composite ont été testées pour chaque procédé d'élaboration : 10,5%, 11%, et 11,5% de Cérium dans la matrice Ce-TZP. Les températures de transformation spontanée de la phase quadratique vers la phase monoclinique pour ces différents matériaux sont données dans la Figure III-16.

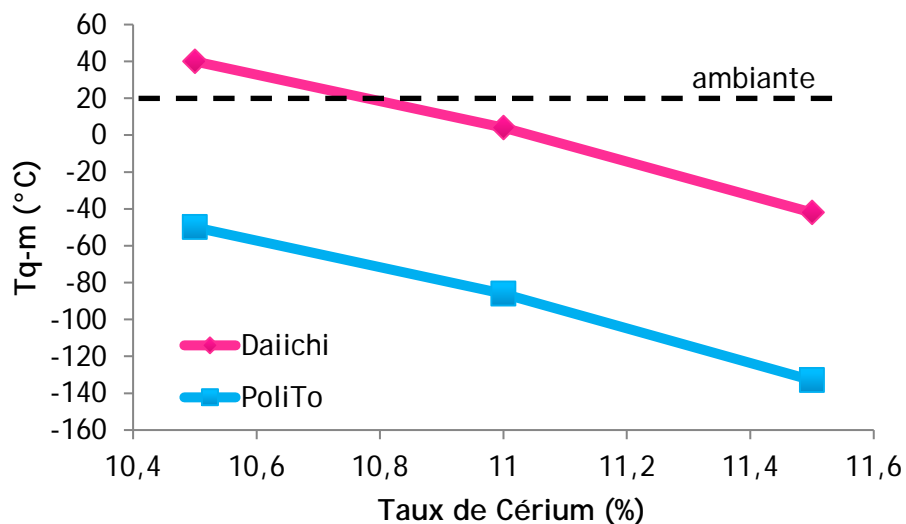


Figure III-16 : Température de transformation spontanée en fonction du taux de cérium de la matrice pour les deux procédés de synthèse de la poudre et pour les températures de frittage initialement retenues (frittage à 1550°C-1h pour les matériaux Daiichi et 1450°C-1h pour les matériaux PoliTo)

Une différence très importante est observée en fonction de la provenance des échantillons. En effet, les échantillons du PoliTo montrent des températures de transformation bien inférieures à celles des échantillons de Daiichi, avec un écart de température d'environ 90°C. En d'autres termes, une même température de transformation (donc même stabilité) est obtenue avec un écart d'environ 1mol.% en termes de quantité de CeO₂ dans la matrice de zircone.

Cette différence est aisément expliquée par la différence de microstructure mise en évidence d'une part en début de chapitre, et d'autre part sur la Figure III-15. En effet, une taille de grains réduite conduit à une transformabilité réduite. Cet effet de la taille de grains sur la stabilité thermique sera mis en évidence plus loin dans ce chapitre.

La seconde information à tirer de la Figure III-16 est l'évolution de la température de transformation spontanée en fonction du taux de cérium de la matrice. Comme attendu, la réduction du taux de stabilisant a tendance à réduire la stabilité du matériau. Ce qui est intéressant à noter ici est que ce phénomène semble indépendant de la microstructure

étant donné que le taux de cérium présente la même influence quantitative pour les échantillons du PoliTo et de Daiichi.

Par ailleurs, il faut noter qu'une température de transformation spontanée au-dessus de l'ambiante, comme c'est le cas pour la 10,5Ce_longlife_D rend impossible la fabrication d'implants ; ceux-ci exploseraient littéralement au refroidissement. La température de transformation spontanée de la 11Ce_longlife_D est de 4°C, ce qui est beaucoup trop proche de la température ambiante pour envisager des applications dentaires (on imagine, par exemple, la conséquence d'une dégustation de crèmes glacées !). Cet essai a permis de mettre en évidence que, dans le but d'une industrialisation des implants et de leur chaîne de fabrication, la nuance 11,5Ce_longlife_D semble la plus prometteuse du point de vue de la stabilité thermique, en tout cas si les poudres sont frittées à 1550°C comme c'est le cas ici. Nous verrons plus loin dans ce chapitre que la température de frittage de la poudre est un paramètre clé qui influence la stabilité thermique du matériau.

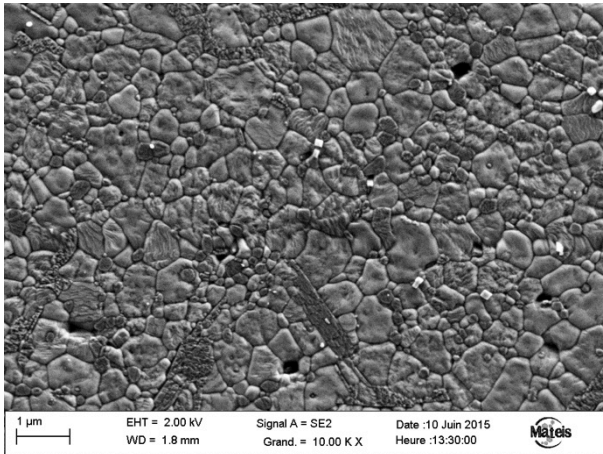
À noter aussi que le passage du procédé « laboratoire » au procédé industriel équivaut à un écart de taux de cérium de 1%, puisque la température de transformation q-m spontanée de la 10,5Ce_longlife_P est équivalente à celle de la 11,5Ce_longlife_D. Dans la suite de ce chapitre, cette nuance sera étudiée plus en détails afin de vérifier si elle présente aussi les bonnes propriétés mécaniques de la 10,5Ce_longlife_P.

2.2. Évolution de la stabilité en fonction de la température de frittage - échantillons Daiichi

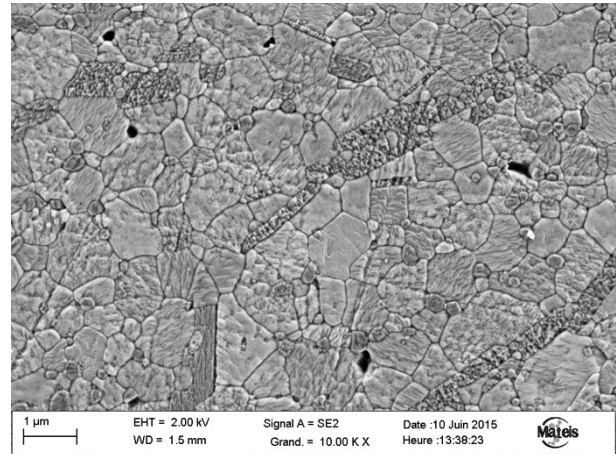
Comme expliqué plus haut, et suite aux premiers essais préliminaires démontrant une grande transformabilité des échantillons élaborés par Doceram, plusieurs températures de frittage ont finalement été utilisées pour la fabrication d'éprouvettes supplémentaires. En particulier, des températures « standard » de l'industrie des céramiques telles que 1400°C, 1450°C, 1500°C et 1550°C, pour des temps de palier de 1h. Afin de simplifier l'étude, ces différentes températures n'ont été appliquées que sur la nuance du composite 11,5Ce_longlife_D.

En Figure III-17, des images MEB de la microstructure des échantillons après polissage et attaque thermique sont montrées.

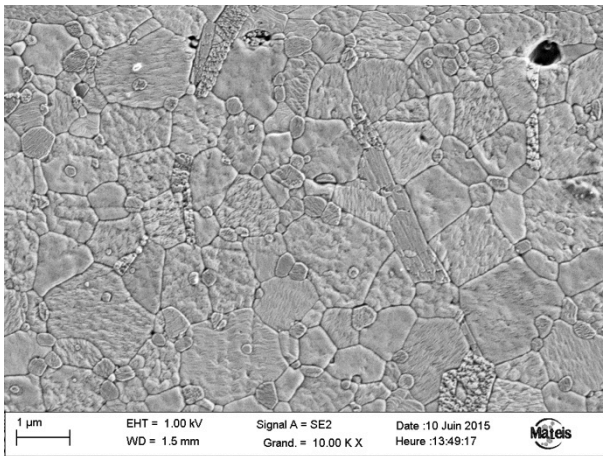
1400°C



1450°C



1500°C



1550°C

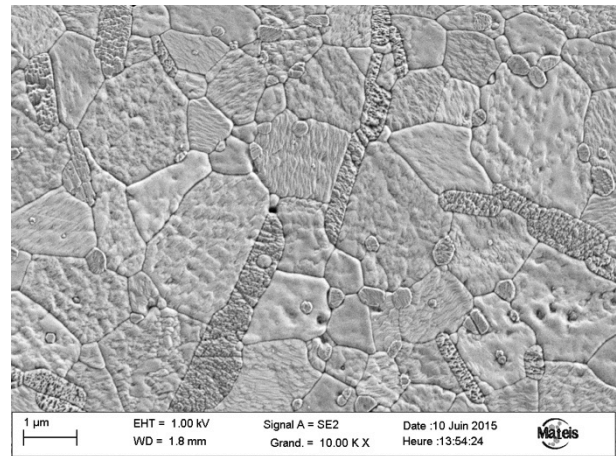


Figure III-17 : Observations MEB des microstructures de la 11,5Ce_longlife_D frittée à différentes températures

Une augmentation de la taille de grains est perceptible, confirmée par la mesure des tailles de grains donnée dans le Tableau III-1, mesurées par la méthode des intercepts pour la matrice et l'alumine, alors que chaque grain d'aluminate a été mesuré séparément. Aussi, une diminution du nombre et de la taille des porosités avec la température est observée ; les mécanismes de densification ayant lieu à plus haute température, il est logique d'observer moins de porosité à 1550°C qu'à 1400°C.

Température de frittage (°C) - provenance	Taille de grains de la matrice (nm)	Taille de grains de l'alumine (nm)	Taille de grains des aluminates	
			Longueur (nm)	Facteur de forme
1400-D	558 ± 201	205 ± 52	1238 ± 360	4
1450-D	730 ± 261	240 ± 63	1288 ± 827	3
1450-P	700 ± 300	300 ± 100	900 ± 200	5
1500-D	989 ± 375	270 ± 83	1155 ± 413	3
1550-D	1149 ± 468	281 ± 85	1723 ± 1048	3

Tableau III-1 : Taille de grains de chaque phase en fonction de la température de frittage de la 11,5Ce_longlife

L'évolution de la taille de grain de la phase d'alumine est faible : cette phase ne semble pas grandement affectée par l'augmentation de la température de frittage. Cela est sûrement lié à la diffusion de l'aluminium : d'une part l'aluminium est très peu miscible dans la zircone, et d'autre part aussi bien l'alumine que les aluminates sont en dessous du seuil de percolation ; ce qui impose de grandes distances de diffusion pour faire croître un grain d'alumine au détriment d'un autre.

A contrario, la matrice semble très affectée par la température de frittage : en effet, un facteur 2 existe entre la taille de grains observée à 1400°C et celle observée après frittage à 1550°C (contre un facteur 1,5 pour l'alumine et l'aluminate). Par opposition aux explications concernant les tailles de grains de l'alumine et des aluminates, la matrice, elle, est « continue », et ses grains peuvent croître facilement sans que de grandes distances de diffusion soient en jeu.

L'évolution de la taille de grains de la matrice et de l'alumine est présentée en Figure III-18, où le grossissement des grains de la matrice ainsi que la relative stabilité dimensionnelle de l'alumine sont aisément observables.

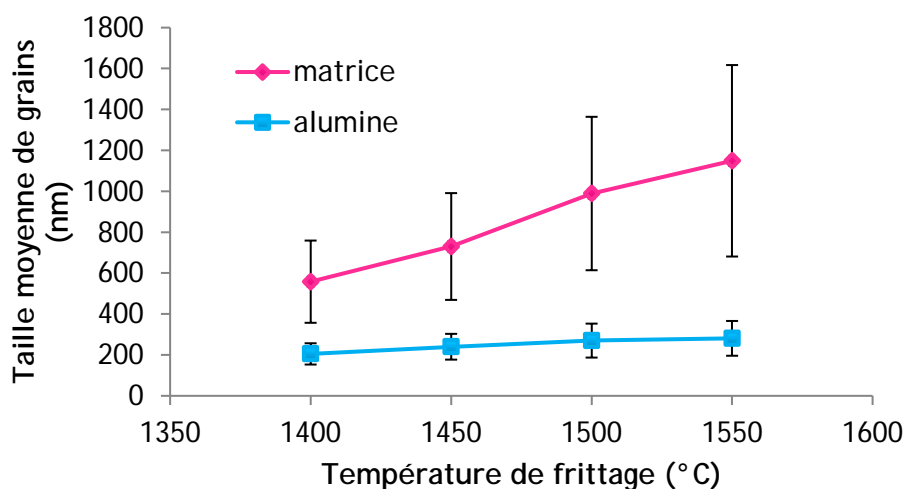


Figure III-18 : Évolution de la taille de grains pour la matrice de zircone et la phase alumine en fonction de la température de frittage - 11,5Ce_longlife_D

Pour une meilleure clarté des résultats, la longueur des aluminates n'a pas été représentée. En effet, une taille de grains moyenne n'a pas beaucoup de sens dès lors que l'on parle d'une phase de type allongée comme le sont les aluminates présents dans le composite. La longueur mesurée a été écrite ici à titre indicatif, mais il est plus intéressant d'observer que le facteur de forme ne dépend pas de la température de frittage. Il faut cependant être prudent dans l'interprétation des résultats pour cette phase étant donné les grands écart-types mesurés (jusqu'à 60%). En effet, comme on peut l'observer sur la Figure III-17, peu d'aluminates sont présents sur les clichés MEB à ce grossissement.

La stabilité thermique des échantillons a ensuite été mesurée. La Figure III-19 suivante donne l'évolution de la température de transformation spontanée en fonction de la température de frittage.

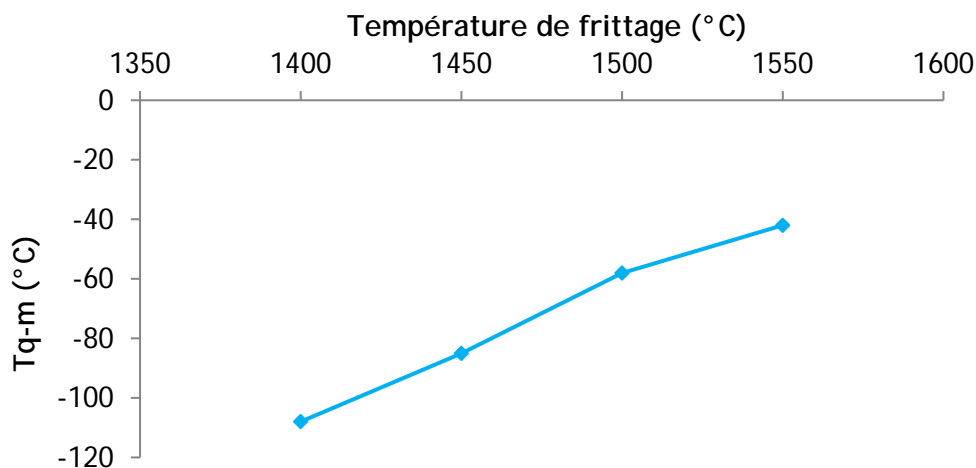


Figure III-19 : Évolution de la température de transformation en fonction de la température de frittage de la 11,5Ce_longlife_D

De façon assez logique, les microstructures les plus fines sont celles qui présentent la plus grande stabilité (i.e la T_{q-m} la plus basse). Le grossissement des grains de la matrice n'est pas le seul phénomène qui influe la température de transformation. La température de frittage est responsable d'une certaine ségrégation du stabilisant de la matrice aux joints de grains de celle-ci, ce qui diminue le taux de cérium à l'intérieur des grains et a tendance à rendre le matériau moins stable. Des grains plus gros, dus à une température de frittage plus élevée, seront donc moins riches en cérium, et moins stables.

Cet effet est confirmé par l'évolution de T_{q-m} en fonction de la taille de grains (il s'agit ici de la taille de grains de la matrice seule, puisque c'est la seule phase véritablement influencée par la température de frittage) donnée en Figure III-20.

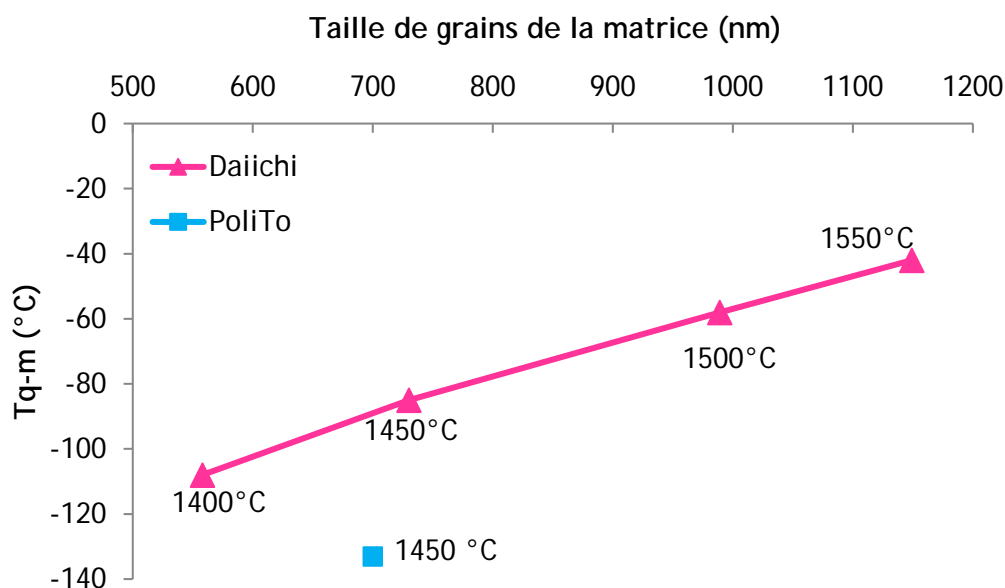


Figure III-20 : Évolution de la température de transformation en fonction de la taille de grains de la matrice pour 11,5Ce_longlife_D et 11,5Ce_longlife_P

L'influence de la taille de grains de la matrice sur la stabilité thermique du matériau est ici clairement visible, confirmant l'hypothèse évoquée précédemment.

La Figure III-21 suivante donne l'évolution de la température de transformation spontanée, pour les deux provenances d'échantillons, en fonction du taux de cérium, et pour plusieurs températures de frittage des nuances Daiichi.

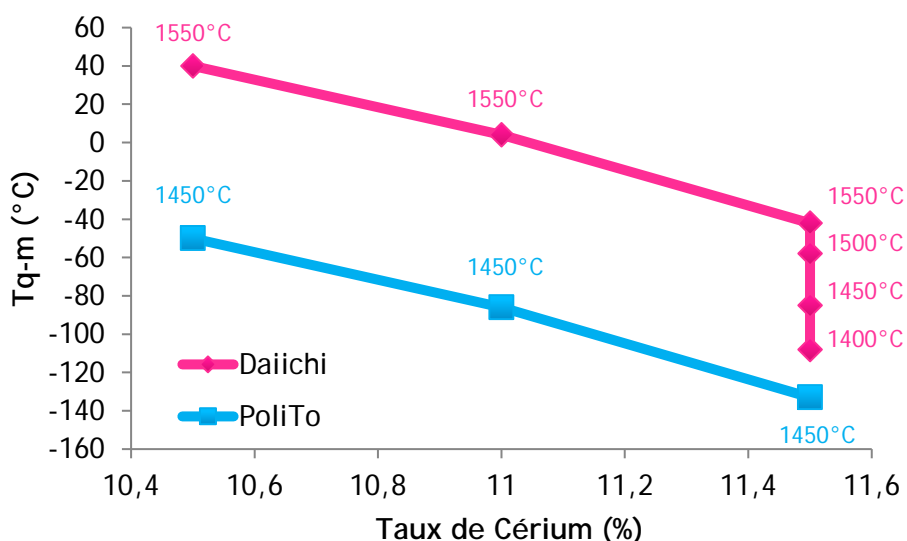


Figure III-21 : Évolution de la température de transformation pour les deux provenances d'échantillons et pour plusieurs températures de frittage de la poudre Daiichi en fonction du taux de cérium de la matrice

On voit que la température de frittage est un paramètre clé dans l'évolution de la stabilité thermique des matériaux fabriqués à l'échelle industrielle. En effet, lorsque le fabricant optimise son procédé en diminuant la température de frittage, les performances se

rapprochent de celles observées dans le cas d'une synthèse en laboratoire, et la stabilité thermique augmente. La différence qui persiste entre la nuance 11,5Ce_longlife_D frittée à 1400°C et 11,5Ce_longlife_P, frittée à 1450°C est due à la différence de microstructure, notamment au sujet des aluminates. En effet, il a été vu plus haut dans ce paragraphe (Tableau III-1) que la différence essentielle entre ces deux nuances est la taille des aluminates. Les gros grains d'aluminates présents sur la nuance Daiichi contiennent certainement du cérium, qui a diffusé à partir des grains de Ce-TZP de la matrice, faisant baisser le taux de cérium dans celle-ci à proximité des aluminates. Or, un plus faible taux de cérium engendre une plus faible stabilité thermique. C'est l'hypothèse que nous retenons pour expliquer que les nuances 11,5Ce_longlife_D frittée à 1400°C et 11,5Ce_longlife_P frittée à 1450°C présentent une température de transformation spontanée différente ($\Delta T = 25^\circ\text{C}$, visible sur la Figure III-20 et la Figure III-21).

Plusieurs options apparaissent pour le choix de la température de frittage la plus adaptée pour la fabrication industrielle d'implants 11,5Ce_longlife_D. Une température de 1550°C est d'ores et déjà exclue : la taille de grains qui en résulte est trop importante (notamment la longueur des aluminates) ; la résistance mécanique en pâtirait sûrement. Il manque à cette étude une investigation sur la résistance mécanique en fonction de la température de frittage du matériau pour conclure quand à la température de frittage optimale. Du strict point de vue de la température de transformation spontanée, des températures de frittage de 1400°C, 1450°C ou 1500°C sont acceptables.

2.3. Conclusion

Le résultat principal de cette étude est que la seule nuance qui présente une température de transformation spontanée acceptable, c'est-à-dire suffisamment loin de l'ambiante pour permettre un refroidissement sans explosion, est la 11,5Ce_longlife_D.

Nous avons conclu avec nos partenaires que le procédé initialement retenu (frittage 1550°C-1h) n'était pas optimisé, et était responsable des explosions de pièces au refroidissement. Il est donc important de souligner que le choix s'est porté sur la nuance 11,5Ce_longlife du fait du manque de temps dans le cadre du projet pour l'optimisation du frittage. Il est possible qu'avec un cycle de frittage optimisé, la nuance 11Ce_longlife_D présente une stabilité thermique satisfaisante.

Mise à Jour : Les partenaires ont continué à travailler sur l'amélioration du procédé de frittage en parallèle avec les autres activités du projet. Il s'est avéré que la nuance 11Ce_longlife_D frittée à 1450°C-1h présentait de bonnes propriétés de stabilité (similaires à celles de la nuance 10,5Ce_longlife élaborée à partir des poudres post-dopées du PoliTo, frittage à 1450°C-1h).

3. Comportement mécanique des matériaux fournis par Doceram à partir de la poudre Daiichi

Lors de cette étude, deux nuances de composite ont été testées : 11 et 11,5Ce_longlife_D à l'état brut et poli, élaborés à partir de la poudre fournie par Daiichi et frittés 1h à 1500°C. Un grand nombre d'essais de flexion 4 points ont permis une analyse statistique de la probabilité de rupture, couplée à une observation post-mortem des éprouvettes. En parallèle, des essais en flexion biaxiale ont été menés. Une comparaison entre les résultats en flexion 4 points et biaxiale a semblé intéressante à faire au vu des différences observées.

3.1. Résultats de flexion 4 points

Pour chaque nuance, 30 éprouvettes ont été testées. Les résultats en termes de résistance à la rupture sont présentés dans le Tableau III-2 ci-après.

Surface	σ_{\max} (MPa)	
	Brute	Polie (1 μm)
11Ce_longlife	290 \pm 13	277 \pm 12
11,5Ce_longlife	515 \pm 8	497 \pm 14

Tableau III-2 : Résistance à rupture pour deux nuances de composite présentant deux états de surface différents - frittage 1500°C - 1h

La première observation qui peut être faite concernant ces résultats est que la valeur de résistance à rupture ne varie pas sensiblement avec l'état de surface du matériau. Cela semble indiquer que la rupture n'est pas liée à la présence de défauts en surface. Deuxième point à souligner : les valeurs sont assez faibles, même pour la 11,5Ce_longlife_D, avec une résistance à rupture maximale de 500 MPa environ, contre des valeurs pouvant atteindre 1 GPa mesurées sur la 3Y-TZP dans les mêmes conditions. La nuance 11Ce_longlife_D présente une résistance à rupture inférieure à 300 MPa, ce qui est loin d'être satisfaisant dans le cadre du projet, visant à développer des céramiques résistantes. La supériorité de la nuance la plus stable (11,5Ce_longlife_D) est expliquée par le compromis ténacité/résistance déjà évoqué. En effet, il a été vu qu'une diminution de la stabilité tend à augmenter la ténacité, au détriment de la résistance à rupture puisque la contrainte qui pilote la rupture devient la contrainte de transformation. Plus précisément, la Figure III-22 suivante montre le comportement de chaque nuance sous la sollicitation en flexion 4 points.

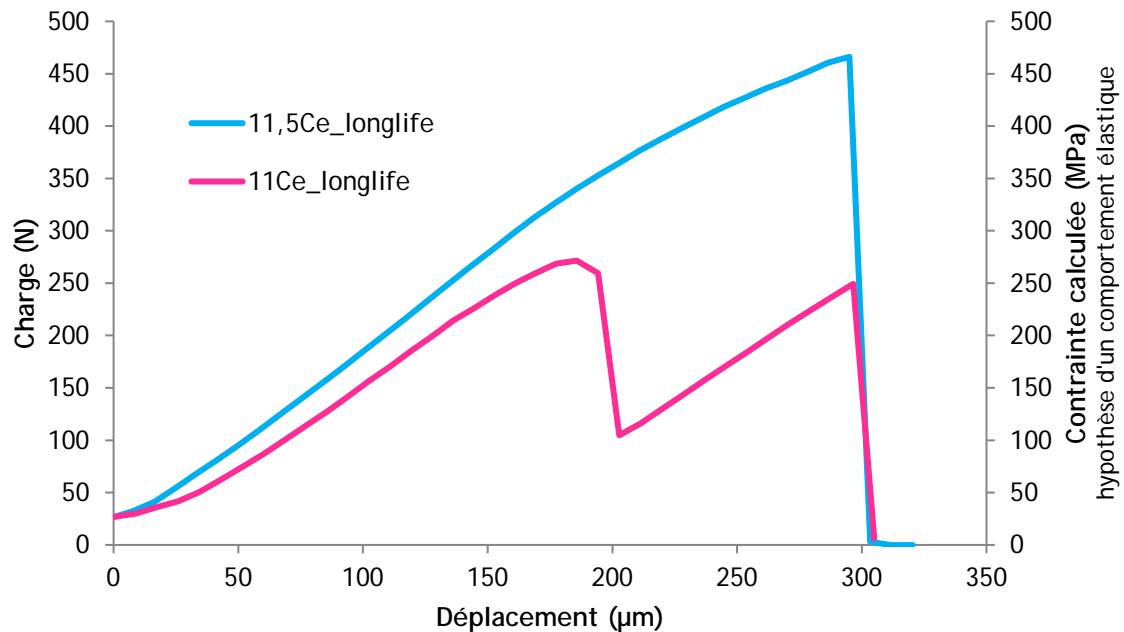


Figure III-22 : Comportement sous charge en flexion 4 points des nuances 11 et 11,5Ce_longlife_D - frittage 1500°C - 1h

Le comportement de la 11,5Ce_longlife_D est conforme à celui attendu : après une première étape de « mise en place », le comportement est élastique, jusqu'à 350 N environ, où un infléchissement de la courbe est observé. Le comportement n'est plus élastique, et on considère que cette pseudo-plasticité est caractéristique d'une transformation de phase au sein du matériau. La rupture apparaît ensuite autour de 500 N. Le comportement de la 11Ce_longlife_D est plus étonnant : la courbe suit d'abord la même forme de courbe que celle de la 11,5Ce_longlife_D. On remarque ici aussi la pseudo-plasticité observée aussi pour la 11,5Ce_longlife_D, suivie par une chute brutale de charge (accompagnée d'un bruit sec) jusqu'à une valeur inférieure à la moitié de la charge maximale. La force augmente ensuite de manière élastique (la pente est la même que celle de la première partie de courbe) jusqu'à la rupture qui intervient de manière brutale.

Des essais ont été interrompus juste après la chute brutale de charge afin d'observer les échantillons. Une courbure résiduelle est observée, illustrée par la Figure III-23.



Figure III-23 : Photo d'un échantillon de 11Ce_longlife_D présentant une déformation résiduelle (haut) après interruption de l'essai comparé à un échantillon non testé (bas)

L'échantillon présente une déformation résiduelle macroscopique avant la rupture qui semble due à une transformation de phase sur une large zone de la face en traction. Cette hypothèse sera confrontée aux observations effectuées à l'université de Trieste en micro-Raman, présentées au paragraphe suivant.

3.2. Observation des échantillons

Des échantillons des deux nuances de composite ont été observés au microscope optique à contraste interférentiel (Nomarski), en interférométrie optique et microspectroscopie Raman ; le but étant de détecter et de localiser la phase monoclinique afin d'expliquer le comportement observé en flexion 4 points. Les résultats pour chaque matériau sont présentés ici.

3.2.1. 11,5Ce_longlife_D

La surface en traction a été observée pour cette nuance du composite. La Figure III-24 suivante montre une reconstitution d'images prises en contraste Nomarski.

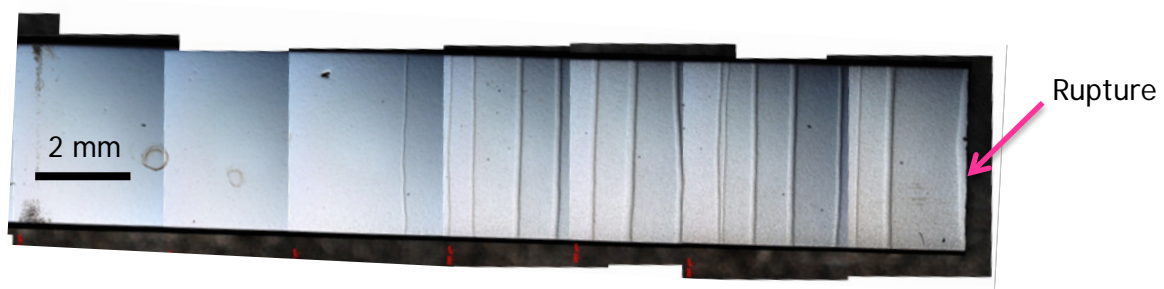


Figure III-24 : Image en contraste Nomarski de la face en traction d'un échantillon de 11,5Ce_longlife_D après essai de flexion 4 points - frittage 1500°C - 1h

Les bandes visibles sur cette image sont des zones de phase monoclinique, apparues là où la contrainte était suffisante pour initier la transformation de la phase quadratique vers monoclinique à température ambiante. Ces bandes sont réparties de part et d'autre de la rupture, comme le montre la Figure III-25 suivante réalisée en microspectroscopie Raman sur l'éprouvette reconstituée après rupture.

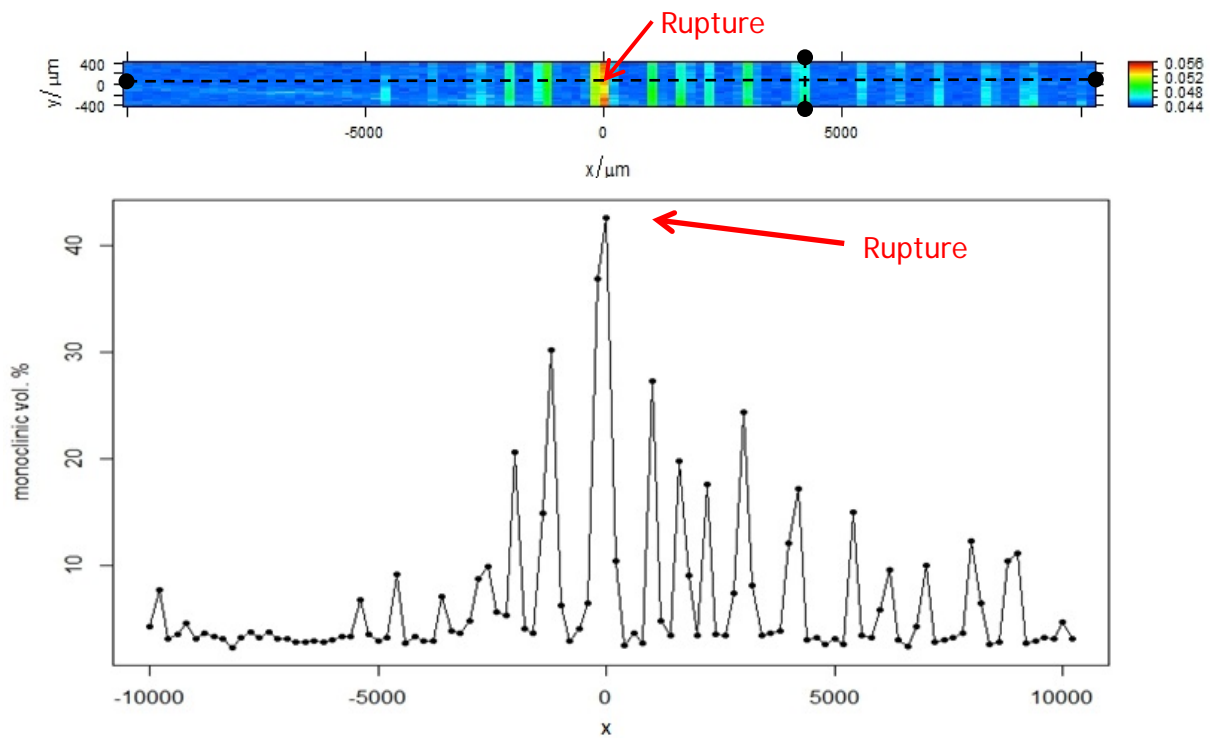


Figure III-25 : Analyse micro-Raman de la face en traction d'une éprouvette de 11,5Ce_longlife_D après essai de flexion 4 points (haut : carte en fausses couleurs ; bas : quantification de la phase monoclinique le long de l'éprouvette ; le 0 a été placé à l'emplacement de la rupture) - frittage 1500°C - 1h

La Figure III-25 montre que les bandes qui présentent le plus fort taux de phase monoclinique sont les plus proches de la zone de rupture. Aussi, il est intéressant de noter que la rupture apparaît au sein d'une bande transformée à haut taux de phase monoclinique. Cela s'explique par le fait que la phase monoclinique présente une résistance à rupture plus faible que la phase quadratique. La rupture de l'échantillon sera donc préférentiellement localisée là où la résistance est la plus faible. Notons que la bande où se situe la rupture est la plus transformée car le phénomène de rupture en lui-même engendre de la transformation de phase.

Un autre paramètre suivi est la géométrie des bandes. Afin de l'étudier, un échantillon a été observé en interférométrie optique. La Figure III-26 suivante montre les résultats obtenus.

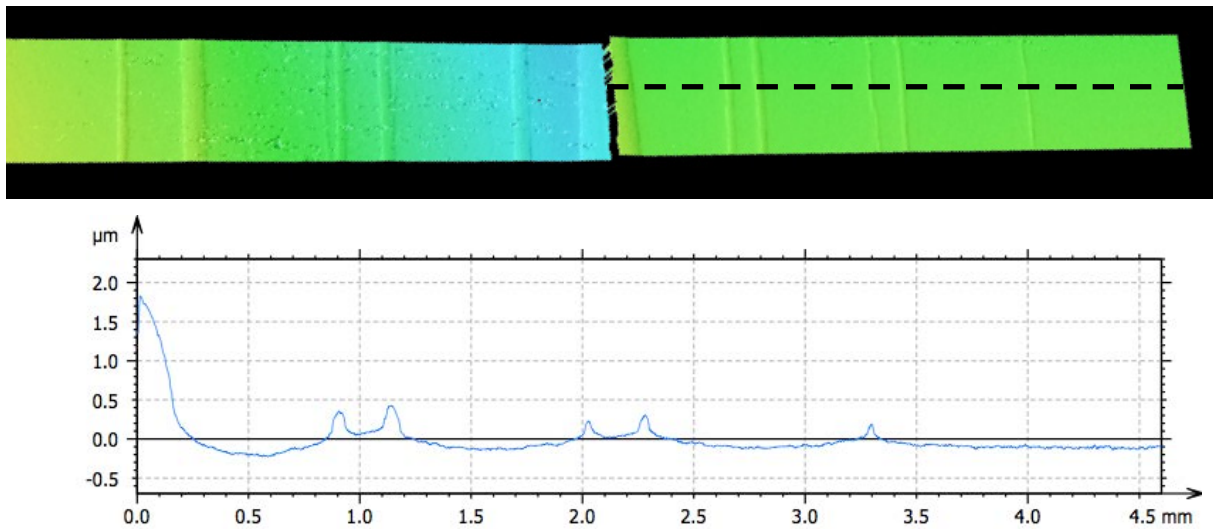


Figure III-26 : Étude en interférométrie optique d'un échantillon de 11,5Ce_longlife_D après rupture en flexion 4 points (haut : image en fausses couleurs ; bas : profil du relief relevé selon la ligne pointillée) - frittage 1500°C - 1h

Ces données confirment d'une part que la rupture apparaît au sein d'une zone transformée, et d'autre part que les bandes de transformation créent un relief non négligeable à la surface du matériau, sur la face en traction. De plus, en regardant de plus près la localisation de la rupture, il apparaît que la bande au sein de laquelle la fracture s'initie est la plus haute. Cette analyse de surface permet de dire que le gonflement est bien dû à la phase monoclinique.

3.2.2. 11Ce_longlife_D

Cette nuance est celle qui présente le comportement le plus surprenant lors des essais de flexion 4 points, avec une chute importante de charge suivie d'un rechargement jusqu'à rupture finale. Les images en contraste Nomarski de la Figure III-27 montrent, comme pour la 11,5Ce_longlife_D, des bandes de transformation. Cependant, celles-ci semblent plus estompées que pour la 11,5Ce_longlife_D. En s'appuyant sur les résultats obtenus en micro-Raman montrés en Figure III-28, l'hypothèse que l'on peut retenir est que ces bandes estompées sont l'emprunte résiduelle des bandes apparues en cours d'essai, « gommées » par l'apparition de la grande zone transformée. Cette hypothèse est confirmée par les images obtenues durant l'essai *in situ* ; plus loin dans ce paragraphe (image n°4 de la Figure III-29).

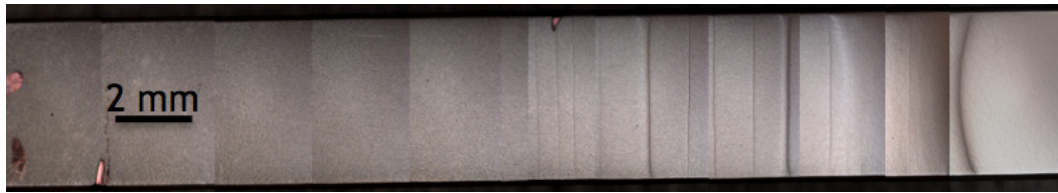


Figure III-27 : Image en contraste Nomarski de la face en traction d'un échantillon de 11Ce_longlife_D après essai de flexion 4 points - frittage 1500°C - 1h

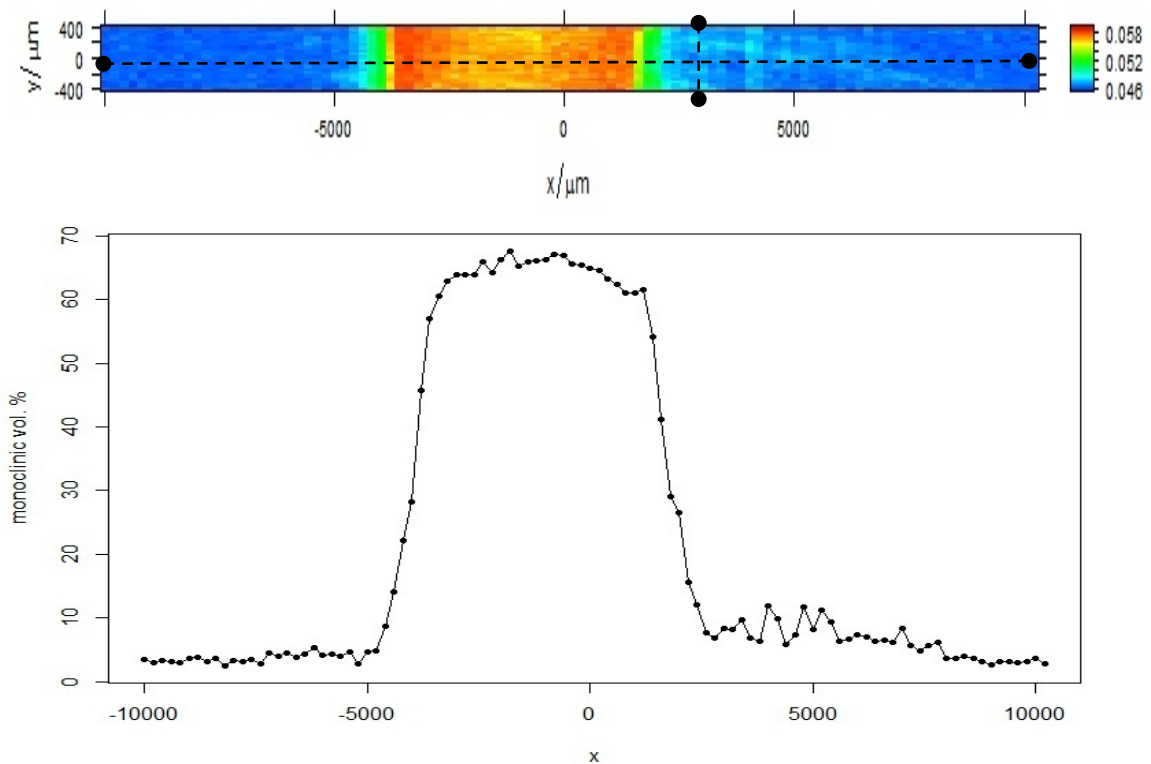


Figure III-28 : Analyse micro-Raman de la face en traction d'une éprouvette de 11Ce_longlife_D après essai de flexion 4 points (haut : carte en fausses couleurs ; bas : quantification de la phase monoclinique le long de l'éprouvette - frittage 1500°C - 1h

La Figure III-28 ci-dessus montre une seule grande zone transformée présentant un taux de phase monoclinique très élevé ($V_m > 60\%$). L'essai jusqu'à rupture montre que celle-ci se localise ici aussi dans la zone transformée, plus large dans cette nuance que dans la précédente.

3.3. Essai de flexion 4 points *in situ* sur 11Ce_longlife

Afin de remonter au comportement des zones transformées en cours d'essai, un test de flexion 4 points sous le microscope à contraste Nomarski a été mené sur un échantillon de 11Ce_longlife_D. Comme indiqué au chapitre II, la face en traction n'a pas pu être observée à cause du montage de la platine d'essais mécaniques ; les observations sont donc effectuées sur la tranche de l'éprouvette, jusqu'à la chute brutale de charge, où l'essai a été interrompu.

La Figure III-29 suivante montre l'évolution de la contrainte en fonction du déplacement de la traverse, avec les photos correspondant.

