

## TABLE DES MATIÈRES

	Page
INTRODUCTION .....	1
CHAPITRE 1 REVUE DE LITTÉRATURE ET OBJECTIFS DE LA RECHERCHE .....	3
1.1 Mise en contexte .....	3
1.1.1 Définition des biomatériaux.....	3
1.1.2 Propriétés physiques et mécaniques recherchées pour la conception d'un biomatériau .....	3
1.1.3 Structures et propriétés mécaniques des os humains .....	5
1.1.3.1 Structure hiérarchique de l'os humain .....	5
1.1.3.2 Macrostructure et microstructure de l'os .....	7
1.1.3.3 Propriétés mécaniques des os humains .....	9
1.2 Les implants métalliques.....	10
1.2.1 Types de métaux et alliages utilisés comme implants .....	11
1.2.2 Comparaison des propriétés physiques et mécaniques des alliages biomédicaux.....	17
1.2.2.1 Biocompatibilité.....	19
1.2.2.2 Problématique de la rigidité .....	19
1.2.2.3 Comportement élastique non linéaire .....	21
1.3 Les alliages à mémoire de forme à base de Ti-Nb.....	22
1.4 Les mousses métalliques.....	25
1.4.1 Propriétés recherchées lors de l'élaboration de mousses métalliques pour des applications biomédicales .....	27
1.4.2 Méthodes de fabrication communes des mousses métalliques à pores ouverts possiblement utilisables pour des applications biomédicales .....	29
1.4.3 Comparaison des méthodes de fabrication .....	34
1.5 Définition des objectifs de recherche.....	37
CHAPITRE 2 FABRICATION, MORPHOLOGY AND MECHANICAL PROPERTIES OF TI AND METASTABLE TI-BASED ALLOY FOAMS FOR BIOMEDICAL APPLICATIONS .....	39
2.1 Avant-propos.....	39
2.2 Résumé (français) .....	39
2.3 Abstract.....	40
2.4 Introduction.....	41
2.5 Materials and methods .....	43
2.5.1 Foam fabrication using space-holder technique .....	43
2.5.1.1 Feedstock materials.....	43
2.5.1.2 Mixing.....	45
2.5.1.3 Pressing.....	45
2.5.1.4 Space-holder pyrolysis.....	45
2.5.1.5 Sintering.....	46

	2.5.1.6 Thermal treatment.....	46
2.5.2	Foam characterization.....	46
	2.5.2.1 Phase constituents.....	46
	2.5.2.2 Surface oxide film composition.....	47
	2.5.2.3 Morphology.....	47
	2.5.2.4 Mechanical properties.....	55
2.6	Results.....	56
	2.6.1 Foam fabrication: Porosity.....	56
	2.6.2 Foam characterisation.....	57
	2.6.2.1 Phase constituents.....	57
	2.6.2.2 Surface oxide film composition.....	59
	2.6.2.3 Morphology.....	62
	2.6.2.4 Mechanical properties.....	66
2.7	Discussion.....	71
	2.7.1 Morphology.....	72
	2.7.2 Mechanical properties.....	73
2.8	Conclusion.....	74
2.9	Acknowledgements.....	75
2.10	References.....	75
	CONCLUSION.....	81
ANNEXE I	DÉVELOPPEMENT DE LA TECHNOLOGIE DE FABRICATION DES MOUSSES MÉTALLIQUES À BASE DE TITANE ET D'ALLIAGES DE TITANE MÉTASTABLES.....	85
	LISTE DE RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	93

## LISTE DES TABLEAUX

		Page
Tableau 1.1	Exemple de biomatériaux et leurs applications Tiré et adapté de Agrawal (1998) .....	5
Tableau 1.2	Propriétés mécaniques en compression de l'os humain Tiré de (Currey, 2012; Gibson, 2005; Hansen et al., 2008; Morgan et Keaveny, 2001; Ratner et al., 2004) .....	10
Tableau 1.3	Alliages orthopédiques développés et/ou employés comme implants ("E" est le module de rigidité, "Sy" est la limite élastique et "Su" est la limite ultime) Tiré et adapté de Long et Rack (1998) .....	15
Tableau 1.4	Comparaison de certaines caractéristiques des matériaux orthopédiques d'implantation métalliques Tirée et adaptée de Davis (2003) .....	18
Tableau 1.5	Résumé des avantages et inconvénients des diverses méthodes de fabrication de mousses métalliques pour des applications biomédicales .....	36
Tableau 2.1	Chemical composition of the TNZ and TNT alloys .....	43
Tableau 2.2	Results from Figure 2.4 distributions (metallographic image of Figure 2) .....	52
Tableau 2.3	TNZ surface composition depending on its state in the fabrication process .....	61



## LISTE DES FIGURES

		Page
Figure 1.1	Organisation structurale hiérarchique de l'os Tirée et adaptée de Rho, Kuhn-Spearing et Zioupos (1998).....	7
Figure 1.2	Macrostructure de l'os Tirée et adaptée de National Institutes of Health (2012).....	9
Figure 1.3	Relation entre la résistance à la polarisation et la biocompatibilité des éléments purs, alliage Co–Cr et aciers inoxydables Tirée de Niinomi (1999).....	11
Figure 1.4	Diagramme de phases pseudo binaire du titane et du stabilisateur $\beta$ Tirée de Bania (1994).....	14
Figure 1.5	Transformation typique d'un spécimen d'alliage à mémoire de forme en fonction de la température (contrainte constante) Tirée de Davis (2003).....	17
Figure 1.6	Module de rigidité des métaux communément utilisés dans le domaine biomédical Tirée et adaptée de Geetha et al. (2009).....	20
Figure 1.7	Radiographies des tibias de lapin après 24 semaines d'implantation des différents implants métalliques Tirée de Niinomi (2008).....	21
Figure 1.8	Comparaison du comportement mécanique de l'acier inoxydable 316L, des alliages à base de cobalt, du titane pur, du nitinol et de l'os trabéculaire Tirée et adaptée de Dubinskiy (2013).....	22
Figure 1.9	Diagramme d'équilibre Ti–Nb calculé Tirée de (Hari Kumar, Wollants et Delacy, 1994).....	23
Figure 1.10	Effet de la concentration en Nb sur l'allongement maximum de transformation martensitique (a) et sur la température de transformation martensitique (b) Tirée de Kim et al. (2006b).....	24
Figure 1.11	Effet de la concentration en Zr, Ta et O sur la température de transformation martensitique des alliages Ti–22at.%Nb Tirée de Miyazaki, Kim et Hosoda (2006).....	25
Figure 1.12	Vue de coupe de l'interface entre le substrat et la couche superficielle poreuse Tirée de Ryan, Pandit et Apatsidis (2006).....	26

Figure 1.13	Mousses métalliques commerciales actuellement disponibles: constituée de titane (a) le nom du produit est Pliviopore <sup>®</sup> du fabricant Synthes Inc., et de tantale (b) le nom du produit est Trabecular metal-TM <sup>®</sup> du fabricant Zimmer Inc Tirée de Blanco et al. (2011).....	27
Figure 2.1	Space-holder processing route and the foam manufacturing heating sequence .....	44
Figure 2.2	TNZ foam (P=0.47) image analysis sequence: (a) 25X metallography; (b) the same image as in (a) but with TH=78; (c) binarized image (pores are white).....	49
Figure 2.3	Definition of the morphology-related metrics.....	50
Figure 2.4	TNZ foam (P=0.47) distributions of the pore morphology metrics: (a) Pore size (D); (b) Form factor (F) and Roundness (R); Threshold TH=78 .....	51
Figure 2.5	Metallographic picture of a TiCp foam sample (25X); Processed image with an incremented threshold value: b) TH=64, c) TH=79 and d) TH=109 .....	52
Figure 2.6	Pore size distribution obtained from 12 metallographic pictures of a single TiCp foam sample with incremented threshold value (TH in brackets) (P = 0.517 from Archimedes's method).....	53
Figure 2.7	(a) Cumulative intrusion as a function of pore-throat size for a TiCp foam (P≈0.517) and (b) Comparison between the intrusion-measured and the Archimedes measured porosities .....	54
Figure 2.8	Compression test of a TNT foam with P=0.406 .....	56
Figure 2.9	Porosity as a function of the PMMA volume fraction for TiCp, TNT and TNZ foams .....	57
Figure 2.10	TNZ (a) and TNT (b) foams (P≈0,3) X-ray diffractograms in as-sintered and annealed states.....	58
Figure 2.11	Survey spectrum and spectrum of the binding energy region of C1s electrons obtained from the TNZ foam (a) and the sieved powder (b) ...	60
Figure 2.12	SEM pictures of the TiCp foam as-sintered surface (P≈0.5) with magnification of 25X (a), 100X (b) and 300X (c) .....	62
Figure 2.13	Pore size and pore-throat size distributions as functions of foams' porosity for TiCp (a), (b), TNZ (c), (d) and TNT (e), (f).....	64

Figure 2.14	Pore form factor as functions of foam porosity for TiCp (a), TNZ (b) and TNT (c).....	65
Figure 2.15	Apparent properties of the as-sintered TiCp, TNT and TNZ foams as functions of their porosity: $E^*(a)$ ; $\sigma_y^*(b)$ ; $\sigma_{0.4}^*(c)$ .....	67
Figure 2.16	Comparison of the compression behaviour of the as-sintered and annealed TNZ foams ( $P=0.31\pm 0.005$ ) (a) and TNT foams ( $P=0.30\pm 0.01$ ) (b).....	69
Figure 2.17	Apparent properties of the as-sintered and annealed TNZ foams (600°C 1h) as functions of their porosity: $E^*(a)$ ; $\sigma_y^*(b)$ ; $\sigma_{0.4}^*(c)$ (In Figure 2.17c the samples with $P=0.49$ and $P=0.57$ did not reached $\epsilon=0.4$ ; they are the maximum stresses obtained before sample failure at $\epsilon=0.14$ and $\epsilon=0.26$ respectively) .....	70
Figure 2.18	Pore and pore-throat size distribution, Young's modulus and yield stress as a function of porosity for (a) TiCp, (b) TNZ and (c) TNT .....	71





## LISTE DES ABRÉVIATIONS, SIGLES ET ACRONYMES

AMF	Alliage à mémoire de forme
$M_s$	Température de début de la transformation martensitique
$M_f$	Température de fin de la transformation martensitique
$A_s$	Température de début de la transformation martensitique inverse
$A_f$	Température de fin de la transformation martensitique inverse
TiCp	Titane commercial pur
TNZ	Alliage à base de titane métastable Ti-Nb-Zr
TNT	Alliage à base de titane métastable Ti-Nb-Ta
PMMA	Polyméthacrylate de méthyle
at.%	Pourcentage atomique
MEB	Microscope électronique à balayage
RT	Température ambiante (room temperature)
$T_m$	Température de fusion (melting temperature)
XPS	Spectroscopie photoélectronique par rayons X (X-ray photoelectron spectroscopy)
SEM	Microscope électronique à balayage (scanning electron microscope)
XRD	Diffraction de rayons X (X-ray diffraction)



## LISTE DES SYMBOLES ET UNITÉS DE MESURE

$E$ , GPa	Module de Young
$S_y$ , MPa	Limite élastique
$S_u$ , MPa	Limite ultime
$\delta_y$ , mm/mm	Allongement à la limite élastique
$\delta_u$ , mm/mm	Allongement à la rupture
$\varepsilon$ , mm/mm	Déformation
$H$ , mm	Hauteur de l'échantillon
$R$ , mm	Rayon de l'échantillon
$T$ , °C	Température de la chambre de frittage
$\bar{d}_{10}$ , $\mu\text{m}$	Diamètre où 10% de la distribution de particules est de taille inférieure
$\bar{d}_{50}$ , $\mu\text{m}$	Diamètre médian de la distribution de particules
$\bar{d}_{90}$ , $\mu\text{m}$	Diamètre où 90% de la distribution de particules est de taille inférieure
$T_{\text{onset}}$ , °C	Température de transition
$\lambda_{\text{CuK}\alpha}$ , Å	Longueur d'onde du rayonnement X
$P$	Taux de porosité
TH	Seuil de détermination du niveau de gris
$D_{\text{eq}}$ , $\mu\text{m}$	Diamètre équivalent des pores
$D_{10}$ , $\mu\text{m}$	Diamètre où 10% de la distribution des pores est de taille inférieure
$D_{50}$ , $\mu\text{m}$	Diamètre médian de la distribution des pores
$D_{90}$ , $\mu\text{m}$	Diamètre où 90% de la distribution des pores est de taille inférieure

## XXII

$F_{10}$	Facteur de forme associé à $D_{10}$
$F_{50}$	Facteur de forme associé à $D_{50}$
$F_{90}$	Facteur de forme associé à $D_{90}$
$R_{10}$	Rondeur associée à $D_{10}$
$R_{50}$	Rondeur associée à $D_{50}$
$R_{90}$	Rondeur associée à $D_{90}$
$d_{10}, \mu\text{m}$	Diamètre d'interconnexion des pores où 10% de la distribution est de taille inférieure
$d_{50}, \mu\text{m}$	Diamètre d'interconnexion des pores médian de la distribution
$d_{90}, \mu\text{m}$	Diamètre d'interconnexion des pores où 90% de la distribution est de taille inférieure
$\sigma_y^*, \text{MPa}$	Limite élastique en compression des mousses
$\sigma_{0.4}^*, \text{MPa}$	Contrainte de compression des mousses à $\varepsilon = 0.4$
$E^*, \text{GPa}$	Module de Young en compression des mousses

## INTRODUCTION

Les matériaux actuellement utilisés comme implants orthopédiques pour le remplacement des os, tel que le remplacement total de la hanche et du genou sont constitués de métaux et d'alliages métalliques. Ces matériaux ont cependant un module de rigidité supérieur par rapport à celui de l'os humain. Cette différence de rigidité a pour effet que l'effort lors de chargements est repris davantage par l'implant et l'os entourant l'implant n'est pas suffisamment sollicité mécaniquement. La conséquence de cette situation est la résorption de la masse osseuse autour de l'implant menant à l'assouplissement de la connexion os-implant, puis ultimement à l'échec de l'implant. Le phénomène par lequel la masse osseuse entourant l'implant n'est plus assez contrainte est communément appelé : *Stress shielding*.

Les métaux et alliages métalliques sont tout de même utilisés comme implants orthopédiques dus à leurs excellentes propriétés mécaniques et résistance à la corrosion. Ce ne sont cependant pas tous les métaux qui peuvent servir d'implants. La discrimination parmi les matériaux conventionnels d'ingénierie est réalisée principalement en fonction de la biocompatibilité de ceux-ci. Cette exigence de biocompatibilité et de résistance mécanique oriente le choix des matériaux vers trois principales familles de métaux et d'alliages : les alliages CoCr, les aciers inoxydables et les alliages à base de titane. Parmi ceux-ci, les alliages à base de titane se démarquent par leur faible densité et rigidité, leur excellente biocompatibilité, leur résistance mécanique élevée ainsi que leur résistance à l'usure et à la fatigue. De plus, certains alliages de titane possèdent une microstructure métastable. Cette caractéristique permet un ajustement supplémentaire de leurs propriétés mécaniques, dont un assouplissement significatif de la rigidité, par l'application d'un traitement thermique approprié. Cette modification des propriétés mécaniques est due à la superélasticité provoquée par la transformation martensitique réversible  $\beta \rightarrow \alpha''$ .