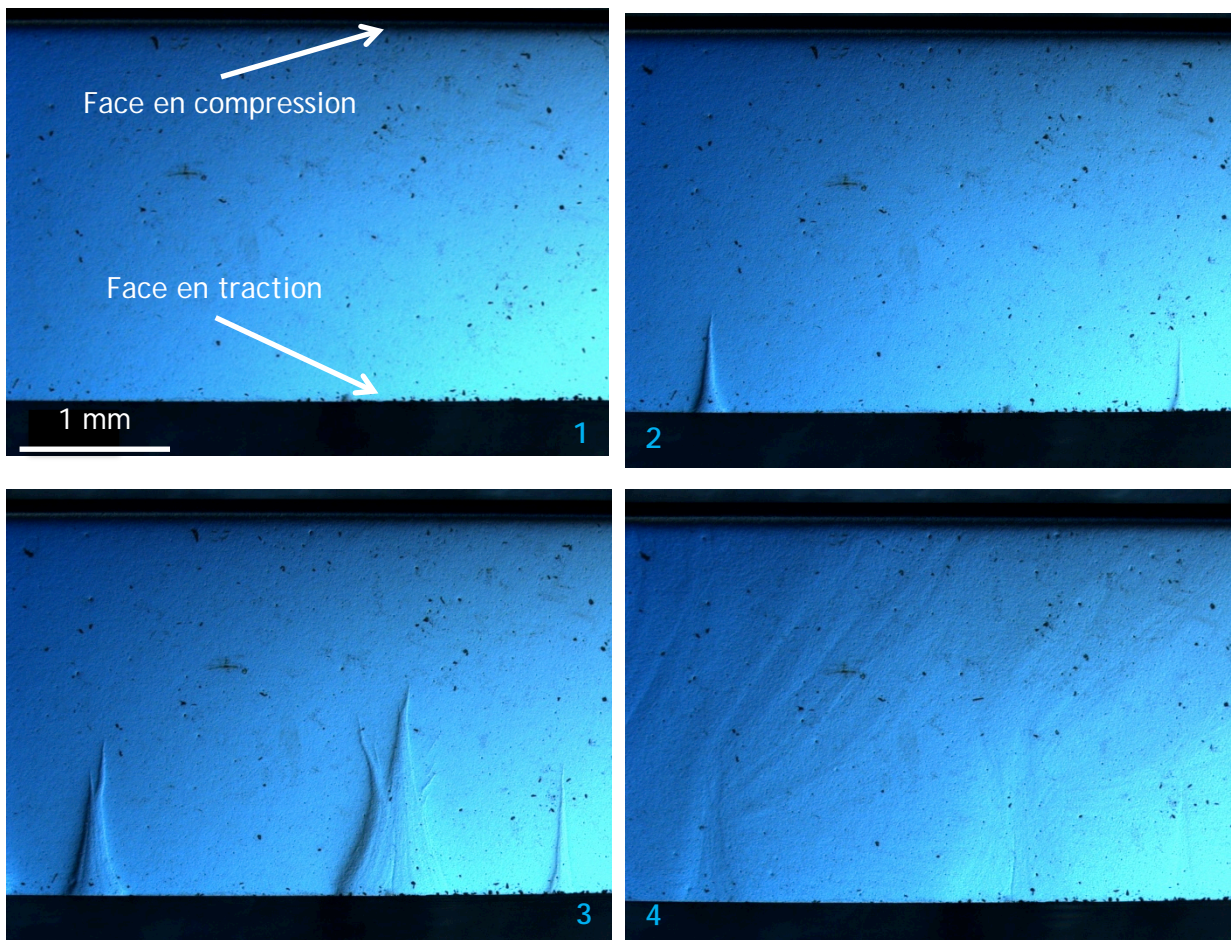
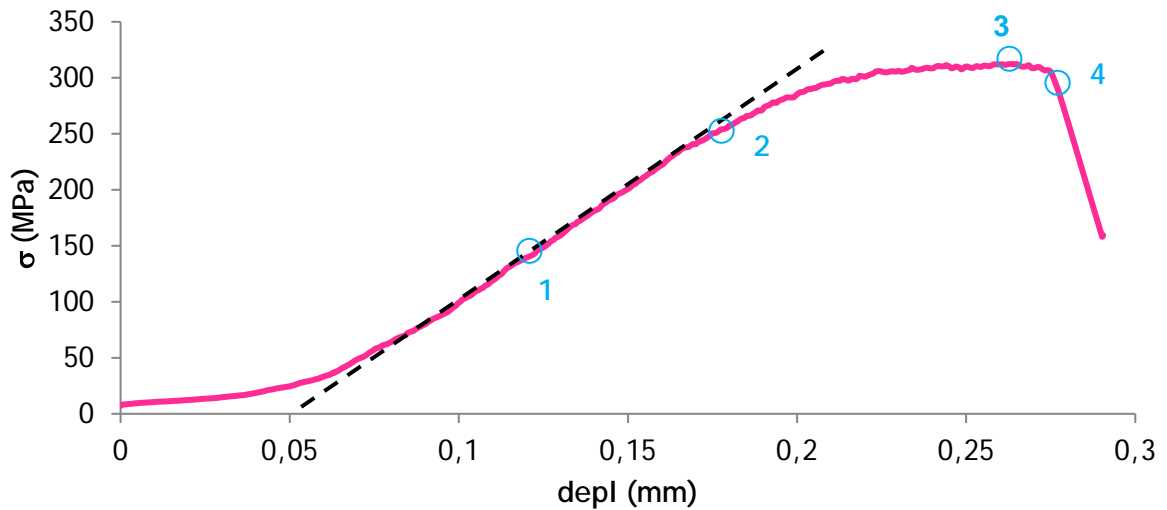


Figure III-29 : Haut : évolution de la contrainte en fonction du déplacement de la traverse pour un échantillon de 11Ce_longlife_D ; Bas : images correspondant aux différents points indiqués sur le graphe - frittage 1500°C - 1h

Si l'on suit la contrainte en fonction du déplacement pour l'échantillon considéré, on note que les premières bandes de transformation apparaissent au début de la zone dite « pseudo-plastique » de la courbe, à la fin du domaine élastique. Cette première observation confirme que le comportement non linéaire est dû à la transformation de phase. La morphologie des bandes vues de profil est aussi intéressante à regarder : la transformation ne s'opère pas qu'en surface, mais a aussi lieu en volume. Toutefois, c'est à l'endroit où les contraintes de traction sont les plus fortes, la surface, que la bande est la plus large, puis elle s'affine lorsque celles-ci diminuent. Ces observations ont déjà été faites par V. Sergo (Sergo et al. 1994) sur des échantillons de ZTA testés en flexion quatre points.

En allant plus loin dans la partie non linéaire de la courbe, plusieurs phénomènes sont observables. En premier lieu, l'apparition de nouvelles bandes de transformation, ainsi que le grossissement des bandes existantes en largeur et en hauteur, et même une ramification de ces dernières durant leur croissance vers l'axe neutre : la phase quadratique se transforme de plus en plus afin d'accommoder les contraintes de traction au sein du matériau.

Enfin, au moment de la chute brutale de charge, c'est tout le volume observé qui se transforme de manière quasi-instantanée, comme le montre la photo 4 de la Figure III-29. C'est donc à une transformation brutale d'un volume important de l'éprouvette que l'on doit le comportement particulier de ce matériau en flexion 4 points.

3.4. Statistique de rupture

Dans cette partie, un grand nombre d'échantillons a été utilisé afin de dégager une tendance dans la probabilité de rupture des deux nuances étudiées. La statistique de Weibull a été appliquée selon le principe décrit au chapitre II.

La Figure III-30 montre la probabilité de rupture des deux nuances étudiées, selon la représentation de Weibull.

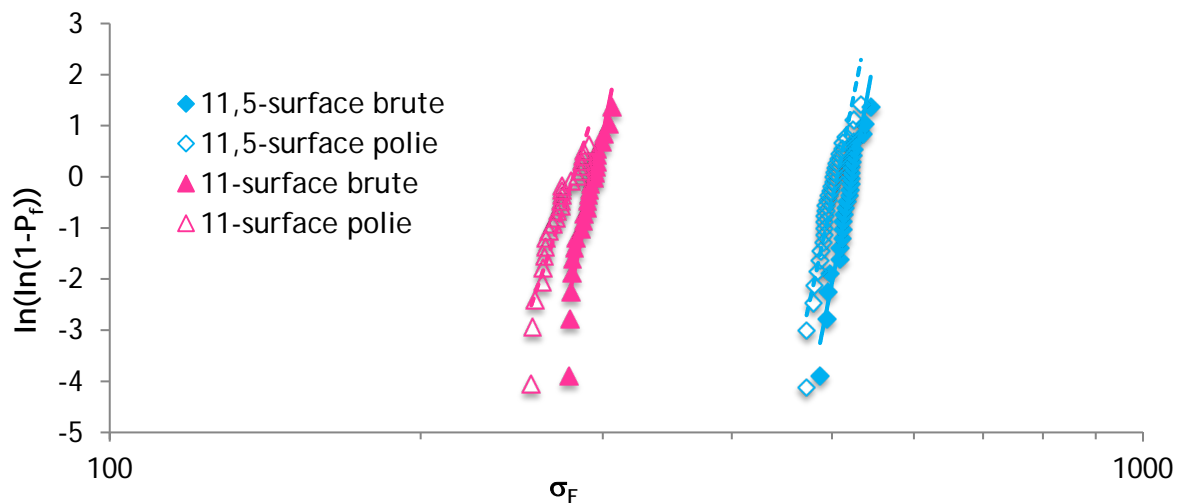


Figure III-30 : Représentation de Weibull de la probabilité de rupture des nuances 11Ce et 11,5Ce_longlife_D - frittage 1500°C - 1h

Le décalage sur la droite du graphique des courbes représentatives de la nuance 11,5Ce_longlife_D indique que les contraintes à rupture mesurées sont plus élevées (comme déjà noté plus haut). Par ailleurs, les coefficients directeurs des courbes de régression linéaire donnent le module de Weibull, caractéristique du comportement des matériaux : un module faible indique, dans le cas des matériaux à renforcement, un matériau au comportement fragile, plus sensible aux défauts (pas de plasticité avant rupture). Au contraire, un module de Weibull élevé indique un matériau peu sensible aux défauts, et présentant une plasticité ou pseudo-plasticité avant rupture, signe annonciateur qui permet de prévoir quand celle-ci va apparaître.

Le Tableau III-3 ci-dessous regroupe les modules de Weibull mesurés pour les deux nuances de matériaux étudiés, pour chaque état de surface considéré.

	Module de Weibull	
	Surface	
	Brute	Polie
11Ce_longlife_D	42	26
11,5Ce_longlife_D	46	41

Tableau III-3 : Modules de Weibull des nuances 11Ce_longlife_D et 11,5Ce_longlife_D à l'état brut et poli, mesurés en flexion 4 points sur 30 échantillons - frittage 1500°C - 1h

Le premier résultat à relever dans ce tableau est la valeur très élevée des modules mesurés, pour rappel, le module de Weibull des céramiques techniques usuelles est d'environ 10, voire 15 à 20 dans le cas où les défauts dus au procédé sont très faiblement distribués. Ces valeurs dénotent une certaine tolérance aux défauts des matériaux étudiés ; la rupture serait alors pilotée par la transformation de phase. Deuxième résultat : le module de Weibull diminue fortement pour la nuance 11Ce_longlife_D après polissage,

ce qui prend sens dès lors que l'on sait que l'étape de polissage tend à diminuer les contraintes internes de compression apportées par l'usinage. Or, des contraintes internes de compression en surface s'opposent aux forces de traction générées durant l'essai et responsables de la transformation de phase puis de la rupture ; ce qui est donc bénéfique en termes de dispersion des résultats.

3.5. Comparaison des résultats en flexion 4 points et biaxiale

Pour cette étude, les matériaux manufacturés à partir des poudres fournies par Daiichi ont été considérés. La Figure III-31 suivante regroupe les contraintes à la rupture mesurées d'une part en flexion biaxiale, et d'autre part en flexion 4 points.

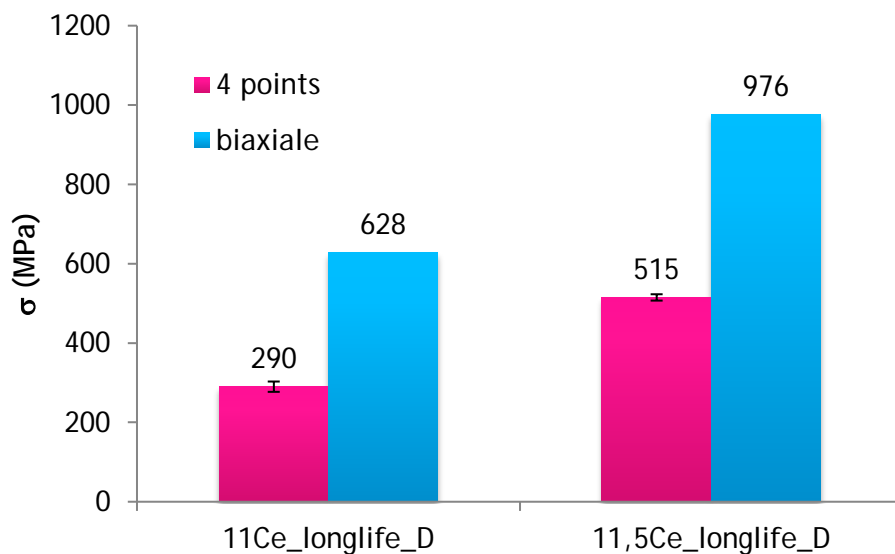


Figure III-31 : Contraintes à rupture pour deux nuances du composite, mesurées en flexion biaxiale et 4 points - frittage 1500°C - 1h

La Figure III-31 montre que la contrainte maximale mesurée en flexion biaxiale est nettement supérieure à celle retrouvée en flexion quatre points, avec une valeur multipliée par un facteur environ égal à 2 entre les deux méthodes de mesure. Cette différence peut être expliquée par la taille et la géométrie des zones transformées durant l'essai, en fonction du champ de contraintes appliqué. En effet, en premier lieu, la zone transformée en flexion biaxiale, à contrainte équivalente, est beaucoup plus grande qu'en flexion quatre points. Cela signifie que les contraintes sont mieux accommodées dans le cas de la flexion biaxiale. Par ailleurs, il faut se pencher sur la géométrie des champs de contrainte pour avoir une meilleure idée de la répartition des contraintes en cours d'essai, pendant la transformation de phase. La Figure III-32 montre les champs et profils de contraintes relevés dans un essai de flexion biaxiale de type « bille sur trois billes ».

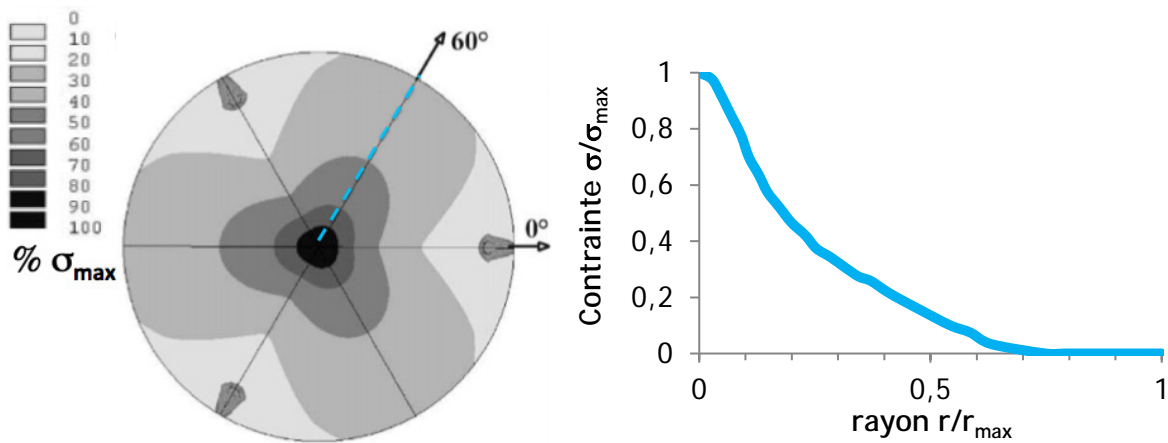


Figure III-32 : Profils de contrainte en flexion biaxiale type « bille sur trois billes ». À gauche : face en traction du disque, les billes de support se situant respectivement à 0° , 120° et 240° - à droite : profil de la contrainte principale de traction (radiale) le long d'un rayon du disque orienté à 60° (Börger et al. 2002)

La contrainte principale maximale se situe au centre de l'éprouvette dans le cas décrit par la Figure III-32, puis diminue rapidement lorsqu'on s'éloigne du centre. Si on prend en compte la transformation de phase, celle-ci va apparaître en premier là où les contraintes atteignent la contrainte seuil de transformation en premier, soit au centre de l'éprouvette, comme observé sur la Figure III-11 par exemple. L'apparition de phase monoclinique fait chuter la contrainte à cet endroit ; les zones périphériques non transformées voient alors une contrainte beaucoup plus faible (si la zone transformée au centre atteint 20% du rayon par exemple, la contrainte est diminuée de moitié). Il faut alors monter beaucoup plus haut en charge pour que les zones non transformées subissent une contrainte égale à la contrainte seuil de transformation. Cette hypothèse est schématisée sur la Figure III-33.

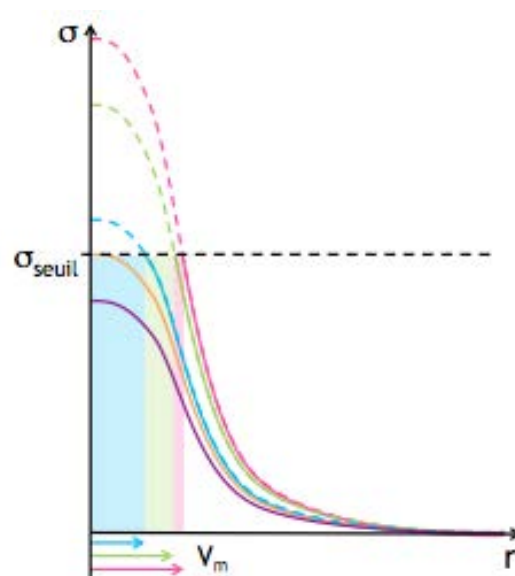


Figure III-33 : Schéma de principe de la croissance de la zone transformée au cours d'un essai de flexion biaxiale

A contrario, en flexion 4 points, le champ de contraintes est uniforme sur la face en traction entre les deux appuis inférieurs. La contrainte seuil de transformation est donc atteinte en même temps sur une large zone de l'échantillon (Figure III-34).

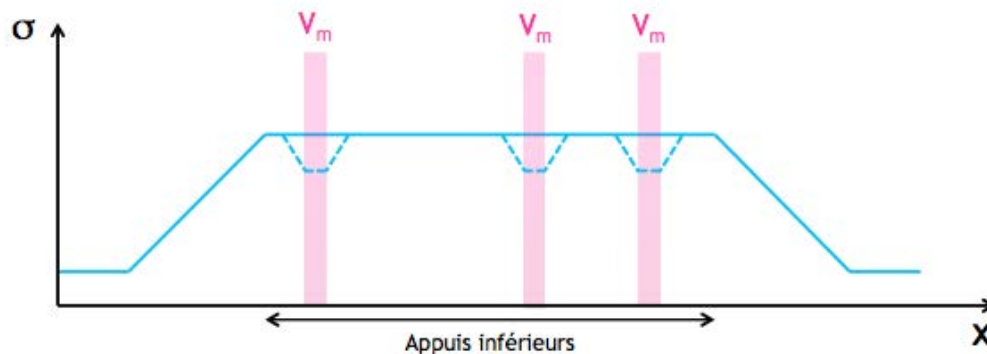


Figure III-34 : Schéma de principe du champ de contrainte avant transformation (ligne pleine) et après transformation (ligne pointillée)

Des bandes de transformation apparaissent, accommodant la contrainte sur de très courtes distances. La transformation en bandes plutôt qu'en étoile est due aux directions des contraintes. On est ici dans le cas de contraintes unidirectionnelles, contrairement à la flexion biaxiale qui engendre un champ de contraintes multidirectionnel. Du fait de la courte distance sur laquelle les contraintes sont accommodées dans le cas de la flexion quatre points, la contrainte nécessaire pour provoquer la rupture ne peut pas être aussi différente de la contrainte seuil de transformation qu'elle ne l'est dans le cas de la flexion biaxiale.

Les différences de taille et de géométrie des zones transformées en fonction des champs de contraintes appliqués très différents expliquent en grande partie la différence en termes de contrainte à rupture entre la flexion 4 points et biaxiale.

D'une manière pratique, une telle différence entre deux modes de sollicitations est spécifique de ces matériaux à transformation de phase. Elle sera capitale lorsqu'il s'agira d'évaluer le potentiel réel des matériaux de ce type. Il sera notamment important d'évaluer la contrainte à la rupture par le type de sollicitation le plus proche de celle observée en service.

III. Comportement des matériaux à la stérilisation

Cette étude a été réalisée par Valentin Jourdan, un étudiant en dernière année de cycle ingénieur à l'Insa de Lyon, durant son projet de fin d'étude sous mon encadrement.

Cette partie s'intéresse au comportement de plusieurs matériaux (3Y-TZP, 12Ce-TZP et 11Ce_longlife_D) soumis à plusieurs traitements souvent utilisés dans l'industrie des dispositifs implantables, soient deux types de stérilisation (stérilisation en autoclave et stérilisation sous rayonnement gamma) et trois types de traitements de surface (sablage, polissage, et marquage laser). De plus, la tenue dans le temps des matériaux ayant subi ces traitements a été suivie selon deux voies : un vieillissement hydrothermal en autoclave, avec présence de molécules d'eau et un vieillissement « sec » dans un bain d'huile exempt de molécules d'eau (huile Huber siliconée, cf. chapitre II). Plusieurs caractéristiques ont été suivies : le taux de phase monoclinique et la couleur, mesurée par colorimétrie, paramètre important de deux points de vue. Le premier est le marquage laser : cette étape est importante pour le suivi des implants, il faut donc que le marquage soit efficace (c'est-à-dire visible sans dégrader le matériau); le second point de vue est l'esthétisme. En effet, pour les implants dentaires, l'intérêt d'utiliser des céramiques est leur couleur proche de celle des dents naturelles (en cas de sourire gingival sur gencives fines, à travers lesquelles la couleur de l'implant est visible). Il faut donc garantir la préservation de la couleur claire des matériaux.

1. Suivi de la fraction volumique de phase monoclinique

Pour chaque matériau et entre chaque étape (avant stérilisation, après stérilisation, et entre chaque temps de vieillissement), une mesure par DRX du taux de phase monoclinique a été effectuée.

1.1. État initial

Les résultats mesurés sur les matériaux à l'état initial sont présentés dans le Tableau III-4.

Taux de phase monoclinique (%)

Surface	Polie	Sablée	Sablée-Marquée
3Y-TZP	0	6 ± 1	2 ± 0
12Ce-TZP	0	29 ± 2	14 ± 1
11Ce_longlife_D	17 ± 4	53 ± 7	43 ± 6

Tableau III-4 : Résultats de suivi du taux de phase monoclinique - état initial

Au regard des résultats de ce tableau, plusieurs conclusions quant à la stabilité des matériaux considérés peuvent être tirées.

Premièrement, le comportement au polissage du composite est différent de celui des deux références 3Y-TZP et 12Ce-TZP. En effet, le composite présente un taux de phase monoclinique non négligeable après l'étape de polissage effectuée par Doceram. Ce taux relativement élevé indique que le matériau est plus transformable que les références : la contrainte nécessaire à la transformation quadratique-monoclinique est plus basse dans le cas du composite. Comme expliqué au cours du chapitre I et vu au début de ce chapitre, une transformabilité importante est signe d'une grande ténacité, au détriment par contre de la résistance à rupture.

Deuxième conclusion à tirer, le sablage tend à augmenter le taux de phase monoclinique dans tous les matériaux. Cela paraît logique du fait que le procédé de sablage est un procédé mécanique relativement agressif, au cours duquel des particules de corindon rentrent en collision à grande vitesse avec la surface du matériau. Les contraintes ainsi créées semblent suffisantes pour amorcer le processus de renforcement par transformation de phase (*cf.* chapitre I). Par ailleurs, les deux matériaux les plus faibles mécaniquement (*i.e.* présentant la transformabilité la plus importante) sont ceux les plus affectés par l'étape de sablage. La zircone yttrée présente un taux de phase monoclinique relativement faible par rapport à la zircone cériée et au composite, traduisant une transformabilité plus faible. Ajoutons qu'un taux de phase monoclinique non nul à la surface des matériaux n'est pas forcément préjudiciable dès lors que la phase monoclinique est induite mécaniquement (pas due au vieillissement du matériau) ; en effet, la transformation des grains en surface tend à ajouter des contraintes internes de compression à la jonction avec les grains quadratiques, menant à une plus grande dureté de la surface.

Le dernier point concerne la diminution du taux de phase monoclinique entre le sablage et le marquage laser. Pour expliquer ce phénomène, il est nécessaire de revenir sur les phénomènes mis en jeu lors du marquage laser.

En effet, le marquage, *i.e.* la coloration du matériau, est effectif grâce à la création de lacunes d'oxygène dans le matériau lors de l'interaction rayonnement-matière. Or, la présence de lacunes d'oxygènes dans un réseau de zircone, yttrée ou cériée, a tendance à stabiliser le matériau en diminuant la densité d'ions oxygène autour des ions zirconium. De plus, lors du procédé de marquage, un échauffement local de la surface du matériau est observé. Les matériaux céramiques considérés ici étant très isolants, cet échauffement localisé ne peut pas être accommodé en volume, et les valeurs de température peuvent atteindre des niveaux très élevés. Or, une température supérieure à 1170°C pour la

zircono yttrée, et supérieure à 1200°C pour la zircono cériée est suffisante pour induire un « recuit » du matériau, et donc une transformation inverse de la phase monoclinique vers la phase quadratique. La température atteinte localement par le matériau lors du marquage n'étant pas connue, il ne faut pas non plus écarter la présence de phase t' (phase quadratique stable obtenue par refroidissement rapide de la phase cubique).

Au vu de ces différents phénomènes, une diminution du taux de phase monoclinique due au marquage est logique.

1.2. Effet de la stérilisation sur le taux de phase monoclinique

La Figure III-35 montre l'évolution du taux de phase monoclinique avant et après stérilisation pour chaque matériau étudié.

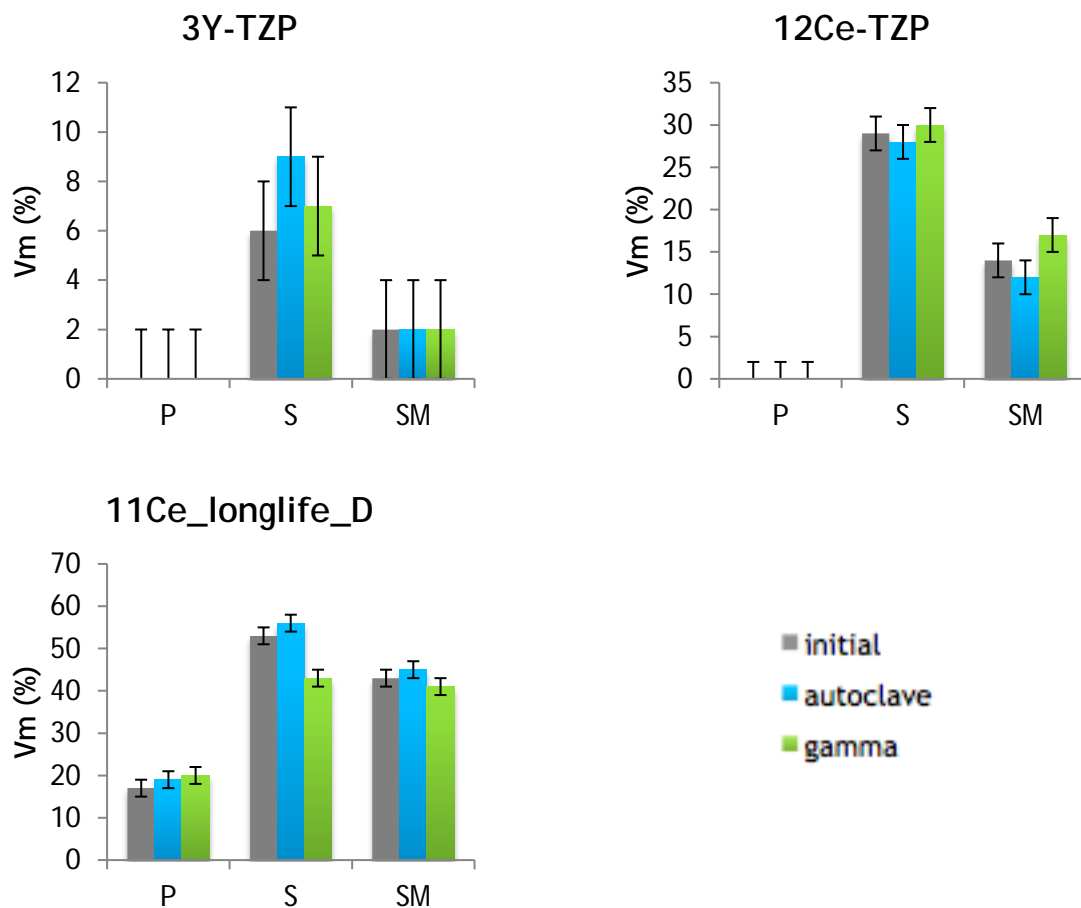


Figure III-35 : Taux de phase monoclinique pour chaque matériaux et pour chaque état de surface (P : polie, S : sablée, SM : sablée-marquée) après stérilisation en autoclave et sous rayonnement gamma

Le taux de phase monoclinique ne semble pas être influencé par la stérilisation, que ce soit par le procédé autoclave ou rayonnement gamma, si l'erreur de mesure est prise en compte. En conclusion, les procédés de stérilisation considérés au cours de cette étude n'entraînent pas de transformation q-m significative dans les matériaux étudiés.

1.3. Effet du vieillissement sur le taux de phase monoclinique

1.3.1. Vieillissement hydrothermal

La Figure III-36 montre l'évolution du taux de phase monoclinique pour la zircone yttrée.

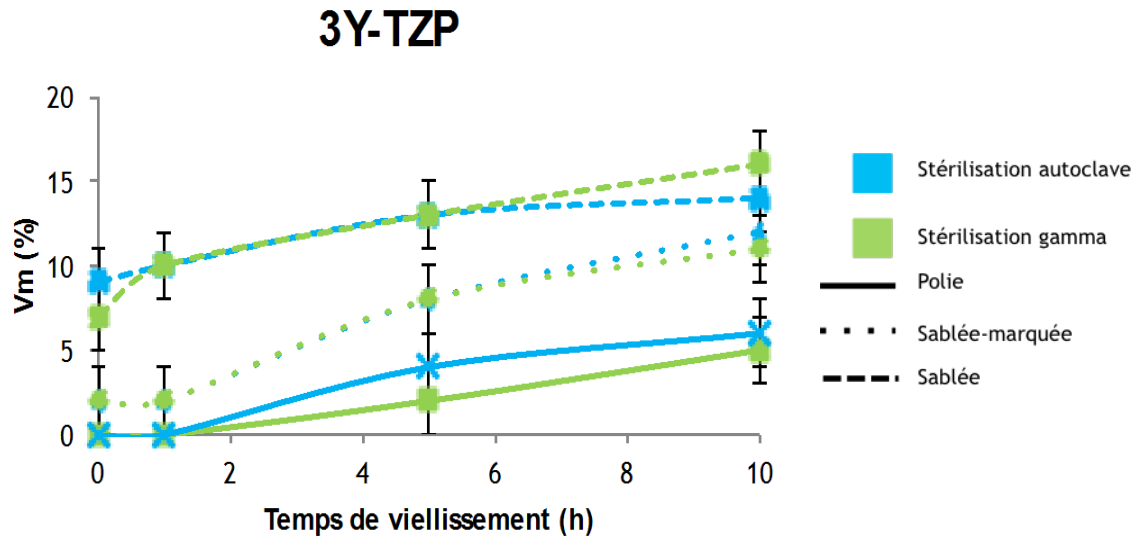


Figure III-36 : Évolution du taux de phase monoclinique pour chaque état de surface et chaque technique de stérilisation en fonction du temps de vieillissement hydrothermal pour la 3Y-TZP

La première constatation à faire sur ce graphe est que l'évolution du taux de phase monoclinique ne dépend pas du procédé de stérilisation employé. En effet, pour chaque état de surface, les courbes bleue et verte suivent la même évolution, aux incertitudes de mesure près. Deuxième point : la surface sablée-marquée semble présenter une cinétique de vieillissement plus élevée que les deux autres surfaces : le taux de phase monoclinique augmente plus rapidement. Cela est sûrement dû au phénomène de « restabilisation » observé après le marquage : une partie de la phase monoclinique générée par le sablage s'est retransformée en phase quadratique grâce au procédé de marquage. Cette phase quadratique secondaire est moins stable que la phase quadratique primaire, et a tendance à vieillir plus vite, expliquant cette différence de cinétique observée au début du vieillissement. Cette cinétique plus rapide des surfaces marquées rend peu probable la présence de phase, insensible au vieillissement. Néanmoins, seule une saturation (non atteinte lors de cette étude) de la transformation à un degré égal pourrait permettre de conclure avec certitude sur ce point.

Par ailleurs, les vitesses de vieillissement observées sont relativement faibles avec un taux de phase monoclinique maximal observé de 15% environ après 10 h de vieillissement accéléré en autoclave, en dessous des valeurs de la littérature (*cf.* chapitre I) qui se

situent plutôt autour de 50 à 60%. La différence observée est sûrement due à la qualité de la zircone étudiée.

La Figure III-37 présente les résultats obtenus pour la zircone cériée et le composite.

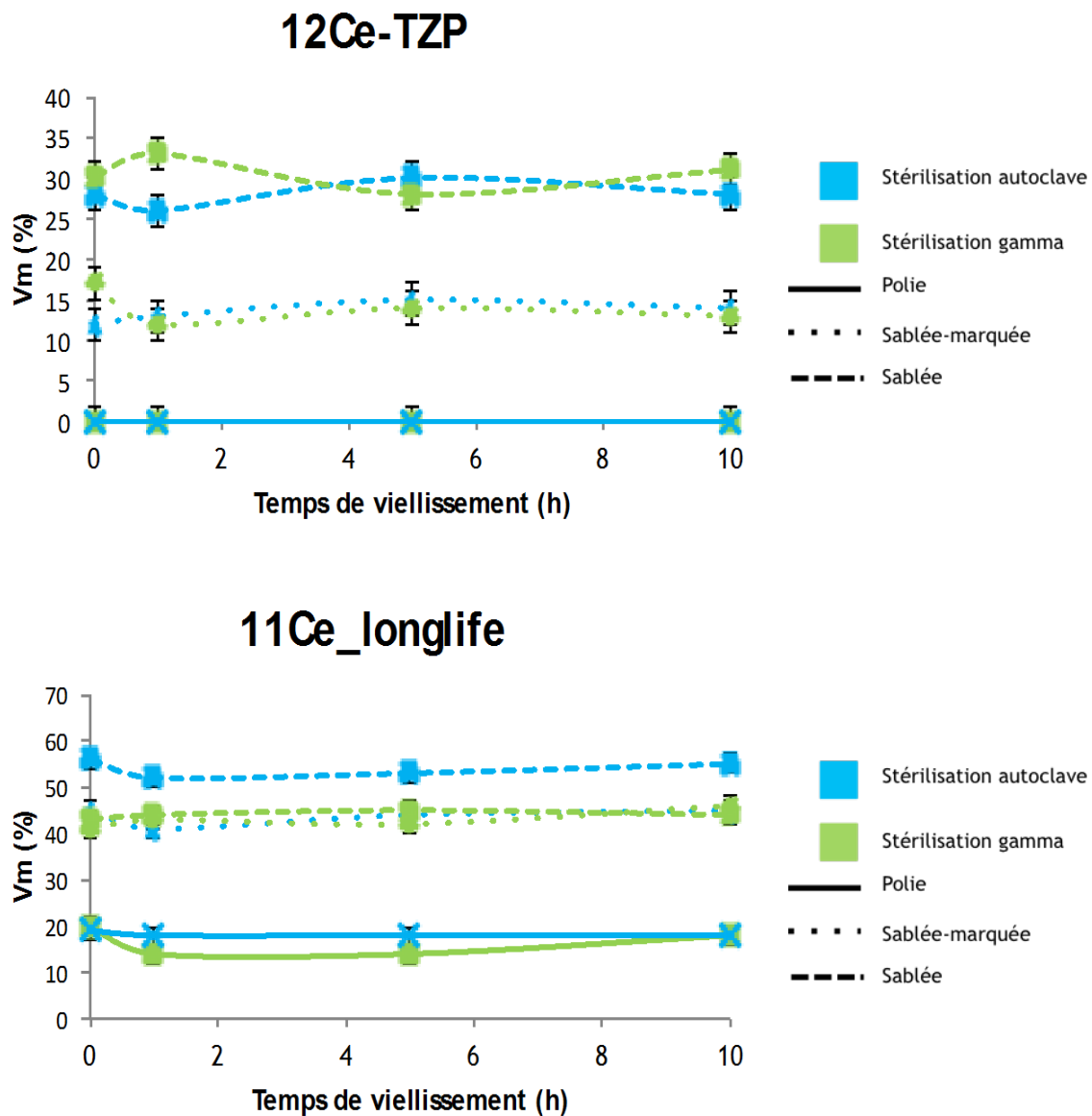


Figure III-37 : Évolution du taux de phase monoclinique pour chaque état de surface et chaque technique de stérilisation en fonction du temps de vieillissement hydrothermal pour la 12Ce-TZP et la 11Ce_longlife_D

Sur ces deux graphes concernant des matériaux à base de zircone cériée, aucune évolution du taux de phase monoclinique n'est mesurée. La 12Ce-TZP et le composite 11Ce_longlife_D ne présentent pas de vieillissement dans les temps considérés.

1.3.2. Vieillissement en atmosphère sèche

La Figure III-38 suivante présente les résultats obtenus pour la zircone yttrée dans le cas d'un vieillissement en l'absence de molécules d'eau, en bain d'huile maintenu à 134°C.

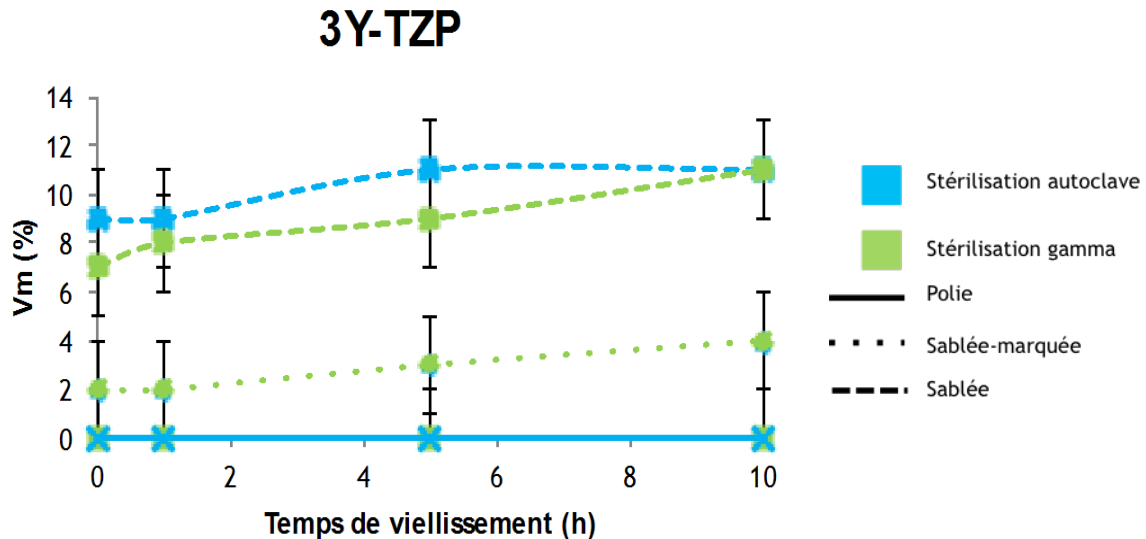


Figure III-38 : Évolution du taux de phase monoclinique pour chaque état de surface et chaque technique de stérilisation en fonction du temps de vieillissement en atmosphère sèche pour la 3Y-TZP

En ce qui concerne la 3Y-TZP, une augmentation du taux de phase monoclinique est observée seulement sur les surfaces qui présentent un taux de phase monoclinique non nul en sortie de stérilisation (sablée et sablée-marquée). En effet, il semble que, pour ces surfaces, la température à elle seule suffise à induire une transformation q-m. Une explication possible est que, pour une surface déjà partiellement transformée, la température, en dilatant les grains transformés, contraint un peu plus les grains quadratiques adjacents, jusqu'à la contrainte de transformation. Un vieillissement en atmosphère sèche est donc dommageable pour la 3Y-TZP si la surface du matériau présente déjà un taux de phase monoclinique non négligeable (si la transformation est déjà amorcée). Ajoutons que l'augmentation de V_m au cours du vieillissement est à peine perceptible, surtout au vu des incertitudes de mesure.

Par contre, ce type de vieillissement n'initie pas de transformation si la surface est 100% quadratique, en tout cas pour les temps considérés. Par ailleurs, l'évolution du taux de phase monoclinique ne dépend pas, ici non plus, du procédé de stérilisation choisi.

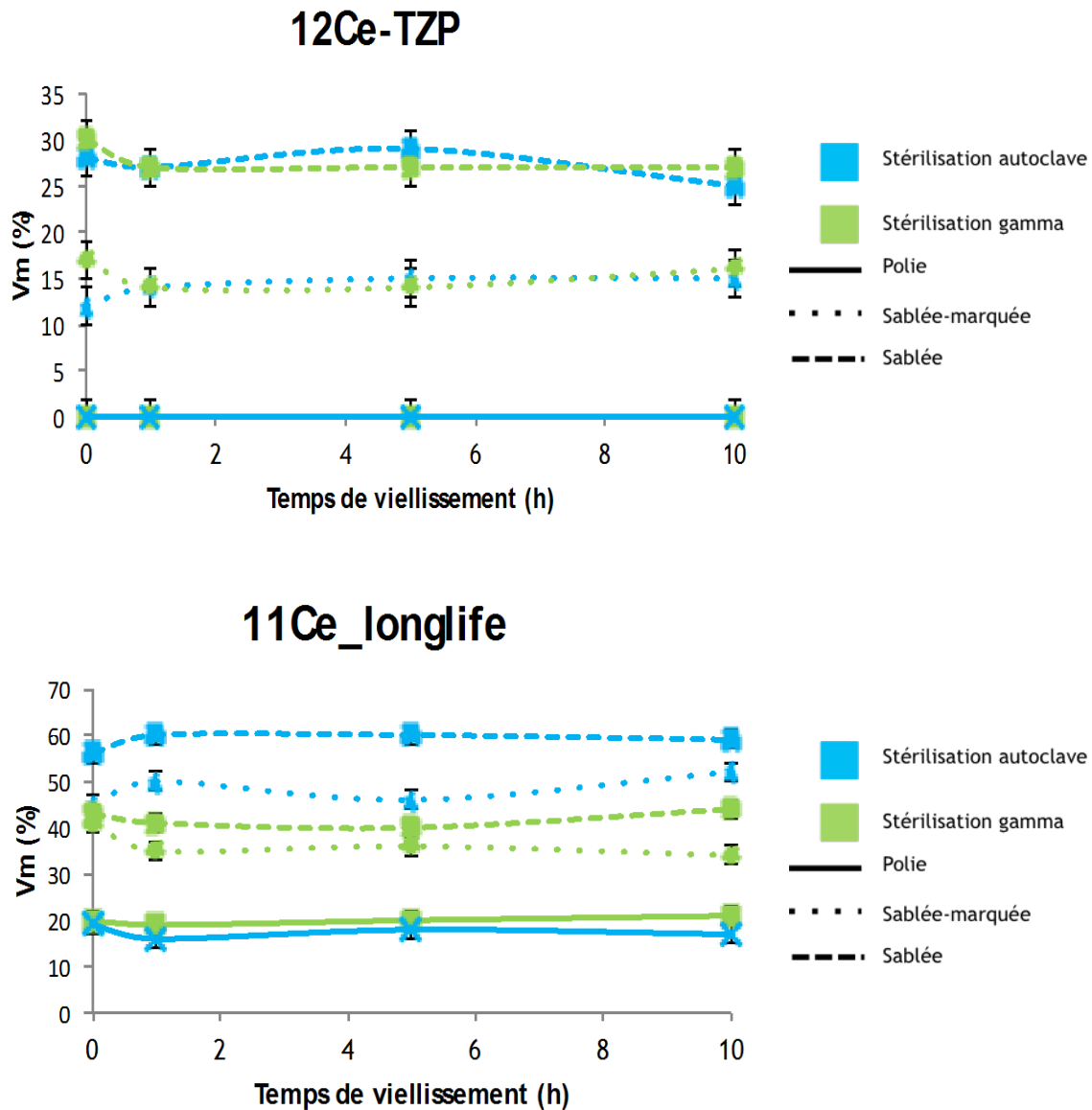


Figure III-39 : Évolution du taux de phase monoclinique pour chaque état de surface et chaque technique de stérilisation en fonction du temps de vieillissement en atmosphère sèche pour la 12Ce-TZP et la 11Ce_longlife_D

Comme pour le vieillissement hydrothermal, aucune augmentation du taux de phase monoclinique n'est observée, ni pour la 12Ce-TZP, ni pour le composite 11Ce_longlife_D (Figure III-39). C'est une conclusion attendue, dans le sens où il aurait été étrange d'observer une augmentation du taux de phase monoclinique en atmosphère sèche et pas en présence d'eau.