Les implants constitués de titane restent toutefois plus rigides que l'os humain. Une solution à ce problème est de produire des implants de titane poreux, appelés mousses métalliques.

Ces implants poreux sont beaucoup plus souples et permettent de se rapprocher, voire répliquer les propriétés mécaniques des os, évitant ainsi le problème de résorption osseuse associé au *stress-shielding*. En plus d'être plus souples par rapport aux implants conventionnels, les mousses métalliques sont constituées de pores ouverts en surface et interconnectés dans la matière. Cette caractéristique permet la circulation de fluides corporels à travers l'implant et l'ostéointégration, garantissant un ancrage adéquat entre l'implant à l'os.

Cette étude porte sur le développement de la technologie de fabrication et la caractérisation morphologique et mécanique des mousses à base de titane et d'alliages de titane métastables Ti-Nb-Zr et Ti-Nb-Ta pour leur utilisation comme implants orthopédiques. Dans un premier temps, la fabrication des mousses par le frittage de poudre métallique avec un matériau-espaceur, un procédé issu de la métallurgie des poudres, est expliquée en détails. Ensuite, une analyse comparative des mousses produites à partir de la même technologie, mais provenant des différents matériaux est effectuée par rapport à leur morphologie et leurs propriétés mécaniques. La possibilité de leur utilisation comme implants orthopédiques est finalement évaluée.

## CHAPITRE 1

### REVUE DE LITTÉRATURE ET OBJECTIFS DE LA RECHERCHE

#### 1.1 Mise en contexte

##### 1.1.1 Définition des biomatériaux

L'homme a utilisé à toutes les époques diverses sortes de matériaux afin de restaurer les parties de son corps affectées par les maladies ou les blessures (dentisterie en or, jambe de bois, œil de verre, etc.) (Agrawal, 1998). Bien que cette technologie ait des millénaires d'évolution, elle n'est toujours pas optimale. Il persiste encore certaines problématiques liées à l'écart entre les propriétés physiques et mécaniques des biomatériaux et les tissus du corps humain, telles que la biocompatibilité, la rigidité, la résistance à l'usure, etc.

Une définition communément employée pour définir ce qu'est un biomatériau s'inscrit comme suit: tout matériau utilisé pour remplacer ou bien restaurer les fonctions d'un tissu de l'organisme et est continuellement ou de façon intermittente en contact avec les fluides de l'organisme (Agrawal, 1998). À partir de cette définition, les bases concernant les conditions d'utilisation et les attentes envers ces matériaux sont posées. De plus, celle-ci exclut tous autres types d'appareils utilisés comme prothèses (ex. appareil auditif, jambe artificielle, etc.) ou outils de chirurgie (scalpel, pince, etc.).

##### 1.1.2 Propriétés physiques et mécaniques recherchées pour la conception d'un biomatériau

Les biomatériaux sont introduits dans le corps humain. Ce faisant, il y aura une interaction continue entre ce nouvel élément et son environnement, dû au fait qu'il soit exposé aux fluides corporels. Cette condition implique de grandes restrictions au niveau de certains éléments cancérigènes ou toxiques. Outre cette condition, un biomatériau utilisé comme

implant dans le corps humain doit détenir plusieurs caractéristiques essentielles. Celles-ci sont énumérées dans la liste suivante (Davis, 2003):

- Une composition chimique biocompatible, de sorte qu'il n'ait pas une réaction de rejet par les tissus de l'organisme;
- Une excellente résistance à la dégradation (ex. Résistance à la corrosion pour les métaux, résistance à la dégradation biologique des polymères);
- Une résistance mécanique convenable ainsi qu'une endurance élevée aux chargements cycliques;
- Une faible rigidité, de façon à éviter la résorption de la masse osseuse autour de l'implant;
- Une grande résistance à l'usure, pour éviter la formation de débris dans l'organisme.

En plus de ces caractéristiques propres aux conditions médicales, ces matériaux doivent être aisément produits et le plus abordable possible.

Il existe plusieurs types de matériaux actuellement utilisés comme implants. Ceux-ci se divisent principalement en fonction de l'utilisation faite de ces matériaux.



Le Tableau 1.1 résume certaines applications :

Tableau 1.1 Exemple de biomatériaux et leurs applications  
Tiré et adapté de Agrawal (1998)

<b>Application</b>	<b>Matériaux</b>
Cœur et composante du cœur	Polyesters, silicones, polyuréthane, carbone, téflon, aciers inoxydables
Système squelettique	aciers inoxydables, alliages de titane, alliages de cobalt-chrome, polyéthylène, silicones, acide polylactique, acide polyglycolique, collagène, hydroxyapatite, calcium phosphate
Ophthalmologie	poly(méthacrylate de méthyle), hydrogels, silicone-acrylate

Les biomatériaux se divisent communément en quatre catégories : les métaux, les polymères, les céramiques et les matériaux naturels. Dans le cadre de cette recherche, seulement les implants métalliques seront abordés, puisque cette catégorie d'implant est probablement la plus couramment utilisée lors des chirurgies les plus communes.

### 1.1.3 Structures et propriétés mécaniques des os humains

#### 1.1.3.1 Structure hiérarchique de l'os humain

L'os est composé d'une multitude d'arrangements structuraux, qui diffèrent également dépendamment de l'ordre de grandeur en question. Ces structures travaillent de concert de façon à remplir des fonctions diverses; tels que le support structural, la protection et l'emmagasinement de cellules régénératrices, etc. L'ordre de grandeur est très important lors de l'analyse structurale des os, puisque leur structure est hiérarchique et complexe. Ce faisant,

toutes les techniques utilisées pour définir les propriétés des os ont leur propre résolution et donnent des résultats liés à cet ordre de grandeur. Une combinaison des techniques est donc nécessaire pour déterminer les structures et les propriétés des os. Ces techniques sont, par exemple, la microscopie optique (niveau du micromètre), la microscopie électronique (niveau du nanomètre) et les rayons X (niveau du Ångstrom). De plus, les essais mécaniques conventionnels de petits spécimens mesurent les propriétés mécaniques des os sur une centaine de micromètres. Pour comprendre les propriétés mécaniques des os, il faut donc connaître les propriétés mécaniques des phases les composant, ainsi que la relation structurelle entre eux, aux différents niveaux hiérarchiques de l'organisation structurale. Ces niveaux hiérarchiques de l'organisation structurale sont : (1) la macrostructure: l'os trabéculaire et cortical; (2) la microstructure (de 10 à 500  $\mu\text{m}$ ): système de Havers, ostéons, trabécule; (3) la submicrostructure (de 1 à 10  $\mu\text{m}$ ): os lamellaire; (4) la nanostructure (quelques centaines de nanomètres à 1  $\mu\text{m}$ ): collagène fibrillaire et minéraux incorporés; (5) la subnanostructure (en dessous de quelques centaines de nanomètres): structure moléculaire des éléments constitutants, tels que les minéraux, le collagène et les protéines organiques non collagéniques (Figure 1.1).

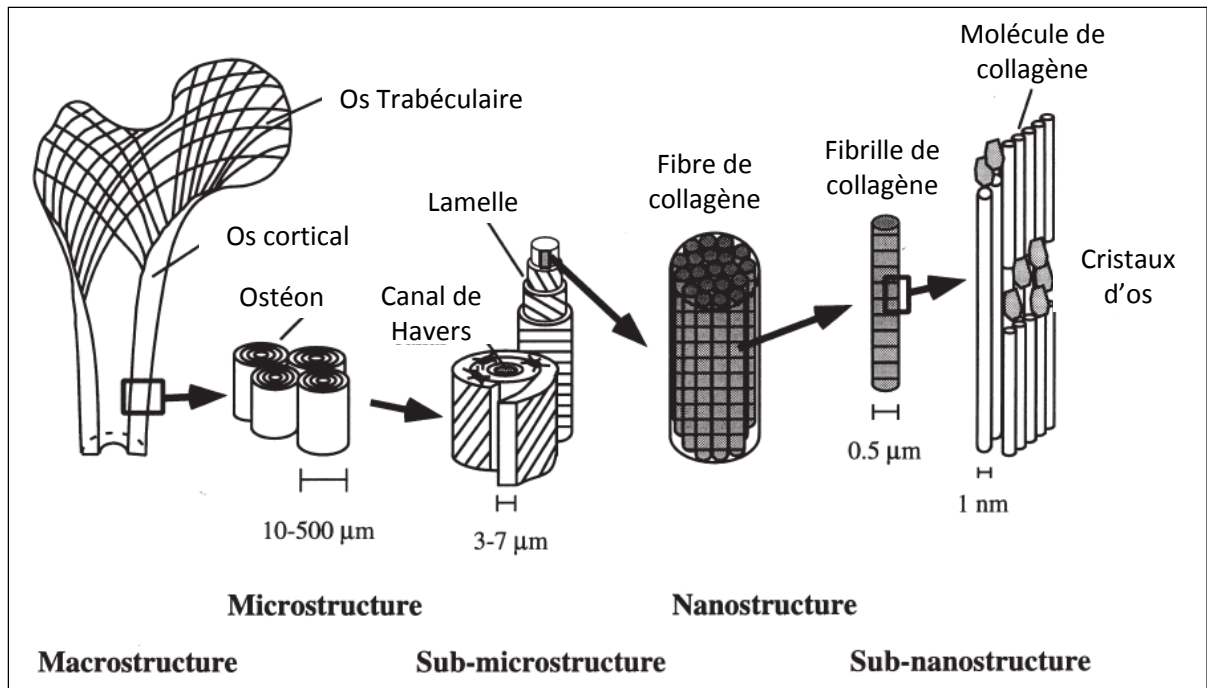


Figure 1.1 Organisation structurale hiérarchique de l'os  
Tirée et adaptée de Rho, Kuhn-Spearing et Zioupos (1998)

Cette organisation structurale hiérarchique a un arrangement et une orientation de ses constituants, faisant de l'os un matériau hétérogène et anisotrope. Il a donc été montré que les propriétés mécaniques des os varient en fonction du niveau structural. Par exemple, le module de Young de larges spécimens d'os cortical testés en traction se situent entre 14 et 20 GPa, tandis que la microflexion de spécimens d'os cortical a donné 5.4 GPa. Il n'est toutefois pas clair si cette divergence de résultats est due à la méthode d'essai ou à l'influence de la microstructure. De plus, le module de Young d'un ostéon a été mesuré par nanoindentation et approximé à 22 GPa, ce qui est près des propriétés de la macrostructure (Rho, Kuhn-Spearing et Zioupos, 1998).

### 1.1.3.2 Macrostructure et microstructure de l'os

Au niveau de la macrostructure, l'os se divise en deux parties distinguées: l'os cortical et l'os trabéculaire. Ces deux types d'os se différencient par leur niveau de porosité ou de densité. Sur une section de coupe, la fin d'un os long tel le fémur a une enveloppe d'os cortical dense

et très résistante avec un intérieur poreux et fragile, l'os trabéculaire, tel que montré à la Figure 1.2. Les os plats, telle la calotte crânienne, ont une structure en sandwich : des couches corticales denses en surface avec une mince couche spongieuse à l'intérieur. Certains chercheurs considèrent l'os cortical et l'os trabéculaire comme ayant la même morphologie et étant différenciables seulement au niveau de leur porosité ou densité. D'autres les considèrent comme étant deux matériaux différents (Rho, Kuhn-Spearing et Zioupos, 1998).

L'os cortical est constitué d'ostéons entassés, aussi appelé système de Havers. L'ostéon est en fait l'unité structurale de base de l'os compact, formée de lamelles osseuses concentriques, au centre desquelles se trouve le canal de Havers, qui contient des capillaires sanguins et du tissu conjonctif. Pour l'os cortical, les propriétés mécaniques sont grandement influencées par la porosité, le niveau de minéralisation et l'organisation de la matrice solide. En général, les valeurs de propriétés mécaniques de l'os cortical au niveau macroscopique varient d'un os à l'autre, autant que d'une région à l'autre d'un même os (Kernbaum et Grünfeld, 2001).

L'os trabéculaire est léger et moins dense que l'os cortical. Ce type d'os est fait de trabécules osseuses et contient la moelle de l'os. Les propriétés mécaniques de l'os trabéculaire sont variables sur la périphérie, sur la longueur de l'os et présentent aussi une variabilité significative entre les sujets. La différence entre les propriétés des divers os suggère aussi que la prédiction de ces propriétés ne peut pas être réalisée seulement en considérant la densité (Rho, Kuhn-Spearing et Zioupos, 1998).

Finalement, la différence entre les propriétés mécaniques d'un os à l'autre est beaucoup plus grande dans le cas de l'os trabéculaire que pour l'os cortical. Ces propriétés peuvent varier d'un facteur de 2 à 5. Cette variabilité entre propriétés mécaniques des divers os du corps humain peut s'expliquer par les différentes fonctions pour lesquelles chacun d'eux doit servir. De plus, les propriétés d'un type d'os en particulier ne peuvent être recueillies comme

étant une seule valeur. Ces données seront au mieux un ordre de grandeur qui reflète l'hétérogénéité d'une même région (Rho, Kuhn-Spearing et Zioupos, 1998).

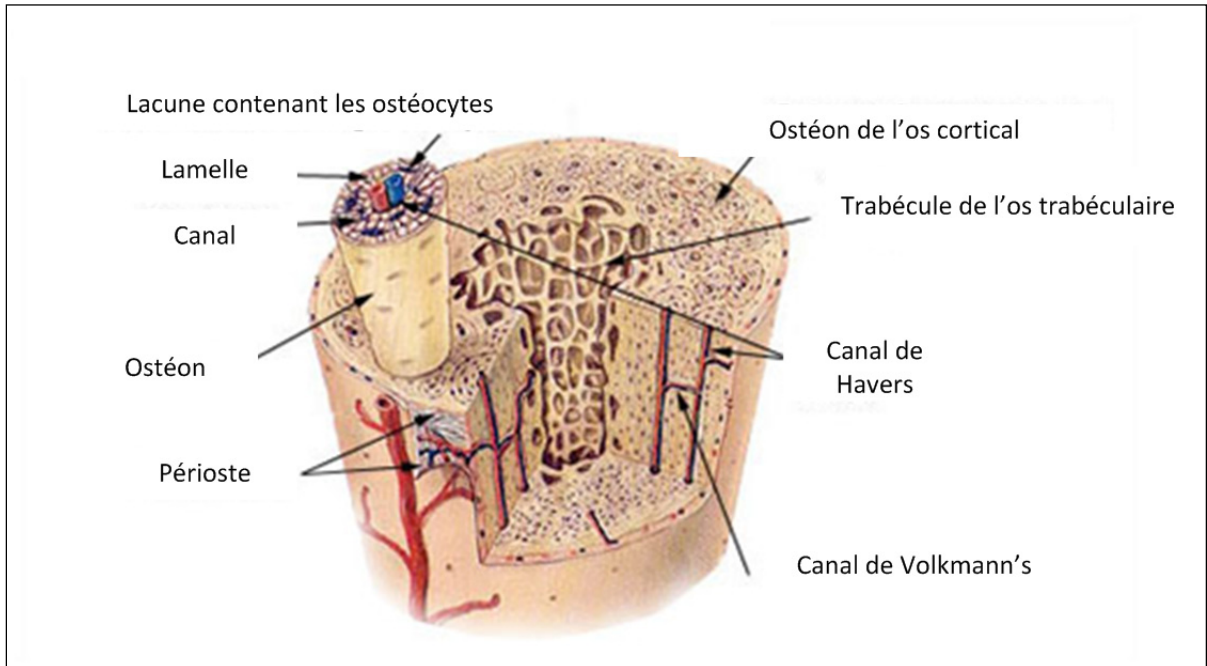


Figure 1.2 Macrostructure de l'os  
Tirée et adaptée de National Institutes of Health (2012)

### 1.1.3.3 Propriétés mécaniques des os humains

La caractérisation des propriétés mécaniques de l'os humain est relativement complexe. Plusieurs années d'études ont été menées afin d'acquérir une meilleure compréhension de son comportement lorsqu'il est sollicité mécaniquement, mais ce sujet reste tout de même contemporain (Bayraktar et al., 2004; Rho, Kuhn-Spearing et Zioupos, 1998; Rho, Tsui et Pharr, 1997). La complexité de l'analyse des propriétés mécaniques de l'os vient du fait que ce matériau est hétérogène et anisotrope. Celui-ci doit donc être modélisé comme étant une sorte de matériau composite (Mammone et Hudson, 1993). De plus, le niveau de minéralisation ainsi que la densité ont également un impact sur les propriétés mécaniques de l'os (Keller, Mao et Spengler, 1990; Mammone et Hudson, 1993). Le mode de chargement a

aussi un impact sur les propriétés mécaniques mesurées. Le Tableau 1.2 résume les propriétés mécaniques en compression de l'os humain.

Tableau 1.2 Propriétés mécaniques en compression de l'os humain  
Tiré de (Currey, 2012; Gibson, 2005; Hansen et al., 2008; Morgan et Keaveny, 2001; Ratner et al., 2004)

	Type d'os	
	Cortical	Trabéculaire
<b>E (GPa)</b>	5 – 30	0.01 – 3
<b>S<sub>y</sub> (MPa)</b>	60 – 160	0.5 – 20
<b>S<sub>u</sub> (MPa)</b>	160 – 400	0.5 – 100
<b>δ<sub>y</sub></b>	0.005 – 0.015	0.007 – 0.009
<b>δ<sub>u</sub></b>	0.01 – 0.09	*
* Données non disponibles		

Dans le cadre de ce travail, ces propriétés mécaniques seront utilisées comme valeurs cibles à atteindre (E) ou à surpasser (S<sub>y</sub>, S<sub>u</sub>, δ<sub>y</sub> et δ<sub>u</sub>).

## 1.2 Les implants métalliques

Les métaux et alliages servent de substituts passifs pour le remplacement des tissus durs, tels que le remplacement total de la hanche et du genou; pour l'aide à la guérison des fractures sous forme de plaques osseuses et de vis; comme dispositifs de fixation de la colonne vertébrale; implants dentaires; ceci en raison de leurs excellentes propriétés mécaniques et résistance à la corrosion. Certains alliages métalliques ont un rôle plus actif dans des dispositifs tels que les endoprothèses vasculaires, cathéters, fils orthodontiques et implants cochléaires (Srivastav, 2011).

Tous les métaux ne peuvent servir d'implants. La discrimination parmi les matériaux conventionnels d'ingénierie est réalisée principalement en fonction de la biocompatibilité. La Figure 1.3 donne un aperçu de la biocompatibilité de certains métaux et alliages.

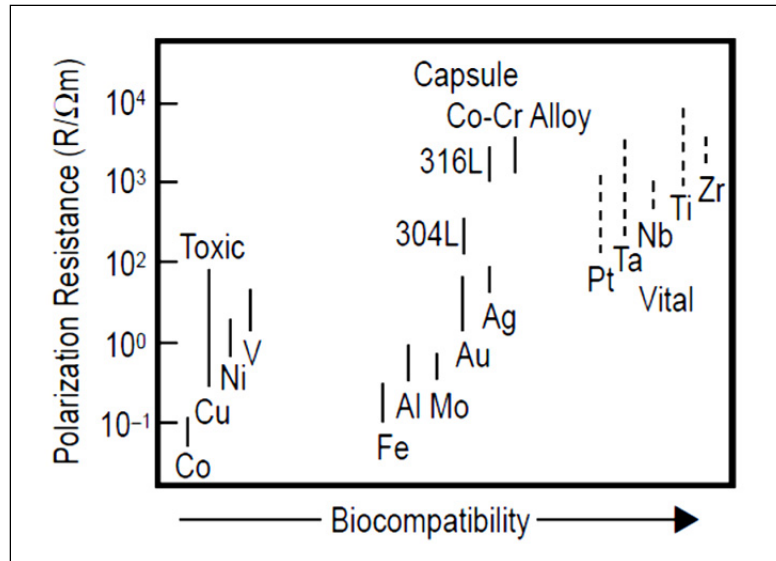


Figure 1.3 Relation entre la résistance à la polarisation et la biocompatibilité des éléments purs, alliage Co–Cr et aciers inoxydables  
Tirée de Niinomi (1999)

### 1.2.1 Types de métaux et alliages utilisés comme implants

Les métaux et alliages généralement utilisés comme implants sont l'acier inoxydable, les alliages à base de cobalt, les alliages à base de titane. D'autres métaux tels que le titane pur, les alliages à mémoire de forme (alliages Nickel–titane), les alliages de zirconium, le tantale et autres métaux précieux (Or, platine, etc.) sont également utilisés (Agrawal, 1998; Davis, 2003; Srivastav, 2011).

### **Acier inoxydable**

Plusieurs types d'acier inoxydable sont actuellement utilisés comme implants. Parmi ceux-ci, le 316L (ASTM F138, F139), grade 2 est le plus commun. Cet alliage d'acier de type austénitique (structure cubique à faces centrées) est composé en majeure partie de fer (60-65%), de chrome (17-20%) et de nickel (12-14%). La forte teneur en chrome de cet alliage produit une couche d'oxyde ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) stable et adhérente, lui conférant une bonne résistance à la corrosion (Ratner, 2004). Cette résistance à la corrosion n'est cependant pas assez bonne pour l'implantation d'éléments à long terme. Les pièces réalisées à partir de cet alliage sont généralement des vis, des plaques, des clous et des tiges faisant partie d'un système de fixation temporaire. La motivation d'utiliser le 316L comme implant vient du fait qu'il est abordable, disponible et facile à mettre en forme à l'aide de procédés de fabrication conventionnels (Davis, 2003).

### **Alliage à base de cobalt**

Quatre alliages à base de cobalt sont utilisés comme implant, le Co-28Cr-6Mo (ASTM F 75), le Co-20Cr-15W (ASTM F 90), le Co-28Cr-6Mo (ASTM F 799, produit différemment du ASTM F 75) et le Co-35Ni-20Cr-10Mo (ASTM F 75). Tout comme dans le cas des aciers inoxydables, leur forte teneur en chrome leur confère une résistance à la corrosion via une couche d'oxyde de chrome adhérente ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ). Néanmoins, la résistance à la corrosion des alliages à base de cobalt est reconnue comme étant supérieure à celle des aciers inoxydables. Ils sont utilisés entre autres comme prothèses de hanche, têtes fémorales, etc. (Davis, 2003)

### **Tantale commercialement pur**

Le tantale appartient à la famille des métaux réfractaires, tels le niobium, le molybdène et le tungstène. Ceux-ci détiennent les points de fusion les plus élevés de tous les métaux. Le tantale démontre également une excellente résistance à la corrosion et est l'un des métaux les plus biocompatibles, tel que montré à la Figure 1.3. Son usage comme implant dans le corps humain est varié : fils chirurgicaux, agrafes, plaques pour cranioplastie, etc. (Davis, 2003)



### **Zirconium commercialement pur**

Le zirconium s'autoprotège contre la corrosion en réagissant avec l'oxygène pour former une couche d'oxyde. Cette couche, lorsque brisée, se reforme instantanément. Cette caractéristique permet au zirconium d'être très résistant à la corrosion, en plus de bénéficier de la meilleure biocompatibilité parmi tous les autres métaux, tel que montré à la Figure 1.3. Son usage médical comme matière d'implantation se limite pour l'instant comme métal d'addition aux alliages de titane. (Davis, 2003)

### **Titane commercialement pur et alliages de titane**

Le titane détient plusieurs caractéristiques qui font de ce métal un très bon candidat pour les applications biomédicales. Premièrement, le titane est un métal à faible densité, soit équivalente à environ 60% celle de l'acier. En plus de cette faible densité, ce métal bénéficie d'excellentes propriétés mécaniques lorsqu'il est allié avec d'autres éléments. Ces propriétés mécaniques peuvent être améliorées encore davantage par écrouissage et traitement thermique. Pour ce qui est de la résistance à la corrosion, ce métal réagit avec l'oxygène et forme une couche protectrice à sa surface, semblablement au zirconium. Si cette couche se retrouve endommagée, elle se reforme instantanément (Davis, 2003). Cette caractéristique lui confère une des meilleures biocompatibilités, deuxième après le zirconium (Figure 1.3). Le titane est de plus en plus utilisé comme matériau d'implantation aussi due à sa rigidité inférieure à celle des autres métaux (Geetha et al., 2009).

Le titane possède une transformation allotropique de type martensitique aux environs de 882 °C. Ce changement cristallographique le fait passer d'une structure hexagonale pseudocompacte (phase  $\alpha$ ) à une structure cubique centrée (phase  $\beta$ ) à haute température. En fonction des éléments d'alliages et traitements thermiques, ce métal peut se diviser en quatre états métallurgiques principaux qui sont :  $\alpha$ , near- $\alpha$ ,  $\alpha+\beta$  ou  $\beta$  (Davis, 2003). Chacun de ces états a ses propriétés distinctes et est choisi selon l'utilisation prévue de l'alliage. Le contrôle des phases en présence dans l'alliage est tout d'abord réalisé à partir des éléments alliant qui se divisent en quatre catégories : alphasènes Al, O, N, C, betagènes isomorphes Mo, V, Nb,

Ta, betagènes eutectoïdes Fe, W, Cr, Si, Ni, Co, Mn, H et neutres Zr, Hf. Les alliages  $\alpha$  et near- $\alpha$  (présence de 5-10% de phase  $\beta$ , (Geetha et al., 2009)) détiennent une résistance à la corrosion supérieure, ceci cependant au détriment des propriétés mécaniques à température ambiante qui sont moindre comparativement aux autres alliages de titane. Les alliages  $\alpha+\beta$  (présence de 10-30% de phase  $\beta$ , (Geetha et al., 2009)) ont une résistance mécanique supérieure due à la présence simultanée des phases  $\alpha$  et  $\beta$ . Ces propriétés varient selon la proportion des phases ainsi qu'en fonction des traitements thermiques et thermo-mécaniques appliqués à l'alliage. Les alliages  $\beta$  (présence de plus de 30% de phase  $\beta$ , (Geetha et al., 2009)) détiennent une haute résistance mécanique, une bonne formabilité et un haut potentiel de durcissement. Ceux-ci combinent également une faible rigidité ainsi qu'une résistance à la corrosion supérieure. Ces alliages sont subdivisés en deux catégories, soient  $\beta$ -métastable et  $\beta$ -stable, tel que montré à la Figure 1.1.

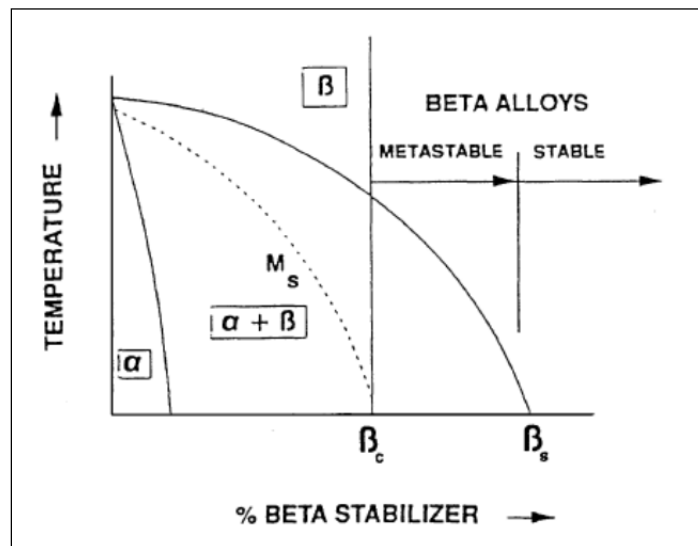


Figure 1.4 Diagramme de phases pseudo binaire  
du titane et du stabilisateur  $\beta$   
Tirée de Bania (1994)

Les alliages de titane sont dits métastables s'ils contiennent un niveau de stabilisateur  $\beta$  supérieur à  $\beta_c$  et inférieur à  $\beta_s$ . Dans ces conditions, la microstructure 100%  $\beta$  est obtenue en procédant à une trempe à partir du domaine  $\beta$  et une seconde phase peut précipiter suite à un

traitement de vieillissement. Les alliages contenant un niveau de stabilisateur  $\beta$  supérieur à  $\beta_s$  sont considérés stables et ne permettent aucune précipitation (Long et Rack, 1998).

Le Tableau 1.3 présente les propriétés mécaniques des divers alliages de titane utilisés en orthopédie ainsi que celles de l'alliage CoCrMo, de l'acier inoxydable 316 L et des os humains à titre comparatif.

Tableau 1.3 Alliages orthopédiques développés et/ou employés comme implants ("E" est le module de rigidité, "Sy" est la limite élastique et "Su" est la limite ultime)

Tiré et adapté de Long et Rack (1998)

Désignation de l'alliage	Microstructure	E (GPa)	Sy (MPa)	Su (MPa)
cpTi	$\alpha$	105	692	785
Ti-6Al-4V	$\alpha+\beta$	110	850-900	960-970
Ti-6Al-7Nb (protasul-100)	$\alpha+\beta$	105	921	1024
Ti-5Al-2.5Fe	$\alpha+\beta$	110	914	1033
Ti-12Mo-6Zr-2Fe (TMZF)	$\beta$ Métastable	74-85	1000-1060	1060-1100
Ti-15Mo-5Zr-3Al	$\beta$ Métastable	75	1087-1284	1099-1312
Ti-15Mo-5Zr-3Al	$\alpha+\beta$ vieilli	88-113	1087-1284	1099-1312
Ti-15Mo-2.8Nb-3Al	$\beta$ Métastable	82	771	812
Ti-15Mo-2.8Nb-3Al	$\alpha+\beta$ vieilli	100	1215	1310
Ti-0/20Zr-0/20Sn-4/8Nb-2/4Ta+(Pd,N,O)	$\alpha+\beta$	N/A	726-990	750-1200
Ti-Zr	$\alpha'+\beta$ coulé	N/A	N/A	900
Ti-13Nb-13Zr	$\alpha'+\beta$	79	900	1030
Ti-15Mo-3Nb-0.3O (21 SRx)	$\beta$ Métastable + siliciure	82	1020	1020
Ti-35Nb-5Ta-7Zr (TNZT)	$\beta$ Métastable	55	530	590
Ti-35Nb-5Ta-7Zr-0.4O (TNZTO)	$\beta$ Métastable	66	976	1010
CoCrMo	Austénite (cfc) + hc	200-230	275-1585	600-1795
Acier inoxydable 316 L	Austénite	200	170-750	465-950
Os	Composite viscoélastique	7-30	30 - 70	50 - 150

L'alliage  $\alpha+\beta$  Ti-6Al-4V est le plus utilisé parmi toutes les autres désignations. Celui-ci compte pour approximativement 45% de toute la production de titane. Le titane commercialement pur compte quant à lui pour 30% de la production totale, tandis que les

autres désignations combinées forment le 25% restant. Pour les applications biomédicales, ce sont également les alliages Ti-6Al-4V et sa variante Ti-6Al-4V ELI (extra-low interstitial) ainsi que le titane commercialement pur qui sont les plus utilisés. L'utilisation des alliages  $\beta$  métastables est cependant en constante progression due à leur faible rigidité (Davis, 2003; Long et Rack, 1998).