2. Suivi des paramètres de colorimétrie

Il a été décidé de suivre les paramètres de colorimétrie des échantillons suite à une découverte au cours du projet : un implant dentaire revêtu d'une couche microporeuse de composite 11,5Ce_longlife (blanc mat) a été envoyé en stérilisation sous rayonnement

gamma et est revenu gris violacé. L'avantage d'utiliser des céramiques pour les implants dentaires étant pour une grande part leur couleur proche de celle des dents naturelles, la couleur gris-violacé observée après stérilisation pose un problème du point de vue de la tenue des objectifs du projet. Un suivi de cette couleur en fonction des surfaces, stérilisations et temps de vieillissement (hydrothermal et en bain d'huile) semblait donc pertinent.

2.1. État initial

Le Tableau III-5 rassemble les photos des échantillons prises après les étapes de préparation de surface mais avant la stérilisation.

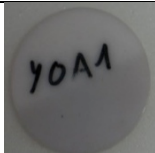





Surface	Polie	Sablée /Sablée-marquée
3Y-TZP		
12Ce-TZP		
11Ce_longlife_D		

Tableau III-5 : Photos des échantillons à l'état initial, après préparation des surfaces

À l'œil, des différences sont déjà observables. En effet, pour les faces polies, la 3Y-TZP est très blanche et translucide, alors que la 12Ce-TZP est plutôt jaunâtre, tirant sur le vert, et mate, tout comme la 11Ce_longlife_D qui se rapproche plus du blanc. Les demi-faces sablées, à l'œil, ne présentent pas de différence de couleur avec la face polie. Par contre, le marquage laser induit un grand changement de couleur, comme il est supposé le faire. Chaque matériau est affecté différemment par ce procédé de marquage : les couleurs obtenues sont clairement différentes les unes des autres selon le matériau considéré.

Ces différentes couleurs sont expliquées par les phénomènes mis en jeu lors du procédé de marquage laser : en effet, si l'accumulation de lacunes d'oxygène (à celles déjà présentes s'ajoutent celles apportées par l'interaction rayonnement-matière) dans la zircone yttrée induit le changement de couleur, ce n'est pas le phénomène responsable de la couleur orangée de la 12Ce-TZP. Celle-ci est plutôt due à l'atmosphère réductrice présente lors du marquage. Cette atmosphère, combinée à l'échauffement local du matériau, est suffisante

pour réduire l'ion cérium de son état tétravalent Ce^{4+} à son état trivalent Ce^{3+} , ion qui apporte une couleur rouge au matériau. Pour ce qui est du composite, les données manquent. On peut penser qu'une partie du cérium présent dans la matrice est lui aussi réduit, et que la phase d'alumine α noircit (phénomène dû à la présence de lacunes d'oxygène) ; amenant à cette couleur gris-orangé de la demi-face sablée-marquée.

Ces observations à l'œil sont confirmées par les valeurs de $L^*a^*b^*$ obtenues par colorimétrie et résumées dans le Tableau III-6 suivant.

	Polie			Sablée			Sablée/marquée		
	L^*	a^*	b^*	L^*	a^*	b^*	L^*	a^*	b^*
3Y-TZP	82,2	-0,3	-2,3	77,4	0,5	-0,8	59,9	3,8	4,2
12Ce-TZP	83,3	-2,6	20,2	75,8	-3,3	21,8	67,6	4,7	29,1
11Ce_longlife_D	94,4	-3,1	14,2	84,5	-3,1	15,6	79,4	2,3	22

Tableau III-6 : Paramètres $L^*a^*b^*$ pour chaque matériau et chaque surface avant stérilisation avec les couleurs correspondant

Les couleurs des cases correspondent aux couleurs « réelles » mesurées par l'appareil et semblent différentes de celles vue à l'œil nu car l'œil ne prend pas bien en compte les nuances de clarté et que la vision des couleurs est parasitée par les effets de texture, notamment la brillance.

Un point important à noter dans l'optique d'une application industrielle : le marquage laser est efficace sur le composite ; la traçabilité finale des implants pourra donc être assurée par cette méthode, sous réserve que le procédé ne dégrade pas les propriétés du matériau.

2.2. Effets de la stérilisation sur la colorimétrie

Le Tableau III-7 suivant rassemble les photos des échantillons à l'état initial et après stérilisation gamma. Les photos après stérilisation par autoclave ne sont pas présentées, faute de différences de couleur perceptibles à l'œil nu. Les données de colorimétrie seront plus à même de renseigner sur d'éventuels changements de couleur.

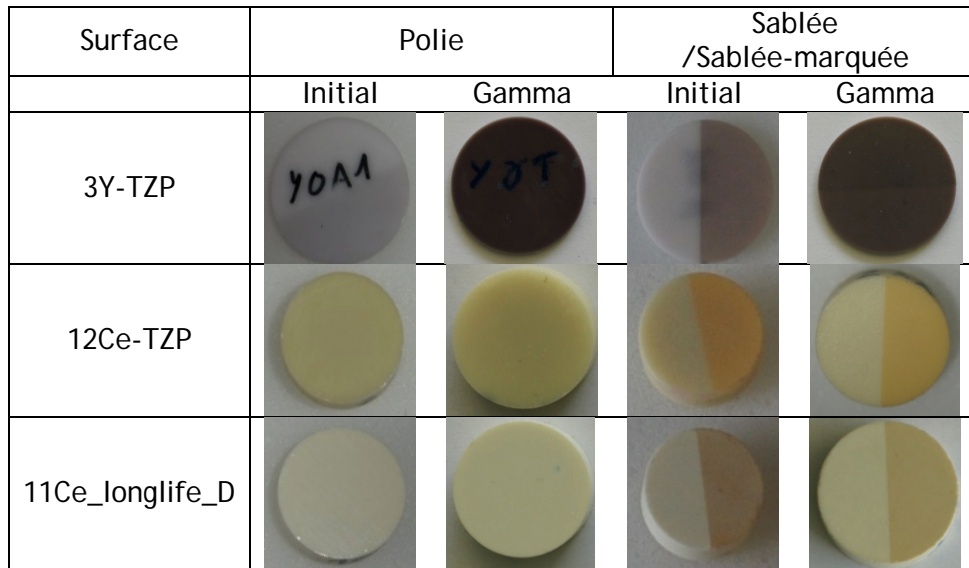


Tableau III-7 : Photos des échantillons à l'état initial, avant et après stérilisation gamma

À l'œil nu, une grande différence est perceptible entre l'état initial et l'état stérilisé gamma pour la 3Y-TZP. Cette différence est aussi mesurée par colorimétrie, dont les résultats sont présentés dans le Tableau III-8.

		Polie			Sablée			Sablée/marquée		
		L*	a*	b*	L*	a*	b*	L*	a*	b*
3Y-TZP	Initial	82,2	-0,3	-2,3	77,4	0,5	-0,8	59,9	3,8	4,2
	Autoclave	79,7	-0,3	-2,1	77,6	0,4	-0,7	59,8	3,2	3,3
	Gamma	49,2	3,1	-0,8	39,3	5,1	0,0	37,5	4,3	-0,1

Tableau III-8 : Paramètres L*a*b* de la 3Y-TZP pour chaque surface avant et après stérilisation avec les couleurs correspondant

Le changement de couleur induit par le rayonnement gamma a été introduit dans le chapitre I. En effet, les lacunes d'oxygène présentes dans le réseau de 3Y-TZP (dus à la trivalence des ions Yttrium) interagissent avec les rayons gamma lors de la stérilisation, ce qui engendre un changement de couleur. Une question reste en suspens : le « noircissement » du matériau est-il cantonné à la surface ou atteint-il le cœur de matériau ? Pour y répondre, un échantillon a été coupé en deux, et une photo de la coupe est présentée en Figure III-40.



Figure III-40 : Vue en coupe d'un échantillon de 3Y-TZP après stérilisation gamma

Pour l'épaisseur considérée, qui reste faible par rapport aux dimensions d'un implant dentaire ou lombaire, le changement de couleur a atteint tout le volume de l'échantillon.

Le traitement par autoclave n'entraîne, lui, aucun changement de couleur pour la zircone 3Y-TZP.

Comme présenté dans le Tableau III-7, la 12Ce-TZP et le composite 11Ce_longlife_D ne présentent pas de changement de couleur après traitement en stérilisation gamma. Le Tableau III-9 rassemble les résultats de colorimétrie pour ces deux matériaux.

		Polie			Sablée			Sablée/marquée		
		L*	a*	b*	L*	a*	b*	L*	a*	b*
12Ce-TZP	Initial	83,3	-2,6	20,2	75,8	-3,3	21,8	67,6	4,7	29,1
	Autoclave	83,3	-2,5	20,1	78,1	-3,2	21,1	68,2	4	27,7
	Gamma	82,3	-2,2	17,4	75,7	-2,7	19,8	68	5	28,8
11Ce_longlife_D	Initial	94,4	-3,1	14,2	84,5	-3,1	15,6	79,4	2,3	22
	Autoclave	94,5	-3	14,1	86,3	-2,8	14,1	79,6	2,6	23,1
	Gamma	93,4	-2,5	12,5	84,7	-2,3	15,4	77,7	2	19,2

Tableau III-9 : Paramètres L*a*b* de la 12Ce-TZP et du composite 11Ce_longlife_D pour chaque surface avant et après stérilisation avec les couleurs correspondant

Si la stérilisation gamma n'entraîne pas de changement de couleur, on constate que le traitement par autoclave n'en engendre pas non plus. Ces deux matériaux ne présentant pas de lacunes d'oxygène dans leur matrice, il est donc logique de ne pas observer de différence de couleur due aux interactions entre le rayonnement gamma et le réseau.

2.3. Effet du vieillissement sur la colorimétrie

Les seuls changements de couleur observés à l'œil nu lors du vieillissement, qu'il soit hydrothermal ou en atmosphère sèche, sont apparus sur les échantillons de zircone 3Y-TZP stérilisés par rayonnement gamma, et dont les photos sont présentées dans le Tableau III-10. En ce qui concerne le vieillissement des échantillons de 3Y-TZP après stérilisation en autoclave, ou même le vieillissement des matériaux 12Ce-TZP et 11Ce_longlife_D, aucun changement de couleur n'a pu être observé à l'œil nu durant le vieillissement, de quelque nature qu'il soit.





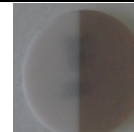
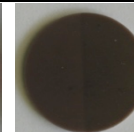
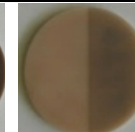
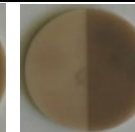
Surface	Polie				Sablée /Sablée-marquée			
	Initial	Gamma	Eau 1h	Huile 1h	Initial	Gamma	Eau 1h	Huile 1h
3Y-TZP								

Tableau III-10 : Photos des échantillons de 3Y-TZP après les différentes étapes de l'étude : initial, stérilisation gamma, vieillissement hydrothermal (1h) et vieillissement sec (1h)

Le vieillissement, qu'il soit hydrothermal ou en atmosphère sèche, influence grandement la couleur de la 3Y-TZP après la stérilisation gamma. En effet, un retour à une couleur tirant vers le blanc est observé après seulement une heure de vieillissement. Ce « retour à

la normale » est dû à l'instabilité de l'état obtenu après stérilisation gamma. Effectivement, le changement d'état électronique induit par les interactions entre les lacunes d'oxygène et les rayons gamma est fortement métastable, et un faible apport d'énergie (ici une température de 134°C seulement) suffit à effectuer un retour vers l'état initial. Une couleur brunâtre résiduelle reste observable sur l'ensemble des échantillons, sans qu'aucune explication satisfaisante n'ait été trouvée.

Le suivi des paramètres de colorimétrie confirme le « blanchissement » du matériau, caractérisé par un paramètre L* plus élevé, comme représenté dans le Tableau III-11.

		Polie			Sablée			Sablée/Marquée			
		L*	a*	b*	L*	a*	b*	L*	a*	b*	
		initial	82,2	-0,3	-2,3	77,4	0,5	-0,8	59,9	3,8	4,2
		0h	49,2	3,1	-0,8	39,3	5,1	0	37,5	4,3	-0,1
Gamma	eau	1h	76,2	2	3,9	67,1	6,4	6,6	56	4,9	5,6
		5h	77,8	0,2	1,2	58,5	3,9	3,3	57,6	4,2	5,5
		10h	77,2	1,8	0,5	62,8	3,2	3,9	57,3	4,3	5,7
	huile	1h	78,2	0,7	2	68,4	5,2	4,9	55,8	4,8	5,5
		5h	76,9	-0,8	-1,3	66,2	3,6	3,8	58,1	4,4	6
		10h	77,6	0,4	-0,4	61,7	4,2	4,8	59,2	4,5	3,1

Tableau III-11 : Paramètres L*a*b* de la 3Y-TZP pour chaque surface avant et après stérilisation gamma avec les couleurs correspondant

Un autre matériau qui a été affecté par le vieillissement est la 12Ce-TZP : en effet, la couleur de la demi-face sablée-marquée tend à se modifier au cours du vieillissement pour ressembler à celle de la demi-face sablée sans marquage. La couleur orangée due au marquage laser disparaît, comme illustré sur le Tableau III-12. Cette modification de couleur est observée à la fois sur les échantillons stérilisés en autoclave et sous rayonnement gamma ; et après les deux types de vieillissement (sec et hydrothermal). Par contre, cette modification n'est pas perceptible à l'œil nu.

12Ce-TZP			Sablée/Marquée		
			L*	a*	b*
		initial	67,6	20,1	124,2
autoclave	0h		68,2	17,1	118,2
	eau	10h	62,5	7,7	93,0
	huile	10h	65,4	9,4	94,7
gamma	0h		68,0	21,3	122,9
	eau	10h	60,5	10,7	88,7
	huile	10h	61,3	7,7	92,6

Tableau III-12 : Paramètres L*a*b* de la 12Ce-TZP pour la surface sablée/marquée avant et après stérilisation avec les couleurs correspondant avant et après vieillissement

Le Tableau III-12 montre l'évolution de la couleur de la demi-face sablée-marquée, et cette évolution se traduit notamment par la perte des nuances rouges après 10 h de

vieillissement, qu'il soit hydrothermal ou sous atmosphère sèche. L'hypothèse avancée pour expliquer ce « verdissement » de la surface est que les ions cérium réduits en Ce^{3+} au cours du marquage laser (caractéristiques de la couleur orangée) sont ré-oxydés en ions Ce^{4+} au cours du vieillissement.

En conclusion de ce paragraphe, l'étape de vieillissement ne semble affecter la couleur que de la 3Y-TZP stérilisée sous rayonnement gamma (toutes surfaces confondues) et de la 12Ce-TZP sablée/marquée (toutes stérilisations confondues). Aucune différence significative n'est relevée entre les deux types de vieillissement, ce qui signifie que les phénomènes mis en jeu ici ne dépendent pas de la présence ou non de molécules d'eau dans le milieu de vieillissement.

3. Conclusion

Les traitements auxquels ont été soumis les matériaux étudiés ont eu une influence d'une part sur leur comportement microstructural (taux de phase monoclinique) et d'autre part sur leur couleur. En effet, plusieurs phénomènes ont été mis en évidence au cours de cette étude. Les principales conclusions à en tirer, qui concernent directement le projet, sont les suivantes : premièrement, le marquage laser est effectif sur le composite, ce qui permettra dans l'avenir d'assurer la traçabilité des implants grâce à cette méthode. Deuxièmement, le composite est sensible aux traitements qui lui sont imposés, avec un taux de phase monoclinique non négligeable après polissage ($V_m \approx 20\%$), et qui augmente fortement avec les sollicitations mécaniques en surface ($V_m \approx 50\%$ après sablage). Enfin, quelle que soit la technique de stérilisation utilisée, le composite ne semble pas affecté, que ce soit du point de vue physico-chimique (pas d'évolution de V_m lors du vieillissement) ou colorimétrique.

IV. Conclusion

Le but de ce chapitre était de caractériser les matériaux utilisés pour la fabrication d'implants (dentaires et lombaires), de l'étape « laboratoire » au matériau final, synthétisé industriellement.

Pour ce faire, les résultats de la thèse de Marta Fornabaio ont été compilés, montrant la nette supériorité de la nuance 10,5Ce_longlife_P développée en laboratoire. En effet, en plus d'une microstructure en accord avec celle visée, cette nuance présente une bonne résistance au vieillissement, bien supérieure à la référence 3Y-TZP. Par ailleurs, mécaniquement, c'est la 10,5Ce_longlife_P qui présente la plus haute résistance en flexion biaxiale et la meilleure ténacité, avec un comportement pseudo-plastique sous sollicitation très intéressant pour les applications visées.

Suivant la stratégie développée durant le projet, la suite du chapitre s'est attachée d'une part à comparer les matériaux développés en laboratoire au PoliTo et ceux développés industriellement par Daiichi ; et d'autre part à caractériser plus spécifiquement ces derniers matériaux, qui seront ceux utilisés pour la fabrication des implants. De la première partie « comparative », on en retire que, tant du point de vue de la stabilité thermique que du comportement mécanique en flexion (transformation avant rupture), la nuance 11,5Ce_longlife_D présente les mêmes caractéristiques que la 10,5Ce_longlife_P développée en laboratoire. Cette similitude s'explique principalement par l'écart entre les deux microstructures, la 10,5Ce_longlife_P présentant une taille de grains bien plus fine que la 11,5Ce_longlife_D. En effet, une taille de grains plus importante a tendance à rendre le matériau plus transformable ; a contrario, un taux de cérium plus important dans la matrice stabilise la maille quadratique. On peut dire que la microstructure plus grossière de la 11,5Ce_longlife_D est compensée par l'ajout de cérium dans la matrice, conférant au matériau final les mêmes propriétés qu'une nuance moins stabilisée mais à microstructure plus fine. C'est vers cette nuance que la balance semble pencher pour le choix final du matériau destiné aux implants, dans les conditions de frittage retenues par le fabricant. En optimisant le cycle de fabrication, on peut également envisager de travailler avec la nuance 11Ce_longlife_D.

De la caractérisation des matériaux fournis par Daiichi, on retire les informations suivantes : la 11,5Ce_longlife_D frittée à 1550°C-1h est la seule nuance qui présente la température de transformation spontanée adéquate, c'est-à-dire suffisamment éloignée de la température ambiante pour que le refroidissement des pièces après frittage puisse s'effectuer sans danger d'explosion. Ajoutons tout de même que ce résultat est très dépendant de la température de frittage. Il manque des données sur le comportement au

refroidissement des autres nuances frittées à différentes températures afin de pouvoir conclure. Le second point concernant ces matériaux est leur comportement mécanique. La 11,5Ce_longlife_D présente une résistance à rupture en flexion 4 points relativement modeste, mais montre une transformation avant rupture satisfaisante. Sa résistance en flexion biaxiale est bien plus élevée, plus proche des valeurs attendues, autour du GPa. La différence entre ces deux types de sollicitations réside dans la taille et la géométrie du champ de contraintes, et donc de la zone transformée ; qui mène à de plus grandes valeurs dans le cas de la flexion biaxiale. Notons par ailleurs que, dans le cas des implants lombaires, c'est ce type de sollicitation qui se rapproche le plus de l'état de contrainte dans la pièce en service (cf. chapitre II).

Enfin, la dernière partie de ce chapitre rend compte d'une investigation effectuée sur le comportement des matériaux à la stérilisation, procédé incontournable dans l'élaboration d'implants biomédicaux. La nuance de composite testée est la 11Ce_longlife_D. Les principales informations retirées de cette étude sont tout d'abord que la nuance peut être marquée par marquage laser, ce qui est une donnée importante car cette technique est utilisée pour assurer la traçabilité des implants. Ensuite, il a été vu que les traitements usuels utilisés couramment en dentisterie (sablage et polissage) avaient une influence sur le taux de phase monoclinique du composite en surface. Rappelons que l'étude s'est portée sur la nuance 11Ce_longlife_D ; avec un taux de stabilisant plus élevé comme dans la 11,5Ce_longlife_D les valeurs de V_m seraient surement plus faibles. À noter tout de même qu'un taux de phase monoclinique non nul en surface n'est pas forcément défavorable aux matériaux, ajoutant des contraintes internes de compression qui l'aident à résister en traction. Dernière conclusion de cette étude : le composite ne semble pas affecté ni par la stérilisation en autoclave, ni par la stérilisation par rayonnement γ , tant en surface avec un taux de phase monoclinique constant avant et après stérilisation (et même après vieillissement) qu'en colorimétrie. En effet, une autre donnée importante, surtout pour les implants dentaires, est la couleur. Nous nous sommes assurés que, quels que soient les traitements imposés au matériau, ceux-ci n'en modifiaient pas la couleur.

Chapitre IV

Développement Et Mise En Place D'un Test Multiphysique

Sommaire

I. LES IMPLANTS LOMBAIRES	135
1. DESIGN GENERAL ET PROCEDE DE FABRICATION	135
2. PREMIER DESIGN « FULL-CERAMIC »	136
2.1. GEOMETRIE	136
2.2. RESULTATS DES SIMULATIONS NUMERIQUES : CONTRAINTES OBTENUES SUR IMPLANTS EN 3Y-TZP	137
2.3. IMPLANTS TESTÉS	138
3. DESIGN « HYBRIDE »	139
4. SECOND DESIGN « FULL-CERAMIC »	139
II. MISE EN PLACE DU TEST	142
1. FATIGUE CYCLIQUE	142
1.1. DESIGN DES PIECES DE MAINTIEN	142
1.2. PARAMETRES	144
1.3. VALIDATION PAR TESTS QUASI-STATIQUES SUR IMPLANTS 3Y-TZP	146
2. DECOAPTATION	150
2.1. SYSTEME DEVELOPPE	150
2.2. PARAMETRES	151
3. VIEILLISSEMENT	151
4. USURE	151
5. PROPOSITION D'UNE SEQUENCE DE TEST MULTIPHYSIQUE	152
III. CONCLUSION	153

Ce chapitre pose les bases du test multiphysique développé durant ce travail de thèse. Ici seront décrits les différents types d'implants disponibles, leur composition mais également leur design, ainsi que les améliorations apportées à ce dernier au cours du projet. Les modifications de la conception des implants se sont fondées sur des simulations numériques dont les résultats seront présentés ici. La dernière partie de ce chapitre s'attachera entre autres à prouver leur pertinence. Entre temps, le test multiphysique (définition et choix des séquences, développement des systèmes de fixation, etc.) sera décrit. Puis, afin de s'assurer de la viabilité de ces étapes, une validation par essais quasi-statiques a été effectuée afin de modifier, si besoin, les caractéristiques des séquences du test, et de la fatigue cyclique en particulier.

I. Les implants lombaires

Plusieurs types d'implants lombaires ont été fabriqués : des implants hybrides métal/céramique et des implants en céramique. Parmi ces derniers, deux designs différents ont été développés.

Le design des pièces a été assuré par l'entreprise Kisco, partenaire du projet, en relation avec un autre acteur, Akeo+, en charge des simulations numériques.

1. Design général et procédé de fabrication

L'implant intervertébral développé au cours de ce projet est en deux parties : un plateau supérieur (partie concave) qui sera fixé sur la face inférieure de L4 et un plateau inférieur (partie convexe) fixé sur la face supérieure de L5, comme illustré en Figure IV-1. Les dimensions de chaque plateau sont de 35*27 mm, l'épaisseur dépendant de la partie de l'implant considérée, ainsi que de son design.

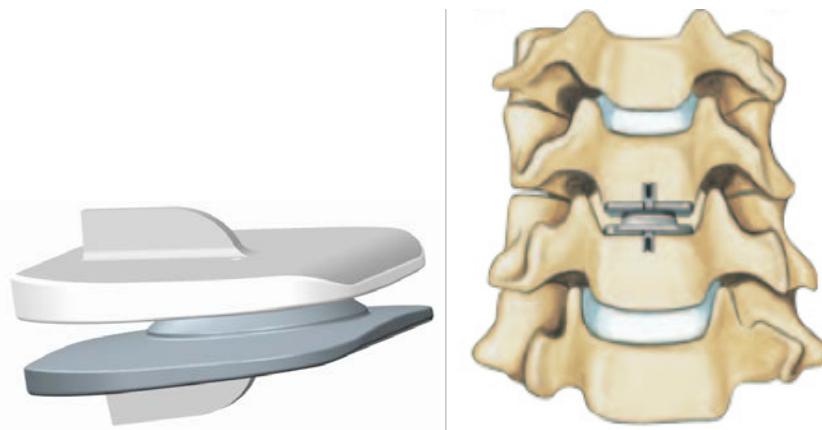


Figure IV-1 : Gauche : design général des implants lombaires ; droite : implant entre deux vertèbres

Avant la pose de l'implant, les vertèbres sont « surfacées » par le chirurgien, c'est-à-dire qu'elles sont aplanies afin que la surface de contact os/implants soit la plus grande possible.

La fabrication des implants en céramique est assurée par le partenaire Doceram à partir de poudres fournies par Daiichi. Le procédé est le suivant : les poudres préalablement granulées sont pressées par pressage isostatique. Le cru ainsi obtenu est ensuite usiné avant d'être fritté. Les pièces ainsi obtenues sont ensuite simplement polies par tonnelage.

2. Premier design « full-ceramic »

2.1. Géométrie

Cette géométrie a été développée pour répondre à deux objectifs : assurer un bon « ancrage » de la prothèse sur les vertèbres, et assurer la bonne fonctionnalité de la prothèse, en termes de degrés de liberté entre les deux composants de la prothèse (Figure IV-2). Pour le premier aspect, une « quille d'ancrage » sert à assurer la stabilité spatiale en service. Elle est ici séparée en deux ailettes afin de permettre la repousse osseuse entre ces deux parties, et ainsi empêcher tout mouvement de translation de l'implant sur la vertèbre. Des encoches sont aussi creusées sur le plateau en contact avec l'os. Ces encoches permettront ainsi une meilleure intégration de l'implant. Des trous appelés « trous de préhenseur » permettent la mise en place de l'implant par le chirurgien.

La partie fonctionnelle de l'implant est assurée par une liaison qui s'apparente à une liaison rotule : une partie convexe s'insère dans une partie concave, assurant les trois rotations physiologiques de la colonne vertébrale, mais les translations dans les trois directions de l'espace restent possibles si les efforts latéraux sont suffisamment importants pour faire glisser les deux parties de l'implant.

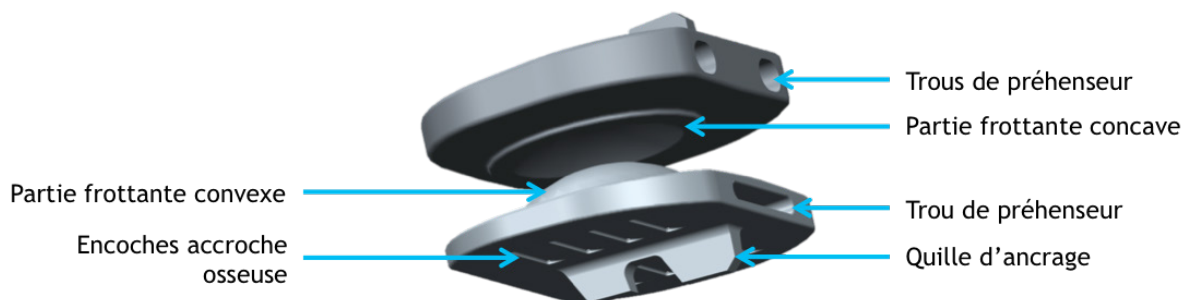


Figure IV-2 : Premier design « full-ceramic »

Sur ce premier design, des études ont été menées en simulation numérique par Akeo+ afin de déterminer la différence optimale entre les rayons (la « clearance ») des parties convexe et concave des implants. Le résultat de ces investigations est qu'une clearance de 30 μm serait optimale ; c'est à dire qu'elle permettrait les déformations générales des implants sous charge, sans mener à une sur-contrainte au sein des implants. En effet, une trop grande clearance serait préjudiciable car l'état de contraintes qui en résulterait serait une sorte de flexion multi-axiale avec des contraintes de traction très importantes relevées au pied et au milieu de la quille d'ancrage (entre les deux ailettes). Une trop petite clearance en revanche réduirait le moment de flexion en arrière de l'implant, mais serait préjudiciable en termes de surfaces de contact. Les différents états de contraintes dans les implants en fonction de la valeur de la clearance sont présentés au chapitre V. Un

rayon de 12,47 mm a donc été retenu pour la partie convexe, et un rayon de 12,50 mm pour la partie concave.

2.2. Résultats des simulations numériques : contraintes obtenues sur implants en 3Y-TZP

Afin de déterminer si les implants seront suffisamment résistants en service, des simulations numériques ont été réalisées par le partenaire Akeo+. Les conditions de simulations *in vivo* sont détaillées sur la Figure IV-3. Les vertèbres sont simulées par une structure « cœur-coquille » composée d'un cœur d'os trabéculaire et d'une coque en os cortical (dont les propriétés sont détaillées sur la Figure IV-3). Afin de rester en accord avec les données physiologiques, un angle de 6° est maintenu entre les deux vertèbres.

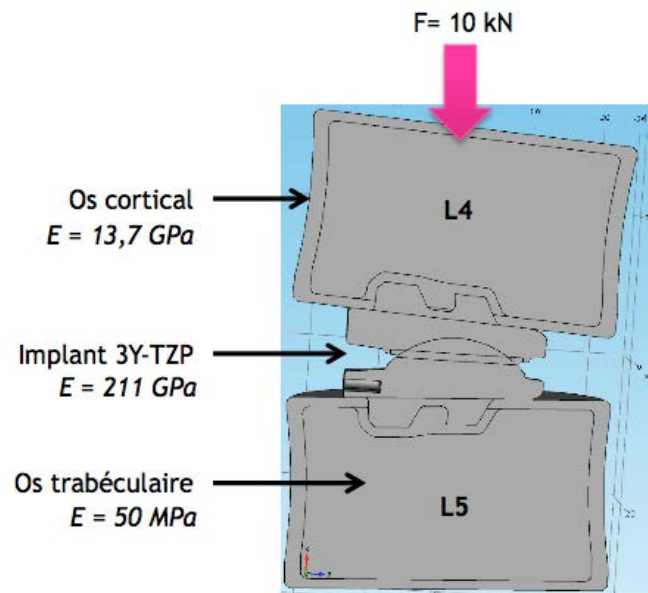


Figure IV-3 : Conditions de simulations numériques *in vivo*

Les résultats, en termes de contrainte principale maximale de traction, sont présentés sur la Figure IV-4 (le contact entre l'implant et la vertèbre a été défini comme parfait par le simulateur). La première observation à faire sur ces résultats est que le chargement mène à un état de contrainte complexe. En effet, ce type de chargement s'apparente à de la flexion multidirectionnelle : le système est en appui d'un côté sur la vertèbre, qui est simulée comme une structure cœur-coquille, avec un cœur à faible module d'Young ($<100 \text{ MPa}$) et une coquille d'os cortical plus rigide. De l'autre côté, l'appui se fait entre les parties concave et convexe de l'implant, un contact qui est au départ presque ponctuel pour s'élargir à mesure que la charge augmente. L'influence de la clearance est ici bien mise en évidence : plus la clearance est grande (donc plus le rayon de contact est faible pour une charge donnée), et plus le moment de flexion sera important, menant à des

contraintes de traction très hautes sur le plateau inférieur, notamment au niveau de la quille.

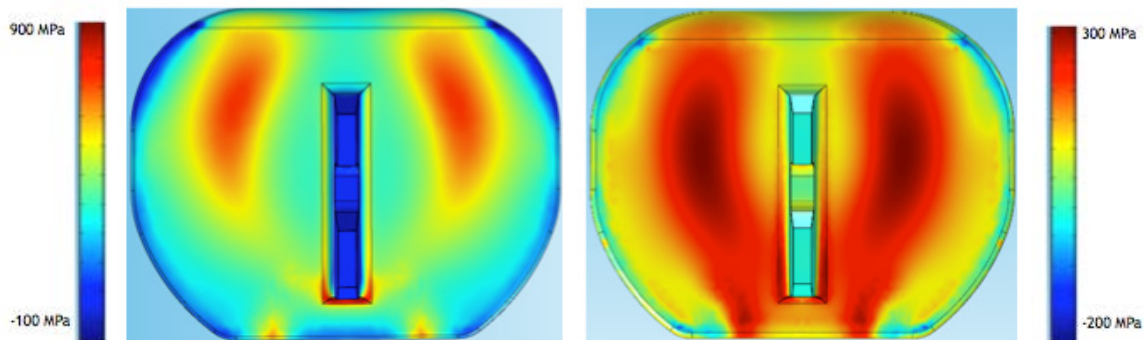


Figure IV-4 : Niveaux de contraintes principales maximale en fausses couleurs sur le plateau inférieur (gauche) et supérieur (droite) dans les conditions de simulations évoquées plus haut (charge appliquée : 10 kN)

La plus forte contrainte de traction est observée, pour le plateau supérieur, des deux côtés de la quille d'ancrage, sur le plateau en contact avec l'os. Cependant, les contraintes semblent bien réparties, et le maximum ne dépasse pas les 370 MPa.

Le niveau de contrainte maximal en traction atteint sur le plateau inférieur est de 920 MPa, et est localisé à la base de la quille d'ancrage (Figure IV-5) ; ce qui est problématique, car cela pourra entraîner des ruptures prématurées.

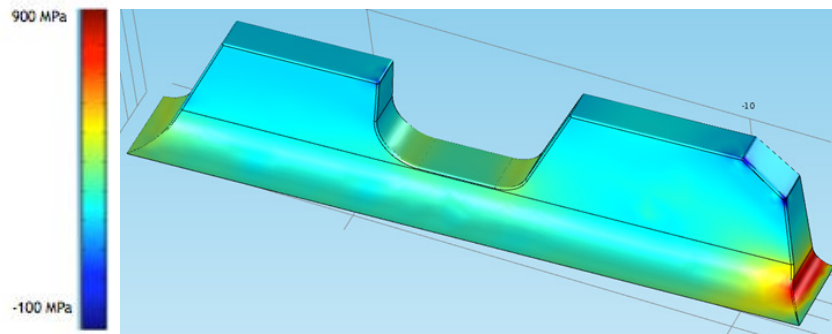


Figure IV-5 : Résultats de simulations numériques : zoom sur la base de la quille, plateau inférieur

La base de la quille d'ancrage sur le plateau inférieur des implants constitue ici un véritable talon d'Achille pour les prothèses développées.

À partir de ces calculs, un second design « full-ceramic » a été développé afin de limiter notamment la concentration de contraintes à cet endroit (voir le paragraphe Second design « full-ceramic »).

2.3. Implants testés

Pour ce design, 10 couples d'implants 3Y-TZP et 3 couples d'implants 12Ce-TZP ont été livrés afin d'être testés (chapitre V).

3. Design « hybride »

Le design développé ici est une conception bi-matériaux. Deux plateaux en titane TA6V (usinés par le partenaire Anthogyr) sont en contact avec les vertèbres. Dans ces plateaux sont insérés les deux parties de contact en 3Y-TZP, usinées par le partenaire Doceram. Ces différentes parties constitutives des implants sont assemblées comme illustré sur la Figure IV-6. Le design général est le même que le premier design « full-ceramic » détaillé plus haut.



Figure IV-6 : Assemblage des parties céramique et métallique du design hybride

Cette deuxième approche présente plusieurs avantages : l'alliage de titane est un métal déjà très utilisé dans le domaine biomédical, notamment en implantologie dentaire et en chirurgie orthopédique. Sa biocompatibilité est donc bien établie. Par ailleurs, sa surface est susceptible d'être très facilement modifiable afin de promouvoir une bonne ostéointégration. C'est aussi un matériau ductile et léger, qui peut être aisément usiné afin de créer la géométrie souhaitée avec une grande précision. Dernier élément, cette géométrie « bi-composants » intègre deux noyaux en céramique qui constituent les deux surfaces de contact des implants. Or, il a déjà été évoqué lors du chapitre I que des surfaces frottantes en céramique étaient bénéfiques car elles génèrent très peu de débris d'usure lors de l'utilisation des implants en service.

A priori, cette géométrie intègre donc les principaux avantages des deux matériaux qui la composent.

Pour ce design, 5 couples titane-3Y-TZP ont été livrés afin d'être testés (chapitre V).

4. Second design « full-ceramic »

Ce second design s'inspire largement du premier, tout en intégrant un certain nombre d'améliorations qui ont pu être apportées d'une part suite aux résultats des tests mécaniques qui seront présentés au chapitre V, et d'autre part grâce aux simulations numériques effectuées. Ainsi, le « point faible » identifié sur le premier design au pied de la quille n'est plus censé exister sur celui-ci. En effet, d'une part le plateau inférieur est

maintenant plus épais, et d'autre part le grand trou de préhenseur (appareil chirurgical de pose des implants) a été remplacé par deux trous plus petits de part et d'autre de la quille d'ancrage, évitant ainsi une trop faible épaisseur de matière à l'endroit même où les contraintes seront les plus importantes lors du chargement des implants (Figure IV-5). Aussi, les encoches prévues pour la repousse osseuse ont été mieux positionnées en accord avec la répartition des contraintes : on a évité d'enlever de la matière là où les contraintes allaient être élevées. Par ailleurs et suivant la même logique, deux ajouts de matière ont été faits, formant deux éminences en renfort du plateau inférieur (Figure IV-7).

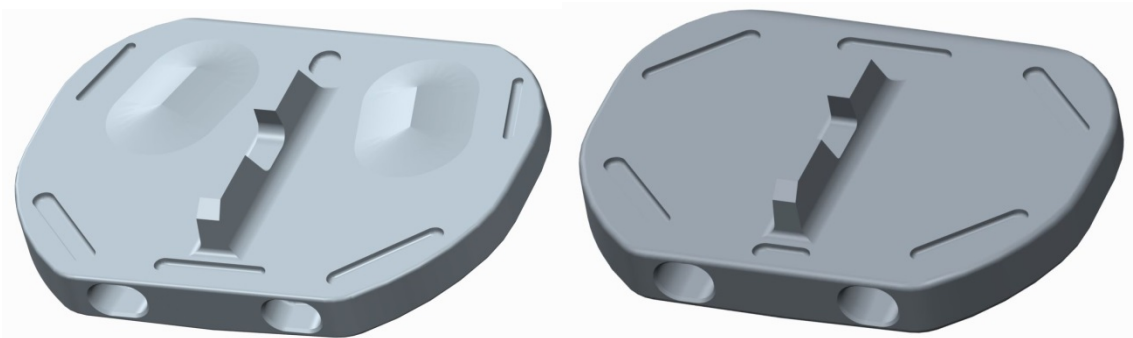


Figure IV-7 : Améliorations amenées par le second design ; gauche : plateau inférieur, droite : plateau supérieur

Ces améliorations permettent, au vu des simulations, de diminuer le niveau de contrainte principale maximale pour la même charge appliquée (Figure IV-8), et donc d'augmenter la charge à rupture des implants.

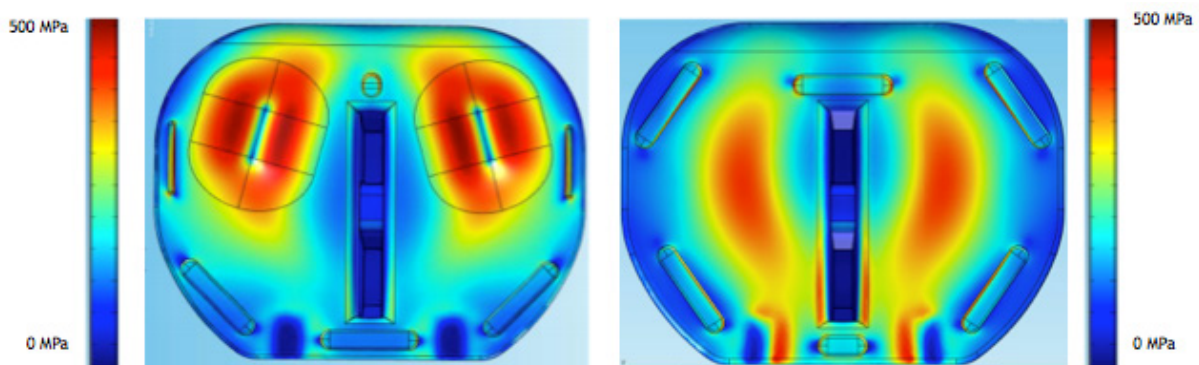


Figure IV-8 : Niveaux de contraintes en fausses couleurs sur le plateau inférieur (gauche) et supérieur (droite) dans les conditions de simulations évoquées plus haut pour le second design (charge appliquée : 10 kN)

Les résultats de simulations de la Figure IV-8 montrent que les contraintes de traction maximales sont plus faibles pour le second design que pour le premier, en tout cas sur le plateau inférieur, avec un maximum d'environ 480 MPa relevé contre 920 MPa précédemment pour la même charge appliquée. De plus, la localisation de cette contrainte maximale a changé : de la base de la quille d'ancrage, elle est passée aux pentes des deux

éminences situées de part et d'autre de la quille, la zone en « sur-contrainte » de traction n'est donc plus très localisée comme précédemment, mais répartie sur une surface plus grande. Le « point faible » identifié sur le plateau inférieur du premier design a donc bien été supprimé.

Par contre, la contrainte maximale relevée est de 490 MPa sur le plateau supérieur du second design contre 370 MPa pour le premier design. Cette augmentation s'explique par le fait que l'épaisseur du plateau a été réduite au profit de celle du plateau inférieur. Il y a donc moins de matière pour accommoder les contraintes, et celles-ci augmentent.

Pour ce design, 5 couples d'implants 3Y-TZP et 5 couples d'implants 11,5Ce_longlife ont été livrés afin d'être testés.

II. Mise en place du test

Dans cette partie seront détaillées les différentes étapes du test, ainsi que les montages développés afin de le mener à bien. L'objectif général du test est de se rapprocher au mieux de la situation en service de l'implant au cours de son utilisation future (efforts et dégradations *in vivo* détaillés au chapitre I); ainsi, des efforts axiaux cycliques (fatigue), de la décoaptation, du vieillissement et de l'usure constitueront les différentes étapes du test. Pour chacune d'entre elles, le nombre de cycles et la fréquence seront déterminés au mieux afin de « simuler » la vie d'une prothèse implantée.

1. Fatigue cyclique

La fatigue cyclique consiste en des efforts verticaux appliqués à l'implant dans son ensemble (avec les deux parties en contact), efforts cycliques dont la fréquence et l'amplitude seront détaillées plus loin. L'objectif de cette étape est de reproduire les efforts subis par les implants dans la vie quotidienne (marche, course, descente/montée d'escaliers, etc.).

1.1. Design des pièces de maintien

Les pièces appelées « pièces de maintien » tout au long de ce chapitre sont, comme leur nom l'indique, des pièces usinées pour être en contact avec les implants et assurer leur maintien en place au cours du test, tout en garantissant lors de la mise en charge un état de contrainte au sein des implants le plus proche possible de celui observé dans les simulations numériques.

1.1.1. Choix des matériaux

L'objectif est de reproduire l'état de contrainte obtenu lors des simulations par éléments finis dans les implants du premier design grâce à un dispositif créé à partir des « matériaux de l'ingénieur ». Pour rappel, la flexion multidirectionnelle observée lors des simulations *in vivo* est créée par la différence de raideur entre la partie externe de la vertèbre en os cortical et le cœur de la vertèbre, en os trabéculaire. Deux matériaux présentant une grande différence de module d'Young ont donc été choisis pour le design des pièces de maintien. Pour la partie la plus raide, un alliage d'aluminium a semblé un choix judicieux : c'est un matériau très facilement disponible et usinable. Si son module d'Young est beaucoup plus élevé que celui de l'os cortical, 70 GPa environ contre 13 GPa (Martin et al. 1998), il permettra d'atteindre de fortes charges lors des essais quasi-statiques à rupture. La nuance choisie est AU4G (Aluminium 2017), dit « Duralumin », un alliage d'aluminium

(>90%), de cuivre (4%), de magnésium et de manganèse. Le design final est présenté sur la Figure IV-9: une paroi épaisse présentant un premier épaulement de faible hauteur (0,5 mm) et d'épaisseur 4 mm sur lequel repose l'implant. La partie intérieure est creuse pour y insérer le matériau choisi pour modéliser l'os trabéculaire. On retrouve bien le principe d'une structure cœur-coquille présentant une certaine analogie à celle d'une vertèbre.

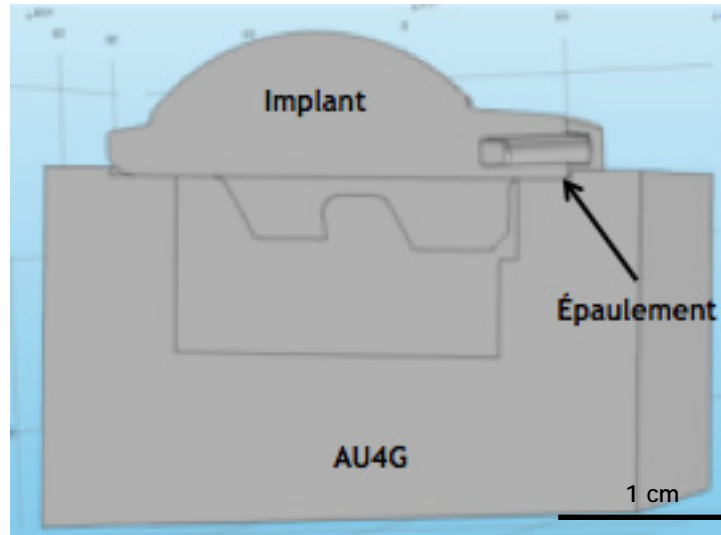


Figure IV-9 : Design des pièces de maintien en AU4G

L'espace laissé libre sur la Figure IV-9 permet d'accueillir le matériau modèle de l'os trabéculaire. Comme évoqué plus haut, il faut un matériau à faible module d'Young. Autre contrainte, il faut qu'il soit coulable afin de remplir complètement l'espace ménagé dans l'aluminium, et qu'il maintienne l'implant en place lors de l'essai. Le choix s'est porté sur une résine d'enrobage à froid (Varidur 3000 fournie par Buehler®) à base de polyester, de couleur bleue et de module d'Young environ égal à 2 GPa. La fiche technique correspondante est donnée en annexe. Afin de s'assurer que l'implant est bien en contact avec la résine sur toute sa partie inférieure (et que celle-ci remplit bien les encoches réservées *in vivo* aux substituts osseux), l'orifice est rempli complètement avant la mise en place de l'implant, et on s'assure qu'un trop plein de résine s'échappe lors de la pose de l'implant. Le durcissement de la résine est total après 2h de polymérisation. Le retrait linéaire est très faible (<1/100 mm/mm), ce qui permet d'être sûr que l'implant reste bien au contact de la résine après son durcissement.

1.1.2. Résultats des simulations

Afin de vérifier la pertinence du design proposé, des simulations dans les mêmes conditions que celles effectuées avec l'os ont été menées. Les résultats, avec une comparaison *pièces de maintien/os* sont présentés en Figure IV-10. À noter que les simulations ont été menées

seulement pour le premier design d'implants développés, car c'était le seul disponible au moment du développement des pièces de maintien.

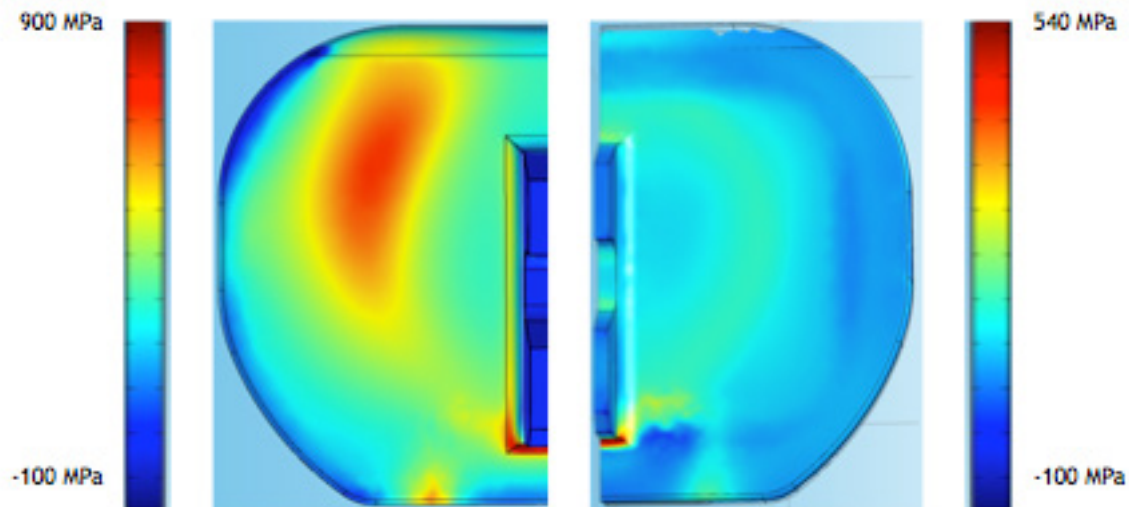


Figure IV-10 : Résultats des simulations numériques sur le plateau inférieur avec l'os (gauche) et les pièces de maintien (droite) - Charge appliquée : 10 kN

La répartition des contraintes sur l'ensemble de l'implant est relativement différente avec les pièces de maintien développées. Cela est principalement dû aux modules d'élasticité des matériaux utilisés pour les pièces de maintien, qui sont très différents (et plus élevés) de ceux de l'os. Cette plus grande rigidité diminue la flexion multiaxiale de l'implant et donc les contraintes issues de cette sollicitation. Un point important est cependant à noter : le point faible de l'implant, identifié à la base de la quille d'ancrage est bien retrouvé *in vivo* et *in vitro*. Néanmoins, la contrainte maximale simulée dans le cas *in vitro* est bien plus faible qu'*in vivo*. Un facteur de 1,6 sépare ces deux valeurs ; on appliquera donc par la suite une force 1,6 fois plus grande sur notre implant pour retrouver les ordres de contraintes obtenues lors des simulations du cas *in vivo* pendant l'essai.

1.2. Paramètres

Le nombre de cycles prévu correspond au nombre de pas moyen effectués par un individu lors de ses déplacements. On estime, en se fondant sur les données de l'Organisation Mondiale de la Santé, que ce nombre s'élève à environ 2 millions par an (Silva et al. 2016). Chaque séquence de fatigue rassemblera 10 millions de cycles, correspondant à 5 ans de vie. La fatigue s'effectuera en milieu humide. En premier lieu afin de s'approcher des conditions réelles en termes de lubrification, et en second lieu pour permettre de prendre en compte d'éventuels phénomènes de propagation lente des fissures, activées par la présence d'eau, de se produire. Le milieu choisi est du sérum bovin (*Newborn Calf Serum* fourni par Sigma-Aldrich®) dilué dans de l'eau distillée (1 volume de sérum pour 3 d'eau) avec ajout de 0,1 %massique d'azide de sodium NaN_3 (Sigma-Aldrich®) jouant le rôle

d'agent antibactérien. Ce milieu d'essai, changé toutes les semaines, correspond à celui utilisé pour les tests en simulateurs de marche dans l'étude des prothèses de hanche suivant la norme ISO 14-242. La température est maintenue à 37°C dans le milieu au moyen d'un bain thermostaté asservi par une unité de contrôle de la température, tous deux fournis par Instron. La température est choisie afin de correspondre à celle mesurée dans le milieu *in vivo*. La Figure IV-11 montre le montage tel qu'utilisé pour la séquence de fatigue.

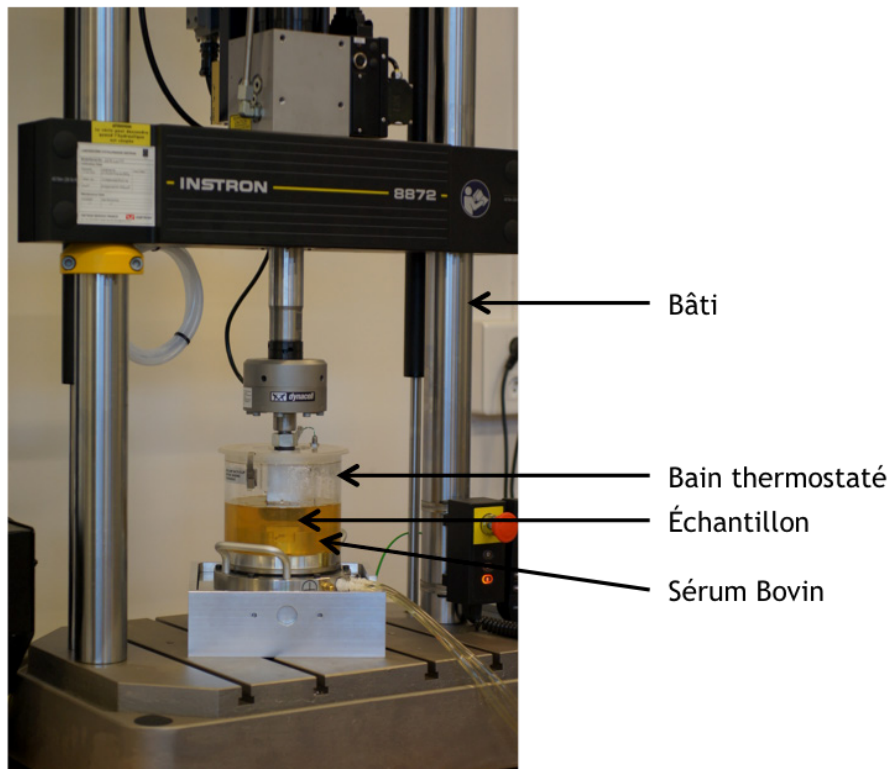


Figure IV-11 : Montage pour le test multiphysique

La fréquence de sollicitation est un paramètre critique. En effet, le test doit être accéléré (cela présente peu d'intérêt de reproduire 30 ans de vie d'un implant si le test doit durer 30 ans lui aussi), tout en préservant les échantillons d'un trop grand échauffement dû aux frottements, et en laissant aux phénomènes de propagation lente des fissures le temps de se produire. Au regard de tous ces paramètres, et afin d'obtenir une durée d'essai compatible avec le nombre d'échantillons et le temps de thèse imparti, une fréquence de 10 Hz a été choisie.

Le niveau de chargement axial appliqué est basé sur les études bibliographiques effectuées et reportées au chapitre I. Ainsi, une charge « usuelle » de 4 kN est appliquée, associée tous les 9990 cycles à 10 cycles d'une charge plus importante de 12 kN (Figure IV-12). La charge définie comme usuelle correspond *in vivo* à un homme de stature moyenne (1m70, 70 kg) descendant des escaliers deux marches à la fois (force maximale mesurée *in vivo* par Wilke (Wilke et al. 1999)), soit une force arrondie à 1,7 kN environ, à laquelle est

associé un coefficient de sécurité de 1,5, puis le coefficient correcteur de 1,6 lors du passage *in vitro*. La charge maximale est celle mesurée par Wilke (Wilke et al. 1999) lors de la station debout, buste penché en avant, levant une charge de 20 kg sans plier les jambes, soit une force de 4,2 kN que l'on surestime volontairement à 5 kN, valeur à laquelle sont associés le coefficient de 1,6 pour le passage *in vitro* et le coefficient de sécurité de 1,5.

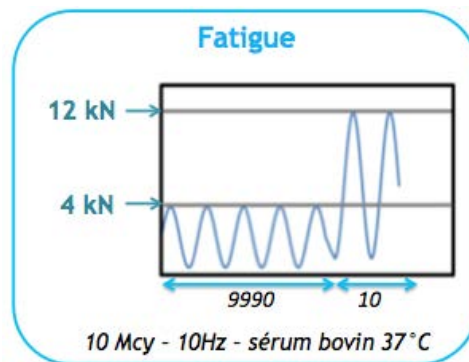


Figure IV-12 : Séquence de fatigue du test multiphysique - durée estimée : environ 12 jours

1.3. Validation par tests quasi-statiques sur implants 3Y-TZP

Des essais de rupture quasi-statiques sur implants 3Y-TZP, premier design, ont été réalisés afin de valider la séquence « fatigue » du test multiphysique, d'abord en termes de conditions d'essai (choix des niveaux de chargement) et également afin de vérifier la validité des simulations numériques sur les pièces de maintien. Ce matériau a été choisi car il présente la contrainte à rupture en flexion la plus élevée parmi les céramiques étudiées au cours du projet, en plus d'avoir été le premier implant disponible au cours du projet. L'analyse des charges à rupture permettra d'adapter si besoin les forces envisagées dans la séquence fatigue du test multiphysique. En effet, usuellement, avant des essais de fatigue cyclique, des essais quasi-statiques sont réalisés, et la charge maximale utilisée pendant les cycles de fatigue ne doit pas excéder la moitié de la charge à rupture statique. Par ailleurs, l'analyse du faciès de rupture des échantillons, et notamment le lieu des premiers endommagements, permettra d'évaluer la pertinence des simulations numériques.

Ci-dessous sont détaillées les conditions dans lesquelles les échantillons ont été testés. Les implants lombaires en 3Y-TZP, premier design (Figure IV-2), ont été montés sur les pièces de maintien présentées au paragraphe précédent (Figure IV-9) remplies de la résine polyester choisie. La machine (la même que celle utilisée pour le test multiphysique) a été asservie en déplacement et une vitesse de 1 $\mu\text{m/s}$, soit 0,06 mm/min, a été appliquée à la traverse.

1.3.1. Analyse des charges à rupture

Les courbes des échantillons présentant respectivement la charge à rupture maximale et minimale sont reportées sur la Figure IV-13.

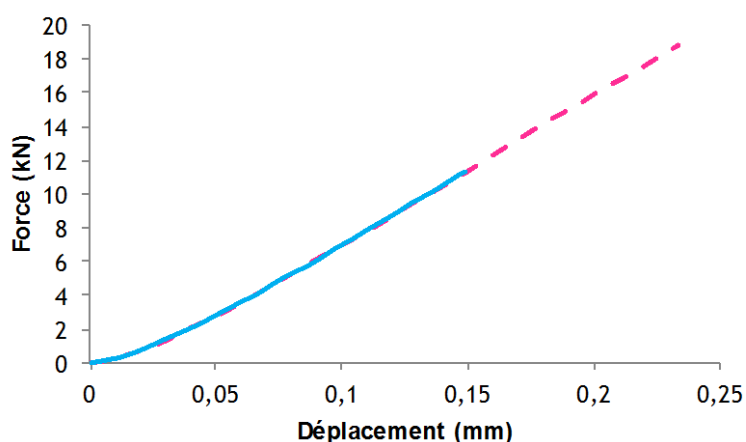


Figure IV-13 : Courbes charge/déplacement (de la traverse) pour les deux extrema relevés

La charge à rupture la plus faible a été relevée à 11,3 kN et la charge maximale est de 18,8 kN. À noter que la valeur la plus faible est inférieure à la force maximale envisagée lors de la séquence de fatigue du test multiphysique, soit 12 kN. Par ailleurs, rappelons que l'on teste ici le matériau présentant la plus haute résistance à rupture. On ne peut que prévoir une rupture à des charges encore plus faibles pour le même design avec la 12Ce-TZP, voire le composite Longlife. On s'attend donc à ce que quelques échantillons de 3Y-TZP ainsi que tous les échantillons de 12Ce-TZP et 11,5Ce_longlife cassent pendant la première séquence de fatigue, ne permettant pas de mettre en évidence ni l'influence de la décoaptation, ni celle du vieillissement ou de l'usure sur la durée de vie des implants, non plus que les éventuels couplages entre ces différentes sollicitations. La comparaison entre les différents échantillons serait aussi compromise. Une discussion sur la valeur des charges à rupture est proposée au chapitre V.

Afin de mettre en place un test plus représentatif et discriminant, le coefficient de sécurité de 1,5 est supprimé pour la charge usuelle, revenant à une force de 2,75 kN (équivalent *in vivo* à la descente d'escaliers deux marches à la fois). Pour la charge maximale initialement de 12 kN, on appliquera le même principe que pour les essais de fatigue cyclique dans l'aéronautique ou l'automobile par exemple, soit une force égale à la moitié de la force maximale mesurée en statique. La charge maximale en fatigue finalement choisie est de 5 kN (plus pertinente car correspondant *in vivo* au soulèvement d'une charge de 20 kg avec le dos droit et en pliant les jambes plutôt qu'avec le dos rond, jambes tendues). Notons que ni la fréquence, ni le nombre de cycles, ni le milieu de l'essai ne sont modifiés.

1.3.2. Analyse des faciès de rupture des éprouvettes testées en statique

Après rupture des implants en statique, leur aspect a été étudié afin de valider ou non les simulations numériques présentées aux paragraphes précédents. Les photos d'un implant ayant cassé en conservant son intégrité sont présentées en Figure IV-14 (les fissures ont été mises en évidence par ressuage).



Figure IV-14 : Images d'un implant 3Y-TZP, premier design, après essai statique jusqu'à rupture - face supérieure (gauche) et inférieure (droite) du plateau inférieur de l'implant (partie convexe)

C'est la partie inférieure de l'implant qui a cassé, comme indiqué sur la Figure IV-14. De plus, l'observation de la face inférieure (à droite) montre que les fissures sont apparues au pied de la quille d'ancrage, qui représente bien le point faible du premier design 'tout céramique', en accord avec les simulations numériques.

Une analyse MEB a été effectuée sur le faciès de rupture de cet échantillon, permettant de mettre en évidence un défaut amorceur de la fissure (indiqué par la flèche blanche sur la Figure IV-15) situé au pied de la quille d'ancrage. Ce défaut est d'une taille relativement faible (environ 20 microns) et donc correcte pour des procédés céramiques usuels. Malheureusement, malgré cette taille de défaut acceptable et une ténacité de la 3Y-TZP relativement forte, les concentrations de contrainte au pied de la quille d'avèrent rédhibitoires.

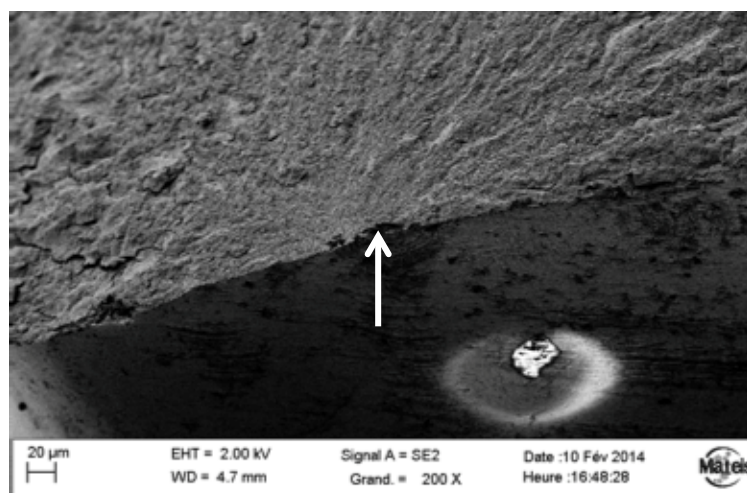


Figure IV-15 : Image MEB d'un défaut initiateur de rupture sur la partie inférieure d'un implant 3Y-TZP après rupture statique

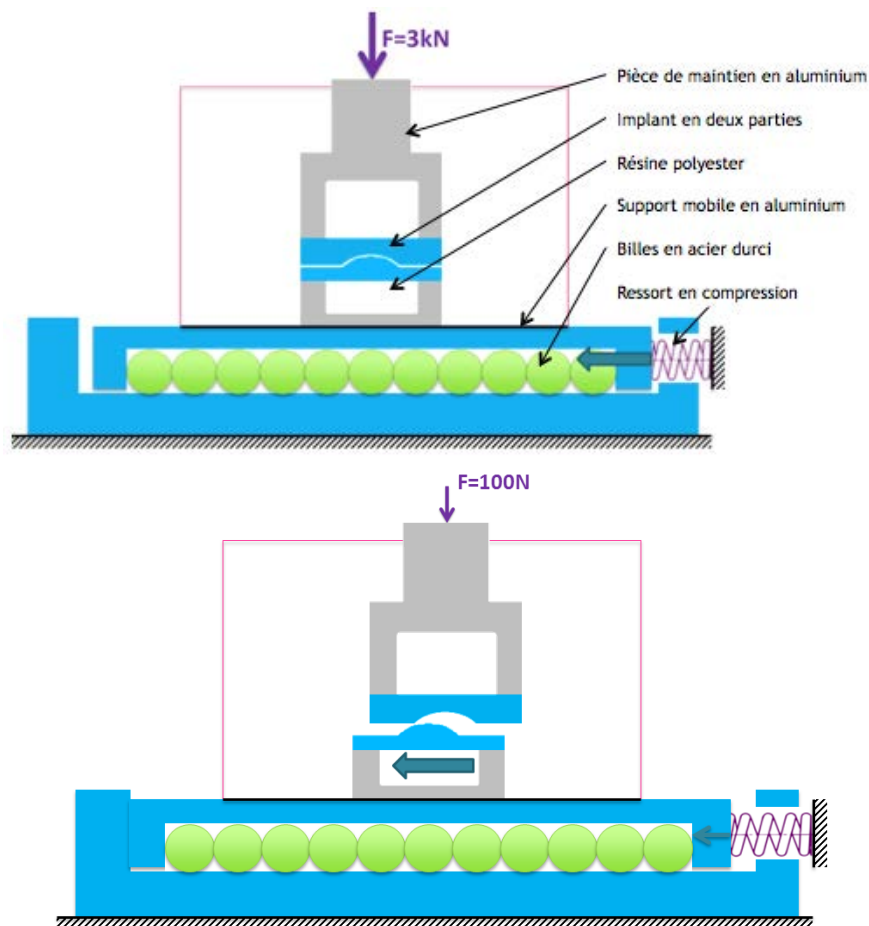
L'analyse du faciès de rupture des échantillons après essais quasi-statiques montre que les simulations sur lesquelles le test s'est appuyé sont pertinentes et que le premier design « full-céramique » proposé lors du projet présente un point faible très localisé. Les améliorations apportées au design devraient faire augmenter la charge à rupture statique des échantillons. Les résultats obtenus font l'objet d'une section dans le chapitre V.

2. Décoaptation

Au chapitre I, la question de l'existence d'une décoaptation possible entre les deux parties de l'implant s'est posée. En se fondant sur plusieurs directives données par des auteurs de la littérature (LeHuec et al. 2003; Wilke et al. 1998), nous avons décidé d'intégrer cette sollicitation au test multiphysique.

2.1. Système développé

Les mouvements de la colonne vertébrale sont très différents de ceux de l'articulation de la hanche. Reproduire le même mouvement aurait donc peu de sens... Dans le cas qui nous concerne, nous avons décidé de traduire la décoaptation par un mouvement antéro-postérieur relatif entre les deux parties de l'implant. Le schéma explicatif de la procédure est montré en Figure IV-16.



Au repos, une grande force est appliquée sur l'implant, maintenu dans les mêmes pièces de maintien que pour la fatigue cyclique, tandis qu'un ressort horizontal de raideur 1 kN.mm est placé en compression sur un côté du support mobile en aluminium. Dès lors que la charge verticale appliquée sur le système est suffisamment faible, la force développée

par le ressort est suffisante pour faire translater la partie inférieure de l'implant, fixée au support mobile qui bouge grâce à un lit de billes de roulement en acier. Ce système est inspiré de celui réalisé par Nevelos (Nevelos et al. 2000) dans le cas des prothèses totales de hanche.

2.2. Paramètres

Les charges axiales appliquées pendant cette séquence ont été choisies arbitrairement, étant donné qu'aucune donnée n'est disponible pour ce genre de test. La force appliquée de 3 kN correspond à une charge *in vivo* de 1,8 kN, soit la force appliquée sur le disque L4/L5 lors de la posture assise avec le buste incliné reportée par Wilke (Wilke et al. 1999). La fréquence d'essai est fixée à 0,5 Hz, faible au regard de la fatigue mais adaptée à la mise en place du dispositif : il faut que la partie inférieure de l'implant ait le temps de glisser jusqu'au bout de sa course.

Le nombre de cycles a aussi été choisi de façon arbitraire. Comme on ne fait qu'imaginer une situation dans laquelle le phénomène de décoaptation pourrait arriver, on ne veut ni sous-estimer ni surestimer son impact sur les implants. Estimer cette occurrence à 1000 cycles tous les 5 ans nous a paru une évaluation réaliste.

Le milieu d'essai est de l'eau distillée maintenue à 37°C. L'eau remplace ici le sérum bovin, ceci afin de simuler une perte de lubrification toujours possible en cas de séparation/relocation des deux parties d'un implant, mais tout en conservant la température de 37°C.

3. Vieillessement

En se fondant sur les cinétiques de vieillissement de la 3Y-TZP relevées dans la littérature (voir chapitre I), et pour rester sur une séquence de 5 ans, les cycles de vieillissement hydrothermal en autoclave (134°C - 2 bars) ont une durée de 2h30.

4. Usure

Les tests d'usure sont effectués selon la norme ASTM-F-2423, répétée 10 millions de cycles tous les « 30 ans » accélérés (Figure IV-17). Ces essais consistent en l'application de mouvements de rotation dans les trois directions de l'espace sous une force axiale constante. Le partenaire Kisco a pris en charge et fait sous-traiter cette partie du test par Endolab® en Allemagne.

5. Proposition d'une séquence de test multiphysique

Globalement, la séquence de test ainsi proposée rassemble les différentes sollicitations identifiées sur les implants lombaires et permettra de mettre en évidence un éventuel couplage entre plusieurs de ces contraintes, d'où le caractère multiphysique du test. Avec un objectif affiché de simuler de l'ordre de 60 ans *in vivo*, la séquence proposée est présentée sur la Figure IV-17, avec le nombre total d'occurrences de chaque séquence. Cette séquence de test prend en compte les modifications apportées suite aux tests quasi-statiques réalisés sur les implants 3Y-TZP, premier design.

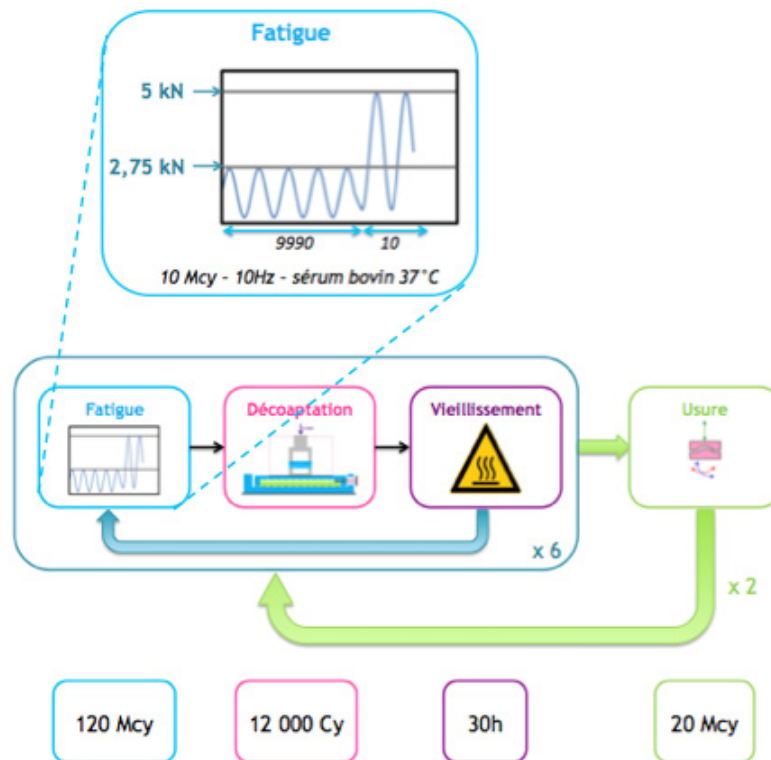


Figure IV-17 : Séquence de test multiphysique après validation. Sous la figure sont indiqués les nombres totaux de cycles atteints à la fin du test pour chaque type de sollicitation - durée totale estimée : environ 6 mois

III. Conclusion

Dans ce chapitre ont été décrits, d'une part, les différents implants qui seront testés, d'autre part les caractéristiques du test. Son caractère multiphysique est apparu en combinant quatre séquences successives : la fatigue cyclique simulant la vie courante (marche, escalier, manipulation d'objets lourds), la décoaptation traduisant des mouvements très particuliers et ponctuels, le vieillissement accéléré, caractéristique du temps passé dans le milieu physiologique, et enfin l'usure, reproduisant les trajectoires de rotation induites par les mouvements de la vie courante (réduits dans le cas du rachis lombaire). Les conditions de chaque séquence (forces, fréquence, nombre de cycles, durée, etc.) ont été choisies afin de simuler, en cas de survie des échantillons, 60 ans de vie d'une prothèse implantée.

Une des grandes questions posées par ce chapitre est la suivante : peut-on s'appuyer sur les simulations numériques pour le développement des implants d'une part, et du test d'autre part ? En effet, les concepteurs se sont appuyés sur les résultats de simulations numériques afin de proposer deux designs « full-céramique » différents : le premier avec un point faible identifié et le second sans point de concentration de contraintes localisé. Par ailleurs, les simulations numériques ont aussi été à la base du développement des pièces de maintien utilisées pendant la séquence de fatigue cyclique, ainsi que dans le choix des charges appliquées durant cette dernière. La validation par tests quasi-statiques a permis de mettre en évidence deux points : le point faible identifié par simulation se retrouve bien expérimentalement et, du fait de cette faiblesse, les charges à rupture sont bien moins importantes que celles attendues, amenant à modifier les conditions du test dans la partie fatigue cyclique.

Chapitre V

Résultats Des Tests

Sommaire

I. CARACTERISATION PRELIMINAIRE DES ECHANTILLONS	161
1. ÉCHANTILLONS ET CARACTERISATIONS	161
1.1. ÉCHANTILLONS DISPONIBLES	161
1.2. CARACTERISATIONS : OCCURRENCE	162
2. RESULTATS DES CARACTERISATIONS A L'ETAT INITIAL	163
2.1. ÉTAT DE SURFACE	163
2.2. CLEARANCE	173
II. RESULTATS DES TESTS MULTIPHYSIQUES	178
1. IMPLANTS HYBRIDES TITANE-3Y-TZP	178
1.1. RESULTATS DU TEST MULTIPHYSIQUE	178
1.2. ESSAI STATIQUE	178
1.3. CARACTERISATION DE L'ASSEMBLAGE DES DEUX MATERIAUX	180
1.4. CONCLUSION	181
2. IMPLANTS 3Y-TZP	182
2.1. SUIVI DE LA SURFACE DE CONTACT EN FATIGUE	182
2.2. SUIVI DE LA ZONE DE DECOAPTATION	184
2.1. ÉTAT DE SURFACE EN FONCTION DE L'USURE	187
2.2. SUIVI DU TAUX DE PHASE MONOCLINIQUE EN SURFACE	188
2.3. RUPTURE DES ECHANTILLONS EN FATIGUE	190
2.4. CONCLUSION	190
3. IMPLANTS 12Ce-TZP	191
4. CONCLUSION	192
III. RESULTATS DES TESTS QUASI-STATIQUES	193
1. INFLUENCE DE LA CLEARANCE SUR LA CHARGE A RUPTURE STATIQUE	194
1.1. IMPLANTS YZO	194
1.2. IMPLANTS YZN	195
1.3. IMPLANTS LZN	196
2. INFLUENCE DU DESIGN	197
3. EFFET DU MATERIAU ET DE LA CLEARANCE	198
4. CONCLUSION	199
	157

IV. RESULTATS DES TESTS DE DECOAPTATION	200
--	------------

V. CONCLUSION	205
----------------------	------------

L'objet de ce chapitre est de présenter les résultats du test multiphysique développé au cours de ce travail de thèse. Plusieurs échantillons ont été fournis par Doceram. La première étape a été de les caractériser, puis de les tester. Les résultats des caractérisations nous ont amenés à nous questionner sur la pertinence d'un test multiphysique systématique sur chaque échantillon disponible. Dans un souci d'exhaustivité et par pragmatisme, deux autres tests plus simples ont aussi été proposés : des tests quasi-statiques jusqu'à rupture et des tests de décoaptation. Les différents paragraphes de ce chapitre s'attachent à présenter les résultats de ces tests complémentaires, en plus de ceux du test multiphysique lorsque celui-ci a pu être réalisé.

I. Caractérisation préliminaire des échantillons

1. Échantillons et caractérisations

1.1. Échantillons disponibles

Une nomenclature a été choisie pour plus de clarté. Elle regroupe le matériau, le design, la clearance, et la partie de l'implant considérée (le cas échéant).

Elle se décompose comme suit :

$$AZCxy$$

Avec :

- **A** : le matériau constitutif : « Y » pour 3Y-TZP, « Ti » pour Titane (TA6V), « C » pour 12Ce-TZP, et « L » pour 11,5Ce_longlife (cf. chapitre II)
- **Z** pour Zircone
- **C** : le design : « O » pour le premier design (« old » en anglais) et « N » pour le second design (« new »)
- **X** : valeur de la clearance en μm (différence de rayon entre les parties convexe et concave)
- **y** : la partie de l'implant considérée : « b » pour la partie inférieure convexe (« ball » en anglais) et « c » pour la partie supérieure (« cup » en anglais)

En voici un exemple :

YZN235C correspond donc à la partie supérieure concave d'un implant en 3Y-TZP, second design, présentant une clearance de 235 μm .

Dans le Tableau V-1 ci-dessous sont présentés les différents matériaux et designs des implants reçus au cours du projet.

Matériau	3Y-TZP + Ti	3Y-TZP	12Ce-TZP	3Y-TZP	11,5Ce_longlife
Design	hybride	premier	premier	second	second
Nom	TiZ	YZO	CZO	YZN	LZN
Échantillons	2	10	3	5	5

Tableau V-1 : Récapitulatif des échantillons reçus

L'objectif affiché est de tester le plus d'échantillons possibles par le test multiphysique, afin de rassembler le maximum de résultats et de pouvoir confronter, en dernier lieu, le matériau et le design développés au cours du projet aux matériaux « référence » que sont la 3Y-TZP et la 12Ce-TZP et au premier design utilisé.

1.2. Caractérisations : occurrence

Afin de pouvoir suivre l'évolution de différentes caractéristiques des échantillons, plusieurs étapes de caractérisation sont envisagées, réparties tout au long du test de la manière présentée en Figure V-1.

Les analyses de l'état de surface (Nomarski, Interférométrie optique, MEB) permettront de suivre l'évolution de l'état de surface au cours de l'essai. En effet, des sollicitations telles que la décoaptation et l'usure peuvent engendrer de grandes modifications de rugosité.

L'analyse de la géométrie générale (profilométrie) devra aider à appréhender les changements de géométrie de l'ensemble de l'implant, à l'échelle du millimètre, pour identifier les modifications de sphéricité par exemple. À l'état initial, elle permettra en outre de mesurer la clearance des implants. Enfin, les mesures cristallographiques (DRX) vont permettre de mesurer l'évolution du taux de phase monoclinique en surface au cours de l'essai.

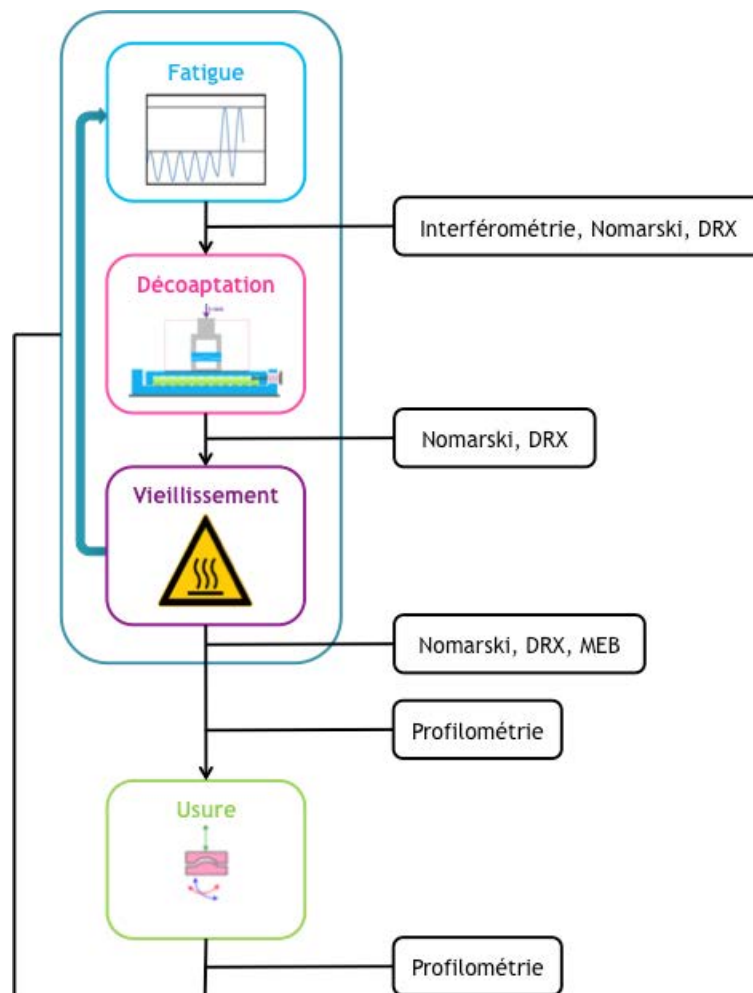


Figure V-1 : Schéma du test multiphysique, avec occurrence des caractérisations en cours de test

Avant le début du test, l'état de surface, le taux de phase monoclinique de la zircone, ainsi que la géométrie des implants ont été caractérisés.

2. Résultats des caractérisations à l'état initial

Avant chaque test, il est nécessaire de caractériser les implants. Sans cette étape de caractérisation initiale, il est impossible d'identifier les changements apparaissant en cours d'essai. Deux paramètres importants avant de débuter le test multiphysique sont l'état de surface et la clearance.

2.1. État de surface

L'état de surface initial des échantillons a forcément une grande influence sur leur comportement en fatigue et en usure puisque la rugosité va modifier la qualité du contact entre les deux parties des implants et peut impliquer un arrachement de matière plus important pendant les cycles d'usure. Par ailleurs, le comportement mécanique peut aussi être affecté par l'état de surface des implants car un défaut de surface peut être à l'origine de l'apparition de fissures. La résistance au vieillissement peut enfin pâtir d'un mauvais état de surface. En effet, les aspérités sont des sites de transformation préférentiels, pouvant accélérer la cinétique de transformation de phase en milieu humide.

2.1.1. Implants hybrides Titane-3Y-TZP (TiZ)

L'état de surface des implants TiZ est présenté en Figure V-2.

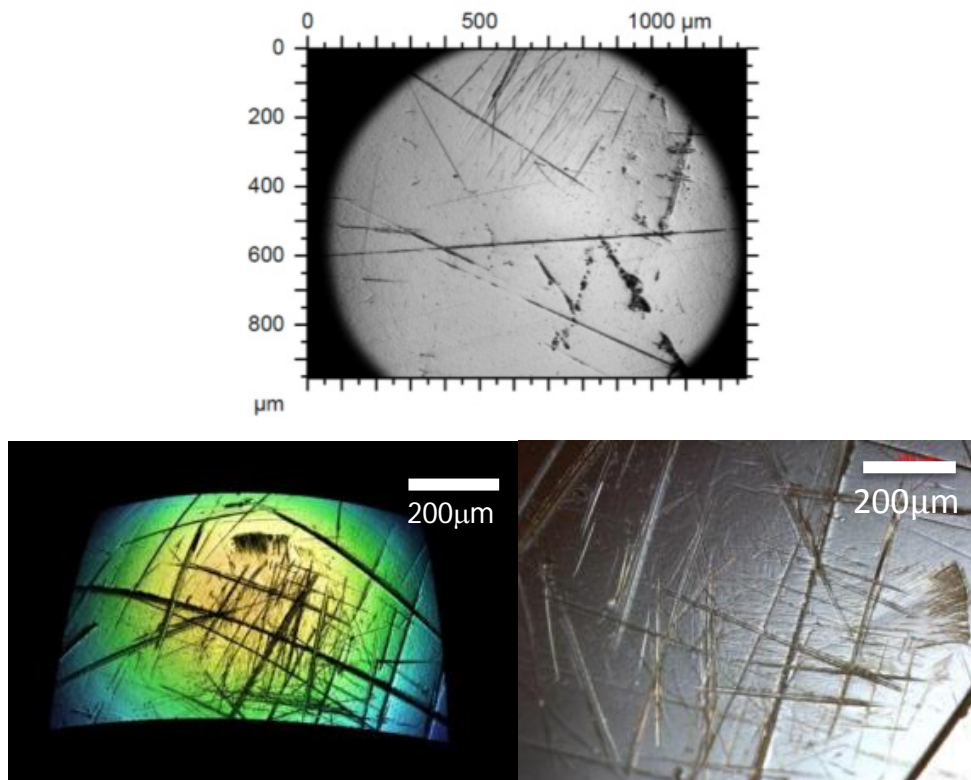


Figure V-2 : Observations au microscope optique (haut), interférométrie (gauche) et contraste Nomarski (droite) de la surface d'un échantillon TiZb (partie convexe de l'implant)

Force est de constater que la surface des implants (ici partie inférieure) est très abîmée : il y a beaucoup de rayures, surtout au sommet de la sphère (le point de contact entre les deux parties de l'implant). Comme évoqué plus haut, ces rayures peuvent avoir un effet délétère sur le comportement des implants lors du test multiphysique. Il a été décidé de tester ces échantillons même si leur état de surface n'était pas celui attendu, étant donné qu'une commande de nouveaux échantillons aurait pris trop de temps. Il faudra cependant prendre en compte l'état de surface dans l'interprétation des résultats du test.

On suppose que cet état de surface est dû à une manipulation non adaptée des inserts pendant la phase d'assemblage titane-zircone.

La mesure de la rugosité par interférométrie optique a en outre été rendue impossible par la présence de rayures sur les parties convexes des implants.

Par contre, une rugosité² de 102 nm a été mesurée sur les parties concaves des quatre échantillons.

2.1.2. Implants 3Y-TZP - premier design (YZO)

L'état de surface d'un implant YZO est présenté en Figure V-3 pour la partie concave et en Figure V-4 pour la partie convexe.

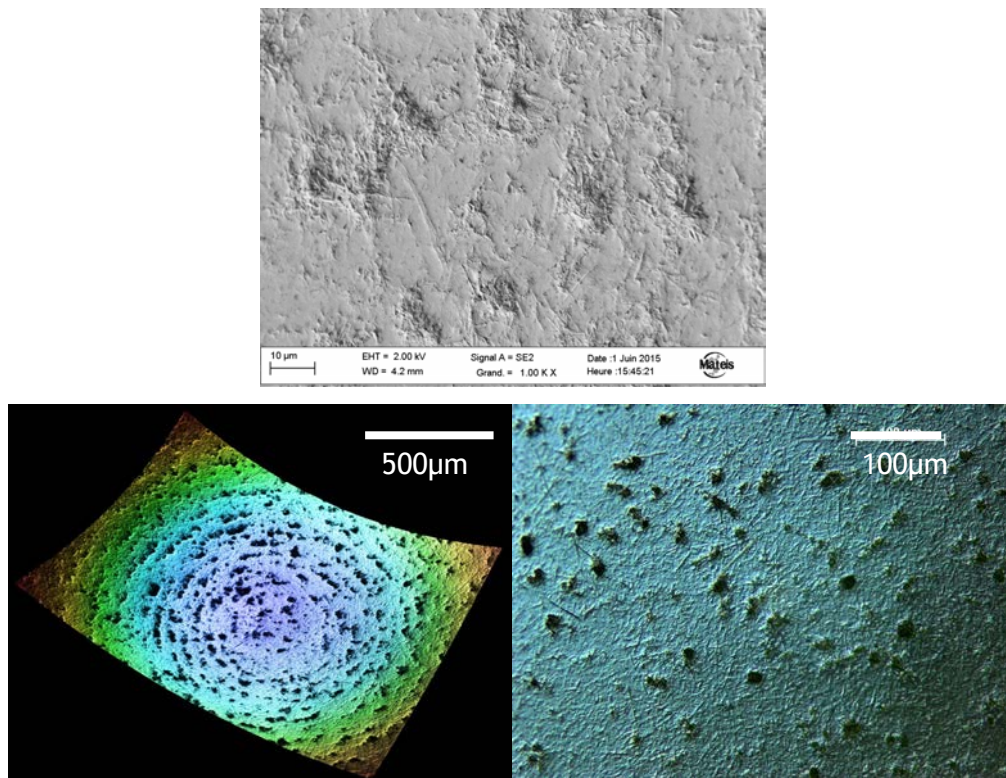


Figure V-3 : Observations au MEB (haut), en interférométrie (bas à gauche) et Nomarski (bas à droite) de la surface d'un échantillon YZOc (partie concave de l'implant)

² Dans tout le chapitre et sauf indication contraire, la rugosité est la valeur S_a (écart moyen des amplitudes de rugosité par rapport à la surface moyenne) mesurée par interférométrie optique sur une zone de $1273 \times 955 \mu\text{m}^2$ selon la norme ISO 25178

La partie concave de cet implant présente un état de surface très particulier. En effet, les images de la Figure V-3 montrent des dépressions sur toute la surface de l'implant. Les observations MEB permettent de déterminer que ces trous sont des arrachements de granules qui se produisent sûrement lors de l'étape d'usinage à cru des échantillons. En effet, si la densification du cru n'est pas suffisante, il n'est pas rare d'observer ce type de surface après usinage du cru non fritté.