### **Alliage à mémoire de forme**

Le terme alliage à mémoire de forme (AMF) sert à désigner une catégorie d'alliages d'éléments métalliques ayant la propriété de retrouver une forme initiale suite à une déformation, lorsqu'ils sont soumis à une source de chaleur appropriée. En d'autres mots, les pièces constituées de ce type d'alliage peuvent être déformées à température ambiante et dans un deuxième temps, chauffées à une température supérieure pour revenir à leur forme initiale d'avant la déformation. Il existe différents types de manifestations de ce comportement de mémoire de forme: unidirectionnel (la pièce retrouve sa forme initiale par un chauffage), bidirectionnel (la pièce retrouve une forme lorsque chauffée et une autre forme lors du refroidissement) et la superélasticité (la transformation cristalline se produit à température constante, ce qui permet d'augmenter le retour élastique). Bien que plusieurs alliages connus montrent des propriétés de mémoire de forme, seuls ceux qui retrouvent une déformation suffisante, ou bien ceux qui génèrent une force significative lors du changement de forme présentent pour l'instant un intérêt commercial. Ceux-ci sont le Nitinol (NiTi) et les alliages à base de cuivre tels le Cu-Zn-Al et le Cu-Al-Ni. Seul le Nitinol est utilisé pour des applications biomédicales (Davis, 2003; Dubinskiy, 2013).

La propriété de mémoire de forme de l'alliage provient d'un changement cristallographique d'une phase métastable, la martensite. Les paramètres suivants sont donc utilisés pour décrire le comportement d'un AMF: température de début de la transformation martensitique ( $M_s$ ) et fin ( $M_f$ ), température de début de la transformation martensitique inverse ( $A_s$ ) et fin ( $A_f$ ) (Figure 1.5). D'autres propriétés utiles sont aussi quantifiées, tels la force et l'allongement du retour élastique générés par le chauffage (Dubinskiy, 2013).

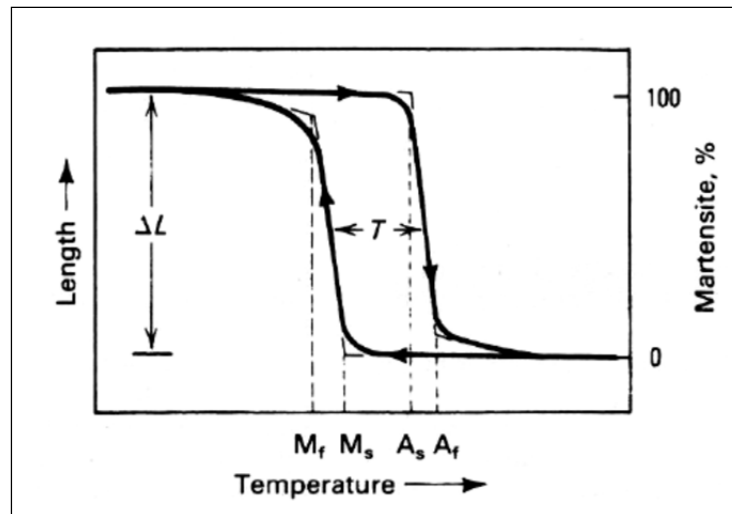


Figure 1.5 Transformation typique d'un spécimen d'alliage à mémoire de forme en fonction de la température (contrainte constante)  
Tirée de Davis (2003)

Tel que mentionné précédemment, la propriété d'AMF du Nitinol est mise à profit dans le domaine médical. Comme exemples d'utilisations, celui-ci sert de plaque de compression pour les os fracturés, de câbles orthodontiques, etc. (Davis, 2003)

### 1.2.2 Comparaison des propriétés physiques et mécaniques des alliages biomédicaux

Les métaux actuellement utilisés comme implants biomédicaux sont principalement l'acier inoxydable 316L, les alliages à base de cobalt et le titane et ses alliages. Le Tableau 1.4 résume sommairement certaines caractéristiques de ces métaux utilisés comme matériau orthopédique.

Tableau 1.4 Comparaison de certaines caractéristiques des matériaux orthopédiques d'implantation métalliques  
Tirée et adaptée de Davis (2003)

	<b>Acier inoxydable</b>	<b>Alliages à base de cobalt</b>	<b>Titane et alliage de titane</b>
<b>Éléments d'alliages principaux (wt%)</b>	Fe Cr (17-20) Ni (12-14) Mo (2-4)	Co Cr (19-30) Mo (0-10) Ni (0-37)	Ti Al (6) V (4) Nb (7)
<b>Avantages</b>	Abordable, disponible, facile à mettre en forme	Grande résistance à l'usure, grande résistance à la fatigue	Excellente biocompatibilité, module de rigidité minimum, grande résistance à la fatigue
<b>Désavantages</b>	Ne peut pas être utilisé comme implant à long terme, grande rigidité	Grande rigidité	Résistance à l'usure plus faible, résistance en cisaillement plus faible
<b>Principales utilisations</b>	Appareillage temporaire : Plaques, vis clous	Pièces coulées en dentisterie, prothèses de hanche, têtes fémorales	Appareillage à long terme (pacemakers), prothèses de hanche

### 1.2.2.1 Biocompatibilité

Parmi les métaux utilisés comme implant, le titane commercialement pur et les alliages de titane retiennent une attention particulière due à leurs meilleures propriétés biomécaniques et biochimiques comparativement aux aciers inoxydables et aux alliages à base de cobalt. Des études ont été réalisées récemment sur les alliages de titanes dans une perspective de leur usage pour l'implantation à long terme dans le corps humain et sur les problématiques du relâchement d'ions toxiques et de rupture en fatigue. Celles-ci confirment que les alliages de titane sont appropriés comme matériau d'implant orthopédique et détiennent les caractéristiques désirées telles qu'une grande biocompatibilité à long terme, une excellente résistance à la corrosion et résistance en fatigue (Niinomi, 2010).

### 1.2.2.2 Problématique de la rigidité

Outre la problématique de la biocompatibilité, les matériaux métalliques d'implantation ont un module de rigidité très élevé comparativement à celui de l'os. Un matériau de remplacement de l'os idéal devrait avoir un module de rigidité similaire à celui de l'os. La différence de rigidité a pour effet que l'effort lors des chargements est repris davantage par l'implant et pas suffisamment par l'os entourant l'implant. La conséquence de cette situation est la résorption de la masse osseuse autour de l'implant menant à l'assouplissement de la connexion os-implant, puis ultimement au bris de l'implant. Le phénomène par lequel la masse osseuse entourant l'implant n'est plus assez contrainte est appelé : *Stress shielding* (Sumner et al., 1998). La Figure 1.6 montre les modules de rigidité des métaux communément utilisés dans le domaine biomédical. Tel que mentionné précédemment, un écart notable est perceptible entre le module de rigidité des métaux et alliages communément utilisés comme implants et le module de rigidité de l'os. Cet écart est cependant moindre en comparaison avec certains alliages de titane (Geetha et al., 2009).

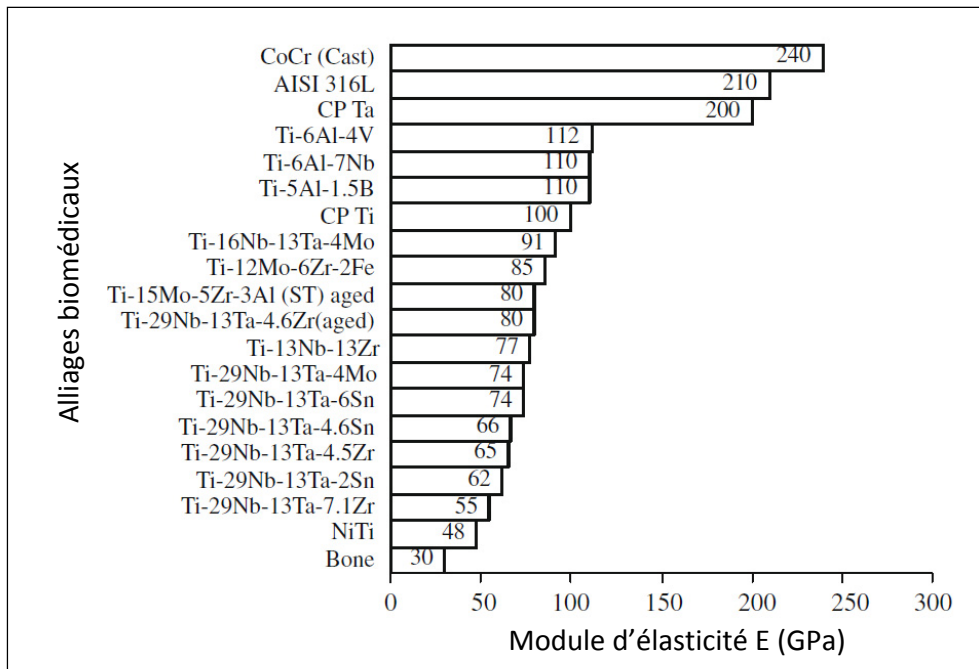


Figure 1.6 Module de rigidité des métaux communément utilisés dans le domaine biomédical  
Tirée et adaptée de Geetha et al. (2009)

Cette problématique du *Stress shielding* a été mise en évidence dans les travaux de Niinomi (2008). Ce dernier a montré l'impact de cette différence de rigidité sur la résorption de la masse osseuse autour d'un implant ainsi que sur la vitesse de guérison d'une fracture. Cette investigation a été réalisée en comparant des implants constitués de différents alliages ayant un module de rigidité relativement souple à très rigide. Ces alliages sont le Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr (faible module de rigidité), le Ti-6Al-4V ELI (module de rigidité moyen) et l'acier SUS316L (module de rigidité élevé). Ceux-ci ont été implantés dans le tibia de lapins préalablement fracturé et le processus de guérison a été suivi pendant 24 semaines. La radiographie montrée à la Figure 1.7 met en évidence l'effet de l'écart de rigidité des différents matériaux d'implantation. L'os tibial postérieur est très mince après 24 semaines dans le cas de l'implant d'acier SUS316L. De plus, la guérison s'est opérée plus rapidement avec l'implant de Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr.





Figure 1.7 Radiographies des tibias de lapin après 24 semaines d'implantation des différents implants métalliques  
Tirée de Niinomi (2008)

### 1.2.2.3 Comportement élastique non linéaire

En plus de reproduire ou surpasser les propriétés mécaniques des os, soient au niveau du module de rigidité, de la résistance mécanique et de l'allongement à la rupture, le matériau de remplacement idéal devrait montrer un comportement élastique similaire. Le comportement élastique de l'os n'est pas linéaire, comme l'on retrouve pour la plupart des métaux. Cet aspect devient un défi supplémentaire lors de l'élaboration d'un matériau de remplacement de l'os. Une solution possible pourrait provenir des alliages à mémoire de forme, qui eux aussi ne présentent pas un comportement élastique linéaire ne suivant qu'une simple pente. La Figure 1.8 présente le comportement élastique des alliages biomédicaux communs; le comportement élastique du Nitinol comprend aussi un plateau de déformation superélastique qui ressemble d'une certaine façon à celui de l'os, en beaucoup plus rigide et résistant cependant.

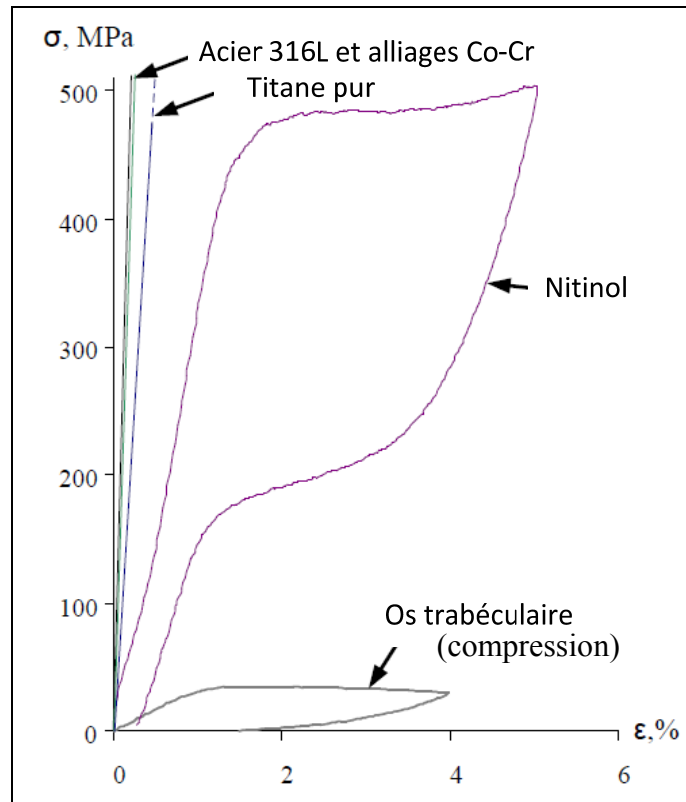


Figure 1.8 Comparaison du comportement mécanique de l'acier inoxydable 316L, des alliages à base de cobalt, du titane pur, du nitinol et de l'os trabéculaire  
Tirée et adaptée de Dubinskiy (2013)

### 1.3 Les alliages à mémoire de forme à base de Ti-Nb

Les AMF à base Ti-Nb sont un type de matériau développé récemment pour des applications biomédicales. L'intérêt suscité pour ces biomatériaux provient principalement du fait que ceux-ci sont constitués exclusivement d'éléments jugés biocompatibles et présentent un module de rigidité relativement faible par rapport aux autres biomatériaux. Ceci les différencie donc des AMFs à base Ti-Ni qui contiennent environ 50% de Nickel, un métal allergène. L'usage du nitinol (Ti-Ni) comme biomatériau n'est toutefois pas banni, seulement restreint à des applications précises où ses propriétés de mémoire de forme sont très avantageuses (Niinomi, 2003).