Ici encore la mesure de rugosité ne peut pas être menée à bien.

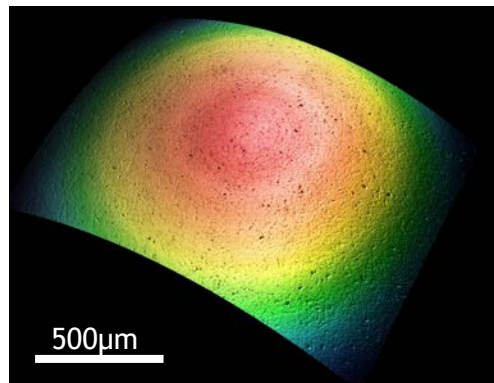


Figure V-4 : Observation en interférométrie de la surface d'un échantillon YZOb

La partie convexe des échantillons YZO présente un bien meilleur état de surface. En effet, ni trous ni rayures ne sont observés dans ce cas. La rugosité moyenne mesurée sur 8 échantillons est de 67 nm, ce qui est correct, même si cette valeur est nettement supérieure à celle recherchée pour de telles prothèses. La rugosité d'une tête de prothèses de hanche en céramique est par exemple inférieure à 20 nm.

2.1.3. Implants 12Ce-TZP - premier design (CZO)

L'état de surface d'un implant CZO est présenté en Figure V-5 pour la partie convexe et en Figure V-6 pour la partie concave.

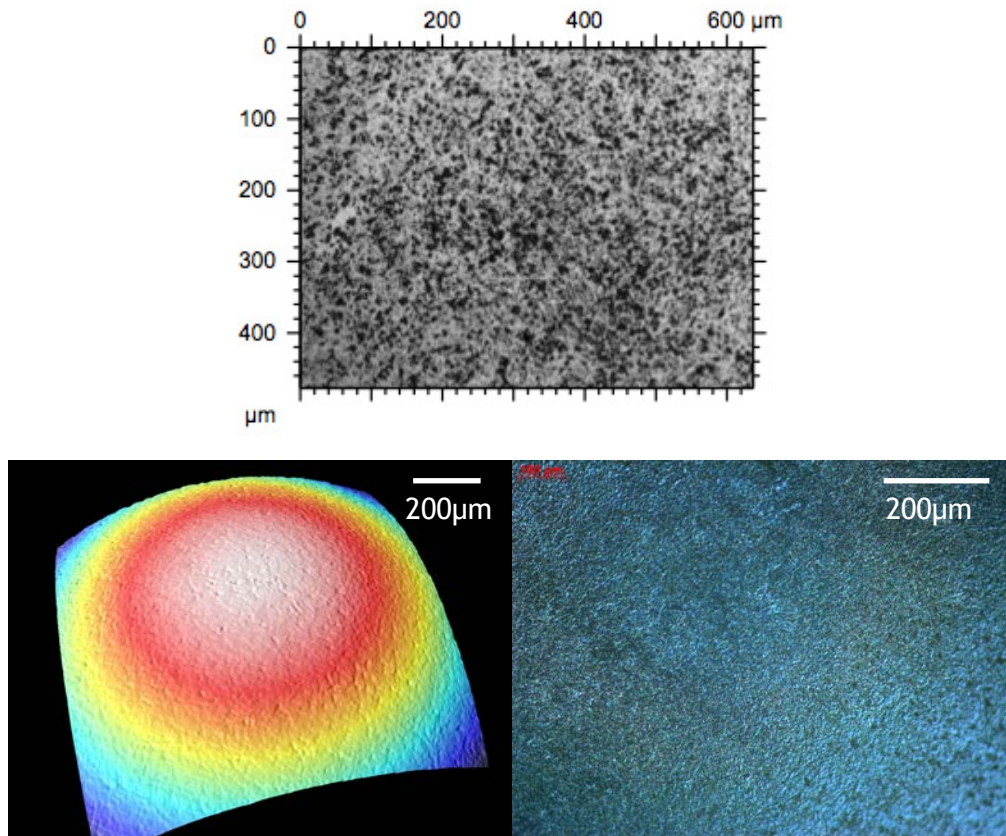


Figure V-5 : Observations au microscope optique (haut), interférométrie (gauche) et contraste Nomarski (droite) de la surface d'un échantillon CZOb

L'état de surface de la partie convexe semble relativement lisse et sans aspérités, ce qui est plutôt favorable pour les mouvements de rotation lors des tests d'usure, ou lors des cycles de fatigue. La rugosité moyenne est de 86 nm, ce qui reste toujours élevé pour des pièces de frottement.

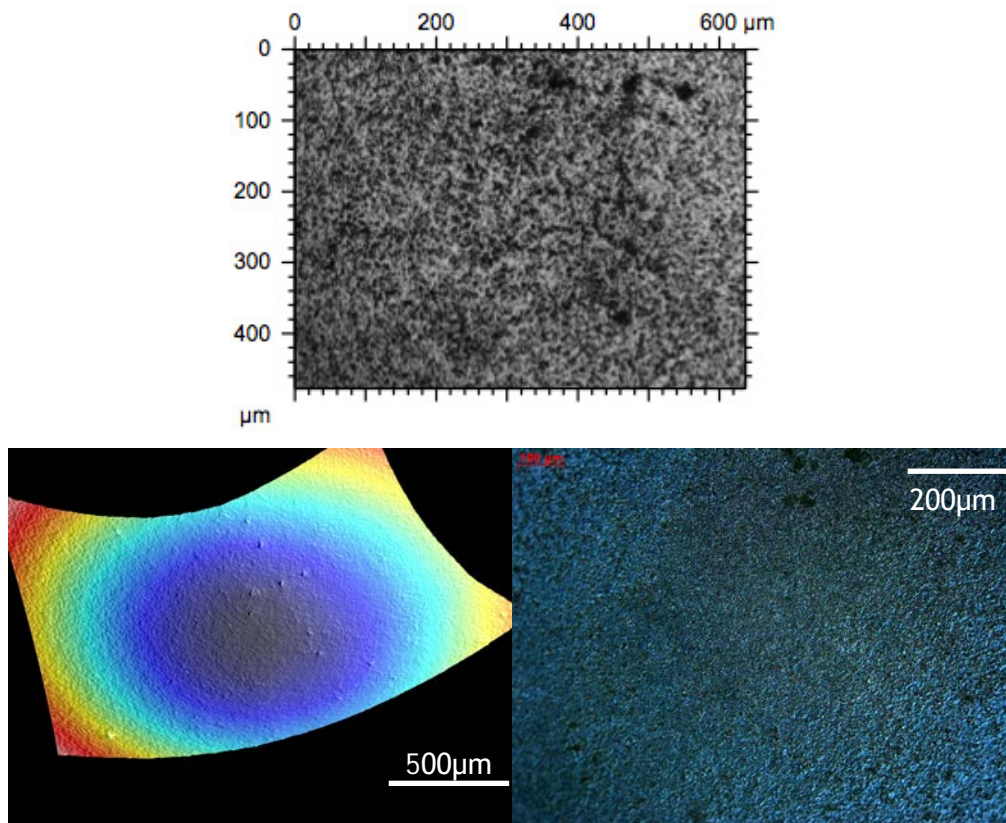


Figure V-6 : Observations au microscope optique (haut), interférométrie (gauche) et contraste Nomarski (droite) de la surface d'un échantillon CZOc

L'état de surface observé ici est comparable à celui de la partie convexe, avec toutefois des aspérités un peu plus prononcées dans ce cas-ci. La rugosité est donc plus élevée, soit 231 nm.

2.1.4. Implants 3Y-TZP - second design (YZN)

La surface de deux différents échantillons de YZNb est donnée sur la Figure V-7. Il a paru intéressant de montrer ces deux états de surface car ils sont très différents pour un même lot. Les deux cas présentés ici sont les deux extrêmes (colonne de gauche, le « pire » et colonne de droite, le « meilleur »).

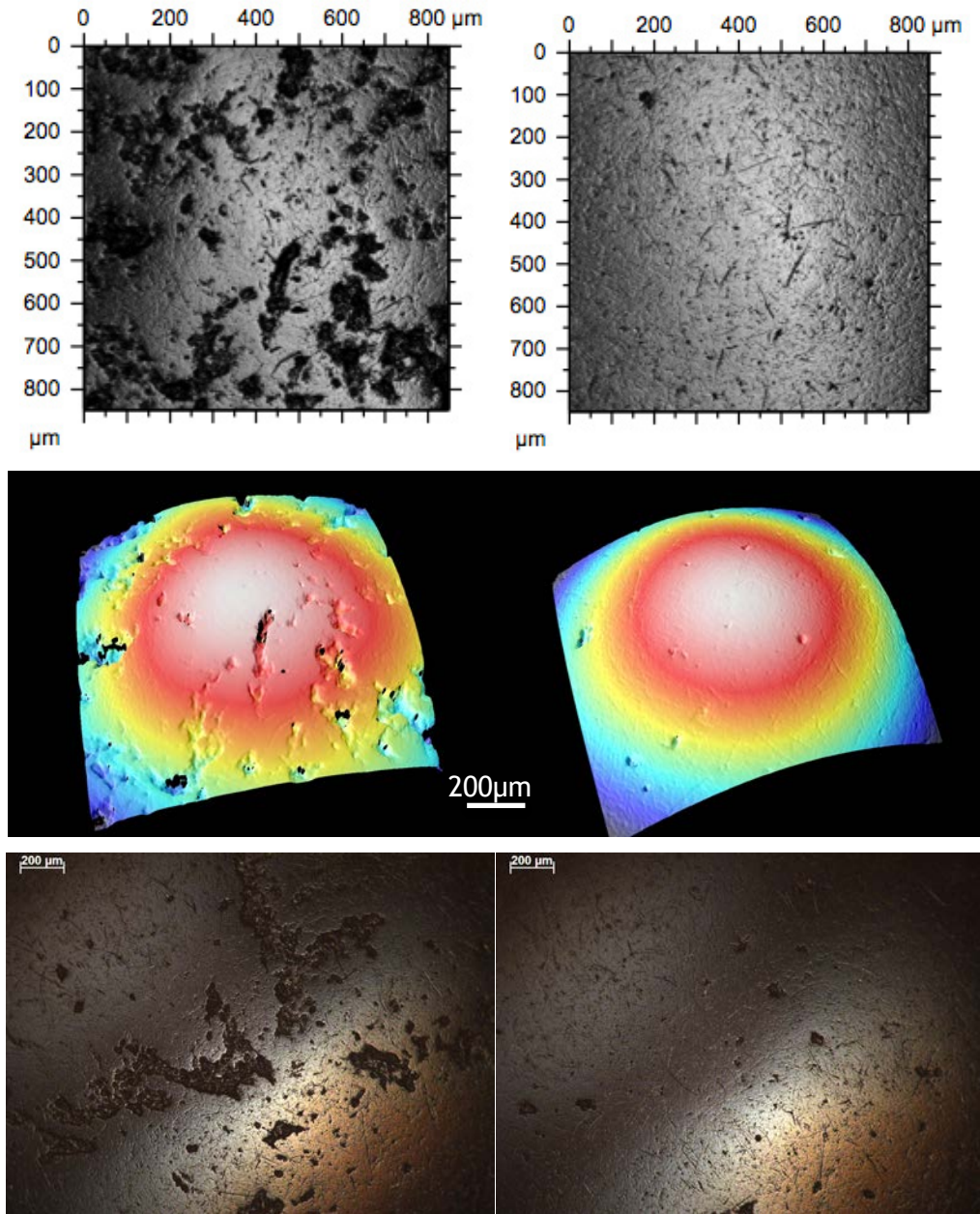


Figure V-7 : Observations au microscope optique (haut), interférométrie (milieu) et contraste Nomarski (bas) de la surface de deux échantillons YZNb

Les aspérités présentes sur l'échantillon de gauche de la Figure V-7 sont très étendues mais leur profondeur n'est pas suffisamment importante pour empêcher la mesure de la rugosité. Cependant, un grand écart de valeurs est retrouvé, avec une rugosité moyenne de 524 nm, mais allant de 220 nm pour l'échantillon de droite à 960 nm pour celui de

gauche. Dans ce cas, l'état de surface n'est vraiment pas optimal, mais aucune hypothèse sur l'origine des trous n'a pu être formulée.

Les échantillons de la partie concave YZN présentent aussi un état de surface particulier, montré sur la Figure V-8.

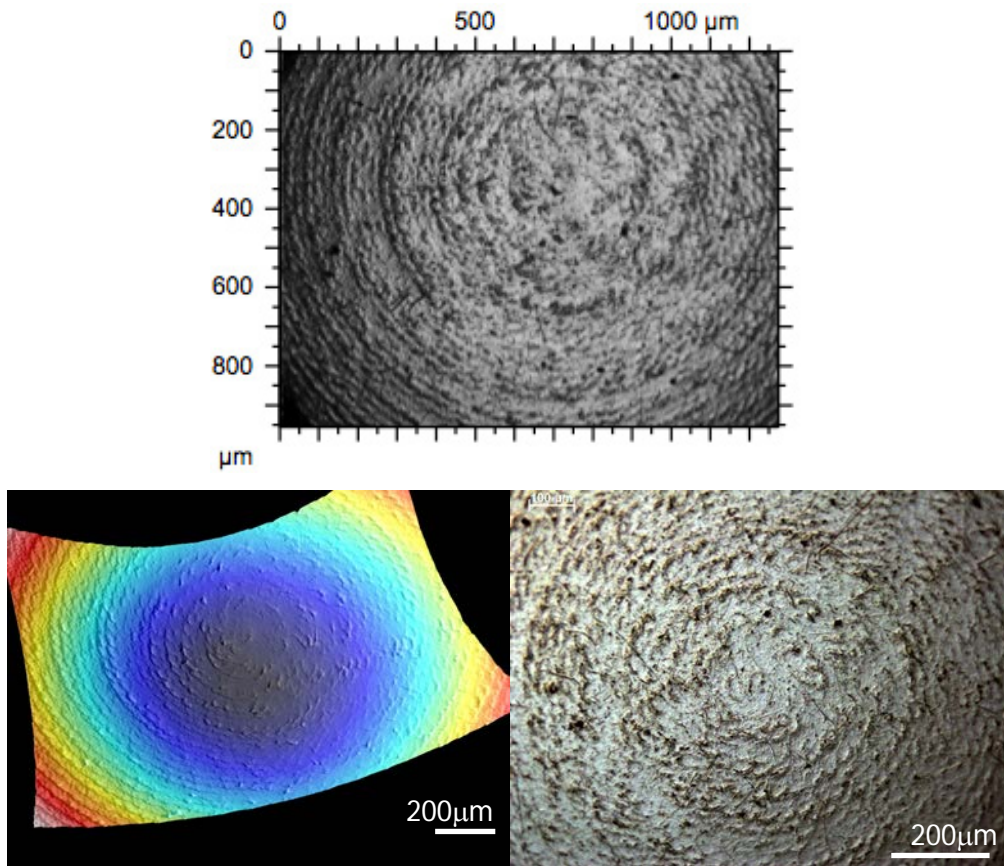


Figure V-8 : Observations au microscope optique (haut), interférométrie (gauche) et contraste Nomarski (droite) de la surface d'un échantillon YZnC

En effet, les implants ont été insuffisamment polis après usinage, puisque les passes de l'outil de découpe sont visibles. La rugosité qui en résulte est de 191 nm.

2.1.5. Implants 11,5Ce_longlife - second design (LZN)

Ci-dessous, en Figure V-9 et Figure V-10, sont présentés les états de surface des échantillons LZN, respectivement pour la partie convexe et concave.

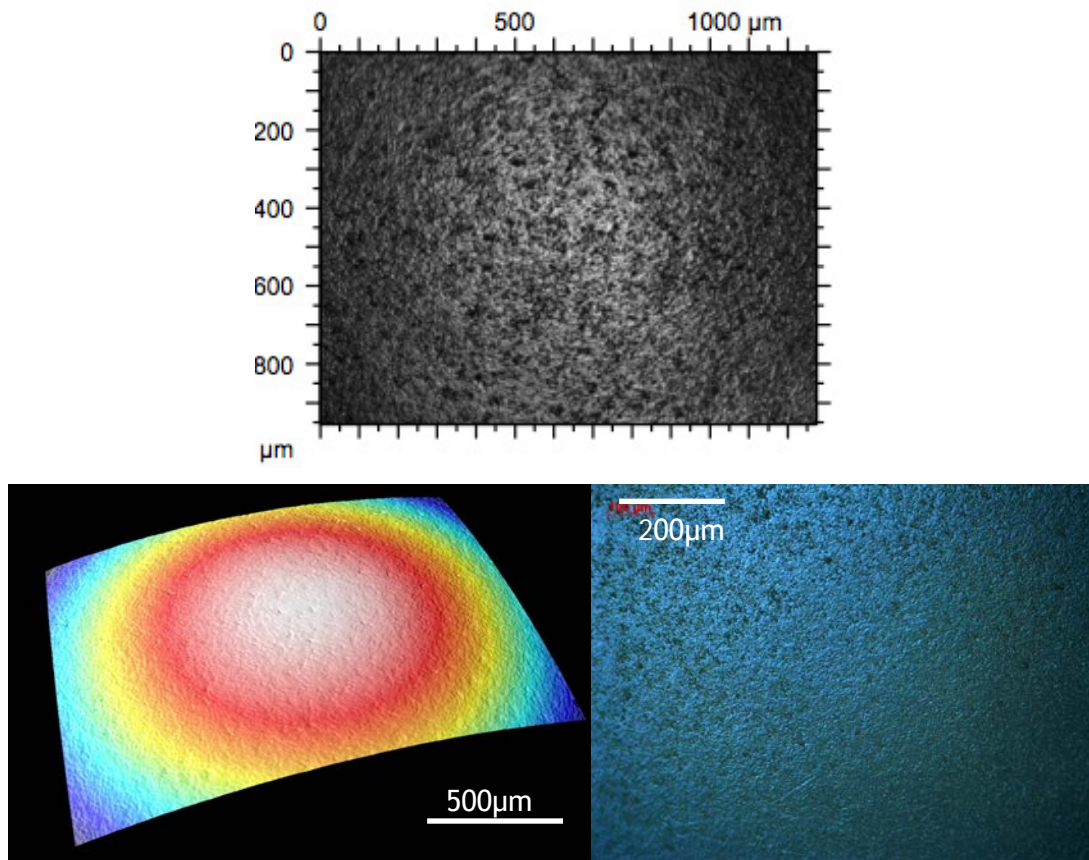


Figure V-9 : Observations au microscope optique (haut), interférométrie (gauche) et MEB (droite) de la surface d'un échantillon LZNb

Il semble que la partie convexe présente un état de surface plutôt exempt de grosses aspérités. Une rugosité importante est cependant clairement observable, mesurée à 171 nm.

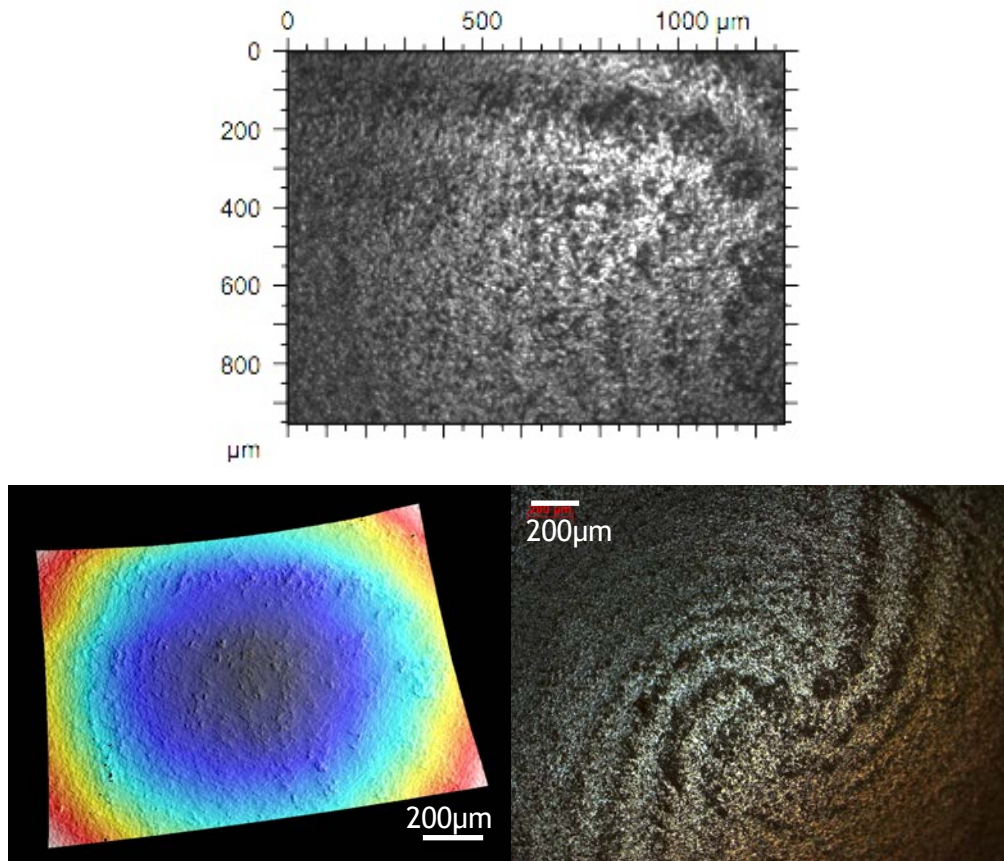


Figure V-10 : Observations au microscope optique (haut), interférométrie (gauche) et MEB (droite) de la surface d'un échantillon LZnC

En ce qui concerne la partie concave, on retrouve comme pour les échantillons YZnC l'empreinte des passes d'usinage. Si celle-ci semble plus estompée dans le cas des LZnC, la valeur de rugosité relevée est plus haute, 375 nm contre 191 nm pour YZnC, indiquant que les défauts sont ici plus prononcés.

2.1.6. Récapitulatif

Le Tableau V-2 ci-dessous résume les principaux résultats évoqués dans ce paragraphe.

	partie convexe (b)		partie concave (c)			
	S _a (nm)	Remarques	S _a (nm)	Remarques		
TiZ	/	nombreuses rayures	102	arrachement de granules		
YZO			67			
CZO			86			
YZN			220-960		191	passes d'usinage visibles
LZN			171		375	passes d'usinage visibles

Tableau V-2 : Récapitulatif des états de surface de chaque type d'implant

On peut conclure plusieurs choses à partir du Tableau V-2. Premièrement, le polissage n'est pas suffisamment efficace, et ce pour tous les matériaux considérés. En effet, la rugosité ciblée est inférieure à 20 nm, si l'on veut se rapprocher des standards retenus dans le domaine de l'orthopédie. Même pour un matériau dont les aptitudes au polissage sont relativement bonnes, comme la 3Y-TZP, la rugosité minimale trouvée est de 67 nm. Il n'est alors guère étonnant que les autres matériaux (moins durs pour la Ce-TZP et pour le composite Longlife) soient d'autant plus difficiles à polir.

On peut penser, concernant les gros défauts de surface, que ceux relevés pour les YZOC sont dus à l'usinage, qui s'effectue avant le frittage des pièces, sur l'implant cru. Les empreintes des passes d'usinage relevées en surface des YZnC et LZnC sont sûrement dues à un polissage insuffisant des pièces après frittage. Le tonnelage est donc un procédé de reprise insuffisant pour les implants. Les défauts de surface dus à l'usinage à cru ne peuvent pas être suffisamment diminués grâce à cette technique, notamment sur les pièces concaves.

Les rayures profondes présentes sur les échantillons TiZb sont très vraisemblablement dues à une mauvaise manipulation durant l'étape d'assemblage entre la partie métallique et la 3Y-TZP. Par contre, la présence de trous sur les YZNb ne s'explique pas vraiment. Rien ne permet d'expliquer les cratères observés sur les YZNb, d'autant qu'ils ne sont pas présents sur tous les échantillons.

Enfin, au regard de ces résultats, on ne peut pas s'attendre à de bons comportements de nos échantillons au cours du test, notamment en termes d'usure et de choc. L'état de surface peut en outre avoir une influence sur le comportement en décoaptation, où un glissement d'une surface sur l'autre sera imposé. En effet, un état de surface présentant de grosses aspérités pourra agir comme une « râpe » en favorisant l'usure mécanique et fortement détériorer la surface en contact. Des leviers d'améliorations sont donc nécessaires en termes de fabrication et surtout de finition. Le séquençage suivi par Doceram, inspiré de celui utilisé pour d'autres pièces techniques n'est pas apte à obtenir des implants orthopédiques de qualité suffisante, selon cette première évaluation préliminaire.

2.2. Clearance

2.2.1. Effet de la clearance sur l'état de contrainte des implants

Pour rappel, ce qui est appelé clearance est la différence de rayon de courbure entre la partie concave et la partie convexe. Trois types de clearance peuvent être observés : une clearance « optimale », déterminée après calculs par éléments finis à 30 μm , une clearance trop élevée, et une clearance plus faible, dont le cas extrême est une clearance négative. Les schémas de principe de ces trois cas sont présentés sur la Figure V-11.



Cas n° 1 : Clearance optimale
le contact n'est pas ponctuel et les contraintes sont réparties au mieux



Cas n° 2 : Clearance trop élevée
le contact est « quasi-ponctuel », augmentant le moment de flexion dans les plateaux



Cas n° 3 : Clearance trop faible
le contact est annulaire et la contrainte diminue mais les mouvements de rotation ne sont plus assurés de façon optimale

Figure V-11 : Schéma de principe des trois clearances possibles

La question que l'on peut se poser ici est la suivante : quelle est la conséquence de chaque cas de clearance évoqué sur l'état de contraintes des échantillons ? Pour y répondre, des simulations numériques ont été faites par le partenaire Akeo+ en se fondant sur le système de fixation présenté au chapitre IV. Le modélisateur a fait varier le rayon de contact entre les deux parties de l'implant. Les résultats obtenus sont regroupés dans la Figure V-12.

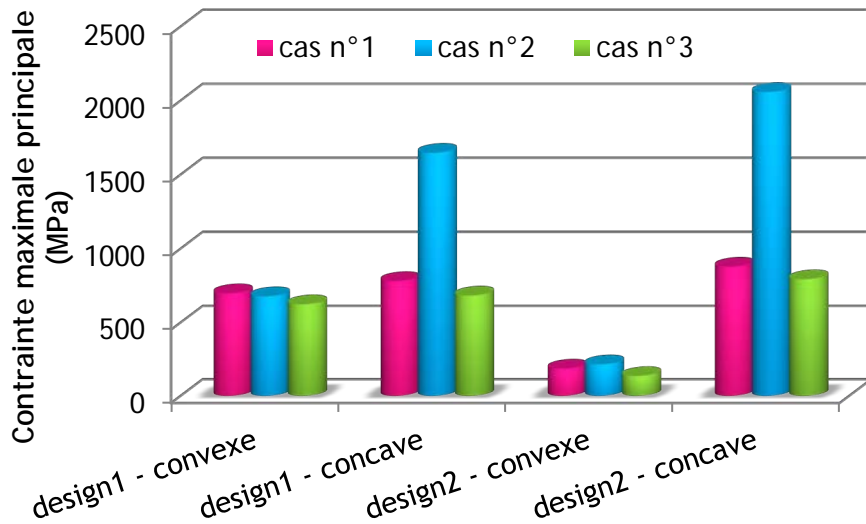


Figure V-12 : Valeur de la contrainte maximale principale en traction en fonction de la clearance pour chaque design - charge appliquée : 10 kN

Les données rassemblées dans la Figure V-12 montrent une tendance claire : c'est pour la partie concave de chaque design que l'influence de la clearance est la plus critique notamment lorsqu'elle est trop grande. En effet, lorsqu'il y a contact « quasi-ponctuel » entre les deux parties de l'implant, et au vu du chargement de type flexion multiaxiale présenté au chapitre IV, on s'attend à ce que le moment de flexion à l'arrière du plateau (en contact avec l'os) soit d'autant plus grand que la zone de contact est petite. Il est donc plutôt logique de retrouver une grande contrainte de traction sur la partie concave. Par ailleurs, la partie concave du design 2 (*cf.* chapitre IV) présente une contrainte largement supérieure à celle du design 1. Cela est dû à l'épaisseur du plateau, qui a été diminuée entre les deux designs afin de renforcer le plateau inférieur, la partie convexe (renforcement efficace au vu des contraintes mesurées pour la partie convexe - design 2). Outre la valeur de la contrainte, sa localisation est aussi très importante. La Figure V-13 ci-dessous montre la localisation de la contrainte maximale de traction pour le design 1.

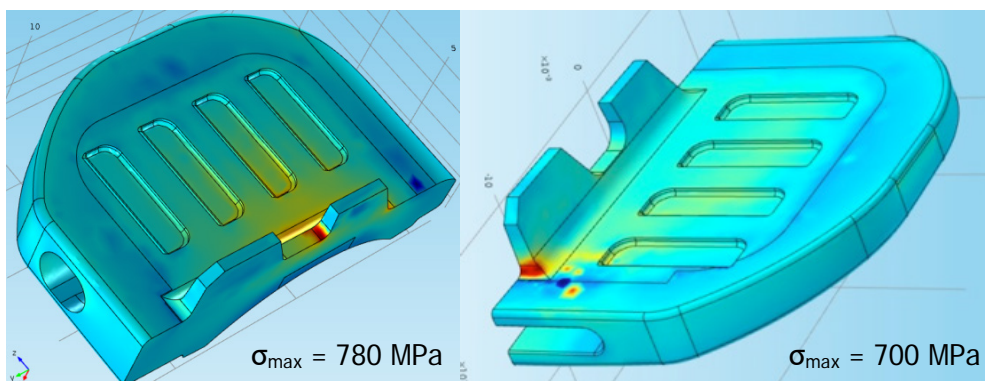


Figure V-13 : Localisation de la contrainte maximale principale en traction pour le design 1 partie concave (gauche) et convexe (droite)

Il y a deux points de concentration de contraintes que l'on retrouve ici pour chaque cas de clearance (la localisation de la contrainte maximale ne dépend pas de la clearance). Le premier point, sur la partie convexe, a déjà fait l'objet d'un paragraphe dans le chapitre IV. Mais un second « point faible » apparaît cette fois-ci sur la partie concave de l'implant, entre les deux ailettes de la quille d'ancrage.

Le design 2 a été développé afin de limiter les concentrations de contraintes identifiées sur la partie convexe (le plateau inférieur) du premier design. La Figure V-14 ci-dessous montre l'évolution de la localisation de la contrainte maximale principale du cas n°1 au cas n°2 pour la partie convexe.

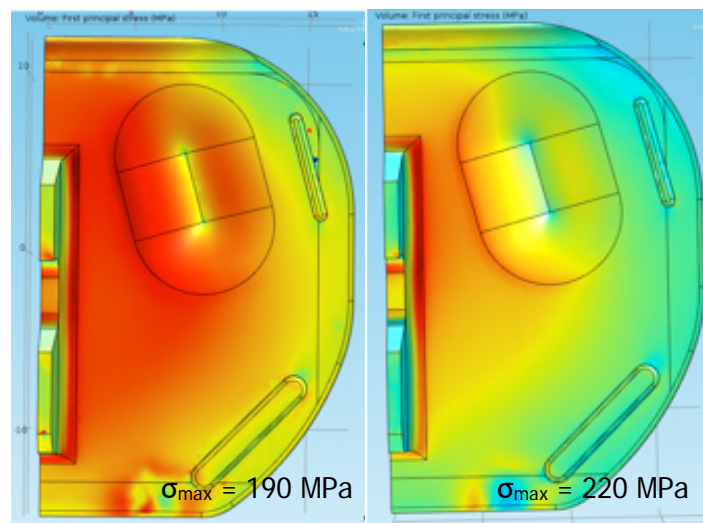


Figure V-14 : Localisation de la contrainte maximale principale en traction pour le design 2 partie convexe pour le cas n°1 (gauche) et n°2 (droite)

On retrouve ici ce à quoi on pouvait s'attendre : une meilleure répartition des contraintes dans le cas n°1 (clearance optimale) et une contrainte plus concentrée (et plus élevée) pour le cas n°2 (contact « ponctuel »).

Dans le cas de la partie concave, l'évolution de la clearance n'a pas d'influence sur la localisation de la contrainte maximale, qui se trouve ici aussi au milieu de la quille d'ancrage, comme indiqué sur la Figure V-15.

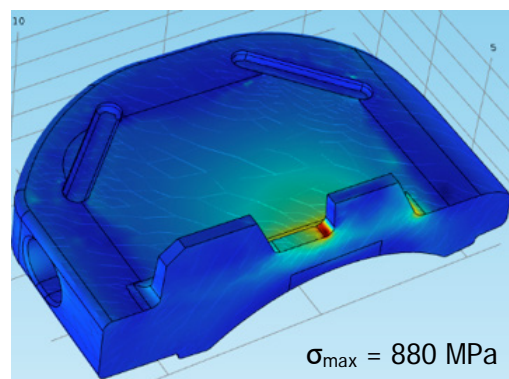


Figure V-15 : Localisation de la contrainte maximale principale en traction pour le design 2 partie concave

L'étude de l'état de contraintes dans les échantillons en fonction de la valeur de la clearance montre que cette donnée géométrique est une information critique, qui doit donc être prise en compte dans les résultats du test multiphysique, mais aussi dans les résultats des tests quasi-statiques.

2.2.2. Mesure de la clearance pour chaque échantillon

Comme évoqué précédemment, la valeur de la clearance pour les implants est une donnée clé dans l'évaluation des performances de ces implants à travers le test multiphysique. La mesure des clearances pour chaque type d'échantillons a été faite par profilométrie, et les résultats obtenus sont regroupés dans le Tableau V-3.

Matériau	3Y-TZP + Ti	3Y-TZP	12Ce-TZP	3Y-TZP	11,5Ce_longlife
Design	hybride	premier	premier	second	second
Nom	TiZ	YZO	CZO	YZN	LZN
Échantillons	2	10	3	5	5
Clearance (µm)	350 à 380	-40 à 65	300 à 335	435 à 490	90 à 210

Tableau V-3 : Récapitulatif des échantillons reçus, avec les clearances associées

Les valeurs de clearance relevées montrent que les trois cas décrits dans la Figure V-11 sont représentés. La clearance la plus faible est mesurée pour un échantillon YZO avec une valeur autour de -40 µm, exemple du cas n°3 (contact annulaire). Un échantillon du même groupe présente une clearance de 25 µm, très proche du cas n°1 et d'une clearance optimale. À l'extrême opposé, pour le cas n°2 (contact « ponctuel »), se trouvent les échantillons du groupe YZN avec une clearance maximale de 490 µm. Ces résultats montrent à nouveau la difficulté d'obtenir des implants céramique dont les cotes sont respectées par les procédés de fabrication utilisés par l'entreprise partenaire. En effet, l'usinage des pièces est effectué sur un cru de granules compactées, sans reprise après frittage. Les gradients de densité qui peuvent apparaître après compaction de la poudre granulée, ainsi que les gradients de température dans les fours, ne permettent pas toujours de bien estimer les retraits au cours du frittage. On se retrouve donc avec des pièces ne respectant pas la géométrie définie dans le cahier des charges.

Une difficulté supplémentaire se profile à la lumière de ce tableau. Il semble en effet impossible de comparer les différents types d'échantillons entre eux. En effet, d'une colonne à l'autre, il y a toujours au moins deux caractéristiques qui changent (le matériau, le design, ou bien la clearance). Il sera donc délicat d'extraire de nos essais l'influence directe de l'un de ces paramètres en particulier.

2.2.3. Conséquences pour la suite des tests

La conséquence directe de cette difficulté à pouvoir comparer les différents échantillons disponibles est qu'il faut adapter les tests. En effet, afin de déterminer l'influence de la clearance sur le comportement mécanique des implants, nul besoin de les tester en fatigue cyclique ni de leur faire subir toutes les étapes du test multiphysique, un test « statique » de compression monotone jusqu'à rupture suffit. Il permettra en outre de valider, ou non, la supériorité du second design en termes de charges à rupture. De la même manière, afin de déterminer quel matériau est le plus résistant aux différentes sollicitations proposées par le test, il faut choisir la plus destructive, la décoaptation dans notre cas (comme montré dans la suite de ce chapitre), et l'appliquer aux différents implants disponibles. La résistance à l'abrasion ainsi obtenue est indépendante du design et de la clearance (sauf cas d'une clearance très négative, où le bord de la partie concave frotterait contre la partie convexe, cas qui n'est pas présent parmi nos échantillons), et est la seule manière de « classer » les matériaux entre eux.

Voici donc les tests que l'on se propose de réaliser, résumés dans le Tableau V-4 :

Matériau	3Y-TZP + Ti	3Y-TZP	12Ce-TZP	3Y-TZP	11,5Ce_longlife
Nom	TiZ	YZO	CZO	YZN	LZN
Nombre d'échantillons	2	10	3	5	5
Test multiphysique	✓	✓	✓	✗	✗
Tests quasi-statiques	✗	✓	✗	✓	✓
Décoaptation seule	✗	✗	✓	✓	✓

Tableau V-4 : Tests envisagés sur les implants disponibles

II. Résultats des tests multiphysiques

Dans ce paragraphe, les résultats des tests menés sur des implants premier design pour trois matériaux différents sont rapportés.

1. Implants hybrides Titane-3Y-TZP

1.1. Résultats du test multiphysique

Les implants TiZ ont été les premiers à être testés via le test multiphysique. Pour rappel, la première séquence de test est la fatigue cyclique pendant 10 millions de cycles dont 100 000 à 5 kN et 9 900 000 à 2,75 kN (cf. chapitre IV). Afin de s'assurer du bon déroulement du test, celui-ci a été interrompu après 1 million de cycles et l'échantillon a été observé. La Figure V-16 ci-dessous montre l'échantillon après cette sollicitation.



Figure V-16 : Implant TiZ après un million de cycles de fatigue

L'implant n'a donc pas résisté à un million de cycles de fatigue (soient 10 000 cycles à 5 kN et 990 000 cycles à 2,75 kN). Les questions qui se posent au vu de ce résultat sont les suivantes : quand l'implant a-t-il cassé ? A-t-il cassé en fatigue ou lors du premier chargement (à 2,75 kN ou à 5 kN) ?

Pour y répondre (sachant qu'il n'y a pas de signe de rupture sur les données de suivi du test) un test en statique a été effectué, dans les mêmes conditions géométriques que le test dynamique (pièces de maintien AU4G + résine polyester).

1.2. Essai statique

Le test effectué a été lancé avec une régulation en charge, et une vitesse de 10 N/sec. Afin de déterminer la charge à rupture, des cycles charge/décharge ont été effectués en augmentant de manière incrémentale la force maximale de 0,5 kN à chaque cycle. Une observation visuelle de l'implant a permis de déterminer la fourchette de force de

rupture : l'implant a cassé entre 3 kN et 3,5 kN. Une image de l'implant après essai à 3,5 kN est présentée sur la Figure V-17.

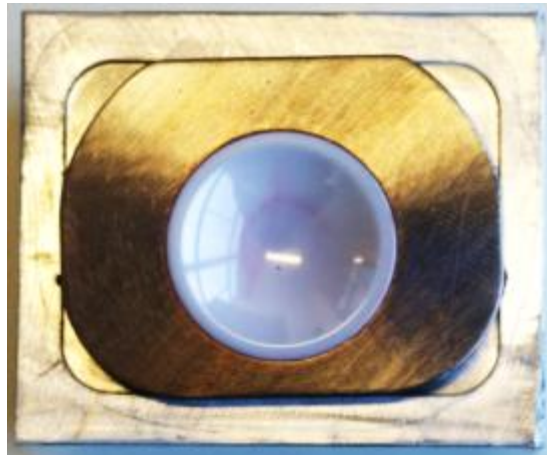


Figure V-17 : Implant TiZ après sollicitation statique jusqu'à 3,5 kN

Une fissure, mise en évidence grâce à un pénétrant rouge de ressuage, est visible sur la partie concave de l'implant. Sa morphologie est en anneau d'où partent quelques fissures radiales. Ces fissures ont été observées au MEB, et les images obtenues sont présentées sur la Figure V-18.

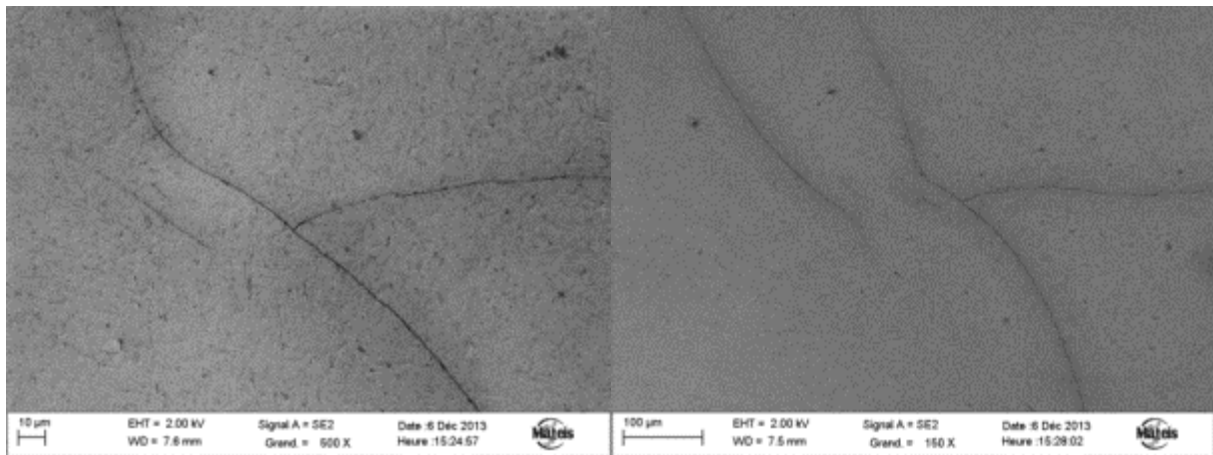


Figure V-18 : images MEB des fissures observées sur échantillons TiZc

Les fissures observées sont connectées entre elles, et il semble qu'elles aient induit des fissures parallèles de plus ou moins grande taille. Ce type de fissure est caractéristique de contraintes de traction dans un contact de type hertzien.

L'implant testé en fatigue cyclique a donc sûrement cassé lors du premier cycle de chargement jusqu'à 5 kN. Notons que la rupture n'a pas affecté l'allure des cycles charge/décharge lors de la fatigue.

1.3. Caractérisation de l'assemblage des deux matériaux

Il faut maintenant chercher à savoir pour quelle raison l'implant n'a pas tenu au test. Rappelons que la pièce considérée, la partie concave d'un implant hybride Titane-Zircone, résulte de l'assemblage de deux matériaux. Or, dès lors qu'il y a assemblage, des défauts de contact entre la partie métallique et céramique peuvent apparaître. C'est de ce côté que les recherches se sont tournées afin de découvrir l'origine de la « faiblesse » de ces implants.

Des photos en objectif macro ont été prises afin de vérifier le bon assemblage des deux matériaux. Il est apparu que sur l'un d'entre eux, l'assemblage n'était pas optimal entre l'insert céramique et le plateau métallique. En effet, on peut voir sur la Figure V-19 un espace bien visible entre la partie métallique et la partie céramique de l'implant.



Figure V-19 : Assemblage des implants hybrides TiZb

Ce genre de défauts peut avoir de grandes conséquences sur le comportement sous charge des implants. En effet, tous les tests sont fondés sur des simulations qui supposent que l'assemblage est parfait.

En Figure V-20 est présentée une partie du plan sur lequel se sont basés les fabricants.

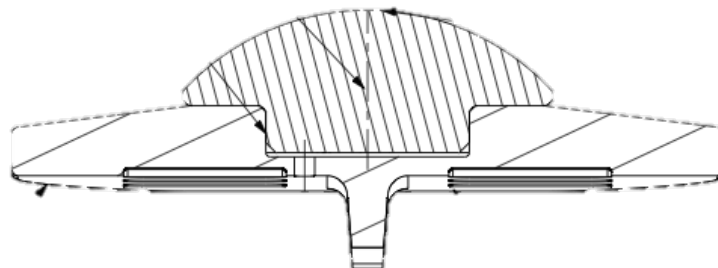


Figure V-20 : Plan de construction de l'assemblage TiZb

Afin de visualiser l'assemblage du TA6V avec la 3YTZP, les implants ont été passés en tomographie aux rayons X. L'image qui en résulte est présentée sur la Figure V-21.

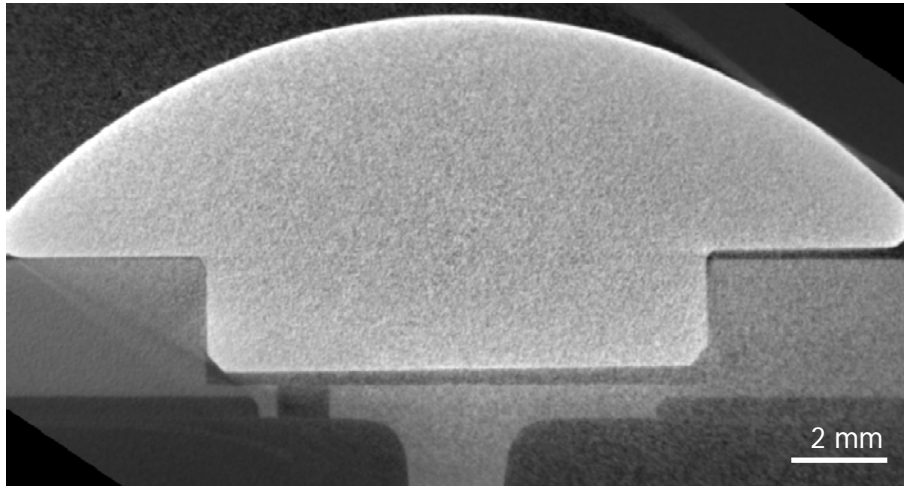


Figure V-21 : Image reconstruite de l'assemblage TiZb en tomographie X

Cette image montre que, pour cet implant TiZb, la partie en céramique n'est pas proprement insérée dans le titane. Cela n'est évident que pour un seul implant mais comme ils ont tous été montés par la même entreprise suivant la même méthode, la conclusion qui s'ensuit est que l'emmanchement a peut-être été mal réalisé pour tous les implants, et notamment pour les parties concaves. C'est plus critique pour celles-ci car l'épaisseur de zircone est plus faible, et si l'arrière de l'insert en céramique n'est pas en contact avec la pièce en titane, les contraintes de flexion peuvent en être très vite augmentées. Ajoutons à cela une clearance mesurée très importante (de 350 à 380 μm), ce qui augmente encore le niveau de contraintes dans l'implant, et il n'est alors guère étonnant que la céramique casse sous une charge inférieure à 3,5 kN, jugée trop faible.

1.4. Conclusion

Le résultat obtenu après test statique sur les implants hybrides montre leur faible résistance à rupture. En effet, un effort de 3,5 kN *in vitro* correspond à une charge de 2,2 kN *in vivo* : des mouvements du quotidien (se lever d'une chaise par exemple (Wilke et al. 1999) et l'implant casse. Dans l'état actuel des choses, ces implants ne passent donc pas le test.

Des efforts sont à fournir sur le plan de l'assemblage. Avec les améliorations adéquates, ces implants seraient en théorie tout à fait capables de tenir le test sur une longue période de temps ; cependant, dans le cadre de cette thèse, nous nous sommes concentrés sur les autres prototypes disponibles.

2. Implants 3Y-TZP

Deux implants YZO (3Y-TZP, premier design) sont testés en parallèle. Le suivi des différents paramètres (usure, état de surface, taux de phase monoclinique, etc.) est assuré grâce aux caractérisations effectuées tout au long du test, comme précisé sur la Figure V-1.

2.1. Suivi de la surface de contact en fatigue

Les mesures sont effectuées après chaque séquence de fatigue.

Le premier point critique pour le suivi de la zone de contact des implants a été d'identifier cette zone. En effet, les deux implants suivis sont les suivants : YZO-40 et YZO-5, qui présentent tous deux des clearances négatives (respectivement $-40\ \mu\text{m}$ et $-5\ \mu\text{m}$), ce qui déplace la zone de contact, initialement prévue au sommet de la partie convexe, vers les côtés de la partie sphérique. L'identification de cette zone a pu être faite grâce aux traces résiduelles de protéines après la première séquence de fatigue, comme indiqué pour chaque échantillon sur la Figure V-22.

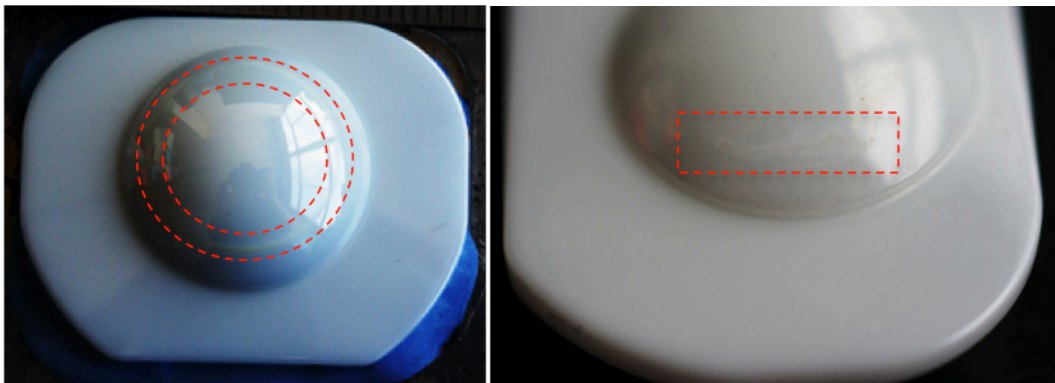


Figure V-22 : Photos des échantillons YZO-40 (gauche) et YZO-5 (droite) après 10 M de cycles de fatigue cyclique - zone de contact en rouge

La zone de contact pour YZO-40 est annulaire, répartie sur tout le pourtour de la surface convexe de l'implant, alors qu'elle se situe sur les côtés de la surface convexe pour YZO-5. Cela s'explique par une sphéricité imparfaite de l'implant, comme montré sur la Figure V-23 (pour rappel, le rayon de courbure attendu est de 12,47 mm).

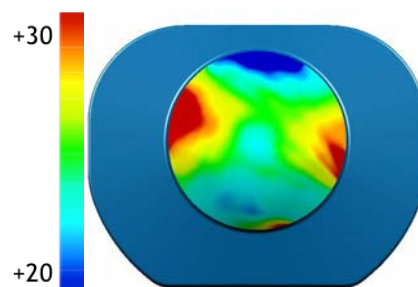


Figure V-23 : Sphéricité de YZO-5b mesurée par profilométrie (échelle de couleur : écart à la sphéricité attendue en chaque point de la sphère, μm)

Sur la Figure V-23, les zones en rouge représentent les écarts positifs à la sphéricité (« bosses ») alors que les zones en bleu représentent les écarts négatifs (dépressions). L'échantillon présente donc deux protubérances sur les côtés, qui sont par conséquent le siège du contact entre les deux parties de l'implant.

La zone en contact a été suivie tout au long de l'essai. Voici les résultats obtenus en imagerie Nomarski, de 10 à 40 millions de cycles de fatigue pour YZO-40b :

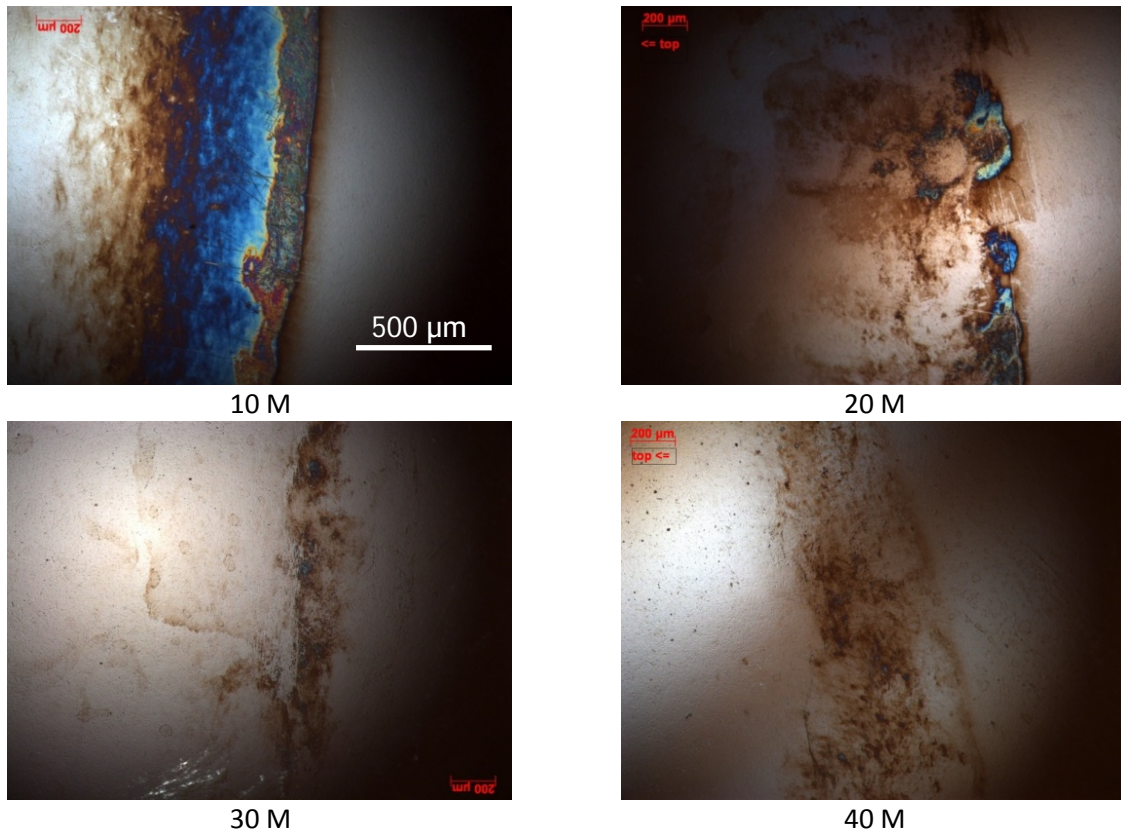


Figure V-24 : Zone de contact de l'échantillon YZO-40b en Nomarski - de 10 à 40 M cycles de fatigue

L'image prise après 10 millions de cycles de fatigue (Figure V-24) semble montrer une altération de la surface au niveau de la zone de contact. Cependant, le suivi de cette zone après 20, 30 et 40 millions de cycles de fatigue a permis de mettre en évidence que cette altération avait tendance à disparaître. Il apparaît donc que l'apparente « érosion » observée ne soit en fait que des protéines adsorbées en surface, et qui disparaissent grâce aux passages successifs en autoclave pour l'étape de vieillissement effectuée entre les séquences de décoaptation et de fatigue. Le même phénomène est observé pour YZO-5. Les mesures en interférométrie optique ne permettent pas de mettre en évidence un changement de rugosité à cet endroit, pour aucun des échantillons considérés ; la fatigue cyclique ne semble donc pas affecter la surface des échantillons 3Y-TZP.

2.2. Suivi de la zone de décoaptation

Les mesures sont effectuées après chaque séquence de décoaptation.

La surface de frottement entre les deux parties de l'implant a également été suivie, notamment au MEB, comme sur la Figure V-25.

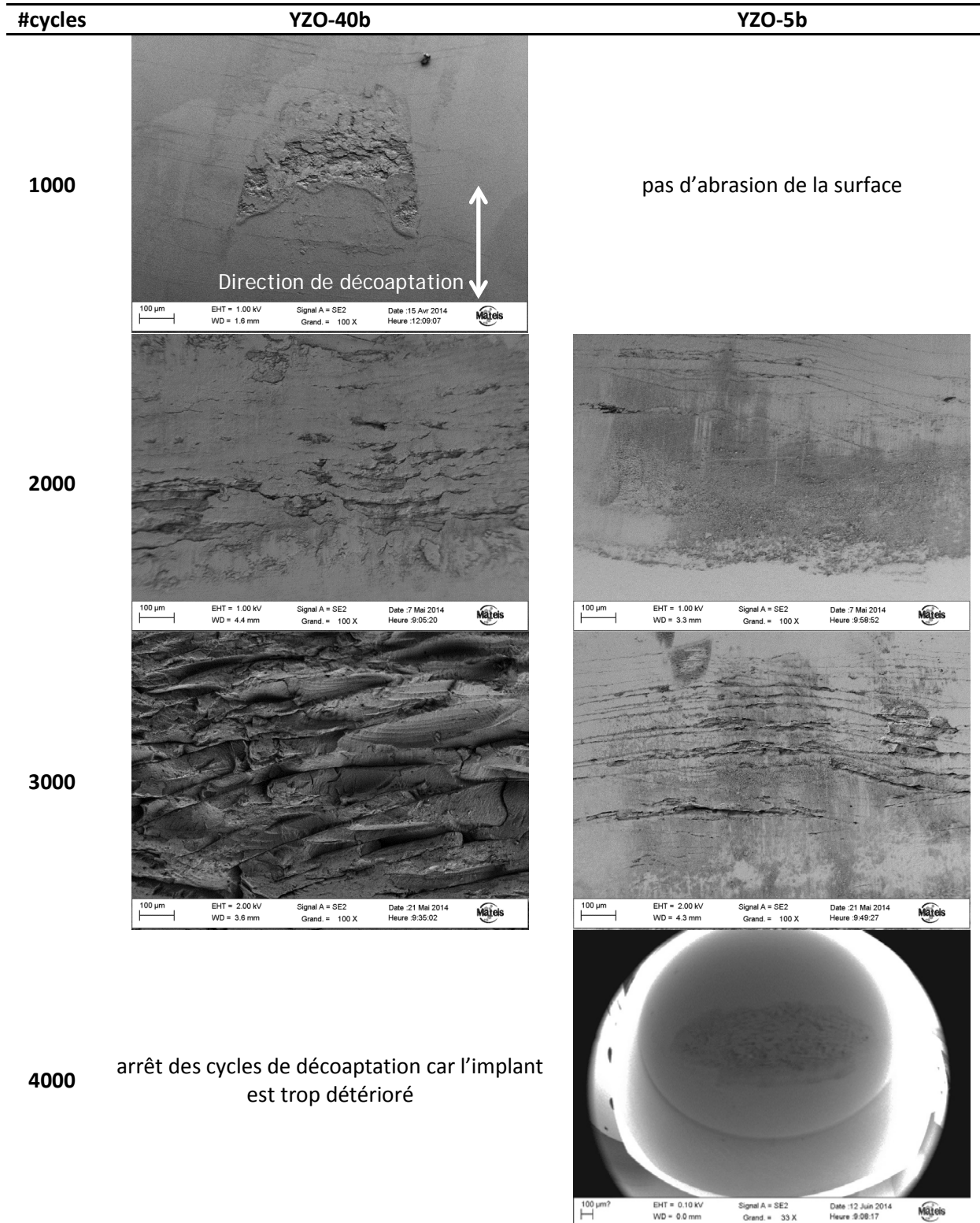


Figure V-25 : Suivi par MEB de la zone de décoaptation en fonction du nombre de cycles de décoaptation pour chaque échantillon

La première constatation est que la décoaptation est une sollicitation hautement destructive pour la surface du matériau. En effet, après les 1000 premiers cycles pour YZO-40 (et 2000 cycles pour YZO-5), la surface est grandement dégradée sur une zone relativement importante (Figure V-26). Il existe un décalage entre les deux échantillons considérés ici : le YZO-5 après 3000 cycles est autant affecté par la décoaptation que le YZO-40 après 2000 cycles. Ce décalage est peut-être dû à la sphéricité particulière du YZO-5 (Figure V-23).

Si on trace l'évolution de la taille de la zone affectée par la décoaptation en fonction du nombre de cycles de décoaptation, on obtient la Figure V-26, où le décalage entre les deux échantillons est bien visible.

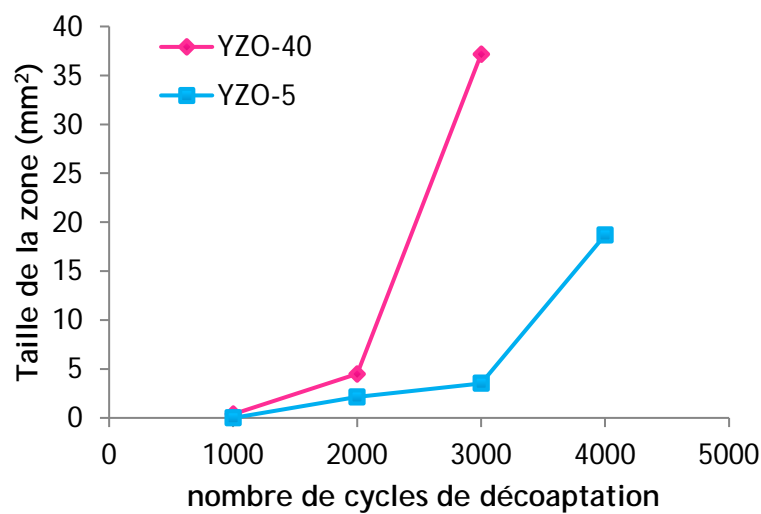


Figure V-26 : Évolution de la taille de la zone de décoaptation en fonction du nombre de cycles de décoaptation

Pour le YZO-40, l'implant est considéré trop endommagé après 3000 cycles de décoaptation, le test s'arrête pour YZO-5 après 4000 cycles ; pour deux différentes raisons. La première est que la zone affectée par la décoaptation est trop importante, la seconde est plus pratique. En effet, si les premiers cycles de décoaptation se sont correctement déroulés, au fur et à mesure que la surface de l'échantillon s'est creusée, la machine a eu de plus en plus de difficultés à réguler correctement le test. Pour illustration, la Figure V-27 ci-après montre deux cycles charge-déplacement relevés en décoaptation.

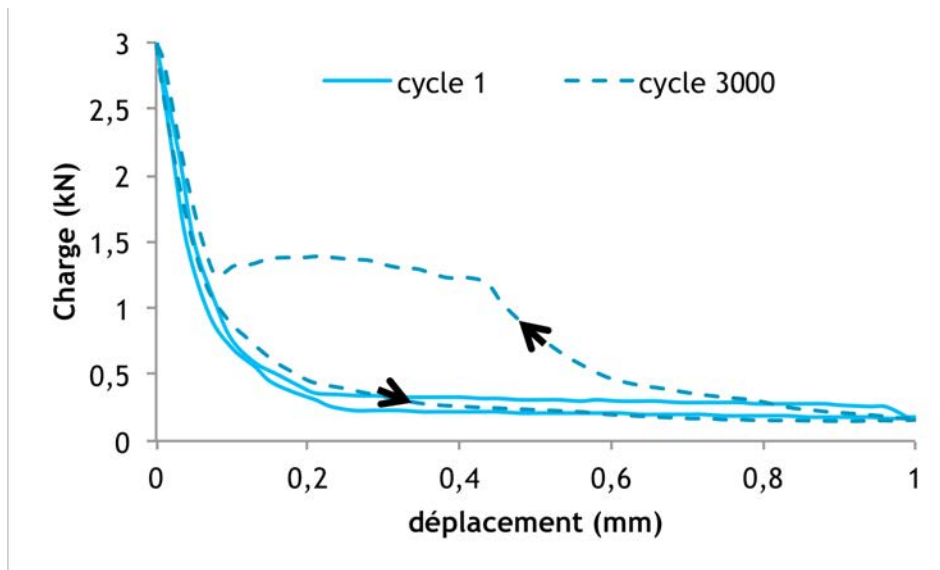


Figure V-27 : Cycles charge-déplacement en décoaptation. Les cycles n° 1 et 3000 sont représentés ici pour l'échantillon YZO-40

Le premier cycle se déroule normalement, avec un glissement induit par la diminution puis l'augmentation de la charge (phases de mise en charge et de décharge superposées). Au bout de 3000 cycles cependant, les phases de mise en charge et de décharge ne sont plus du tout superposées, et une zone de glissement accidentée apparaît pendant la montée en charge. Cela se traduit dans la réalité par des à-coups du vérin de la machine, qui n'arrive pas à assurer ses mouvements sous cette sollicitation. C'est donc la seconde raison pour laquelle les cycles de décoaptation ne sont pas allés plus loin.

Cependant, nous avons décidé de continuer les autres parties du test (fatigue, vieillissement et usure) afin de mesurer la résistance des implants à ces autres sollicitations.

2.3. État de surface en fonction de l'usure

Les mesures sont effectuées après la séquence d'usure.

Après avoir subi une boucle complète de test (fatigue, décoaptation et vieillissement), les échantillons ont été testés en usure pendant 5 millions de cycles. Cette sollicitation s'est effectuée selon la norme ASTM-F-2423, qui préconise des rotations dans les trois directions de l'espace. Les résultats en termes de rugosité sont présentés sur la Figure V-28 pour l'échantillon YZO-5.

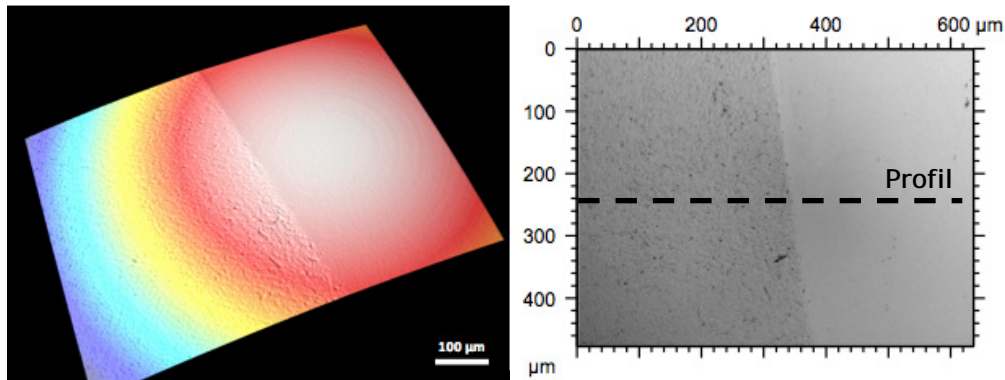


Figure V-28 : Image d'interférométrie optique (gauche) et de microscopie optique (droite) de la surface de l'échantillon YZO-5b après usure (zone usée à droite)

La surface usée semble moins rugueuse que la surface initiale (à gauche sur les images de la Figure V-28). Pour vérifier cette impression, des profils horizontaux ont été réalisés. La Figure V-29 présente ces profils avant et après traitement.

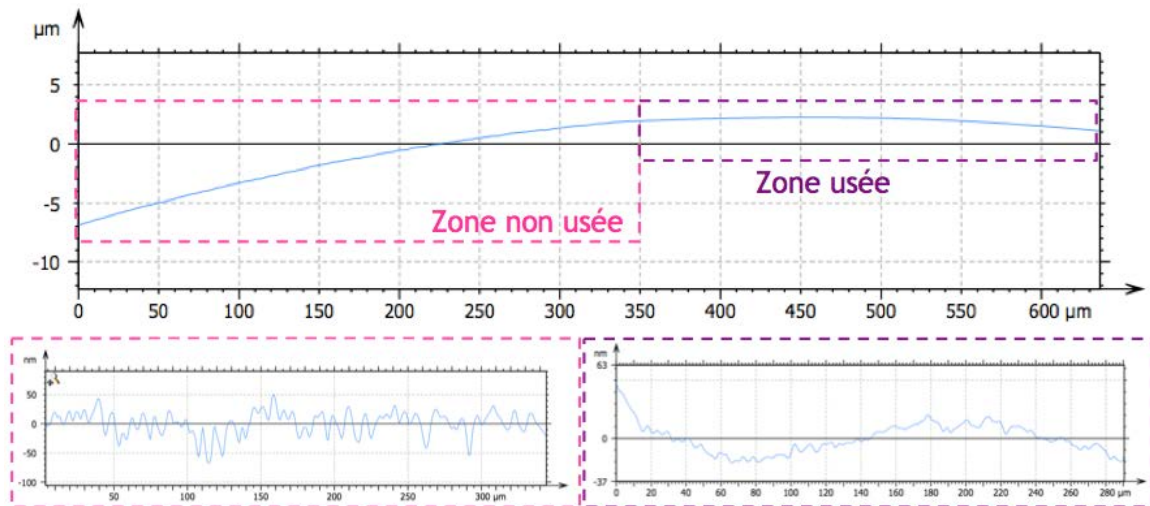


Figure V-29 : Profils réalisés en interférométrie optique sur YZO-5b

La rugosité³ retirée de ces profils est de 2 nm pour la zone usée et de 14 nm pour la zone non usée. L'usure a donc agi comme un polissage de la surface pour cet échantillon.

³ R_a mesuré selon la norme ISO 4287

L'échantillon YZO-40 présente les mêmes tendances après usure, avec une rugosité de la zone usée de l'ordre de 21 nm pour la zone usée et de 40 nm pour la zone non usée.

2.4. Suivi du taux de phase monoclinique en surface

Les mesures sont effectuées après chaque séquence de fatigue, de décoaptation, de vieillissement et d'usure.

Le taux de phase monoclinique en surface, caractéristique du vieillissement du matériau, a été mesuré par DRX à trois endroits différents : sur la zone de contact en fatigue (et en usure), sur la zone concernée par la décoaptation et sur une zone neutre, non affectée par les sollicitations mécaniques, et qui joue le rôle de témoin. Les résultats pour YZO-40 sont présentés sur la Figure V-30, ceux de la YZO-5 sont présentés sur la Figure V-31.

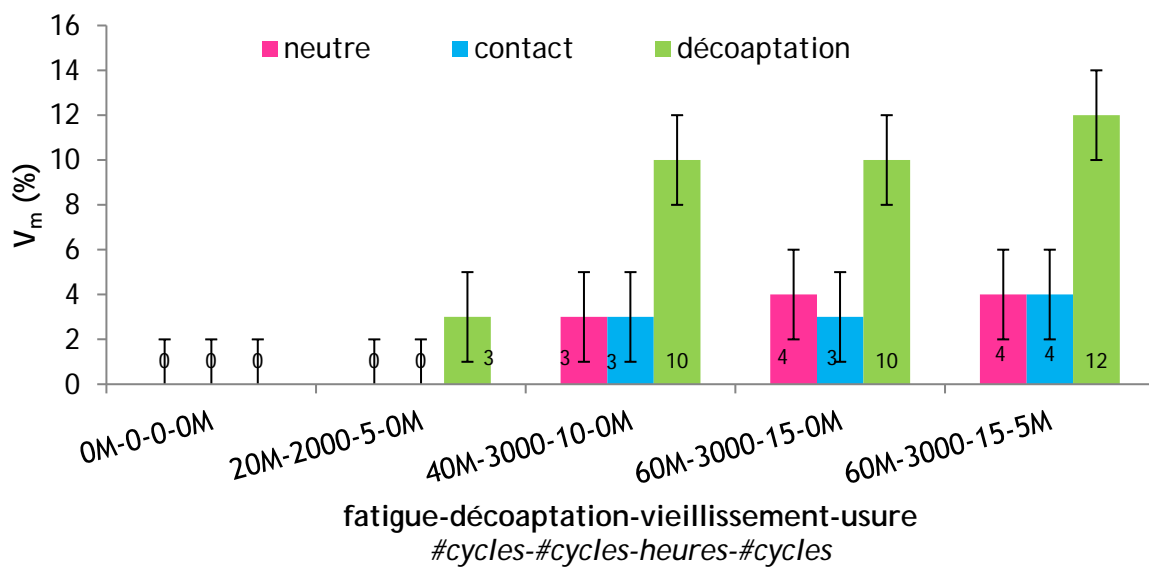


Figure V-30 : Évolution du taux de phase monoclinique en surface pour l'échantillon YZO-40 au cours du test multiphysique pour trois zones différentes

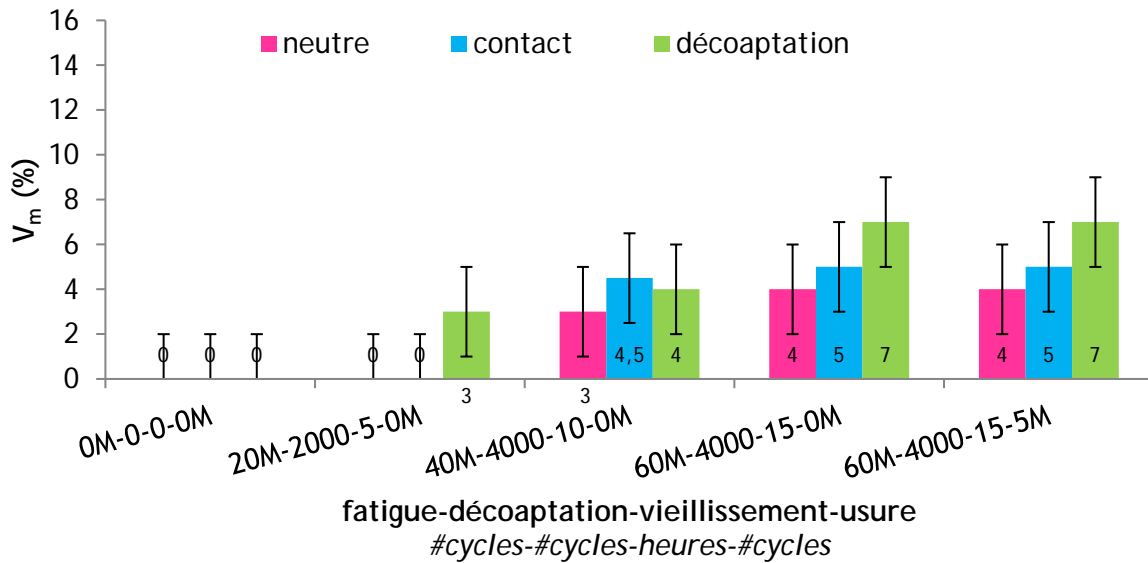


Figure V-31 : Évolution du taux de phase monoclinique en surface pour l'échantillon YZO-5 au cours du test multiphasique pour trois zones différentes

Pour chaque échantillon, c'est la zone de décoaptation qui présente en premier un taux de phase monoclinique en surface non nul, après 5 h de vieillissement accéléré et 2000 cycles de décoaptation. La décoaptation est donc l'étape qui amène au plus fort taux de transformation, ce qui confirme le caractère très agressif de cette sollicitation. Le couplage usure/vieillissement observé pour les têtes de prothèses de hanche (Gremillard et al. 2013) n'est pas observé pour la zone de contact entre les deux parties de l'implant. Enfin, l'étape d'usure ne semble pas avoir d'influence notable sur le taux de phase monoclinique en surface des échantillons, ni pour YZO-40, ni pour YZO-5, en tout cas dans les conditions choisies, puisque les zones « neutres », qui ne sont pas soumises à de l'usure et les zones de contact (lors des tests de fatigue et d'usure) présentent des cinétiques de transformation identiques.

Par ailleurs, les valeurs de phase monoclinique mesurées pour les deux échantillons sont remarquablement basses. En effet, dans la littérature, les valeurs de V_m typiques pour la 3Y-TZP non sollicitée mécaniquement sont comprises entre 20 et 25 % après 15h de vieillissement (Gremillard et al. 2013). On peut en conclure, en ce qui concerne la zone neutre et la zone de contact en fatigue (et usure), que la zircone considérée ici est très stable. Pour la zone de décoaptation, la stabilité originelle du matériau entre aussi en jeu, mais s'y ajoute un phénomène de transformation/arrachement pendant la sollicitation.

Si l'on revient à la zone de décoaptation, ce sont les contraintes mécaniques qui entraînent principalement une transformation de la zircone. Nous ne pouvons pas conclure sur le possible couplage entre vieillissement et sollicitation mécanique lors de la

décoaptation car il aurait fallu faire dans les mêmes conditions (de rugosité initiale et de clearance), des essais de décoaptation sans vieillissement.

2.5. Rupture des échantillons en fatigue

Comme indiqué précédemment, l'implant YZO-5 a été déclaré trop endommagé après 4000 cycles de décoaptation. En ce qui concerne YZO-40, si l'abrasion due à la décoaptation a aussi été critique, la rupture d'une partie de l'échantillon a été notée à l'arrière de la quille d'ancrage de la partie convexe, entre 20 et 30 millions de cycles de fatigue, comme illustré sur la Figure V-32.



Figure V-32 : Rupture de YZO-40b entre 20 et 30 M de cycles de fatigue cyclique

La rupture apparaît ici à l'endroit attendu, point de concentration de contraintes mis en évidence au chapitre IV, confirmant par là-même les données obtenues par simulation numérique.

Il a cependant été décidé ici de continuer le test avec cet échantillon en partie rompu, entendu que les modifications dues à la décoaptation, à l'usure ou au vieillissement ne dépendaient pas de l'état de contrainte à l'arrière de l'échantillon.

2.6. Conclusion

Les échantillons en zircone 3Y-TZP ont subi toutes les étapes du test multiphysique. Si on exclut la séquence de décoaptation, le YZO-5 aurait survécu à une séquence censée simuler 30 ans *in vivo*, simulés par le test. L'échantillon YZO-40 n'aurait lui survécu qu'à 10 ans *in vivo* simulés, puisqu'il a cassé entre 20 et 30 millions de cycles de fatigue. La localisation de la rupture a cependant permis de valider une nouvelle fois les données de contrainte issues des simulations numériques et de pouvoir proposer un design amélioré. La conclusion principale de ce test multiphysique sur implants YZO est que c'est la décoaptation qui est la sollicitation la plus critique pour la surface du matériau, avec un

creusement de la surface très prononcé après 3000 cycles pour YZO-40 et 4000 cycles pour YZO-5. Le choix de cette sollicitation pour la comparaison des différents matériaux paraît alors logique, puisque c'est le mode d'endommagement le plus critique.

Nous n'avons pas de données certaines sur la représentativité de la décoaptation dans le cas d'implants lombaires, cependant. Ainsi l'endommagement généré par cette sollicitation est peut-être exagérée par rapport au cas réel rencontré *in vivo*.

3. Implants 12Ce-TZP

Deux implants CZO (CZO300 et CZO315) sont testés en parallèle dans le test multiphysique. Après la première séquence de test, soit 10 millions de cycles de fatigue cyclique, ils sont caractérisés comme indiqué sur la Figure V-1 avec notamment une observation de la surface par interférométrie optique. Avant cela, des observations à l'œil nu sont effectuées. Il apparaît qu'un des deux échantillons (CZO300c) présente une fissure horizontale au milieu de la partie concave, comme montré sur la Figure V-33 à gauche, mise en évidence à l'aide d'un pénétrant rouge de ressuage.

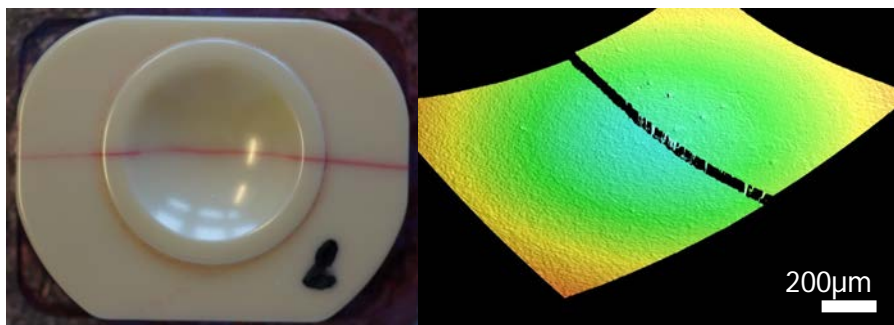


Figure V-33 : Fissure sur l'implant CZO300c après 10 millions de cycles de fatigue cyclique (à droite : observation en interférométrie optique)

L'autre échantillon (CZO315) ne présente pas de fissure visible à l'œil nu, même après application du pénétrant (Figure V-34). Par contre, l'interférométrie optique permet de mettre en évidence la présence d'une fissure située au même endroit que pour le premier échantillon.

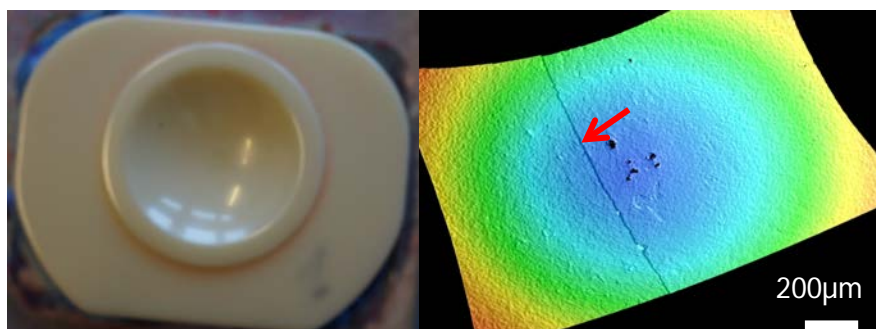


Figure V-34 : Fissure sur l'implant CZO315c après 10 millions de cycles de fatigue cyclique (à droite : observation en interférométrie optique)

Aucun des deux implants n'a donc tenu la première séquence de test.

À noter que la rupture apparaît sur les deux parties concaves des échantillons, au milieu de l'échantillon, au-dessus de l'endroit où les contraintes se concentrent lorsque la clearance est trop élevée et que le contact est ponctuel (Figure V-13). Pour rappel, la clearance mesurée sur ces échantillons est de 300 µm environ, soit dix fois plus importante que la clearance déterminée comme optimale par les simulations numériques.

Indépendamment des caractéristiques en rupture intrinsèquement moins favorables de la Ce-TZP par rapport à la Y-TZP, la faiblesse de ces échantillons semble donc venir aussi du non-respect de la clearance nominale durant leur fabrication.

Quoi qu'il en soit, ces implants, en l'état, ne passent pas non plus le test puisqu'ils ne sont pas allés plus loin que la première séquence de fatigue cyclique.

4. Conclusion

Dans le Tableau V-5 ci-dessous sont regroupés les résultats du test multiphysique pour les trois types d'échantillons testés.

		TiZ	YZO		CZO
		1	2		2
# échantillons					
# cycles subis	fatigue	1 M	60 M	60 M	10 M
	décoaptation	0	3000	4000	0
	vieillissement	0	15 h	15 h	0
	usure	0	5 M	5 M	0
Arrêt du test	rupture ?	oui	oui	non	oui
	origine	assemblage imprécis	rupture due au design / trop grande détérioration due à la décoaptation		clearance trop grande

Tableau V-5 : Récapitulatif des tests multiphysiques

III. Résultats des tests quasi-statiques

Les tests quasi-statiques ont été réalisés de préférence au test multiphysique car ils sont plus simples à mener et moins consommateurs de temps (*cf.* Tableau V-4).

Dans cette partie, deux matériaux différents (3Y-TZP et 11,5Ce_longlife) sont considérés, ainsi que les deux designs développés durant le projet. De plus, chaque clearance a été mesurée afin de prendre en compte l'influence de la valeur de la clearance sur le comportement mécanique des implants, mais aussi l'influence de la nature du matériau, et du design sur ce comportement.

Les tests quasi-statiques ont été effectués sur une machine hydraulique Instron® asservie en position, avec une vitesse de traverse de 0,1 mm/min. Les implants sont maintenus dans les pièces de maintien en aluminium développées pour le test multiphysique, remplies de résine polyester. Le Tableau V-6 suivant récapitule le type et le nombre d'implants disponibles pour les tests quasi-statiques.

Nom	YZO	YZN	LZN
Matériau	3Y-TZP	3Y-TZP	11,5Ce_longlife
Échantillons	8	4	4

Tableau V-6 : Échantillons testés en statique

À partir de ces implants, l'influence de la clearance, du design et du matériau a été étudiée.

1. Influence de la clearance sur la charge à rupture statique

Chaque « couple » d'implants a été apparié de manière à ce que les clearances aillent par ordre croissant. Les implants ont alors été testés jusqu'à rupture.

1.1. Implants YZO

La Figure V-35 regroupe les résultats obtenus sur les échantillons YZO, soient des implants 3Y-TZP, premier design, la clearance allant de -20 à 65 μm .

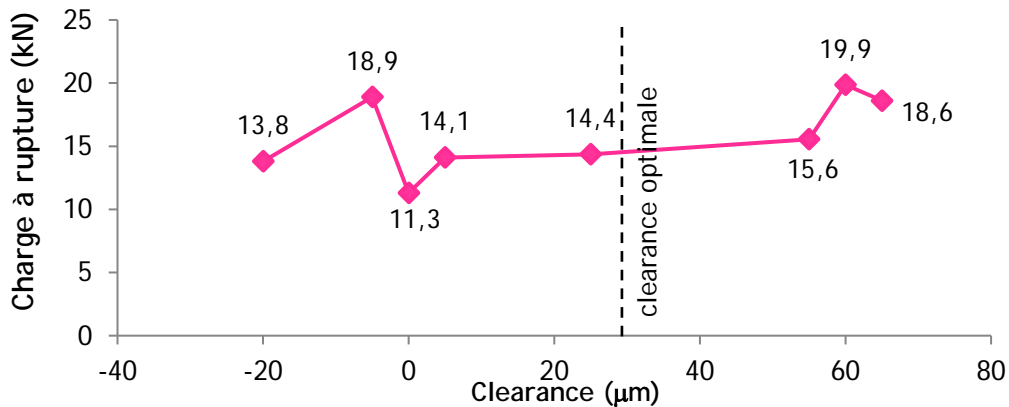


Figure V-35 : Charges à rupture en fonction de la clearance pour les implants YZO testés en statique

Il semble difficile, avec une telle dispersion de valeurs, de dégager une tendance des résultats présentés sur la Figure V-35. La clearance, sur une échelle de -20 à 65 μm , ne semble pas avoir d'influence claire sur la charge à rupture, ou du moins nous manquons de données afin de pouvoir conclure quant à son effet, en ce qui concerne le premier design. Le domaine de variation de la clearance n'est pas très étendu, et une certaine dispersion des valeurs de charges à rupture est due aux défauts présents au sein des implants. Cependant, un plateau stable semble exister entre 5 et 55 μm de clearance, soit autour de la valeur déclarée optimale par les résultats des simulations numériques.

En ce qui concerne la localisation de la rupture, celle-ci intervient au pied de la quille d'ancrage de la partie convexe, comme prévu par les simulations numériques (Figure V-13). La Figure V-36 ci-dessous montre l'implant YZO25b après l'essai.



Figure V-36 : Implant YZO25b après test statique

1.2. Implants YZN

Les charges à ruptures des implants 3Y-TZP, second design, ont été mesurées en fonction de la clearance, qui varie cette fois de 435 à 490 μm , soit dans un domaine très différent de celui des implants 3Y-TZP, premier design. Les résultats sont présentés sur la Figure V-37.

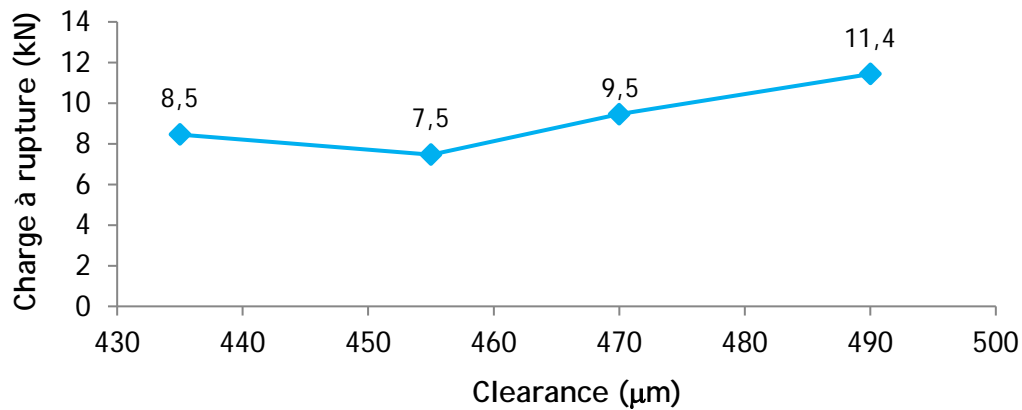


Figure V-37 : Charges à rupture en fonction de la clearance pour les implants YZN testés en statique

De la Figure V-37, une légère tendance semble se dégager. L'augmentation de la clearance semble augmenter la charge à rupture des échantillons, ce qui va à l'encontre des attentes (les contraintes de traction augmentent avec la clearance). Il faut cependant préciser que chaque point représente un seul échantillon ; ne connaissant pas les incertitudes associées à cette mesure, il est alors impossible de conclure quant à l'influence de la clearance sur ce matériau avec ce design, en tout cas dans la gamme 435-490 μm . À noter que ces clearances sont plus de dix fois supérieures à la clearance « optimale ».

Étant données les faibles valeurs de charges à rupture relevées, on soupçonne l'existence d'une clearance seuil à partir de laquelle la résistance des implants décroît fortement, et qui serait inférieure à 430 μm .