La composition chimique des AMFs à base Ti–Nb est choisie de façon à permettre une transformation martensitique aux environs de la température corporelle. Ces alliages contiennent donc un minimum de 22at.% de niobium. De plus, un troisième et quelques fois un quatrième élément d’alliage principal sont ajoutés. Ces éléments d’alliages sont : Zr, Ta, Mo, Au, Pd, Pt, Al, Ga, Ge et O. Actuellement, les alliages les plus prometteurs pour les applications biomédicales sont les alliages ternaires et quaternaires Ti–Nb–Zr, Ti–Nb–Ta et Ti–Nb–Zr–Ta (Banerjee et al., 2004; Kim et al., 2006a; Kim et al., 2005; Nag, Banerjee et Fraser, 2009).

Au niveau de la microstructure des alliages Ti–Nb, deux phases solides stables sont présentes : une phase à haute température, la phase  $\beta$  et une phase à basse température, la phase  $\alpha$ . Le diagramme d’équilibre Ti–Nb est montré à la Figure 1.9. La phase  $\beta$  possède une structure cristalline cubique centrée tandis que la phase  $\alpha$  est hexagonale compact (Hari Kumar, Wollants et Delacy, 1994).

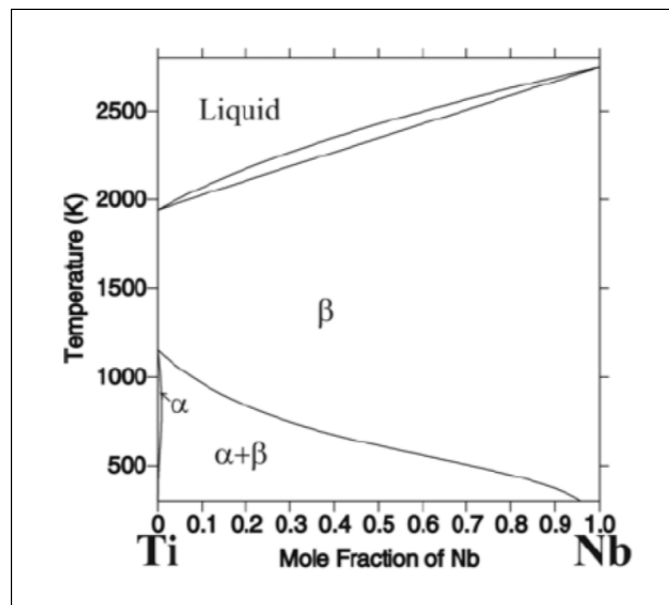


Figure 1.9 Diagramme d’équilibre Ti–Nb calculé  
Tirée de (Hari Kumar, Wollants et Delacy, 1994)

Dans ce cas, l'apparition de la transformation martensitique est possible puisque la phase  $\beta$  est métastable et peut se transformer en deux différentes phases, soient la martensite  $\alpha'$  (hexagonal) et la martensite  $\alpha''$  (orthorhombique). L'effet de mémoire de forme pour ces alliages est déterminé par la différence des paramètres cristallins entre les phases  $\alpha''$  et  $\beta$  impliqués dans la transformation martensitique. La déformation cristallographique maximale durant la déformation martensitique est d'environ 4% pour les alliages contenant près de 22 at.% de niobium (Kim et al., 2006b).

De plus, la phase  $\alpha$  peut se transformer en phase  $\omega$  (hexagonale). Deux types de phase  $\omega$  peuvent être différenciés : la phase  $\omega$  athermique qui se forme lors de la trempe et la phase  $\omega$  isotherme formée par vieillissement. L'intervalle de formation de la phase  $\omega$  se situe approximativement entre 200 et 600 °C (Kim et al., 2006b).

### Effet des éléments d'alliage Nb, Zr et Ta

Pour ce qui est de l'effet de la concentration en Nb dans les AMF à base Ti-Nb, celle-ci a pour effet de diminuer l'allongement maximum de transformation martensitique et la température de transformation martensitique lorsqu'elle augmente de 15 à 35 at.%. Cet effet est montré à la Figure 1.10 (Kim et al., 2006b)

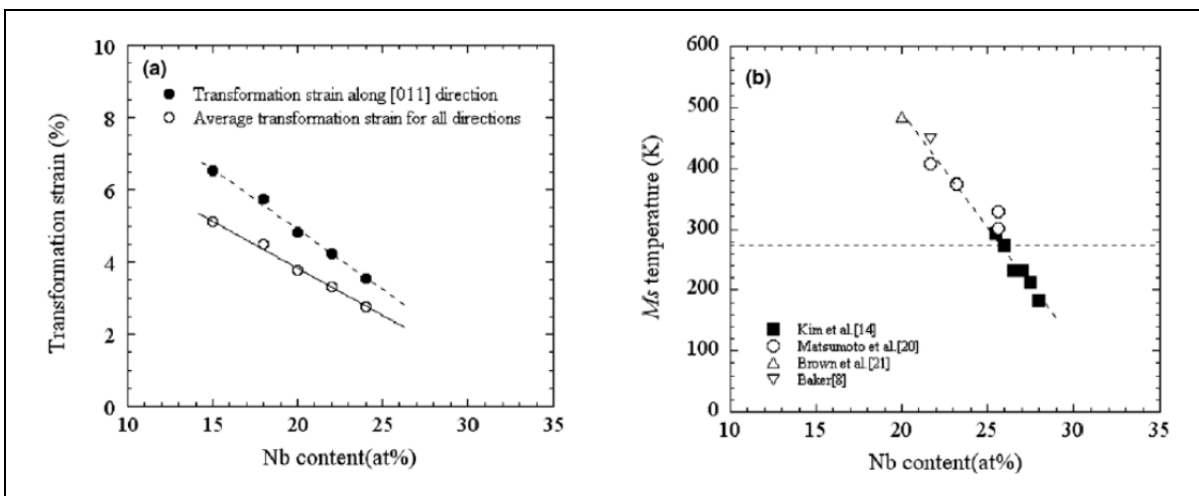


Figure 1.10 Effet de la concentration en Nb sur l'allongement maximum de transformation martensitique (a) et sur la température de transformation martensitique (b)

Tirée de Kim et al. (2006b)

Le troisième élément d'alliage, soit le Zr ou le Ta, est utilisé pour diminuer la température de transformation martensitique. Cet effet est montré à la Figure 1.11. La composition des alliages Ti–Nb–Zr(Ta) est donc choisie de façon à produire une transformation martensitique à la température du corps humain.

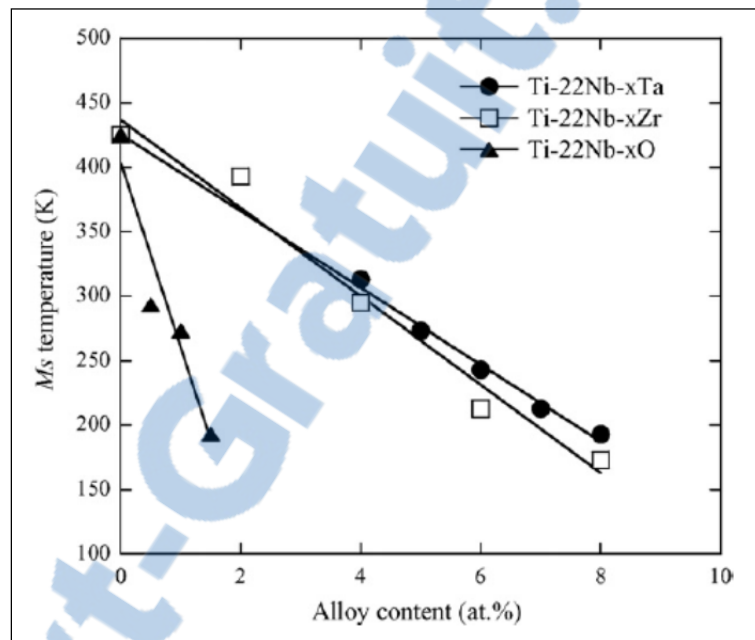


Figure 1.11 Effet de la concentration en Zr, Ta et O sur la température de transformation martensitique des alliages Ti–22at.%Nb  
Tirée de Miyazaki, Kim et Hosoda (2006)

Les éléments d'alliage Nb et Ta ont également un effet sur d'autres propriétés des AMFs à base Ti–Nb, telle que la diminution du module de rigidité. Dans le cadre de ce projet, les compositions choisies sont celles jugées les plus prometteuses: Ti–22Nb–6Zr et Ti–22Nb–6Ta (Dubinskiy, 2013).

#### 1.4 Les mousses métalliques

Les implants orthopédiques tels que les prothèses de hanche et d'épaule sont des exemples de pièces de remplacement de l'os. Actuellement, ces implants sont constitués de métaux denses et rigides (Agrawal, 1998; Davis, 2003; Ratner et al., 2004). Parfois, ceux-ci sont aussi

recouverts d'un métal ou d'une céramique poreuse frittée à leur surface, tel que montré à la Figure 1.12. Le but de cette couche superficielle est de permettre à l'os de coloniser ce matériau poreux (ostéointégration) et de produire un ancrage entre l'implant et l'os (Liu, Chu et Ding, 2004). L'étude de ces métaux poreux, aussi appelés mousses métalliques, a mené ces dernières années à l'obtention de mousses de titane et de tantale à pores ouverts en surface qui sont actuellement utilisées pour la fusion osseuse intervertébrale (Figure 1.13).

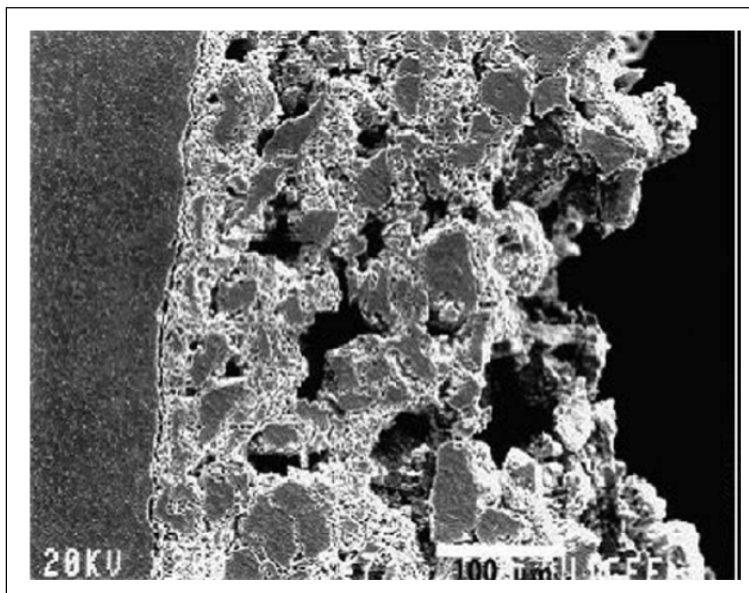


Figure 1.12 Vue de coupe de l'interface entre le substrat et la couche superficielle poreuse  
Tirée de Ryan, Pandit et Apatsidis (2006)

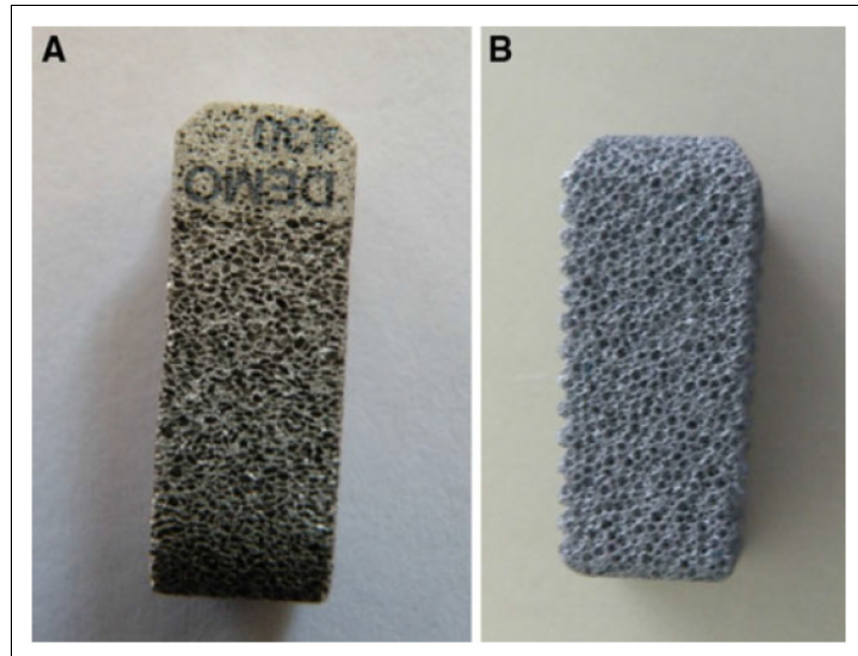


Figure 1.13 Mousses métalliques commerciales actuellement disponibles: constituée de titane (a) le nom du produit est Plivopore<sup>®</sup> du fabricant Synthes Inc., et de tantale (b) le nom du produit est Trabecular metal-TM<sup>®</sup> du fabricant Zimmer Inc  
Tirée de Blanco et al. (2011)

Comme matériau de remplacement de l'os, les mousses métalliques à pores ouverts offrent des avantages significatifs par rapport aux implants constitués de métaux denses: leur module de rigidité est plus près de celui de l'os humain, réduisant ainsi l'effet *stress shielding* et, conséquemment, l'assouplissement de la connexion os-implant; l'interconnectivité des pores permet aux tissus de coloniser la mousse et leur grande surface spécifique améliore les facteurs biologiques (Gibson, Ashby et Harley, 2010).

#### 1.4.1 Propriétés recherchées lors de l'élaboration de mousses métalliques pour des applications biomédicales

##### Considérations mécaniques

Une préoccupation majeure en ce qui a trait à l'usage des matériaux poreux comme implant se situe au niveau de leur utilisation pour des applications à forts chargements répétitifs (Ryan, Pandit et Apatsidis, 2006). Par exemple, les os des hanches peuvent subir plus de

$10^6$  cycles de chargement par année (Katti, 2004). Des études ont montré que les alliages Co-Cr et Ti-6Al-4V recouverts d'une couche poreuse perdaient une grande partie de leur résistance en fatigue. Cette chute drastique de résistance mécanique est due à la géométrie irrégulière qui agit comme concentrateur de contraintes. Cette perte de résistance mécanique doit donc être prise en compte lors de la conception d'implants poreux. Certaines méthodes peuvent aussi être employées afin de réduire l'importance de la perte de résistance en fatigue. Ces méthodes sont par exemple les traitements thermiques post-frittage qui génèrent des microstructures plus résistantes à l'initiation de fissures et à leur propagation (Ryan, Pandit et Apatsidis, 2006).

Pour ce qui est des propriétés mécaniques des mousses métalliques, tel que le module de Young, la limite élastique, la résistance mécanique et l'allongement à la rupture, celles-ci doivent s'harmoniser avec ces mêmes propriétés, mais pour l'os. Plus précisément, le module de Young doit être similaire à celui de l'os pour ne pas provoquer de *stress shielding*. Au niveau de la limite élastique, de la résistance mécanique et de l'allongement à la rupture, ceux-ci doivent être supérieurs à ceux de l'os, de façon à garantir la viabilité de l'implant. De plus, tel que présenté dans la section précédente, le comportement élastique doit aussi être similaire à celui de l'os, c'est-à-dire non linéaire. En résumé, les considérations mécaniques peuvent être listées de la manière suivante :

- ✓ Résistance en fatigue élevée;
- ✓ Module de Young similaire à celui de l'os;
- ✓ Limite élastique supérieure à l'os;
- ✓ Résistance mécanique supérieure à l'os;
- ✓ Allongement à la rupture supérieur à l'os;
- ✓ Comportement élastique similaire à celui de l'os.