La rupture de ces échantillons intervient au milieu de la quille d'ancrage de la partie concave, comme indiqué sur la Figure V-38 pour l'implant YZN435c.



Figure V-38 : Implant YZN435c après test statique - fissures mises en évidence par un pénétrant rouge de ressuage

Cette localisation de la rupture est aussi en accord avec les simulations numériques (Figure V-15) dans le cas d'une clearance très élevée.

1.3. Implants LZN

Les résultats en termes de charges à rupture en fonction de la clearance pour les échantillons 11,5Ce_longlife, second design, sont présentés sur la Figure V-39.

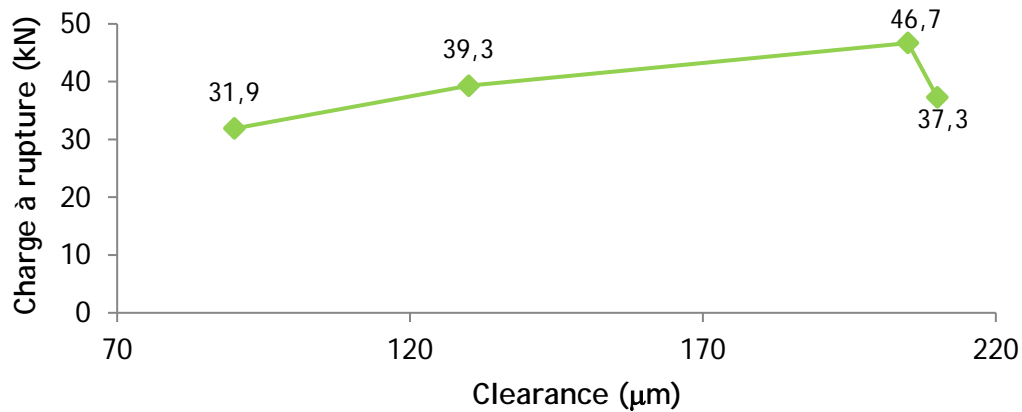


Figure V-39 : Charges à rupture en fonction de la clearance pour les implants LZN testés en statique

Ici encore, les résultats de la Figure V-39 ne permettent pas de conclure quant à l'effet de la clearance pour ce matériau et ce design dans la gamme de clearances considérée, soit de 90 à 210 µm. Par contre, on peut remarquer que les charges à rupture sont exceptionnellement élevées, supérieures à 30 kN, quand les implants YZN cassent à des charges autour de 10 kN.

La localisation de la rupture après test statique des implants LZN intervient au milieu de la quille d'ancrage de la partie concave, comme prévu par les simulations (Figure V-15). L'implant LZN130c après rupture est montré sur la Figure V-40.



Figure V-40 : Implant LZN130c après test statique

2. Influence du design

À partir des essais quasi-statiques effectués sur les échantillons YZO et YZN, il est en théorie possible de constater, ou non, les améliorations en termes de charges à rupture apportées par le second design. La Figure V-41 suivante résume les résultats obtenus pour ces deux lots d'échantillons, en donnant la moyenne des mesures expérimentales pour toutes les clearances testées.

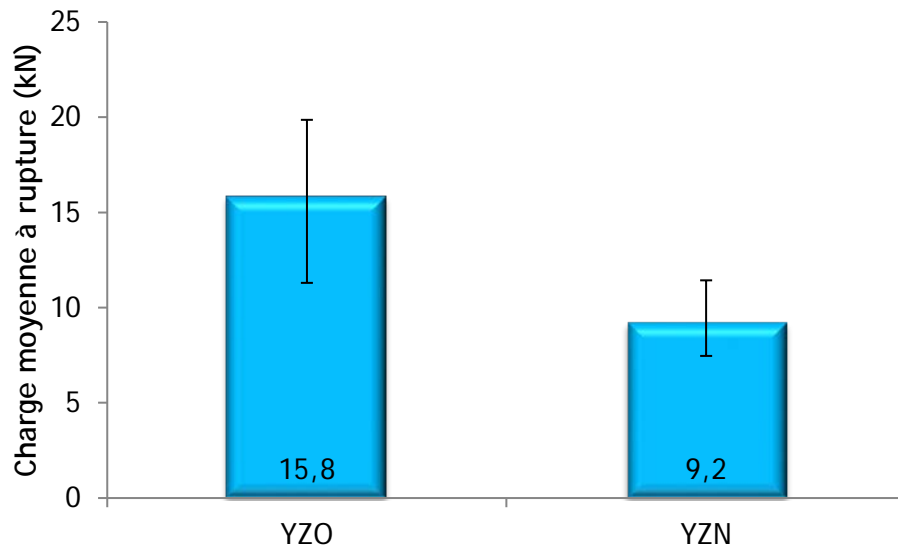


Figure V-41 : Charges moyennes à rupture pour les échantillons YZO et YZN testés en statique (les barres d'erreur représentent les valeurs min et max des charges à ruptures mesurées)

Contrairement à ce qui était attendu, la charge moyenne à rupture (calculée sur 8 échantillons pour YZO et pour 4 échantillons pour YZN) est bien plus faible après amélioration du design. L'hypothèse pour expliquer cet écart à la théorie repose sur l'influence de la clearance. En effet, la clearance médiane des échantillons YZO est comprise entre 5 et 25 μm contre une médiane comprise entre 455 et 470 μm pour les échantillons YZN. Ajoutons que l'épaisseur du plateau inférieur est plus faible dans le cas du second design, ce qui diminue aussi la robustesse de la pièce.

La conclusion qui peut en être retirée est que l'effet potentiellement bénéfique du second design est caché par l'effet délétère de la trop grande clearance des échantillons YZN (cf. Figure V-11).

3. Effet du matériau et de la clearance

Si on compare deux matériaux pour un même design, les implants YZN et LZN par exemple, on constate que le matériau qui présente la meilleure résistance en flexion quatre points casse à une charge bien plus faible que celle d'un matériau de plus faible résistance, comme indiqué sur la Figure V-42.

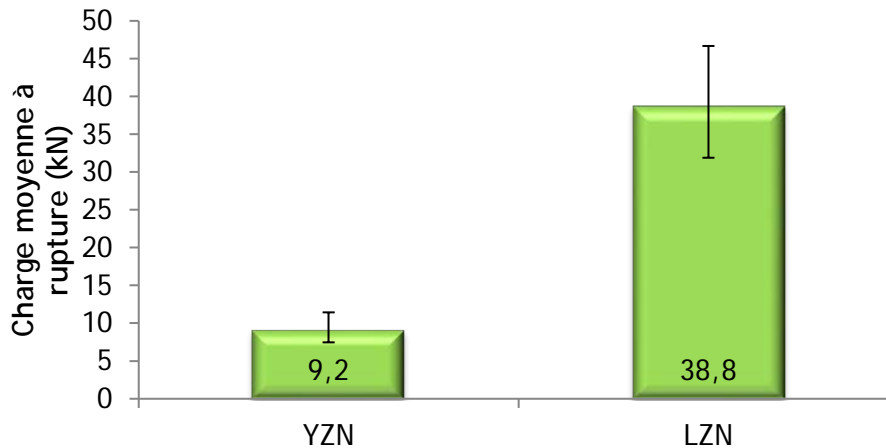


Figure V-42 : Charges moyennes à rupture pour les échantillons YZN et LZN testés en statique (les barres d'erreur représentent les valeurs min et max des charges à ruptures mesurées)

Pour rappel (cf. chapitre III), la résistance de la 3Y-TZP en flexion 4 points se situe autour de 1 GPa alors que celle du composite 11,5Ce_longlife est de 500 MPa environ, soit la moitié pour des échantillons similaires. Sachant que les échantillons testés ici présentent le même design, on s'attendrait à une nette supériorité des implants YZN.

Or, les échantillons LZN cassent à des contraintes bien supérieures aux YZN, et ceci peut être dû à deux choses : la clearance qui est plus proche de l'optimale pour LZN que YZN, mais aussi les propriétés mécaniques des matériaux. Sur ce point, il est intéressant de noter que l'on compare un matériau à ténacité modeste et contrainte à la rupture élevée avec un matériau à contrainte à rupture modeste mais ténacité très élevée, apte à assurer une grande tolérance aux défauts pré-existants. La contrainte à la rupture n'est pas une donnée intrinsèque et les défauts présents dans une éprouvette de flexion sont par nature très différents de ceux considérés pour un implant. Aussi, c'est plutôt la ténacité ou même la sensibilité aux défauts pré-existants qui doit être prise en compte.

Ces résultats tendent à montrer que la forte ténacité (et la quasi-insensibilité du matériau à des gros défauts) du composite 11,5Ce_longlife est un point très positif, même s'il est caché par le fait que la clearance a dû aussi pouvoir jouer.

4. Conclusion

La principale information à retirer des essais quasi-statiques effectués sur les différents implants est que le paramètre le plus critique en termes de charges à rupture est la clearance. En effet, son influence est telle qu'elle a tendance à « cacher » les effets respectifs du design et du matériau (même si le bénéfice apporté par le nouveau composite reste visible, avec des charges à rupture très élevées, autour de 40 kN).

IV. Résultats des tests de décoaptation

Le test de décoaptation a pour but de permettre de classer les matériaux entre eux, en terme de résistance à l'abrasion sous sollicitations agressives, indépendamment de leur clearance ou de leur design (les dimensions des parties frottantes ne changent pas entre le premier et le second design).

Ainsi, un implant de chaque matériau (3Y-TZP, 12Ce-TZP et 11,5Ce_longlife pour différents designs) a été testé en décoaptation, selon le test développé au chapitre IV. La longueur de l'arc de décoaptation (en rose sur la Figure V-43) a été fixée à 2 mm pour tous les échantillons.

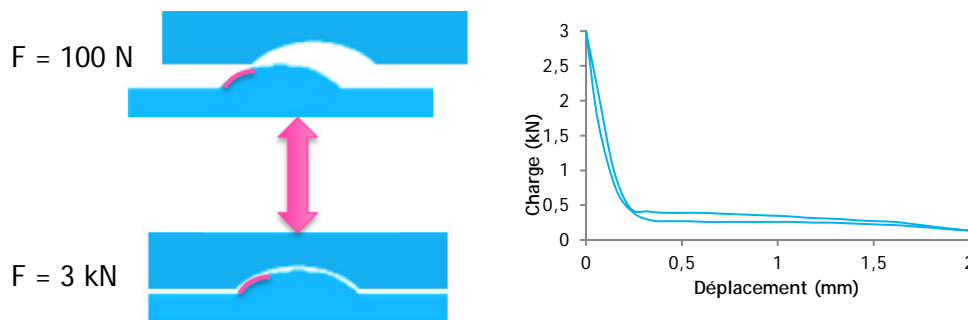


Figure V-43 : Zone de glissement entre les deux parties de l'implant

Des observations au microscope sous contraste Nomarski ont été effectuées après 10, 50, 100, 200, 300, 400, 500 et 1000 cycles respectivement afin de caractériser l'abrasion subie par la surface des matériaux. Ces observations ont en outre permis de mesurer la zone affectée par la décoaptation en fonction du nombre de cycles subis. Par ailleurs, une analyse des cycles charge/décharge a permis d'évaluer la faculté du matériau à subir la décoaptation : si les cycles charge/décharge sont superposés sans hystérésis, les deux parties de l'implant glissent relativement bien entre elles. Dès lors que les cycles sont déformés, on considère que les deux parties de l'implant ne glissent plus bien l'une sur l'autre, phénomène dû au creusement de la surface et à un frottement important, caractérisé par la présence d'une hystérésis pendant les cycles.

La Figure V-44 suivante regroupe les images de la zone affectée par la décoaptation et les cycles charge/déplacement correspondant pour chaque matériau étudié.

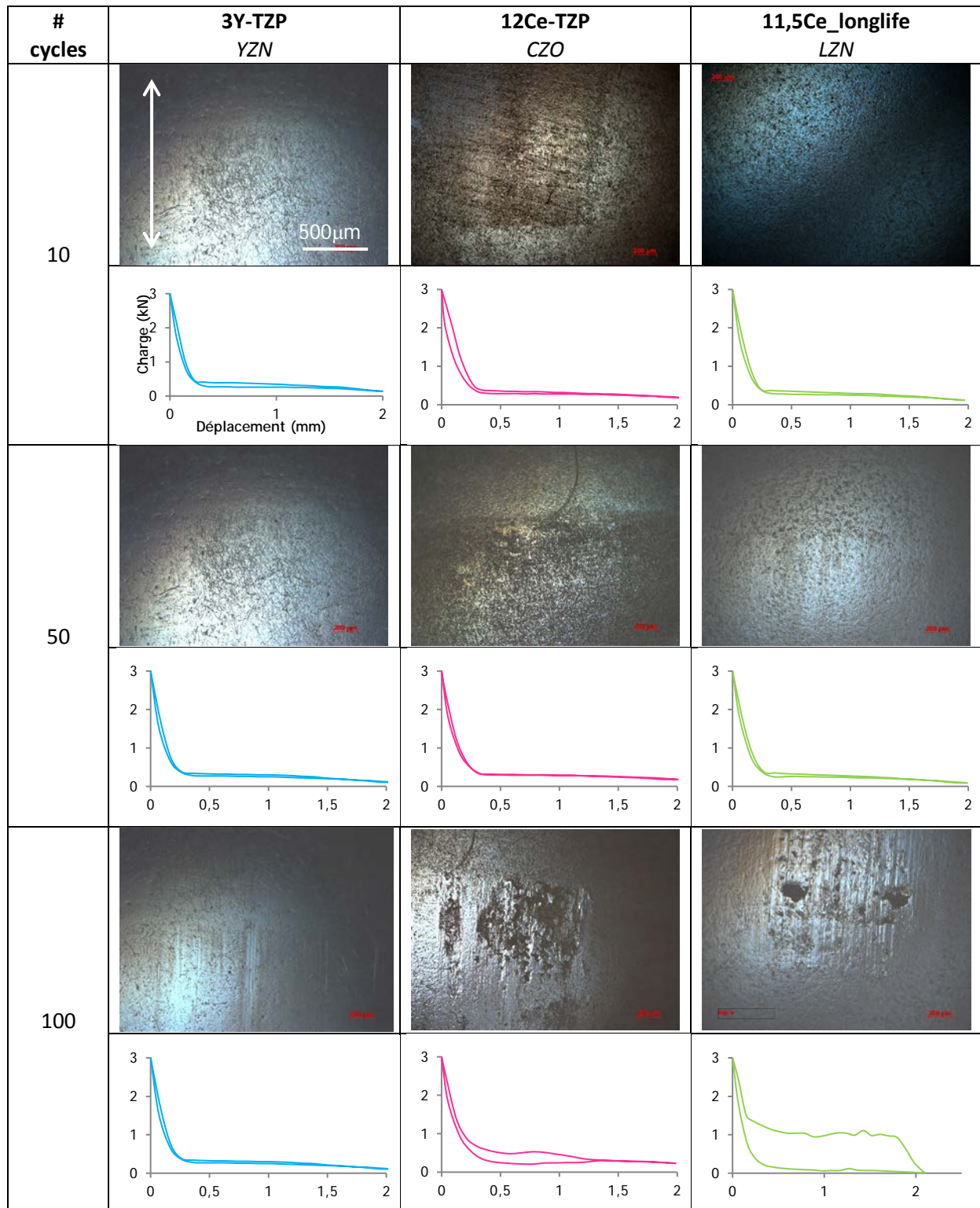


Figure V-44 : Images Nomarski et cycles de décoaptation pour chaque matériau (en abscisses le déplacement en mm, en ordonnées la charge en kN) de 10 à 100 cycles

Au cours de l'essai, l'implant YZN montre des cycles parfaitement superposés, et une zone de décoaptation très peu marquée, avec seulement quelques rayures après 100 cycles

charge/décharge. Le CZO est, lui, affecté dès le début des cycles, avec un creusement de la surface de plus en plus important à mesure que le nombre de cycles augmente. Après 100 cycles, non seulement la zone de décoaptation est très creusée, et les cycles charge/décharge sont affectés, mais en plus, l'implant a cassé (Figure V-45) au milieu de la quille d'ancrage de la partie concave. Cela signifie qu'après quelques dizaines de cycles jusqu'à 3 kN, l'implant a cassé sous sollicitation axiale. Cela est sûrement dû à sa clearance (335 μm) très élevée.



Figure V-45 : CZO335c après 100 cycles de décoaptation

Le troisième implant considéré, LZN (11,5Ce_longlife, second design), présente une surface et des cycles très peu affectés jusqu'à 50 cycles, après lesquels la zone de décoaptation est largement creusée, et les cycles charge/décharge sont très affectés.

Si on trace la taille de la zone de décoaptation mesurée sur les images de microscopie optique en fonction du nombre de cycles, on obtient le graphe présenté en Figure V-46.

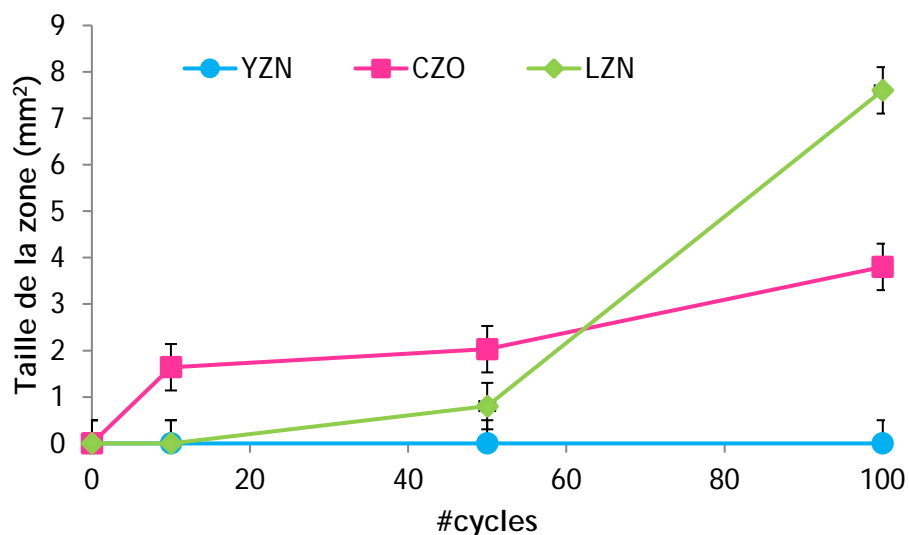


Figure V-46 : Taille de la zone de décoaptation en fonction du nombre de cycles pour chaque matériau considéré

Comme évoqué précédemment, le premier matériau à être affecté par la décoaptation est la 12Ce-TZP, qui présente une taille de zone de décoaptation d'environ $1,6 \text{ mm}^2$ après seulement 10 cycles de test. Cette taille évolue peu jusqu'à 50 cycles, où elle atteint approximativement $3,8 \text{ mm}^2$. Le composite 11,5Ce_longlife présente une cinétique d'usure plus lente, avec une taille de zone de décoaptation de seulement $0,8 \text{ mm}^2$ après 50 cycles. Par contre, les cycles suivants affectent grandement la surface du matériau, puisqu'après 100 cycles, cette zone atteint $7,6 \text{ mm}^2$ (l'essai est alors arrêté). La zircone 3Y-TZP ne présente pas de zone mesurable, même après 100 cycles, l'essai a donc pu continuer pour ce matériau.

La Figure V-47 ci-après montre ensuite l'évolution de l'implant YZN après 500 et 1000 cycles de décoaptation.

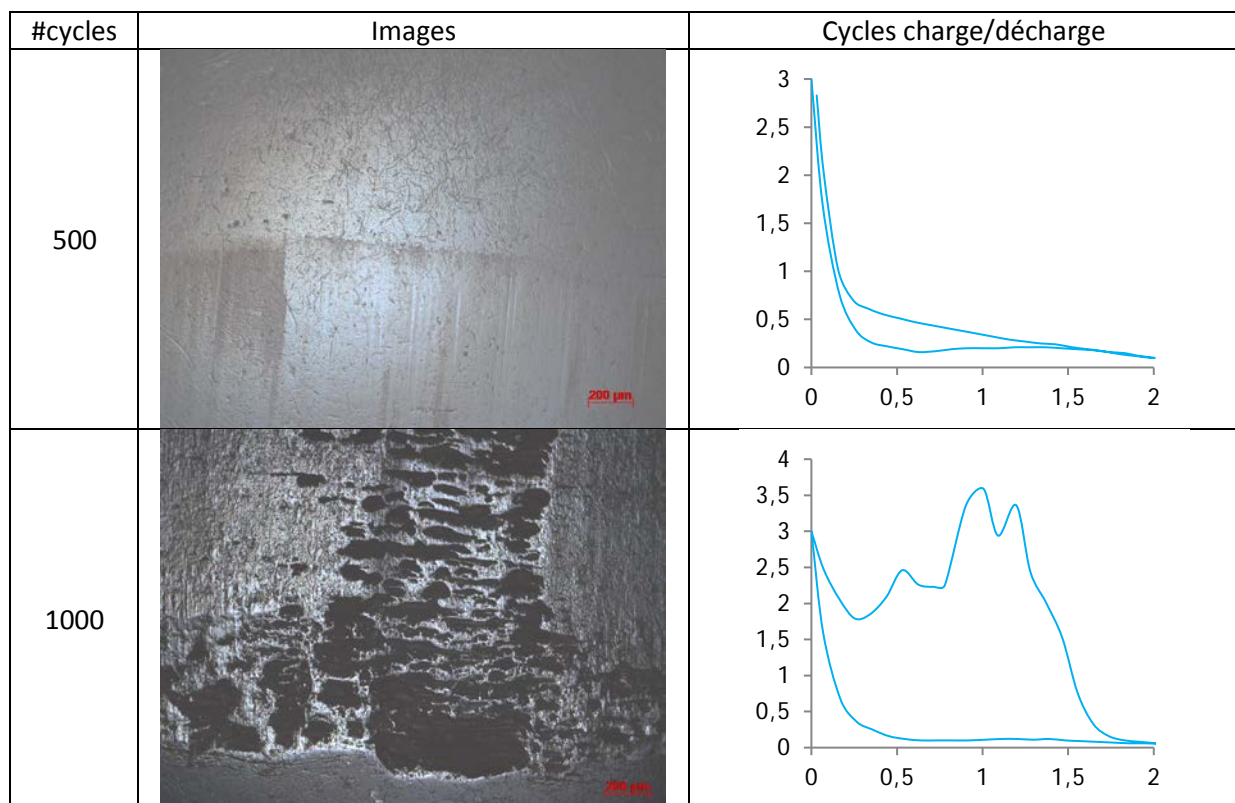


Figure V-47 : Images Nomarski et cycles de décoaptation YZN (en abscisses le déplacement en mm, en ordonnées la charge en kN) de 500 à 1000 cycles

Pour cet échantillon, ni les cycles charge/décharge, ni la surface n'ont été affectés par la décoaptation, exceptées quelques rayures observées sur la zone de décoaptation, et ceci jusqu'à 500 cycles. À partir de là, l'allure des cycles se dégrade fortement avec une hystérésis très importante (Figure V-47) et la surface est très affectée par la décoaptation. La taille de la zone de décoaptation atteint 14 mm^2 après 1000 cycles.

La décoaptation a permis d'apporter un complément d'informations aux tests déjà présentés. En effet, grâce à ces essais, une tendance a pu se dégager : le matériau le plus

résistant est sans surprise la 3Y-TZP, qui est la céramique la plus dure ($Hv \approx 1200$) testée ici. Les deux matériaux suivants présentent deux comportements différents. La 12Ce-TZP est une céramique à dureté modérée ($Hv \approx 800$) et est très vite affectée par le frottement en décoaptation. Ce matériau est pourtant plus stable dans le temps, étant donné que la taille de sa zone affectée est inférieure à celle du composite 11,5Ce_longlife plus dur ($Hv \approx 1100$) après le même nombre de cycles de décoaptation. La grande transformabilité du composite est sûrement à l'origine de cette augmentation brutale de la sensibilité à l'abrasion. En effet, on imagine une grande zone transformée sous l'action du frottement des deux parties de l'implant ; cette zone fragilisée est alors plus facilement enlevée lors du cycle suivant, creusant la surface suivant une courbe presque exponentielle.

Le deuxième point à souligner, qui a déjà été évoqué au paragraphe « Résultats des tests multiphysiques », est la sévérité du test de décoaptation. En effet, la surface de chaque matériau est très affectée par cette sollicitation, produisant des débris d'usure qui pourraient, si cela arrive *in vivo*, devenir problématique.

V. Conclusion

Les différents résultats présentés au cours de ce chapitre mettent en lumière plusieurs données et phénomènes que l'on se propose de regrouper ici.

Premièrement, les caractérisations préliminaires de implants disponibles ont permis de mettre en évidence que les cotes nominales proposées par les concepteurs de Kisco étaient très difficiles à respecter par le fabricant Doceram suivant le procédé employé (usinage à cru sans reprise après frittage). Les écarts aux cotes (rayon de courbure et sphéricité) ont principalement été constatés pour la clearance des implants. Afin de mieux prévoir le comportement final des échantillons, des simulations numériques ont été effectuées, prenant en compte les différents cas de clearances observés. Il s'est avéré que ces écarts aux côtes avaient certainement une grande influence sur la localisation de la contrainte maximale principale, surtout lorsque la clearance est trop grande (le contact est alors « ponctuel »). Par ailleurs, les caractérisations préliminaires ont aussi mis en évidence un manque de polissage sur tous les échantillons reçus et qui peut, à terme, avoir une influence sur le comportement à l'usure des implants. Les différentes caractéristiques des échantillons ont amené à proposer de nouveaux tests (tests quasi-statiques et de décoaptation) afin de pouvoir séparer l'influence du matériau, du design et de la clearance. Ces deux tests, non prévus au départ, sont complémentaires aux tests multiphysiques.

Aucun implant testé en multiphysique n'a pu terminer les 60 ans simulés, et ceci pour diverses raisons. L'implant TiZ testé présentait un assemblage imprécis entre l'insert céramique et le plateau métallique qui a mené à sa rupture prématurée après 1 million de cycles de fatigue. Les implants CZO ont cassé après 10 millions de cycles de fatigue, en raison de leur trop grande clearance. Les implants YZO sont ceux qui ont le mieux supporté le test. Un seul des deux échantillons a cassé, entre 20 et 30 millions de cycles de fatigue, à cause de la faiblesse du premier design développé. L'autre a survécu à toutes les sollicitations qui lui ont été imposées, mise à part la décoaptation. En effet, le résultat phare pour ces échantillons après le test multiphysique, c'est que la résistance à l'abrasion en décoaptation est très certainement le facteur déterminant la survie ou non de l'implant, dès lors que le design et la clearance sont optimisés.

Les résultats des tests quasi-statiques ont permis de mettre en lumière que le paramètre le plus critique en termes de charges à rupture est sûrement la clearance des implants. En effet, son influence est tellement grande qu'elle cache les effets respectifs du matériau et du design.

À cause des effets de la clearance, les différents matériaux disponibles n'ont pas pu être comparés directement via les tests quasi-statiques. Des tests de décoaptation seule ont permis de mettre en évidence la supériorité de la zircone 3Y-TZP sur la 12Ce-TZP d'une part et le composite 11,5Ce_longlife d'autre part. En effet, la 3Y-TZP n'a pas montré d'usure majeure avant environ 500 cycles de décoaptation, alors que le test a dû être arrêté après 100 cycles pour la 12Ce-TZp et la 11,5Ce_longlife, en raison de leur trop grande sensibilité à l'abrasion en décoaptation.

Les résultats obtenus dans ce chapitre amènent à plusieurs conclusions fortes et à des perspectives d'étude :

- Comme il est attendu pour les matériaux céramiques, l'élaboration et la fabrication sont des éléments absolument cruciaux pour la tenue mécanique. Le procédé d'élaboration proposé jusqu'à présent par Doceram et qui s'avérait suffisant pour la réalisation d'autres pièces moins exigeantes, doit être modifié. Un usinage après frittage et un polissage plus abouti seront nécessaires pour réaliser des implants « de qualité ».
- Le design joue grandement sur la tenue mécanique des pièces en céramique, et l'amélioration proposée dans notre étude a visé à limiter les localisations de forte concentration de contraintes. Par ailleurs, la clearance est un paramètre primordial. Même si nous n'avons pas pu définir de gamme optimale, il semble qu'une clearance positive de quelques dizaines de microns (en tout cas inférieure à 200 microns soit préconisée).
- Le matériau développé dans le cadre du projet LONGLIFE semble très prometteur en termes de résistance à la rupture, puisque des implants possédant une résistance à la rupture de l'ordre de 40 kN ont été réalisés, dans des conditions de fabrication pourtant non optimales. Cette forte résistance sous charge statique doit être attribuée en partie à la forte ténacité du composite et à sa grande tolérance aux défauts. Malheureusement, l'enthousiasme relié à ces fortes propriétés mécaniques est amorti par une apparente faible résistance à une usure sous sollicitations de contact agressives, puisque le composite présente une résistance à la décoaptation plus faible que la 3Y-TZP, qui pourtant n'est pas la référence en termes de propriétés d'usure dans les céramiques. Il est cependant possible que les tests de décoaptation réalisés soient très sévères et sans doute bien plus que celle vue en service.

Une fabrication d'implants à géométrie optimisée (second design) et présentant des clearances variables et maîtrisée serait utile pour bien discriminer les paramètres matériaux des paramètres de design. De même, une réflexion sur la réelle décoaptation en service devrait être menée pour discuter de la représentativité des tests effectués. Enfin, si les propriétés d'usure du composite se révèlent effectivement insuffisantes à cause d'une trop forte transformabilité, alors des matériaux à gradient ou des traitements de surface devraient être envisagés.

Conclusion Générale et Perspectives

Ce travail de thèse a porté sur plusieurs aspects d'un projet consacré au développement d'implants lombaires en céramique. Inscrit dans un projet européen très complet, il a été plus spécifiquement question, dans un premier temps, de caractériser un nouveau matériau composite triphasé à base de zircone afin de déterminer si son comportement mécanique et ses propriétés physico-chimiques, ainsi que sa résistance aux différents traitements usuels (tels que le marquage, le sablage, ou encore la stérilisation) étaient conformes à ce que l'on attend de matériaux destinés à la fabrication d'implants. Les résultats, présentés au Chapitre III, montrent que la microstructure complexe du composite, liée à ses conditions d'élaboration, est une donnée clé. En effet, au cours du développement, deux voies de synthèse des poudres ont été suivies : une synthèse en laboratoire mise au point par le Politecnico di Torino, et une synthèse « industrielle » par Daiichi. Les matériaux obtenus après frittage présentent des caractéristiques différentes, dues principalement à une différence de microstructure au niveau des aluminates (dont le rôle est d'améliorer la ténacité). L'étude des propriétés de plusieurs nuances de composite développées par Daiichi (voie suivie pour la suite du projet) a mené au choix de la nuance 11,5Ce_longlife (composite dont la matrice Ce-TZP contient 11,5% d'oxyde de cérium) comme matériau de base pour la fabrication d'implants lombaires. En effet, ce matériau, fritté à 1550°C, présente, outre une bonne résistance au vieillissement, une température de transformation q-m spontanée suffisamment éloignée de la température ambiante pour que le refroidissement des pièces après frittage puisse s'effectuer sans danger d'explosion (problème survenu lors de l'élaboration de pièces à partir de nuances moins stabilisées). Ajoutons que le choix de la nuance 11Ce_longlife est envisagé dès lors que la température de frittage peut encore être optimisée pour permettre une bonne stabilité thermique. Le comportement mécanique observé sur la 11,5Ce_longlife est ambivalent : la résistance en flexion 4 points est relativement modeste, mais les échantillons présentent une déformation avant rupture (due à la transformation q-m) importante (pour une céramique), alors que la résistance mesurée en flexion biaxiale est relativement élevée, proche de celle de la 3Y-TZP (autour de 1 GPa). Nous avons mis en évidence que la différence entre les résultats de ces deux sollicitations pouvait résider dans la répartition des contraintes de traction, et donc dans la taille et la forme de la zone transformée, qui mène à de plus grandes valeurs de contrainte à la rupture calculée dans le cas de la flexion biaxiale, sollicitation la plus proche de celle observée sur les implants en service (Chapitre IV).

Dans la suite de ce travail nous avons développé un nouveau test multiphysique en nous appuyant sur les résultats de simulations numériques menées par la société Akéo+, partenaire du projet. Les étapes successives de ce test ont été choisies afin de représenter

les sollicitations subies *in vivo* par un implant lombaire. La fatigue axiale reproduit les mouvements de la vie courante (marche, course, montée/descente d'escaliers, etc.), la décoaptation traduit des mouvements très ponctuels et particuliers, l'usure reproduit les mouvements de rotation des deux parties de l'implant, et le vieillissement simule les changements physico-chimiques dus au milieu biologique en contact avec l'implant. Les différentes caractéristiques de chaque étape, que sont le nombre de cycles, la fréquence et la durée de sollicitation, etc. ont été choisies dans le but de simuler, au mieux, 60 ans de vie d'un implant en service. Une validation par tests quasi-statiques a permis de mettre en évidence deux points : premièrement, le point faible (forte concentration de contraintes de traction) identifié par simulations numériques sur les implants (base de la quille d'ancrage) se retrouve bien expérimentalement et, deuxièmement, du fait de cette faiblesse, les charges à rupture sont bien moins importantes que celles attendues, amenant à modifier les conditions du test dans la partie fatigue cyclique.

Dans la suite du travail de thèse, nous avons testé les différents prototypes mis à notre disposition, mettant en lumière plusieurs phénomènes. Les caractérisations préliminaires des implants ont en effet permis de constater que la géométrie des échantillons était difficile à maîtriser (usinage), et que les tolérances des dimensions n'étaient pas toujours respectées. Ces écarts ont été pris en compte dans les simulations numériques, mettant en évidence que la clearance des implants (différence de rayon de courbure entre la partie concave et la partie convexe) jouait un rôle clé dans le comportement mécanique des implants, notamment pour la localisation de la contrainte maximale principale de traction. Par ailleurs, les différentes caractéristiques des échantillons ont amené à proposer de nouveaux tests (tests quasi-statiques et de décoaptation) afin de pouvoir séparer l'influence du matériau, du design et de la clearance. En sortie du test multiphysique, aucun implant n'a tenu la série de tests censée reproduire les 60 ans *in vivo* espérés (soient 120 millions de cycles de fatigue, 12 000 cycles de décoaptation, 30 h de vieillissement accéléré et 20 millions de cycles d'usure).

Plusieurs perspectives de recherche peuvent être envisagées pour la suite. En premier lieu, une investigation plus poussée sur les conditions d'élaboration, et notamment les températures et temps de frittage, de la nuance 11Ce_longlife élaborée à partir des poudres fournies par Daiichi aurait pu mettre en évidence que sa stabilité thermique aurait été satisfaisante si sa microstructure avait été affinée par une température d'élaboration plus faible. Il aurait de même été plus intéressant de caractériser mécaniquement des échantillons issus de cette nuance avec un cycle de frittage optimisé. Le comportement mécanique particulier observé au cours du travail de thèse aurait gagné à être étudié de

plus près, notamment en ce qui concerne la loi de comportement singulière pour une céramique, avec une grande plasticité de transformation. Une corrélation entre la taille des zones transformées et les déformations non linéaires serait intéressante.

Dans un second temps, en ce qui concerne les implants, il aurait été intéressant d'avoir des prototypes des trois matériaux disponibles (3Y-TZP, 12Ce-TZP et 11,5Ce_longlife) présentant les mêmes caractéristiques géométriques, notamment au niveau de la clearance. En effet, cela aurait permis une comparaison plus exhaustive des matériaux et des designs. Avec un peu plus de temps, et des géométries d'implants mieux maîtrisées, le test multiphysique aurait permis d'estimer la durée de vie des implants en service, pour chaque design et chaque matériau disponible.

Références Bibliographiques

- Anstis, G.R. et al., 1981. A Critical Evaluation of Indentation Techniques for Measuring Fracture Toughness. I.--Direct Crack Measurements. *Journal of the American Ceramic Society*, 64(9), pp.533-538.
- El Attaoui, H., 2003. *Influence du renforcement sur le comportement en fatigue statique et cyclique des céramiques monolithiques de type Alumine et Zirconie - PhD.*
- Attaoui, H. El et al., 2007. Static and cyclic crack propagation in Ce-TZP ceramics with different amounts of transformation toughening. *Journal of the European Ceramic Society*, 27(2-3), pp.483-486.
- Becher, P. & Swain, M., 1992. Grain-Size-Dependent Transformation Behavior in Polycrystalline Tetragonal Zirconia. *Journal of the American Ceramic Society*, 502(1992), pp.493-502.
- Benzaid, R. et al., 2008. Fracture toughness, strength and slow crack growth in a ceria stabilized zirconia-alumina nanocomposite for medical applications. *Biomaterials*, 29(27), pp.3636-3641.
- Bergmann, G. et al., 2001. Frictional heating of total hip implants, Part 1: measurements in patients. *Journal of Biomechanics*, 34(4), pp.421-428.
- Bergmann, G., Graichen, F. & Rohlmann, A., 1993. Hip joint loading during walking and running, measured in two patients. *Journal of biomechanics*, 26(8), pp.969-990.
- Bergmann, G., Graichen, F. & Rohlmann, A. al, 1995. Is staircase walking a risk for the fixation of hip implants? *Journal of biomechanics*, 28(5), pp.535-553.
- Bhaduri, S., 1998. Recent developments in ceramic nanocomposites. *Journal of The Minerals, Metals & Materials Society*, 50(1), pp.44-51.
- Börger, A., Supancic, P. & Danzer, R., 2002. The ball on three balls test for strength testing of brittle discs: stress distribution in the disc. *Journal of the European Ceramic Society*, 22(9-10), pp.1425-1436.
- Brown, S.S. et al., 2008. Possible triggers for phase transformation in zirconia hip balls. *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials*, 85(2), pp.444-452.
- Cad, W., [Www.cad-fr.com](http://www.cad-fr.com). Available at: <http://www.cad-fr.com/>.
- Cales, B., 2000. Zirconia as a sliding material: histologic, laboratory, and clinical data. *Clinical orthopaedics and related research*, 379, pp.94-112.
- Champain, S., 2010. *Corrélations entre les paramètres biomécaniques du rachis et les indices cliniques pour l'analyse quantitative des pathologies du rachis lombaire et de leur traitement chirurgical - PhD.*
- Chevalier, J., Grandjean, S., et al., 2009. On the kinetics and impact of tetragonal to monoclinic transformation in an alumina/zirconia composite for arthroplasty applications. *Biomaterials*, 30(29), pp.5279-5282.
- Chevalier, J., Gremillard, L., et al., 2009. The Tetragonal-Monoclinic Transformation in Zirconia: Lessons Learned and Future Trends. *Journal of the American Ceramic*

- Society*, 92(9), pp.1901-1920.
- Chevalier, J., 2006. What future for zirconia as a biomaterial? *Biomaterials*, 27(4), pp.535-543.
- Chevalier, J., Cales, B. & Drouin, J.M., 1999. Low-Temperature Aging of Y-TZP Ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, 82(8), pp.2150-2154.
- Chevalier, J. & Gremillard, L., 2009. Ceramics for medical applications: A picture for the next 20 years. *Journal of the European Ceramic Society*, 29(7), pp.1245-1255.
- Chevalier, J. & Gremillard, L., 2011. Zirconia as a Biomaterial. In Oxford: Elsevier, pp. 95-108.
- Chevalier, J., Gremillard, L. & Deville, S., 2007. Low-temperature degradation of zirconia and implications for biomedical implants. *Annu. Rev. Mater. Res.*, 37, pp.1-32.
- Clarke, I.C., 2006. Metastable nature of zirconia femoral heads from a 20-year perspective of clinical and simulator wear studies. In *Seminars in Arthroplasty*. Elsevier, pp. 165-178.
- Courtois, N., 2011. *Développement de nouveaux matériaux céramiques à base de zircone pour application dentaire - PhD*. Lyon, INSA.
- Cutler, R. a et al., 1991. High-Toughness Ce-TZP/Al₂O₃ Ceramics with Improved Hardness and Strength. *Journal of the American Ceramic Society*, 74(1), pp.179-186.
- Cutler, R.A. et al., 1994. Damage-resistant SrO-doped Ce-tzP/Al₂O₃ composites. *Materials & Design*, 15(3), pp.123-133.
- Dennis, D.A. et al., 2001. "In vivo" determination of hip joint separation and the forces generated due to impact loading conditions. *Journal of biomechanics*, 34(5), pp.623-629.
- Deville, S., 2004. *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 - PhD*.
- Dietrich, A., Heimann, R.B. & Willmann, G., 1996. The colour of medical-grade zirconia (Y-TZP). *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 7(9), pp.559-565.
- Dodd, C.A.F. et al., 1986. Vertebral motion measured using biplanar radiography before and after Harrington rod removal for unstable thoracolumbar fractures of the spine. *Spine*, 11(5), pp.452-455.
- Douillard, T. et al., 2012. Comparative ageing behaviour of commercial, unworn and worn 3Y-TZP and zirconia-toughened alumina hip joint heads. *Journal of the European Ceramic Society*, 32(8), pp.1529-1540.
- Duda, G.N., Schneider, E. & Chao, E.Y.S., 1997. Internal forces and moments in the femur during walking. *Journal of biomechanics*, 30(9), pp.933-941.
- Dupont, P., 2003. *Analyse biomécanique de la dégénérescence du rachis lombo-sacré*, Paris, ENSAM.
- Enker, P. et al., 1993. Artificial Disc Replacement: Preliminary Report With a 3-Year Minimum Follow-up. *Spine*, 18(8), pp.1061-1070.

- Eorthopod, W., 2007. Www.eorthopod.com. Available at: <http://www.eorthopod.com/>.
- F-2267, A., 2004. Standard Test Method for Measuring Load Induced Subsidence of Intervertebral Body. , i, pp.1-7.
- F-2346, A., 2005. Standard Test Methods for Static and Dynamic Characterization of Spinal Artificial. , i, pp.1-10.
- FDA, 2008. Guidance for Industry and FDA Staff Preparation and Review of Investigational Device Exemption Applications (IDEs) for Total Artificial Discs. *Spine*.
- Fisher, J., Ingham, E. & Stone, M.H., 2003. Alternative bearing couples in total hip replacements: Solutions for young patients. *Hip international: the journal of clinical and experimental research on hip pathology and therapy*, 13(1), pp.31-35.
- Fornabaio, M., 2014. *Composites in the Alumina-Zirconia system: an engineering approach for an effective tailoring of microstructural features and performances - PhD*.
- FuturaScience, 2015. Articulation, Prothèse de hanche, Opération, Classique - Santé.
- Galbusera, F. et al., 2008. Biomechanical studies on cervical total disc arthroplasty: a literature review. *Clinical Biomechanics*, 23(9), pp.1095-1104.
- Garvie, R.C., Hannink, R.H. & Pascoe, R.T., 1975. Ceramic steel? *Nature*, 258(5537), pp.703-704.
- Garvie, R.C. & Nicholson, P.S., 1972. Phase analysis in zirconia systems. *Journal of the American Ceramic Society*, 55(6), pp.303-305.
- Goel, V.K., 2006. Test Protocols for Evaluation of Spinal Implants. *The Journal of Bone and Joint Surgery (American)*, 88(suppl_2), p.103.
- Goffin, J. et al., 2003. Intermediate follow-up after treatment of degenerative disc disease with the Bryan Cervical Disc Prosthesis: single-level and bi-level. *Spine*, 28(24), pp.2673-2678.
- Graham, J. & Estes, B.T., 2009. What standards can (and can't) tell us about a spinal device. *SAS journal*, 3(4), pp.178-183.
- Gremillard, L., 1993. *Biocéramiques: des monolithes aux composites - PhD*.
- Gremillard, L. et al., 2013. Combining ageing and wear to assess the durability of zirconia-based ceramic heads for total hip arthroplasty. *Acta biomaterialia*, 9(7), pp.7545-7555.
- Haraguchi, K. et al., 2001. Phase transformation of a zirconia ceramic head after total hip arthroplasty. *The Journal of bone and joint surgery. British volume*, 83(7), pp.996-1000.
- Hauselle, J., 2007. *Etude de la dégradation par chocs de têtes et cupules de prothèses de hanche en biocéramique - PhD*. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne.
- Heller, M.O. et al., 2001. Musculo-skeletal loading conditions at the hip during walking and stair climbing. *Journal of biomechanics*, 34(7), pp.883-893.
- Ho, S.-M., 1982. On the structural chemistry of zirconium oxide. *Materials Science and Engineering*, 54(1), pp.23-29.