### **Considérations biologiques**

Outre les problématiques associées à l'écart entre les propriétés mécaniques des os humains et des implants métalliques déjà abordées dans ce document, certains facteurs biologiques sont à considérer afin de profiter pleinement des avantages d'un biomatériau poreux.



En premier lieu, les pores de la mousse doivent être ouverts en surface et interconnectés dans la matière. De cette façon, les nouveaux tissus d'os peuvent pénétrer l'implant, s'attacher et proliférer générant un ancrage pour l'implant dans l'os. De plus, les liquides organiques peuvent passer au travers de l'implant et alimenter les cellules (de Vasconcellos et al., 2010). En général, aucune différence significative n'a été notée par rapport à la réponse biologique en fonction de la forme des pores de la mousse métallique. Toutefois, il a été reconnu qu'un facteur critique affectant le niveau d'ostéointégration dans l'implant est la dimension des pores interconnectés. Bien que la taille de pores optimale favorisant l'ostéointégration dans l'implant n'ait pas encore été déterminée, un consensus autour des valeurs de 100 à 600  $\mu\text{m}$  est présent dans la littérature (de Vasconcellos et al., 2010; Otsuki et al., 2006; Ryan, Pandit et Apatsidis, 2006; Vasconcellos et al., 2010) et l'ostéointégration a été observé dans des pores aussi petits que 50  $\mu\text{m}$  (Itälä et al., 2001). La taille de pore ainsi que le niveau de porosité ne sont cependant pas seulement dictés par les considérations biologiques, ils sont aussi en compromis avec les propriétés mécaniques du matériau poreux. En résumé, les considérations biologiques peuvent être listées de la manière suivante :

- ✓ Biocompatibilité du métal de base;
- ✓ Pores ouverts en surface;
- ✓ Pores interconnectés dans la matière;
- ✓ Taille de pores entre 100 à 600  $\mu\text{m}$ .

#### **1.4.2 Méthodes de fabrication communes des mousses métalliques à pores ouverts possiblement utilisables pour des applications biomédicales**

Cette section présente les méthodes de fabrications possiblement utilisables afin d'obtenir des mousses métalliques à pores ouverts et interconnectés et ce, dans l'optique de l'utilisation de ces mousses pour des applications biomédicales.

##### **Frittage de poudres métalliques et de fibres**

Cette technique d'obtention de mousses métalliques par densification partielle est la plus simple qui existe. Partant d'un matériau métallique de base en poudre, il suffit de compacter,

coller les particules et fritter le tout. L'opération de frittage consiste à chauffer le produit tout juste en dessous de son point de fusion, de façon à ce que les particules se soudent les unes sur les autres. Au niveau du contrôle des paramètres de ce procédé, ceux-ci sont dictés par la densité de la poudre compactée, la température de frittage et le temps de frittage. De plus, la forme des pores et leur dimension sont dépendantes de la forme et de la taille des particules de la poudre. Finalement, pour des particules sphériques, la porosité maximale pouvant être atteinte avec ce procédé est de 50% (Ryan, Pandit et Apatsidis, 2006).

### **Frittage de poudre métallique avec matériau-espaceur**

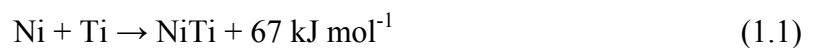
Cette méthode, comme son nom l'indique, est dérivée du même principe que le frittage de mousse métallique simple. Cependant, dans ce cas-ci, d'autres composants supplémentaires sont ajoutés de manière à produire des mousses métalliques avec un niveau de porosité et une taille de pores supérieures. Il s'agit en fait d'ajouter un matériau-espaceur (NaCl, urée, etc.) en poudre et un liant au mélange de poudre métallique et de mélanger. Il en résulte un agglomérat de particules métalliques et de particules d'espaceurs qui est subséquemment compressé. Le produit compressé s'appelle le produit vert. Le matériau-espaceur ne reste que temporairement dans la structure de la pièce et le liant sert à coller les particules entre elles pour améliorer la stabilité du produit vert. Le produit vert est ensuite mis au four à basse température ou bouilli pour retirer l'espaceur et le liant tout en gardant l'architecture poreuse laissée par ces particules. Ensuite, le produit est finalement fritté pour souder les particules entre elles. Tel que mentionné précédemment, ce procédé permet d'obtenir de très forts niveaux de porosité (jusqu'à 80%) en contrôlant le ratio espaceur/poudre métallique. Pour ce qui est de la taille de pores, celle-ci est fonction des vides laissés par le matériau-espaceur et le rétrécissement lors du frittage. Donc, en choisissant la taille des particules du matériau-espaceur, la taille de pores du produit est déterminée (de Vasconcellos et al., 2010; Imwinkelried, 2007; Köhl et al., 2009; Ryan, Pandit et Apatsidis, 2006; Zhang, Li et Zhang, 2007).

## Réplication

Une autre méthode consiste à mélanger la poudre métallique à de l'eau et d'autres produits solubles dans l'eau, tels que du poly(éthylèneglycol) (P.E.G.), de la Cellulose méthylique carboxylique (C.M.C), de manière à produire une sorte de boue (*slurry*). Un bloc de polyuréthane est ensuite plongé dans cette substance liquide et il s'en suit une imprégnation de la substance sur les parois du polyuréthane. Le P.E.G. et le C.M.C. servent de colle afin que la substance reste sur les parois. Le bloc de polyuréthane est ensuite séché et l'opération de trempage peut être répétée plusieurs fois afin d'obtenir l'épaisseur de revêtement désirée. Le produit est par la suite chauffé à basse température pour brûler le polyuréthane et la colle suivi du frittage de la poudre métallique. Il en résulte une mousse métallique semblable à une éponge. Plusieurs paramètres doivent être contrôlés pour la mise en œuvre de ce procédé de fabrication. Ceux-ci sont la taille des particules métalliques, le choix des substances servant de colle, leur concentration respective, l'opération de trempage, de séchage, etc. (Ahmad et al., 2008; Ryan, Pandit et Apatsidis, 2006)

## Synthèse autopropagée à haute température

Cette méthode permet d'obtenir des alliages poreux à haute pureté et en particulier le Nitinol (nickel-titane). La fusion des particules par synthèse autopropagée se produit à travers un phénomène extrêmement rapide d'auto-alimentation d'une réaction exothermique. Les réactifs, en forme de poudre fine, sont mixés et pressés à froid. La réaction exothermique peut être activée selon deux modes : explosion thermique et auto-propagation d'une synthèse à haute température. Dans le premier mode, les réactifs sont chauffés graduellement jusqu'à ce qu'une réaction se déclenche et prenne place dans tout l'échantillon. Dans le deuxième mode, la réaction est démarrée par un chauffage local provenant d'un fil électrique, d'une décharge électrique ou d'un laser. La réaction exothermique s'enclenche et une vague de combustion traverse l'échantillon. Dans le cas du Nitinol, la réaction ainsi que la quantité d'énergie dégagée sont décrites par l'équation mathématique (1.1) :



Plusieurs paramètres doivent être contrôlés afin d'obtenir une mousse métallique avec la microstructure et la porosité voulues. Ceux-ci sont entre autres : la taille des particules des poudres utilisées, l'utilisation d'un liant, la pression de compaction employée, etc. (Resnina et al., 2010; Ryan, Pandit et Apatsidis, 2006)

### **Dépôt chimique en phase vapeur**

Cette technique est actuellement utilisée afin de produire des mousses métalliques avec de hauts niveaux de porosités (75 à 85%) qui répliquent la structure et les propriétés mécaniques de l'os trabéculaire. Le principe de base de cette méthode est l'utilisation d'un polyuréthane de grade médical comme matrice pour la fabrication de la mousse métallique. C'est-à-dire que la densité de la mousse ainsi que la géométrie des pores seront proportionnelles au type de polyuréthane employé.

La première étape consiste à réticuler la mousse de polyuréthane. Celle-ci est ensuite pyrolysée afin d'obtenir un squelette de carbone vitreux à faible densité, qui peut être machiné ou plié dans la forme voulue. La préforme de carbone vitreux est par la suite transformée en une structure métallique par le procédé de dépôt chimique en phase vapeur (CVD) par lequel du tantale pur est déposé sur la préforme. Des gaz réactifs, souvent dilués dans un gaz de transport, entrent dans une chambre à température pièce. Le mélange de gaz est chauffé par radiation au moment où il approche la surface de déposition. Dépendamment du procédé et des conditions d'opérations, les gaz réactifs peuvent être le siège d'une réaction chimique homogène en phase vapeur avant d'atteindre la surface de déposition. Aux surfaces de contact, la concentration chimique se forme et la composition change à mesure que le nuage de gaz chauffé est ralenti par la traînée visqueuse. Le revêtement est formé par des réactions chimiques hétérogènes se produisant aux surfaces exposées lors de cette opération. La densité du matériau final est contrôlée par la durée de l'opération de déposition (Ryan, Pandit et Apatsidis, 2006).

### **Poudre consolidée par champ électrique**

La méthode de consolidation de poudre métallique par champs électriques regroupe plusieurs types de procédés de fabrication de mousses métalliques partant d'un principe similaire : l'application d'une pression mécanique sur la poudre en simultané avec l'imposition d'un fort courant électrique sur une courte période de temps soudant les particules métalliques entre elles. L'équipement consiste donc en une presse uniaxiale, une source électrique pouvant générer un fort courant pulsé, des électrodes servant aussi de piston et un moule (souvent constitués de graphite). L'assemblage est généralement placé dans une atmosphère contrôlée. La dimension de pores ainsi que les propriétés mécaniques de l'échantillon sont régies par la taille des particules, la force de compaction et l'intensité de courant (Lee et Puleo, 1999; Ryan, Pandit et Apatsidis, 2006).

### **Prototypage rapide**

Le prototypage rapide est déjà couramment utilisé en conception mécanique, l'utilité de cette technologie est de pouvoir produire des formes extrêmement complexes rapidement, à faible coût et d'une grande qualité. Le principe de fonctionnement du prototypage rapide s'explique comme suit : une pièce en trois dimensions (3D) est dessinée via un logiciel de conception assistée par ordinateur (CAO). L'appareil de prototypage rapide prend l'information de ce logiciel pour produire un modèle solide. L'opération de fabrication consiste à l'impression successive de couches de poudre représentant une coupe de la pièce, formant une superposition de couches en deux dimensions (2D). Un peu comme une imprimante à jet d'encre, l'appareil envoie un liant qui colle les particules entre elles de façon sélective pour produire l'image. Entre chaque couche, les parois du réservoir de poudre où est imprimée la pièce sont relevées légèrement, le réservoir est rempli et une nouvelle couche est imprimée par-dessus la précédente. La superposition de ces couches en deux dimensions (2D) génère au final la pièce en trois dimensions (3D). Le concepteur peut donc tester son modèle au niveau de la forme et des fonctions en ayant une pièce physique pour une fraction du coût et du temps employé lors du prototypage conventionnel (Noorani, 2006).

Ce principe de fabrication peut également être employé pour produire des mousses métalliques. Certains appareils de prototypage rapide sont assez précis pour pouvoir créer une sorte de motif entre les particules et à travers l'épaisseur de la pièce fabriquée de manière à générer une macrostructure contenant des porosités interconnectées et ouvertes en surface. Dans ce cas-ci, les particules de poudre métallique sont soudées entre elles par une importante quantité d'énergie concentrée dans un faisceau laser (Ryan, Pandit et Apatsidis, 2008; Ryan, Pandit et Apatsidis, 2006; Traini et al., 2008).

### **Agents moussants**

La technique de fabrication de mousses métalliques à l'aide d'agents moussants s'opère comme suit : la poudre métallique, un liant organique et l'agent moussant (tous sous forme de poudre) sont mixés. Le mélange homogène est placé dans un moule et soumis à trois cycles de chauffage sous atmosphère contrôlée. Le premier cycle active l'agent moussant, le deuxième consiste à brûler le liant et finalement, la poudre métallique restante est frittée. La taille de pores ainsi que le niveau de porosité désiré de la mousse sont contrôlés par la concentration des composants (Brailovski et al., 2011).

### **1.4.3 Comparaison des méthodes de fabrication**

Le Tableau 1.5 résume les avantages et inconvénients des diverses méthodes de fabrication de mousses métalliques. De plus, toutes les méthodes de fabrication de mousses métalliques présentées dans la section précédente permettent l'élaboration d'une structure à pores ouverts en surface et interconnectés dans la matière. De plus, celles-ci permettent aussi un contrôle de la taille de pores de façon à atteindre la plage préférable pour l'ostéointégration, soit 100 à 600  $\mu\text{m}$ . Ces techniques sont aussi compatibles avec l'usage de matériaux reconnus pour leur grande biocompatibilité tels le titane et le tantale. Tous ces critères sont d'ailleurs primordiaux dans le cadre de la conception d'un biomatériau d'implantation. La comparaison de ces techniques entre elles doit donc être effectuée sur d'autres points d'aspects pratiques. En premier lieu, les propriétés mécaniques des mousses métalliques, telles que la rigidité et la limite élastique, sont fonction de la densité de la mousse (Gibson et Ashby, 1999). Donc, le

contrôle du niveau de porosité dans la matière est essentiel pour pouvoir générer les propriétés mécaniques voulues. Le contrôle des propriétés mécaniques de la mousse métallique est d'autant plus important puisque les propriétés des os humains sont très variables, tel qu'expliqué précédemment. À ce chapitre, les méthodes de frittage de poudre métallique simple, la synthèse autopropagée à haute température, les poudres consolidées par champ électrique et les agents moussants sont limités au niveau de la porosité maximum réalisable et/ou du contrôle de la porosité. Le degré de porosité maximum atteignable à l'aide des procédés de réplique et de dépôt chimique en phase vapeur est intéressant (75-85%). Cependant, encore une fois, le contrôle de la porosité est difficilement réalisable pour ces procédés, de plus la technique de dépôt chimique en phase vapeur est très complexe à mettre en œuvre. Il reste donc la technique de frittage de poudre métallique avec matériau-espaceur et le prototypage rapide. La méthode de fabrication de mousses métalliques par prototypage rapide comporte un inconvénient considérable: le coût d'acquisition de l'équipement. Cette problématique qui réduit les efforts de recherche, pourrait mener ultimement à un produit au coût unitaire élevé. La méthode de fabrication de mousses métalliques par le frittage de poudre métallique avec matériau-espaceur demeure donc la technique de prédilection pour l'obtention d'un produit de remplacement de l'os.