- Huang, S. et al., 2005. Influence of the oxygen partial pressure on the reduction of CeO₂ and CeO₂ZrO₂ ceramics. *Solid State Sciences*, 7(5), pp.539-544.
- Huang, S. et al., 2003. Thermodynamic prediction of the nonstoichiometric phase Zr_{1-x}Ce_xO_{2-x} in the ZrO₂-CeO_{1.5}-CeO₂ system. *Journal of the European Ceramic Society*, 23(1), pp.99-106.
- Kamina, P., 2009. *Anatomie clinique*, Paris: Maloine.
- Kamina, P., 1997. *Anatomie générale*, Paris: Maloine.
- Kim, B.-K., Hahn, J.-W. & Han, K.R., 1997. Quantitative phase analysis in tetragonal-rich tetragonal/monoclinic two phase zirconia by Raman spectroscopy. *Journal of Materials Science Letters*, 16(8), pp.669-671.
- Kostuik, J.P., 1997. Intervertebral Disc Replacement: Experimental Study. *Clinical orthopaedics and related research*, 337, pp.27-41.
- Latella, B., Atanacio, A. & Liu, T., 2002. Fatigue damage mechanisms in CeO₂ stabilized tetragonal ZrO₂. *Journal of materials science letters*, 21(11), pp.879-882.
- Lavaste, F., 2007. Biomécanique des prothèses discales lombaires totales. *Cahiers d'enseignement de la SOFCOT. Alternatives à l'arthrodèse lombaire*. Elsevier Masson, pp.134-145.
- Lavaste, F., 1990. Contribution à l'étude du comportement biomécanique du rachis lombaire. *Cahiers d'enseignement de la SOFCOT. Alternatives à l'arthrodèse lombaire*. Elsevier Masson.
- Lee, C.K. et al., 1991. Development of a prosthetic intervertebral disc. *Spine*, 16(6S), pp.S253-S255.
- Lee, J.K. & Kang, H.H., 2000. Ceria-stabilized zirconia ceramics with irregular grain shapes. *Materials Letters*, 42(4), pp.215-220.
- LeHuec, J.C. et al., 2003. Shock absorption in lumbar disc prosthesis: a preliminary mechanical study. *Journal of spinal disorders & techniques*, 16(4), pp.346-351.
- Li, P., Chen, I.-W. & Penner-hahn, J.E., 1994. Effect of Dopants on Zirconia Stabilization- An X-ray Absorption Study: III, Charge-Compensating Dopants. *Journal of the American Ceramic Society*, 77(194), pp.1289-95.
- Li, P., Chen, I.-W. & Penner-hahn, J.E., 94AD. Effect of Dopants on Zirconia Stabilization- An X-ray Absorption Study: III, Charge-Compensating Dopants. *Journal of the American Ceramic Society*, 77(194), pp.1289-95.
- Li, P. & Chen, I.W., 1994. Effect of dopants on zirconia stabilization - an X-ray-absorption study .2. Tetravalent dopants. *Journal of the American Ceramic Society*, 77(5), pp.1281-1288.
- Lombardi, A. V et al., 2000. An in vivo determination of total hip arthroplasty pistoning during activity. *The Journal of Arthroplasty*, 15(6), pp.702-709.
- Martin, R.B., Burr, D.B. & Sharkey, N.A., 1998. *Mechanical properties of bone*, Springer.
- Miura, M. et al., 1994. Formation of plate-like lanthanum-β-aluminate crystal in Ce-TZP matrix. *Journal of materials science*, 29(1), pp.262-268.

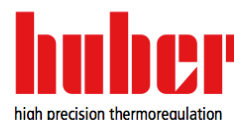
- Mosnier, T., 2008. *CONTRIBUTION À L'ANALYSE BIOMÉCANIQUE ET À L'ÉVALUATION DES IMPLANTS RACHIDIENS PhD.*
- Nachemson, A., 1966. The load on lumbar disks in different positions of the body. *Clinical orthopaedics and related research*, 45, pp.107-122.
- Naglieri, V. et al., 2010. Follow-up of zirconia crystallization on a surface modified alumina powder. *Journal of the European Ceramic Society*, 30(16), pp.3377-3387.
- Nawa, M. et al., 1998. The effect of TiO₂ addition on strengthening and toughening in intragranular type of 12Ce-TZP/Al₂O₃ nanocomposites. *Journal of the European Ceramic Society*, 18(3), pp.209-219.
- Nawa, M. et al., 1998. Tough and strong Ce-TZP/Alumina nanocomposites doped with titania. *Ceramics International*, 24(7), pp.497-506.
- Nevelos, J. et al., 2000. Microseparation of the centers of alumina-alumina artificial hip joints during simulator testing produces clinically relevant wear rates and patterns. *The Journal of arthroplasty*, 15(6), pp.793-795.
- Niihara, K., 1991. New design concept of structural ceramics—ceramic nanocomposites. *Nippon seramikusu kyokai gakujutsu ronbunshi*, 99(10), pp.974-982.
- Palmero, P. et al., 2009. Alumina-based nanocomposites obtained by doping with inorganic salt solutions: Application to immiscible and reactive systems. *Journal of the European Ceramic Society*, 29(1), pp.59-66.
- Pearcy, M., Portek, I. & Shepherd, J., 1985. The effect of low-back pain on lumbar spinal movements measured by three-dimensional X-ray analysis. *Spine*, 10(2), pp.150-153.
- Pelletier, J., 2007. *De la stérilisation conventionnelle à la stérilisation plasma*,
- Plamondon, A., Gagnon, M. & Maurais, G., 1988. Application of a stereoradiographic method for the study of intervertebral motion. *Spine*, 13(9), pp.1027-1032.
- Puttlitz, C.M. & DiAngelo, D.J., 2005. Cervical spine arthroplasty biomechanics. *Neurosurgery Clinics of North America*, 16(4), pp.589-594.
- Rauch, G. et al., 2002. Tetragonal-to-monoclinic phase transformation in CeO₂-stabilized zirconia under multiaxial loading. *Journal of the European Ceramic Society*, 22, pp.841-849.
- Rauch, G. et al., 2001. Tetragonal-to-monoclinic phase transformation in CeO₂-stabilised zirconia under uniaxial loading. *Journal of the European Ceramic Society*, 21(12), pp.2229-2241.
- Robertson, J.T., Papadopoulos, S.M. & Traynelis, V.C., 2005. Assessment of adjacent-segment disease in patients treated with cervical fusion or arthroplasty: a prospective 2-year study. *Journal of Neurosurgery: Spine*, 3(6), pp.417-423.
- Rohlmann, A. et al., 2001. Loads on an internal spinal fixation device during sitting. *Journal of biomechanics*, 34(8), pp.989-993.
- Rose, L.R.F. & Swain, M. V., 1988. Transformation zone shape in ceria- partially-stabilized zirconia. *Acta Metallurgica*, 36(4), pp.955-962.
- Ruff, O. & Ebert, F., 1929. Beiträge zur Keramik hochfeuerfester Stoffe. I. Die Formen des Zirkondioxyds. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 180(1), pp.19-41.

- Sanofi, W., 2015. [Www.esculape.com](http://www.esculape.com), Lombalgiebiomeca @ Sanofi Pharma.
- SariAli, E. et al., 2006. In vivo study of the kinematics in axial rotation of the lumbar spine after total intervertebral disc replacement: long-term results: a 10-14 years follow up evaluation. *European Spine Journal*, 15(10), pp.1501-1510.
- Sato, T., Endo, T. & Shimada, M., 1989. Postsintering Hot Isostatic Pressing of Ceria-Doped Tetragonal Zirconia/Alumina Composites in an Argon-Oxygen Gas Atmosphere. *Journal of the American Ceramic Society*, 72(5), pp.761-64.
- Schmid, H.K. et al., 1992. Redistribution of Ce and La during Processing of Ce(La)-TZP/Al₂O₃ Composites. *Journal of the European Ceramic Society*, 10, pp.381-392.
- Sergo, V. et al., 1994. Mechanically Induced Zone Darkening of Alumina/Ceria-Stablized Zirconia Composites. *Journal of the American Ceramic Society*, 77(11), pp.2971-2976.
- Seyler, T.M. et al., 2006. Use of an alumina-on-alumina bearing system in total hip arthroplasty for osteonecrosis of the hip. *The Journal of Bone & Joint Surgery*, 88(suppl 3), pp.116-125.
- Silva, M. et al., 2016. Average patient walking activity approaches 2 million cycles per year. *The Journal of Arthroplasty*, 17(6), pp.693-697.
- Stansfield, B.W. et al., 2003. Direct comparison of calculated hip joint contact forces with those measured using instrumented implants. An evaluation of a three-dimensional mathematical model of the lower limb. *Journal of Biomechanics*, 36(7), pp.929-936.
- Stansfield, B.W. & Nicol, A.C., 2002. Hip joint contact forces in normal subjects and subjects with total hip prostheses: walking and stair and ramp negotiation. *Clinical Biomechanics*, 17(2), pp.130-139.
- Steffee, A.D., 1991. Elastomer core between flat rigid plate.
- Stewart, T.D. et al., 2003. Long-term wear of ceramic matrix composite materials for hip prostheses under severe swing phase microseparation. *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials*, 66(2), pp.567-573.
- Swain, M. V. & Rose, L.R.F., 1986. Strength Limitations of Transformation-Toughened Zirconia Alloys. *Journal of the American Ceramic Society*, 69(7), pp.511-518.
- Templier, A., 1998. Paramètres et méthodes d'évaluation des implants rachidiens lombaires. *LBM. Paris: ENSAM*.
- Tsai, J.-F., Yu, C.-S. & Shetty, D.K., 1990. Fatigue Crack Propagation in Ceria-Partially-Stabilized Zirconia (Ce-TZP)-Alumina Composites. *Journal of the American Ceramic Society*, 73(10), pp.2992-3001.
- Tsukuma, K. & Shimada, M., 1985. Strength, fracture toughness and Vickers hardness of CeO₂-stabilized tetragonal ZrO₂ polycrystals (Ce-TZP). *Journal of Materials Science*, 20(4), pp.1178-1184.
- Vepi, W., [Www.vepi.fr](http://www.vepi.fr) disque_intervertebral. Available at: http://www.vepi.fr/disque_intervertebral.htm.
- Veruva, S.Y. et al., 2014. Which design and biomaterial factors affect clinical wear performance of total disc replacements? A systematic review. *Clinical orthopaedics and related research*, 472(12), pp.3759-3769.

- Walter, W.L. et al., 2004. Edge loading in third generation alumina ceramic-on-ceramic bearings. *The Journal of arthroplasty*, 19(4), pp.402-413.
- White, A.A. & Panjabi, M.M., 1990. *Clinical biomechanics of the spine*, Lippincott Philadelphia.
- Wilke, H.-J., Wenger, K. & Claes, L., 1998. Testing criteria for spinal implants: recommendations for the standardization of in vitro stability testing of spinal implants. *European Spine Journal*, pp.148-154.
- Wilke, H.J. et al., 1999. New in vivo measurements of pressures in the intervertebral disc in daily life. *Spine*, 24(8), pp.755-762.
- Yashima, M., Kakihana, M. & Yoshimura, M., 1996. Metastable-stable phase diagrams in the zirconia-containing systems utilized in solid-oxide fuel cell application. *Solid State Ionics*, 86, pp.1131-1149.
- Yu, C.-S. et al., 1992. Transformation Zone Shape Effects on Crack Shielding in Ceria-Partially-Stabilized Zirconia (Ce-TZP)-Alumina Composites. *Journal of the American Ceramic Society*, 75(11), pp.2991-2994.

Fiche technique de l'huile silicone M40.165.10, par Huber, utilisée pour le vieillissement en atmosphère sèche :

Technical Datasheet SiOil M40.165/220.10



Type/Use

SiOil M40.165/220.10 is a low-viscosity silicone fluid which, as a result of its special property profile, is particularly suitable for use as a cold and heat transfer medium in cryostats, thermostats and heat transfer installations.

Properties

In chemical terms, **SiOil M40.165/220.10** is a linear polydimethyl siloxane (PDMS), characterised by the following properties:

- virtual insolubility in water
- non-corrosiveness
- low setting points and vapour pressures
- high flash points
- low toxicity
- odourlessness
- no coking tendency under thermal stress
- high thermal stability
- resistance to ageing
- no chlorine

These properties can particularly be exploited in cases where high demands are made on the quality of a cold or heat transfer medium as regards its environmental compatibility.

Applications

SiOil M40.165/220.10 can be used in the range from -40 °C to +165 °C and to +200 °C in connection with externally sealed systems (for Unistat).

It should be borne in mind that, at high temperatures, **SiOil M40.165/220.10** can likewise be chemically altered by oxidising media, such as air, or substances with a catalytic effect, such as acids, lyes and various metal compounds. An increase in viscosity, and possibly even gelling of the fluid owing to cross-linking reactions, must be expected in the presence of oxidising agents, while contact with products having a catalytic effect usually induces a process of depolymerisation, resulting in a drop in viscosity.

Notes on use

SiOil M40.165/220.10 can absorb about 200 ppm water at room temperature, but it is shipped with a maximum water content of 50 ppm. A silicone fluid with such low water contents are thus hygroscopic and absorbs moisture from the air relatively quickly when stored in open containers or used in open systems. Part of this absorbed moisture is eliminated again upon cooling of the fluid which can then lead to gradual thickening of the cold fluid and deterioration of the heat transfer. It is thus important to ensure that no moisture comes into contact with the fluid or can penetrate the system, specifically when using **SiOil M40.165/220.10** in refrigeration systems.

Effect on materials

SiOil M40.165/220.10 does not attack metals and is, in turn, not attacked by metals. It is similar with sealing materials: the sealing materials commonly used in cold and heat transfer installations are virtually not affected by **SiOil M40.165/220.10** at all.

Tests involving various sealing materials in 7-day contact with **SiOil M40.165/220.10** at 50 °C have revealed that no effects worthy of note can be observed in the case of chloroprene rubber (Baypren®), butadieneacrylonitrile rubber (Perbunan N®), ethylenevinylacetate rubber (Levapren®) and fluorinated rubber (Viton®). One exception which should be mentioned is that silicone rubber alone is subject to severe swelling.

Storage

SiOil M40.165/220.10 has a shelf life of at least 2 years if stored correctly (in closed containers, protected against wetness, cold and direct sunlight).

TECHNICAL DATA

Chemical name:	polydimethyl siloxane
Appearance:	colourless, clear fluid
Vapour pressure at 80°C:	approx. 1 mbar
Water content:	≤ 50 ppm
Refractive index at 25°C:	1,398
Setting point (DIN 51597):	< -90°C
Flash point (DIN 51376):	> +170°C
Burning point (DIN 51376)	> +230°C
Ignition temperature (DIN 51794):	> +400°C
Mean coefficient of cubic expansion [10-5/K]:	103


VISCOSITY

	Viscosity [mm ² /s]	Specific heat [J/g · K]
-60°C	110	1,470
-40°C	50	1,500
-20°C	27	1,530
0°C	17	1,560
+25°C	10	1,597
+40°C	7,9	1,618
+80°C	4,7	1,680
+120°C	3,0	1,737
+160°C	2,2	1,797
+200°C	1,8	1,856
+240°C	1,5	1,915

THERMAL CONDUCTIVITY

	Thermal conductivity [W/K · m]	Density [g/cm ³]
-60°C	0,165	1,015
-40°C	0,159	0,997
-20°C	0,154	0,978
0°C	0,148	0,960
+25°C	0,142	0,938
+40°C	0,136	0,925
+80°C	0,125	0,888
+120°C	0,114	0,853
+160°C	0,103	0,817
+200°C	0,091	0,780
+240°C	0,080	0,745

Fiche technique de la résine d'enrobage Varidur 3000, par Buehler® utilisée pour le remplissage des pièces de maintien pour le test multiphysique:


BUEHLER

Buehler GmbH
In der Steele 2
40599 Düsseldorf
Germany
Tel.: (49) 211 / 974 10 0
Fax (49) 211 / 974 10 79
www.buehler-met.de

VARIDUR 3000
Kalteinbettmittel für die Metallografie
Cold Mounting for metallographic use
Résin d'enrobage à froid
Pulver • Powder • Poudre
1000 g
Catalog-No.: **20-3581**


BUEHLER

Buehler GmbH
In der Steele 2
40599 Düsseldorf
Germany
Tel.: (49) 211 / 974 10 0
Fax (49) 211 / 974 10 79
www.buehler-met.de

VARIDUR 3000
Kalteinbettmittel für die Metallografie
Cold Mounting for metallographic use
Résin d'enrobage à froid
Flüssigkeit • Liquid • Liquide
500 ml
Catalog-No.: **20-3582**

MODE D'EMPLOI □

VARIDUR 3000 est une résine d'enrobage a froid á base de méthacrylate et styrol. Mélanger 2 parties de poudre et 1 partie de liquide (20-3582). □ En fonction de la viscosité souhaitée, les ratios peuvent varier de 2:1 a 1:1 (poudre, liquide). Durée d'emploi 3 minutes. Durée de polymérisation environ 10 minutes en fonction de température ambiante.

POUDRE

Contient du Peroxyde de dibenzoyle. □ Peut entraîner une sensibilisation par contact avec la peau. Éviter le contact avec la peau. Porter des gants appropriés.



LIQUIDE

Contient du Méthylméthacrylate de Styrene □ Irritant pour les yeux et la peau. Nocif par inhalation. Peut entraîner une sensibilisation par contact avec la peau. □ Éviter le contact avec la peau. Porter des gants appropriés. Conserver le récipient dans un endroit bien ventilé. Ne pas respirer les gaz/vapeurs/fumées/aérosols. Conserver à l'écart toute flamme ou source d'étincelles.



Index Des Figures

Figure I-1 : Plans de référence (Kamina 1997)	11
Figure I-2 : La colonne vertébrale (Kamina 2009)	12
Figure I-3 : Vertèbre type schématique (Kamina 2009)	13
Figure I-4 : Le disque intervertébral (Kamina 2009)	14
Figure I-5 : Le disque intervertébral, un amortisseur hydraulique (Vepi n.d.)	14
Figure I-6 : Les mouvements du rachis lombaire (Mosnier 2008)	15
Figure I-7 : Disque intervertébral lors du mouvement de flexion-extension	15
Figure I-8 : Numérotation des vertèbres du rachis lombaire	16
Figure I-9 : Comparaison des amplitudes de flexion – extension in vivo dans la littérature (Templier 1998; Champain 2010)	16
Figure I-10 : Comparaison des amplitudes d’Inclinaison latérale in vivo dans la littérature (Pearcy et al. 1985; Dodd et al. 1986; Plamondon et al. 1988; Dupont 2003)	17
Figure I-11 : Comparaison des amplitudes de torsion axiale in vivo dans la littérature (SariAli et al. 2006)	17
Figure I-12 : Transmission des charges au niveau du disque (White & Panjabi 1990)	19
Figure I-13 : Compression de L4/L5 pour différentes configurations d'un sujet de 70 kg (Wilke et al. 1999; Nachemson 1966)	20
Figure I-14 : Composantes de la résultante des forces sur un disque (Lavaste 1990)	20
Figure I-15 : Transmission des charges au niveau du disque normal et dégénéré (White & Panjabi 1990)	21
Figure I-16 : Hernie discale lors du soulèvement d’une charge (Sanofi n.d.)	22
Figure I-17 : Hernie discale entraînant des lombalgies (Eorthopod 2007)	22
Figure I-18 : Spondylolisthesis L5S1 (Eorthopod 2007)	23
Figure I-19 : De gauche à droite : Résection discale (Cad n.d.), arthrolyse, ostéosynthèse, prothèse intervertébrale (Eorthopod 2007)	24
Figure I-20 : Classification de Galbusera (Galbusera et al. 2008) : à gauche système contraint, au milieu système semi-contraint, à droite système non contraint	25
Figure I-21 : Volume d’usure en fonction du nombre de cycles d’usure pour différents couples de frottement dans les prothèses de hanche (crédit J.Chevalier)	28
Figure I-22 : Système de compression axiale détaillé dans la norme ASTM F-2346 (F-2346 2005)	30
Figure I-23 : Système de compression/cisaillement détaillé dans la norme ASTM F-2346 (F-2346 2005)	31
Figure I-24 : Articulation de la hanche	33
Figure I-25 : Prothèse totale de hanche (PTH) a) vue assemblée b) vue éclatée (Hauselle 2007)	35
Figure I-26 : Phénomène de décoaptation a) décollement de la tête b) impact de la tête sur le bord de la cupule c) relogement de la tête dans la cupule (Dennis et al. 2001)	35
Figure I-27 : Photos d’un tête A et d’une cupule B explantées, en alumine (Walter et al. 2004)	36

<i>Figure I-28 : Effet du vieillissement sur l'usure : augmentation de la rugosité due à la transformation de phase, induisant une augmentation de l'usure (Chevalier et al. 2007)</i>	37
<i>Figure I-29 : État de surface d'une tête de prothèse de hanche (implantée 5 ans) avec : A le pôle, B l'équateur, C 5 mm sous l'équateur et D bord inférieur de la prothèse (Haraguchi et al. 2001)</i>	37
<i>Figure I-30 : Effet de l'usure sur le vieillissement : cinétiques de vieillissement pour plusieurs têtes de PTH (Douillard et al. 2012)</i>	38
<i>Figure I-31 : Domaines de stabilité des phases de la zircone pure</i>	39
<i>Figure I-32 : Diagramme de phase du système ZrO_2-Y_2O_3 – les lignes pointillées représentant le diagramme métastable (Chevalier, Gremillard, et al. 2009)</i>	41
<i>Figure I-33 : Diagramme de phases du système ZrO_2-CeO_2 (Chevalier, Gremillard, et al. 2009), à partir des données de Yashima (Yashima et al. 1996)</i>	42
<i>Figure I-34 : Mailles cubique, quadratique et monoclinique de la zircone en l'absence de dopants (en vert Zr^{4+}, en rouge O^{2-})</i>	42
<i>Figure I-35 : Description de la transformation q-m à différentes étapes et mesurée avec différentes techniques. Figure centrale : évolution typique du taux de phase monoclinique avec le temps de vieillissement (en autoclave à 134°C) mesurée par diffraction des rayons X, accompagnée de modélisations numériques ou analytiques. Coin supérieur gauche : début de la transformation observé par microscopie à force atomique, montrant que la transformation commence aux joints multiples avant de se propager dans le reste du grain. En bas : observations en interférométrie optique de la cinétique de germination – croissance. A droite : croissance en volume d'un spot monoclinique observée par MEB. (Chevalier et al. 2007)</i>	44
<i>Figure I-36 : Transformation se propageant de grains à grains en surface ; création d'un réseau de microfissures et diffusion de l'eau en volume (Chevalier 2006)</i>	44
<i>Figure I-37 : Illustration de la mise en compression d'une fissure suite à la transformation de phase sous contrainte (Chevalier & Gremillard 2011)</i>	45
<i>Figure I-38 : Transformation de phase autour d'une fissure (voir l'entaille prolongée par une fissure issue d'une indentation Vickers) se propageant dans une zircone dopée à l'yttrium lors d'un essai de double torsion (El Attaoui 2003)</i>	45
<i>Figure I-39 : Microstructure d'une ZTA (BIOLOX Delta® développée par CeramTec AG) avec la zircone en blanc et la matrice d'alumine en noir (Chevalier, Grandjean, et al. 2009)</i>	46
<i>Figure I-40 : Cinétiques de vieillissement accéléré en autoclave (134°C, 2 bar) pour la Y-TZP et la Ce-TZP (Chevalier & Gremillard 2009)</i>	48
<i>Figure I-41 : Relation ténacité-contrainte max. admissible (mesurée en flexion) pour une Ce-TZP (Swain & Rose 1986)</i>	49
<i>Figure I-42 : Transformabilité en fonction de la taille de grains pour une 12Ce-TZP (Becher & Swain 1992)</i>	50
<i>Figure I-43 : Ténacité en fonction du taux de cérine pour plusieurs tailles de grains (Courtois 2011)</i>	50
<i>Figure I-44 : Résistance à rupture en fonction du taux de cérine pour plusieurs tailles de grains (Courtois 2011; Tsukuma & Shimada 1985; Attaoui et al. 2007)</i>	51

<i>Figure I-45 : Microstructures possibles des nanocomposites : a) intergranulaire b) intragranulaire c) inter-intragranulaire d) nano-nano (Niihara 1991)</i>	52
<i>Figure II-1 : Stratégie suivie pour l'élaboration de la microstructure du composite (courbe rouge)</i>	61
<i>Figure II-2 : Procédé d'élaboration de la poudre post-dopée</i>	63
<i>Figure II-3 : Trois états de surface, exemple de la 3Y-TZP. De gauche à droite : poli, sablé, sablé et marqué</i>	66
<i>Figure II-4 : Le faisceau RX ne peut pas entrer en interaction avec le fond de la calotte si on suit les recommandations de Garvie et Nicholson</i>	67
<i>Figure II-5 : Spectre DRX d'une tête de prothèse de hanche 3Y-TZP après 150h de vieillissement</i>	68
<i>Figure II-6 : Spectre Raman obtenu sur une zircone présentant les deux phases, quadratique et monoclinique.</i>	70
<i>Figure II-7 : Sphère de colorimétrie</i>	72
<i>Figure II-8 : Photo et schéma de montage du test de détermination de T_{q-m}</i>	73
<i>Figure II-9 : Schéma de principe de la flexion quatre points (surface en traction maximale en rose)</i>	74
<i>Figure II-10 : Échantillon en flexion quatre point (zone en traction en rose, zone d'observation du microscope hachurée)</i>	75
<i>Figure II-11 : À gauche: platine instrumentée d'essais mécaniques ; à droite : zoom sur la zone de sollicitation en flexion quatre points</i>	76
<i>Figure III-1 : Microstructure visée (en jaune la zircone cériée, en rouge l'alumine, en bleu les aluminates)</i>	83
<i>Figure III-2 : Microstructure obtenue, image MET (A : aluminates, B : alumine, C : zircone cériée) – 11Ce_longlife_P</i>	84
<i>Figure III-3 : Microstructure obtenue, image MEB – à gauche : 10Ce_longlife_P ; à droite : 11Ce_longlife_P frittées à 1450°C – 1h. On note la présence de 3 phases, avec la zircone cériée en gris, l'alumine sous forme de particules équiaxes et les plaquettes d'aluminate de Strontium</i>	84
<i>Figure III-4 : Indentations Vickers sur le composite 10Ce_longlife_P (1450°C – 1h) observées au microscope optique sous contraste Nomarski</i>	85
<i>Figure III-5 : Aire de la zone transformée autour d'indents Vickers, normalisée par rapport à la taille de la zone autour d'un indente à 30 kg sur la 10Ce_longlife_P, en fonction de la charge appliquée pour plusieurs nuances de matériau.</i>	85
<i>Figure III-6 : Comportement au vieillissement des différentes nuances de composite comparés à celui de la référence 3Y-TZP</i>	86
<i>Figure III-7 : Dureté Vickers mesurée pour différentes charges appliquées et différentes nuances de composite</i>	87
<i>Figure III-8 : Résistance en flexion biaxiale et taux de phase monoclinique en surface mesurés pour plusieurs nuances du composite</i>	88
<i>Figure III-9 : Courbes charge/déplacement de plusieurs nuances de composite mesurées en flexion biaxiale (les échantillons sont considérés de la même épaisseur)</i>	89
<i>Figure III-10 : Images Nomarski de la surface en traction au cours de l'essai – 10Ce_longlife_P</i>	91
<i>Figure III-11 : Images Nomarski de la surface en traction au cours de l'essai – 10,5Ce_longlife_P</i>	91
<i>Figure III-12 : Images Nomarski de la surface en traction au cours de l'essai – 11,5Ce_longlife_P</i>	91
<i>Figure III-13 : Contraintes à rupture en fonction de la ténacité pour chaque nuance de composite</i>	92

<i>Figure III-14 : Microstructure du composite obtenue par le PoliTo (gauche) et Daiichi (droite) après frittage à 1450°C – 1h pour la 11Ce_longlife</i>	94
<i>Figure III-15 : Microstructures des matériaux du PoliTo frittés à 1450°C-1h (gauche) et de Daiichi frittés à 1550°C-1h (droite) – nuance 11Ce_longlife</i>	95
<i>Figure III-16 : Température de transformation spontanée en fonction du taux de cérium de la matrice pour les deux procédés de synthèse de la poudre et pour les températures de frittage initialement retenues (frittage à 1550°C-1h pour les matériaux Daiichi et 1450°C-1h pour les matériaux PoliTo)</i>	96
<i>Figure III-17 : Observations MEB des microstructures de la 11,5Ce_longlife_D frittée à différentes températures</i>	98
<i>Figure III-18 : Évolution de la taille de grains pour la matrice de zircone et la phase alumine en fonction de la température de frittage – 11,5Ce_longlife_D</i>	99
<i>Figure III-19 : Évolution de la température de transformation en fonction de la température de frittage de la 11,5Ce_longlife_D</i>	100
<i>Figure III-20 : Évolution de la température de transformation en fonction de la taille de grains de la matrice pour 11,5Ce_longlife_D et 11,5Ce_longlife_P</i>	101
<i>Figure III-21 : Évolution de la température de transformation pour les deux provenances d'échantillons et pour plusieurs températures de frittage de la poudre Daiichi en fonction du taux de cérium de la matrice</i>	101
<i>Figure III-22 : Comportement sous charge en flexion 4 points des nuances 11 et 11,5Ce_longlife_D – frittage 1500°C – 1h</i>	104
<i>Figure III-23 : Photo d'un échantillon de 11Ce_longlife_D présentant une déformation résiduelle (haut) après interruption de l'essai comparé à un échantillon non testé (bas)</i>	104
<i>Figure III-24 : Image en contraste Nomarski de la face en traction d'un échantillon de 11,5Ce_longlife_D après essai de flexion 4 points - frittage 1500°C – 1h</i>	105
<i>Figure III-25 : Analyse micro-Raman de la face en traction d'une éprouvette de 11,5Ce_longlife_D après essai de flexion 4 points (haut : carte en fausses couleurs ; bas : quantification de la phase monoclinique le long de l'éprouvette ; le 0 a été placé à l'emplacement de la rupture) - frittage 1500°C – 1h</i>	106
<i>Figure III-26 : Étude en interférométrie optique d'un échantillon de 11,5Ce_longlife_D après rupture en flexion 4 points (haut : image en fausses couleurs ; bas : profil du relief relevé selon la ligne pointillée) - frittage 1500°C – 1h</i>	107
<i>Figure III-27 : Image en contraste Nomarski de la face en traction d'un échantillon de 11Ce_longlife_D après essai de flexion 4 points - frittage 1500°C – 1h</i>	108
<i>Figure III-28 : Analyse micro-Raman de la face en traction d'une éprouvette de 11Ce_longlife_D après essai de flexion 4 points (haut : carte en fausses couleurs ; bas : quantification de la phase monoclinique le long de l'éprouvette - frittage 1500°C – 1h</i>	108
<i>Figure III-29 : Haut : évolution de la contrainte en fonction du déplacement de la traverse pour un échantillon de 11Ce_longlife_D ; Bas : images correspondant aux différents points indiqués sur le graphe - frittage 1500°C – 1h</i>	109

<i>Figure III-30 : Représentation de Weibull de la probabilité de rupture des nuances 11Ce et 11,5Ce_longlife_D - frittage 1500°C – 1h</i>	111
<i>Figure III-31 : Contraintes à rupture pour deux nuances du composite, mesurées en flexion biaxiale et 4 points - frittage 1500°C – 1h</i>	112
<i>Figure III-32 : Profils de contrainte en flexion biaxiale type « bille sur trois billes ». À gauche : face en traction du disque, les billes de support se situant respectivement à 0°, 120° et 240° - à droite : profil de la contrainte principale de traction (radiale) le long d'un rayon du disque orienté à 60° (Börger et al. 2002)</i>	113
<i>Figure III-33 : Schéma de principe de la croissance de la zone transformée au cours d'un essai de flexion biaxiale</i>	113
<i>Figure III-34 : Schéma de principe du champ de contrainte avant transformation (ligne pleine) et après transformation (ligne pointillée)</i>	114
<i>Figure III-35 : Taux de phase monoclinique pour chaque matériaux et pour chaque état de surface (P : polie, S : sablée, SM : sablée-marquée) après stérilisation en autoclave et sous rayonnement gamma</i>	117
<i>Figure III-36 : Évolution du taux de phase monoclinique pour chaque état de surface et chaque technique de stérilisation en fonction du temps de vieillissement hydrothermal pour la 3Y-TZP</i>	118
<i>Figure III-37 : Évolution du taux de phase monoclinique pour chaque état de surface et chaque technique de stérilisation en fonction du temps de vieillissement hydrothermal pour la 12Ce-TZP et la 11Ce_longlife_D</i>	119
<i>Figure III-38 : Évolution du taux de phase monoclinique pour chaque état de surface et chaque technique de stérilisation en fonction du temps de vieillissement en atmosphère sèche pour la 3Y-TZP</i>	120
<i>Figure III-39 : Évolution du taux de phase monoclinique pour chaque état de surface et chaque technique de stérilisation en fonction du temps de vieillissement en atmosphère sèche pour la 12Ce-TZP et la 11Ce_longlife_D</i>	121
<i>Figure III-40 : Vue en coupe d'un échantillon de 3Y-TZP après stérilisation gamma</i>	124
<i>Figure IV-1 : Gauche : design général des implants lombaires ; droite : implant entre deux vertèbres</i>	135
<i>Figure IV-2 : Premier design « full-ceramic »</i>	136
<i>Figure IV-3 : Conditions de simulations numériques in vivo</i>	137
<i>Figure IV-4 : Niveaux de contraintes principales maximale en fausses couleurs sur le plateau inférieur (gauche) et supérieur (droite) dans les conditions de simulations évoquées plus haut (charge appliquée : 10 kN)</i>	138
<i>Figure IV-5 : Résultats de simulations numériques : zoom sur la base de la quille, plateau inférieur</i>	138
<i>Figure IV-6 : Assemblage des parties céramique et métallique du design hybride</i>	139
<i>Figure IV-7 : Améliorations amenées par le second design ; gauche : plateau inférieur, droite : plateau supérieur</i>	140
<i>Figure IV-8 : Niveaux de contraintes en fausses couleurs sur le plateau inférieur (gauche) et supérieur (droite) dans les conditions de simulations évoquées plus haut pour le second design (charge appliquée : 10 kN)</i>	140
<i>Figure IV-9 : Design des pièces de maintien en AU4G</i>	143
<i>Figure IV-10 : Résultats des simulations numériques sur le plateau inférieur avec l'os (gauche) et les pièces de maintien (droite) – Charge appliquée : 10 kN</i>	144
<i>Figure IV-11 : Montage pour le test multiphysique</i>	145

<i>Figure IV-12 : Séquence de fatigue du test multiphysique - durée estimée : environ 12 jours</i>	146
<i>Figure IV-13 : Courbes charge/déplacement (de la traverse) pour les deux extrema relevés</i>	147
<i>Figure IV-14 : Images d'un implant 3Y-TZP, premier design, après essai statique jusqu'à rupture – face supérieure (gauche) et inférieure (droite) du plateau inférieur de l'implant (partie convexe)</i>	148
<i>Figure IV-15 : Image MEB d'un défaut initiateur de rupture sur la partie inférieure d'un implant 3Y-TZP après rupture statique</i>	148
<i>Figure IV-16 : Système de décoaptation au repos (haut) et à l'état décoapté (bas)</i>	150
<i>Figure IV-17 : Séquence de test multiphysique après validation. Sous la figure sont indiqués les nombres totaux de cycles atteints à la fin du test pour chaque type de sollicitation – durée totale estimée : environ 6 mois</i>	152
<i>Figure V-1 : Schéma du test multiphysique, avec occurrence des caractérisations en cours de test</i>	162
<i>Figure V-2 : Observations au microscope optique (haut), interférométrie (gauche) et contraste Nomarski (droite) de la surface d'un échantillon TiZb (partie convexe de l'implant)</i>	163
<i>Figure V-3 : Observations au MEB (haut), en interférométrie (bas à gauche) et Nomarski (bas à droite) de la surface d'un échantillon YZOc (partie concave de l'implant)</i>	164
<i>Figure V-4 : Observation en interférométrie de la surface d'un échantillon YZOc</i>	165
<i>Figure V-5 : Observations au microscope optique (haut), interférométrie (gauche) et contraste Nomarski (droite) de la surface d'un échantillon CZOb</i>	166
<i>Figure V-6 : Observations au microscope optique (haut), interférométrie (gauche) et contraste Nomarski (droite) de la surface d'un échantillon CZOc</i>	167
<i>Figure V-7 : Observations au microscope optique (haut), interférométrie (milieu) et contraste Nomarski (bas) de la surface de deux échantillons YZNb</i>	168
<i>Figure V-8 : Observations au microscope optique (haut), interférométrie (gauche) et contraste Nomarski (droite) de la surface d'un échantillon YZnc</i>	169
<i>Figure V-9 : Observations au microscope optique (haut), interférométrie (gauche) et MEB (droite) de la surface d'un échantillon LZNb</i>	170
<i>Figure V-10 : Observations au microscope optique (haut), interférométrie (gauche) et MEB (droite) de la surface d'un échantillon LZnc</i>	171
<i>Figure V-11 : Schéma de principe des trois clearances possibles</i>	173
<i>Figure V-12 : Valeur de la contrainte maximale principale en traction en fonction de la clearance pour chaque design – charge appliquée : 10 kN</i>	174
<i>Figure V-13 : Localisation de la contrainte maximale principale en traction pour le design 1 partie concave (gauche) et convexe (droite)</i>	174
<i>Figure V-14 : Localisation de la contrainte maximale principale en traction pour le design 2 partie convexe pour le cas n°1 (gauche) et n°2 (droite)</i>	175
<i>Figure V-15 : Localisation de la contrainte maximale principale en traction pour le design 2 partie concave</i>	175
<i>Figure V-16 : Implant TiZ après un million de cycles de fatigue</i>	178
<i>Figure V-17 : Implant TiZ après sollicitation statique jusqu'à 3,5 kN</i>	179
<i>Figure V-18 : images MEB des fissures observées sur échantillons TiZc</i>	179

<i>Figure V-19 : Assemblage des implants hybrides TiZb</i>	180
<i>Figure V-20 : Plan de construction de l'assemblage TiZb</i>	180
<i>Figure V-21 : Image reconstruite de l'assemblage TiZb en tomographie X</i>	181
<i>Figure V-22 : Photos des échantillons YZO-40 (gauche) et YZO-5 (droite) après 10 M de cycles de fatigue cyclique – zone de contact en rouge</i>	182
<i>Figure V-23 : Sphéricité de YZO-5b mesurée par profilométrie (échelle de couleur : écart à la sphéricité attendue en chaque point de la sphère, μm)</i>	182
<i>Figure V-24 : Zone de contact de l'échantillon YZO-40b en Nomarski – de 10 à 40 M cycles de fatigue</i>	183
<i>Figure V-25 : Suivi par MEB de la zone de décoaptation en fonction du nombre de cycles de décoaptation pour chaque échantillon</i>	184
<i>Figure V-26 : Évolution de la taille de la zone de décoaptation en fonction du nombre de cycles de décoaptation</i>	185
<i>Figure V-27 : Cycles charge-déplacement en décoaptation. Les cycles n°1 et 3000 sont représentés ici pour l'échantillon YZO-40</i>	186
<i>Figure V-28 : Image d'interférométrie optique (gauche) et de microscopie optique (droite) de la surface de l'échantillon YZO-5b après usure (zone usée à droite)</i>	187
<i>Figure V-29 : Profils réalisés en interférométrie optique sur YZO-5b</i>	187
<i>Figure V-30 : Évolution du taux de phase monoclinique en surface pour l'échantillon YZO-40 au cours du test multiphysique pour trois zones différentes</i>	188
<i>Figure V-31 : Évolution du taux de phase monoclinique en surface pour l'échantillon YZO-5 au cours du test multiphysique pour trois zones différentes</i>	189
<i>Figure V-32 : Rupture de YZO-40b entre 20 et 30 M de cycles de fatigue cyclique</i>	190
<i>Figure V-33 : Fissure sur l'implant CZO300c après 10 millions de cycles de fatigue cyclique (à droite : observation en interférométrie optique)</i>	191
<i>Figure V-34 : Fissure sur l'implant CZO315c après 10 millions de cycles de fatigue cyclique (à droite : observation en interférométrie optique)</i>	191
<i>Figure V-35 : Charges à rupture en fonction de la clearance pour les implants YZO testés en statique</i>	194
<i>Figure V-36 : Implant YZO25b après test statique</i>	194
<i>Figure V-37 : Charges à rupture en fonction de la clearance pour les implants YZN testés en statique</i>	195
<i>Figure V-38 : Implant YZN435c après test statique – fissures mises en évidence par un pénétrant rouge de ressuage</i>	195
<i>Figure V-39 : Charges à rupture en fonction de la clearance pour les implants LZN testés en statique</i>	196
<i>Figure V-40 : Implant LZN130c après test statique</i>	196
<i>Figure V-41 : Charges moyennes à rupture pour les échantillons YZO et YZN testés en statique (les barres d'erreur représentent les valeurs min et max des charges à ruptures mesurées)</i>	197
<i>Figure V-42 : Charges moyennes à rupture pour les échantillons YZN et LZN testés en statique (les barres d'erreur représentent les valeurs min et max des charges à ruptures mesurées)</i>	198
<i>Figure V-43 : Zone de glissement entre les deux parties de l'implant</i>	200

<i>Figure V-44 : Images Nomarski et cycles de décoaptation pour chaque matériau (en abscisses le déplacement en mm, en ordonnées la charge en kN) de 10 à 100 cycles</i>	201
<i>Figure V-45 : CZO335c après 100 cycles de décoaptation</i>	202
<i>Figure V-46 : Taille de la zone de décoaptation en fonction du nombre de cycles pour chaque matériau considéré</i>	202
<i>Figure V-47 : Images Nomarski et cycles de décoaptation YZN (en abscisses le déplacement en mm, en ordonnées la charge en kN) de 500 à 1000 cycles</i>	203

Index Des Tableaux

Tableau I-1 : Récapitulatif des amplitudes de mouvement mesurées dans la littérature	18
Tableau I-2 : Exemples de modèles d'implants lombaires (Galbusera et al. 2008) (Sanofi n.d.)	27
Tableau I-3 : Efforts (en pourcentage du poids du corps) subis par la hanche lors de la marche et de la descente d'escaliers trouvés dans la littérature, les références sont indiquées dans le tableau	34
Tableau I-4 : Comparatif des principales propriétés de la 3Y-TZP et de la 12Ce-TZP (Gremillard 1993)	47
Tableau II-1 : Comparaison des deux méthodes de mesure de V_m	69
Tableau III-1 : Taille de grains de chaque phase en fonction de la température de frittage de la 11,5Ce_longlife	99
Tableau III-2 : Résistance à rupture pour deux nuances de composite présentant deux états de surface différents – frittage 1500°C – 1h	103
Tableau III-3 : Modules de Weibull des nuances 11Ce_longlife_D et 11,5Ce_longlife_D à l'état brut et poli, mesurés en flexion 4 points sur 30 échantillons - frittage 1500°C – 1h	111
Tableau III-4 : Résultats de suivi du taux de phase monoclinique – état initial	115
Tableau III-5 : Photos des échantillons à l'état initial, après préparation des surfaces	122
Tableau III-6 : Paramètres $L^*a^*b^*$ pour chaque matériau et chaque surface avant stérilisation avec les couleurs correspondant	123
Tableau III-7 : Photos des échantillons à l'état initial, avant et après stérilisation gamma	124
Tableau III-8 : Paramètres $L^*a^*b^*$ de la 3Y-TZP pour chaque surface avant et après stérilisation avec les couleurs correspondant	124
Tableau III-9 : Paramètres $L^*a^*b^*$ de la 12Ce-TZP et du composite 11Ce_longlife_D pour chaque surface avant et après stérilisation avec les couleurs correspondant	125
Tableau III-10 : Photos des échantillons de 3Y-TZP après les différentes étapes de l'étude : initial, stérilisation gamma, vieillissement hydrothermal (1h) et vieillissement sec (1h)	125
Tableau III-11 : Paramètres $L^*a^*b^*$ de la 3Y-TZP pour chaque surface avant et après stérilisation gamma avec les couleurs correspondant	126
Tableau III-12 : Paramètres $L^*a^*b^*$ de la 12Ce-TZP pour la surface sablée/marquée avant et après stérilisation avec les couleurs correspondant avant et après vieillissement	126
Tableau V-1 : Récapitulatif des échantillons reçus	161
Tableau V-2 : Récapitulatif des états de surface de chaque type d'implant	171
Tableau V-3 : Récapitulatif des échantillons reçus, avec les clearances associées	176
Tableau V-4 : Tests envisagés sur les implants disponibles	177
Tableau V-5 : Récapitulatif des tests multiphysiques	192
Tableau V-6 : Échantillons testés en statique	193