Tableau 1.5 Résumé des avantages et inconvénients des diverses méthodes de fabrication de mousses métalliques pour des applications biomédicales

<b>Méthode</b>	<b>Avantages</b>	<b>Inconvénients</b>
Frittage de poudres métalliques et de fibres	Simplicité de mise en œuvre	Limité au niveau du taux de porosité maximum atteignable et du contrôle de la taille de pore
Frittage de poudres métalliques avec matériau-espaceur	Haut niveau du taux de porosité maximum atteignable (jusqu'à 80%) et contrôle de la taille de pore	Procédé de fabrication comprenant plusieurs opérations et relativement lent
Réplication	Haut niveau du taux de porosité maximum atteignable (jusqu'à 85%)	Contrôle difficile du taux de porosité
Synthèse autopropagée à haute température	Haute pureté de la matrice métallique résultante	Contrôle difficile du taux de porosité
Dépôt chimique en phase vapeur	Haut niveau du taux de porosité maximum atteignable (jusqu'à 85%)	Mise en œuvre du procédé de fabrication relativement complexe
Poudre consolidée par champ électrique	Consolidation rapide des particules métalliques sous forme de mousse	Limité au niveau du taux de porosité maximum atteignable et du contrôle de la taille de pore
Prototypage rapide	Haut niveau du taux de porosité maximum atteignable et contrôle de la taille de pore	Coût d'acquisition de l'équipement
Agents moussants	Haut niveau du taux de porosité maximum atteignable	Contrôle difficile du taux de porosité et de la taille de pores



## 1.5 Définition des objectifs de recherche

Ce projet de recherche porte sur le développement de la technologie de fabrication et la caractérisation morphologique et mécanique des mousses métalliques pour des applications biomédicales, plus précisément dans l'objectif de créer un matériau de remplacement de l'os humain.

Ces mousses métalliques doivent être constituées de pores ouverts en surface et interconnectés dans la matière afin de permettre l'ostéointégration et la circulation des fluides corporels favorisant l'ostéointégration. La taille de pore doit se situer entre 100 et 600  $\mu\text{m}$  puisque cette plage de dimension s'est avérée être la plus efficace au niveau de l'ostéointégration. De plus, celles-ci doivent montrer un module de Young similaire à l'os et une limite élastique, une résistance mécanique et un allongement à la rupture plus élevés de façon à assurer la viabilité de l'implant.

La technique de confection de ces mousses est le frittage de poudre métallique avec matériau-espaceur. Cette méthode s'impose comme étant la plus encourageante au niveau du contrôle de la taille de pores, du degré de porosité et par conséquent des propriétés mécaniques, tout en permettant d'obtenir des mousses métalliques composées de pores ouverts en surface et interconnectés dans la matière, des critères essentiels pour les applications de remplacement de l'os humain. De plus, La technique de frittage de poudre métallique avec matériau-espaceur est déjà bien connue. Le développement de la technologie de fabrication présentée dans cette étude implique donc d'adapter cette dernière aux matériaux de base sélectionnés.

Les matériaux choisis pour cette application très particulière sont le titane commercialement pur grade 2 (TiCp) et les alliages à base de titane métastables Ti-Nb-Zr (TNZ) et Ti-Nb-Ta (TNT). Ces alliages de titane métastables ne comprennent que des éléments biocompatibles, cette composition est donc très prometteuse au niveau de la viabilité à long terme des implants constitués de ces matériaux. Les alliages à base de titane métastables sont également

traités thermiquement suite au frittage. Ce traitement permet un comportement superélastique provoqué par la transformation martensitique réversible  $\beta \rightarrow \alpha''$ . Cette modification des propriétés mécaniques mène à un allongement à la rupture supérieur en plus d'abaisser significativement la rigidité. Tous ces éléments font donc de ces alliages de très bons candidats pour les applications biomédicales de remplacement de l'os.

Finalement, les mousses métalliques fabriquées sont caractérisées. Ce travail de caractérisation est réalisé à plusieurs niveaux, soit au niveau microstructural (diffraction rayons X), morphologique (microscopie optique, porosimétrie par intrusion de mercure, porosité par le principe d'Archimède), mécanique (compression) et au niveau de la composition élémentaire de la surface (spectroscopie de photoélectrons). Suite aux résultats obtenus, une analyse comparative des mousses produites à partir de la même technologie, mais provenant des différents matériaux est effectuée par rapport à leur morphologie et leurs propriétés mécaniques et la possibilité de leur utilisation comme implants orthopédiques est évaluée.

En résumé, les objectifs de recherche se définissent comme suit :

- Adapter la technologie de frittage de poudre métallique avec matériau-espaceur pour la fabrication de mousses à base de TiCp ainsi qu'à base d'alliages TNZ et TNT;
- Produire des mousses métalliques qui rencontrent les exigences biologiques et mécaniques;
- Caractériser la morphologie ainsi que les propriétés mécaniques des mousses métalliques produites;
- Évaluer la possibilité d'utiliser les mousses métalliques produites comme matériau de remplacement de l'os.

## CHAPITRE 2

### FABRICATION, MORPHOLOGY AND MECHANICAL PROPERTIES OF TI AND METASTABLE TI-BASED ALLOY FOAMS FOR BIOMEDICAL APPLICATIONS

J. Rivard<sup>a</sup>, V. Brailovski<sup>a</sup>, S. Dubinskiy<sup>a,b</sup>, S. Prokoshkin<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Department of Mechanical Engineering, École de Technologie Supérieure, 1100, Notre-Dame Street West, Montreal (Quebec), Canada H3C 1K3

<sup>b</sup> National University of Science and Technology "MISIS", Leninskiy prosp. 4, Moscow 119049, Russian Federation

Ce chapitre a été soumis dans «Materials Science and Engineering : C» à titre de «Research Paper» le 9 mai 2014

#### 2.1 Avant-propos

L'article présenté dans ce chapitre résume l'ensemble des travaux de recherche effectuée dans le cadre de cette maîtrise. Par ailleurs, il est possible de remarquer une certaine redondance entre certains points abordés au niveau du premier chapitre de ce mémoire et la section *Introduction* de cet article. Ceci était inévitable étant donné la nécessité de présenter dans le mémoire une revue de la littérature exhaustive indépendante de l'article.

#### 2.2 Résumé (français)

Des mousses métalliques ayant un taux de porosité variant de 0.25 à 0.65 provenant de poudres de TiCp, Ti-Nb-Zr et Ti-Nb-Ta préallées ont été produites par le procédé de frittage de poudre métallique avec matériau-espaceur et analysées du point de vue de leur morphologie et de leurs propriétés mécaniques. La caractérisation de la morphologie a montré que pour toutes les mousses, la plage de porosité 0.35 à 0.45 apparaît être la plus appropriée pour l'ostéointégration puisque celle-ci mène à une distribution de taille de pores globalement compris entre 100 et 600  $\mu\text{m}$ . Cette plage de tailles de pores fait consensus dans la littérature comme étant optimale pour l'ostéointégration. Pour ce qui est des propriétés

mécaniques, toutes les mousses ont un comportement similaire en compression en termes de module de Young et de contraintes critiques. De plus, sur la plage de porosité optimale 0.35 à 0.45, le module de Young des mousses se situe entre 15 et 8 GPa et la limite élastique varie de 300 à 150 MPa. Le module de Young est donc dans l'ordre de grandeur de celui de l'os cortical, alors que la limite élastique est supérieure pour une rigidité équivalente. Comparativement aux mousses TiCp, les propriétés mécaniques des mousses à base d'alliages de titane métastables TNZ et TNT peuvent être modifiées de  $\pm 20\%$  à l'aide d'un traitement thermique post frittage. Ce traitement génère un comportement superélastique provoqué par la transformation martensitique réversible  $\beta \rightarrow \alpha''$ . L'effet de ce traitement est perceptible dans le cas des mousses à base de TNZ, mais l'est cependant beaucoup moins dans le cas des mousses à base de TNT.

### 2.3 Abstract

Metallic foams with porosity ranging from 0.25 to 0.65 have been produced from TiCp, Ti-Nb-Zr and Ti-Nb-Ta prealloyed powder by using the space-holder technique, and analyzed from both the pore morphology and mechanical properties points of view. For all the foams, the most suitable porosity range for bone ingrowth appears to be 0.35 to 0.45, since these porosities lead to a pore size that is globally encompassed in the recommended 100 – 600  $\mu\text{m}$  range. From the mechanical behavior point of view, all of the as-sintered foams demonstrate similar compression behaviour in terms of their apparent Young's modulus and critical stresses. In the recommended 0.3 -- 0.45 porosity range, their Young's modulus varies from 15 to 8 GPa, while their yield stress varies from 300 to 150 MPa. The first characteristic comes close to that of cortical bone, while the second significantly exceeds bone resistance. Compared to Ti foams, the mechanical properties of metastable TNZ and TNT alloy foams can also be regulated within a  $\pm 20\%$  range, by selecting an appropriate post-sintering thermal treatment. This effect, which is initiated by activating reversible stress-induced  $\beta$  to  $\alpha''$  martensitic transformation, is strongly perceptible for TNZ foams, while much less pronounced for TNT foams.

## 2.4 Introduction

Metastable Ti-based alloys have been widely studied over the last several years for their use as biomaterials [1-6]. The main interest in these alloys is attributed to a combination of their low Young's modulus (as low as 70-80 GPa) and the fact they contain only non-toxic elements, such as Ti, Nb, Ta, and Zr [7]. It is believed that the biomechanical compatibility of these alloys can further be improved if they behave superelastically – due to reversible stress-induced  $\beta$  to  $\alpha''$  martensitic transformation [4, 6]. Consequently, metastable Ti-based alloys are considered to be promising replacement for the commonly-used pure Ti and Ti-6V-4Al  $\alpha+\beta$  alloy bone implant materials.

Even though the elastic modulus of bulk metastable Ti-based alloys is quite low compared to other implantable metallic materials, it is still higher than that of human bone [2]. This mechanical mismatch between the implant and bone generates the «stress shielding» phenomenon, which is known to be the cause of bone resorption, implant loosening and, ultimately, implant failure [8]. Recent developments in metallic foam manufacturing technologies have offered a solution to this problem, since the foams are eminently less stiff than bulk metal. Furthermore, their porous structure allows for bone ingrowth and, consequently, more efficient implant/bone connexion [9, 10].

Implantable foam materials have to meet some specific requirements inherent to their medical application. In addition to biocompatibility, which is clearly the first condition to satisfy, there are also some morphological and mechanical characteristics that affect the foams' performance as implant materials.

Among the morphological attributes are the openness and interconnectivity of their pore structure [11], which provide channels for the transportation of body fluids and stimulate the attachment and proliferation of new bone tissue. There is also a consensus on the recommended pore size: it ranges from 100 to 600  $\mu\text{m}$ ; the larger the pore size, the better the bone ingrowth [12-14]. This range can reasonably be extended to 50 to 1000  $\mu\text{m}$ , since bone

ingrowth has been observed in pores as small as 50  $\mu\text{m}$  [15], while only in pores larger than 1000  $\mu\text{m}$  do the risks of fibrous tissue formation become significant [16]. Regarding the pores' interconnectivity features, even though their effect on bone ingrowth has not yet been clearly established, lower bone ingrowth and tissue differentiation in foams with narrow pore throats (under 50  $\mu\text{m}$ ) have been observed [17], [18].

From the perspective of mechanical properties, the higher the porosity and the pore size, the lower the mechanical resistance and stiffness of porous materials [19]. It is commonly recommended that an implant's strength and elongation to failure have to be higher than those of bone to prevent implant failure, while its stiffness has to be similar to that of bone. Since the porosity level and the pore size greatly affect both bone ingrowth and load bearing behavior, the morphology of porous implants should necessarily be designed to simultaneously satisfy their biological and mechanical responses.

Over the last decade, various fabrication methods have been developed to produce metallic foams for biomedical applications [20, 21]. Among these techniques, a powder metallurgy-based technique, the space-holder method, seems to be the most promising due to its simplicity and the capacity to produce metallic foams in a wide range of porosity and pore size [22]. This may explain why so many studies involving the use of the space-holder method, or its variations, for metallic foams manufacturing have been published [23-33]. However, most of these works are limited to a single metal or alloy, and they are focussed on the assessment of either the foams' mechanical properties or their morphology, without deeply covering both these aspects. There are also no comprehensive publications on superelastic Ti-Nb based alloys as well.

This study is about the manufacturing, morphological and mechanical features of Ti, Ti-Nb-Zr and Ti-Nb-Ta foams. These foams are manufactured in the 0.25 to 0.65 porosity range using the space-holder technique. A comparative analysis of these foams produced by the same technology, but from different materials, is performed in this work, in terms of both

the foams' morphologies and their mechanical properties, to assess their suitability as implant materials.

## 2.5 Materials and methods

### 2.5.1 Foam fabrication using space-holder technique

#### 2.5.1.1 Feedstock materials

Metallic foams are manufactured in this study using the powder metallurgy-based space-holder technique [34]. This technique comprises five steps: mixing, pressing, space-holder pyrolysis, sintering and post-sintering thermal treatment (Figure 2.1). It starts with two components in powder form: a prealloyed metal powder and a spacer material. The metal powders are: commercially pure Grade 2 titanium (TiCp), metastable titanium-niobium-zirconium (TNZ) and titanium-niobium-tantalum (TNT) alloys. TNZ and TNT ingots were manufactured by Flowserve Corp. (USA) (see their compositions in Tableau 2.1) and atomised by TLS Technik Spezialpulver (Germany). The TiCp powder was bought directly from TLS. The spacer material is a polymethylmethacrylate (PMMA, Solarkote® PB, Arkema, USA).

Tableau 2.1 Chemical composition of the TNZ and TNT alloys

	Composition (at.%)					
	Nb	Zr	Ta	C	N	Ti
<b>TNZ</b>	20.8	5.5	--	0.062	0.017	Balance
<b>TNT</b>	22.0	--	6.0	0.11	0.047	Balance

The metallic powder, composed of spherical particles with a mean diameter of  $\sim 85 \mu\text{m}$ , was sieved to obtain a log-normal distribution with  $\bar{d}_{10} \approx 18$ ,  $\bar{d}_{50} \approx 36$  and  $\bar{d}_{90} \approx 60 \mu\text{m}$ . The PMMA powder, composed of spherical particles with a mean diameter of  $\sim 120 \mu\text{m}$ , was sieved to obtain a log-normal distribution with  $\bar{d}_{10} \approx 51$ ,  $\bar{d}_{50} \approx 120$  and  $\bar{d}_{90} \approx 228 \mu\text{m}$ . The

powder granulometries were measured using a Malvern Mastersizer 3000. The selection of these granulometries was made to maximize the foams' compression strength for a given pore size and distribution (the details of these experiments are omitted in this publication).

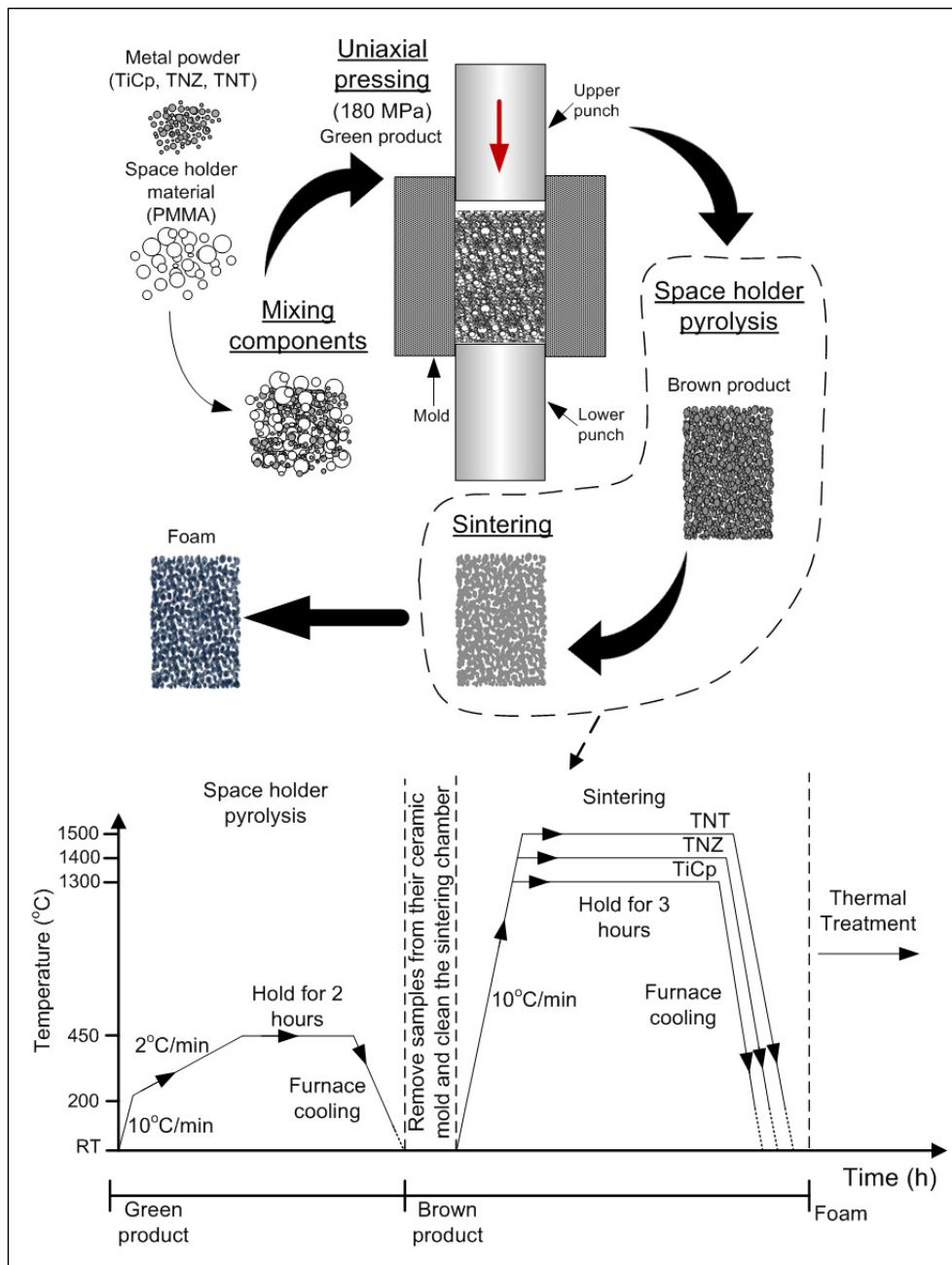


Figure 2.1 Space-holder processing route and the foam manufacturing heating sequence



### 2.5.1.2 Mixing

The first step was to mix the components using a custom rotating blade-equipped container to ensure a homogeneous distribution of the metal and spacer powders. The relative quantities of the metal and spacer powders were adjusted to obtain – after sintering – a foam porosity ranging from 0.25 to 0.65.

### 2.5.1.3 Pressing

The mixture was uniaxially compressed in a cylindrical mold (hardened steel bushing) with a 20T-hydraulic press. The mold was then turned upside down, while the green product was still in it, and the compact was pressed again. The compression pressure was set at 180 MPa to maximize the foams' compression strength for a given pore size and distribution. After compression, a 16 mm-high, 14 mm-diameter green product was ground (with 400-grit sandpaper) to remove a dense peel formed on the compact during pressing.

### 2.5.1.4 Space-holder pyrolysis

The green product was thereafter introduced into a WEBB 120 sintering furnace for space holder pyrolysis. The pyrolysis was realized under  $1 \times 10^{-2}$  mbar vacuum, starting with a rapid  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  heating up to  $200^{\circ}\text{C}$ , which was lower than the PMMA pyrolysis onset temperature ( $T_{\text{onset}}=342^{\circ}\text{C}$ ,  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , nitrogen, Diamond TG/DTA, PerkinElmer). The heating was then continued at a slower rate ( $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ) up to  $450^{\circ}\text{C}$ , kept constant for 2h and followed by furnace-cooling. This two-step heating allowed the spacer material to progressively leave the porous metal matrix without provoking the specimen's collapse. For spacer material volume fractions higher than 50%, the green product was placed in a ceramic mold and filled with  $100\mu\text{m}$ -diameter support powder to preserve the product's integrity during space holder pyrolysis.

### 2.5.1.5 Sintering

The resulted brown product was sintered in the same furnace under  $1 \times 10^{-6}$  mbar vacuum. Sintering involved 3-hours of heating up to  $T \approx 0.78 \cdot T_m$ , where  $T_m$  is the melting temperature of the metallic powder, followed by furnace cooling. For the TiCp, TNZ and TNT brown products, the corresponding sintering temperatures were 1300, 1400 and 1500°C, respectively.

### 2.5.1.6 Thermal treatment

Selected TNT and TNZ foam samples were additionally subjected to post-sintering thermal treatment followed by water quenching in order to assess the influence of the annealing temperature on the foams' phase state and mechanical behavior. The thermal treatment implied annealing of TNZ foams at 450°C (1h) and 600°C (0.5 and 1h), and of TNT foams at 400°C and 500°C (1h) using an argon-filled tilting furnace (Borel KN 1050-320). These heat treatment conditions were selected based on our previous work on bulk TNZ and TNT alloys to put in evidence the possibility to modify these alloys' behavior by benefiting from the possibility to trigger stress-induced  $\alpha'' \rightarrow \beta$  transformation [35-37].

## 2.5.2 Foam characterization

### 2.5.2.1 Phase constituents

A room-temperature X-ray diffraction analysis of the as-sintered and post-sintering thermally-treated samples was performed with a PANALYTICAL X'Pert Pro diffractometer ( $\lambda_{\text{CuK}\alpha} = 1.54178 \text{ \AA}$ ). The samples for X-ray analysis were mechanically polished and chemically etched using an acid solution of the following composition: 1HF:4HNO<sub>3</sub>:5H<sub>2</sub>O.

### 2.5.2.2 Surface oxide film composition

The completeness of the spacer material pyrolysis was verified on the selected TNZ samples using an ESCALAB 3 MKII (VG Scientific, USA) XPS with a monochromatic field  $AlK_{\alpha}$  (1486.61 eV), 15 KV and 20 mA, in a vacuum of  $10^{-9}$  mbar. The spectrometer was calibrated against Au  $4f_{7/2}$  (83.8 eV), Cu  $2p_{3/2}$  (932.4 eV) and Cu ( $L_3M_5M_5$ ) (567.9 eV). The binding energy values were based on published data [38]. The take-off angle for photoelectron detection was  $65^{\circ}$  from the surface of the specimen. In order to estimate the photoelectron peak intensities, the background was subtracted from the measured spectrum, according to Shirley's method [39].

For the XPS analysis, a P (porosity) = 0.34 TNZ foam sample was produced using the fabrication route mentioned above. At the end of the fabrication process, the sample was moved out of the furnace and broken into three parts perpendicular to the compression direction of the green product with a cold chisel, and the central fragment was analysed. For comparison, the XPS study was also performed on the feedstock TNZ powder.

### 2.5.2.3 Morphology

#### Surface morphology

The foam surface morphology was observed using a Hitachi S-3600N scanning electron microscope (SEM) (WD 44.7 mm and 15kV).

#### Pore and interpore (pore throat) size, form and distribution

The assessment of the pore size, form and distribution was conducted using a combination of metallography (NMM-800TRF optical microscope) and image processing (ImageJ software) techniques. The foam samples were cut from the center of cylindrical samples, parallel to the compression direction of the green product. One sample half was incorporated into bakelite and ground with abrasive paper (240, 320, 400, 600 and 800 grit) to open the surface pores. Next, an epoxy resin (ULTRATHIN<sup>TM</sup> 2, Pace technologies, AZ, USA) was pumped through

the sample to prevent small pores from closing and bigger pores from being deformed during subsequent operations. The foam samples were then ground again (240, 320, 400, 600 and 800 grit) and polished (6  $\mu\text{m}$  and 1  $\mu\text{m}$  polycrystalline diamond solutions). No chemical attack was deemed necessary since the light reflected from the polished mirror surface created a good contrast between the metal scaffold and the pores.

As an example, Figure 2.2a shows a 25X metallographic image of P=0.470 TNZ foam. The 1020-high – 1080-wide (pix) image corresponds to an area of 3560 by 4467  $\mu\text{m}$ . The operator then applies a specific threshold (TH) value (TH=78 in this case) to the metallographic image to reach a desired image contrast (Figure 2.2b). The final operation corresponds to image binarisation (Figure 2.2c).

To analyse an entire sample, from 9 to 12 of such metallographic pictures were taken, which corresponds to a total analyzed area of from 143 to 191  $\text{mm}^2$ . Note that, depending on the porosity level, the total number of pores observed on the surface of an individual sample varied from 25 000 to 60 000, but since only macropores ( $D_{\text{eq.}} > 10 \mu\text{m}$ ) have been analysed in this work, the number of effectively analysed pores was much lower: from 9 000 to 25 000 per sample. This simplification, however, was not considered to be detrimental to the quality of these observations, since pores smaller than 10 $\mu\text{m}$  corresponded to less than 1% of the overall foam porosity.

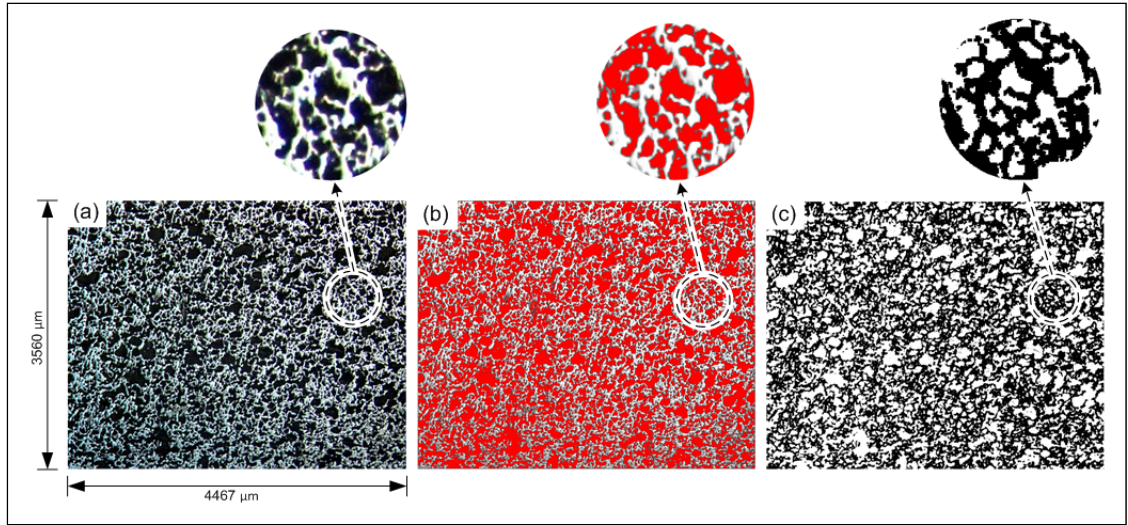


Figure 2.2 TNZ foam (P=0.47) image analysis sequence: (a) 25X metallography; (b) the same image as in (a) but with TH=78; (c) binarized image (pores are white).

The quantitative assessment of the pore size, form and distribution was made using the following stereological metrics [40, 41]: pore size  $D_{xx}$  (2.1), form factor  $F_{xx}$  (2.2) and roundness  $R_{xx}$  (2.3). An example of how these parameters were measured is shown in Figure 2.3. Note that the major axis is the longest length found in an ellipse with the same area, orientation and centroid as the pore. The form factor and the roundness are equal to 1 for a perfect circle.

$$D_{xx} = \sqrt{\frac{4 \cdot Area}{\pi}}; \quad (2.1)$$

$$F_{xx} = \frac{4 \cdot \pi \cdot Area}{Perimeter^2} \quad (2.2)$$

$$R_{xx} = \frac{4 \cdot Area}{\pi \cdot (Major\ axis)^2} \quad (2.3)$$

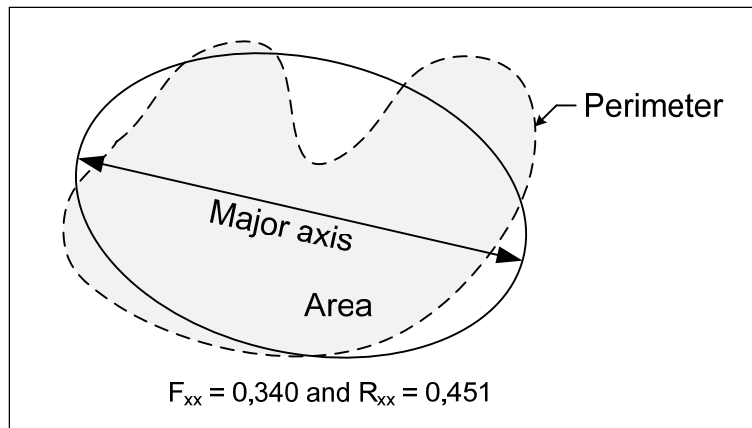


Figure 2.3 Definition of the morphology-related metrics

As an example, the results obtained from the binarized image of Figure 2.2c are plotted on two graphs: Figure 2.4a shows the pore size ( $D$ ) distribution, and Figure 2.4b shows the form factor ( $F$ ) and the roundness ( $R$ ) distributions. From these two graphs, nine morphology-related metrics are collected in Tableau 2.2:  $D_{xx}$  ( $D_{10}$ ,  $D_{50}$ ,  $D_{90}$ );  $F_{xx}$  ( $F_{10}$ ,  $F_{50}$ ,  $F_{90}$ ), and  $R_{xx}$  ( $R_{10}$ ,  $R_{50}$ ,  $R_{90}$ ). While  $D_{50} = 249 \mu\text{m}$  represents the median equivalent pore size,  $D_{10} = 63 \mu\text{m}$  and  $D_{90} = 869 \mu\text{m}$  correspond to the maximum size of 10% and 90% of all the pores, respectively. The metrics  $F_{10}$ ,  $F_{50}$ ,  $F_{90}$ , and  $R_{10}$ ,  $R_{50}$ ,  $R_{90}$  are associated with  $D_{10}$ ,  $D_{50}$ ,  $D_{90}$  and represent their respective form factor ( $F_{xx}$ ) and roundness ( $R_{xx}$ ) distributions.

It can be seen from Figure 2.4b that the larger the pore size, the less the pore's form corresponds to that of perfect circle. On the other hand, the pore roundness ( $R$ ) oscillates between 0.4 and 0.8, irrespective of pore size. Since the  $R$  metric also appears to be insensible to both the foam composition (TiCp, TNT and TNZ) and porosity ( $P=0.25\dots0.65$ ), this parameter is withdrawn from further consideration.

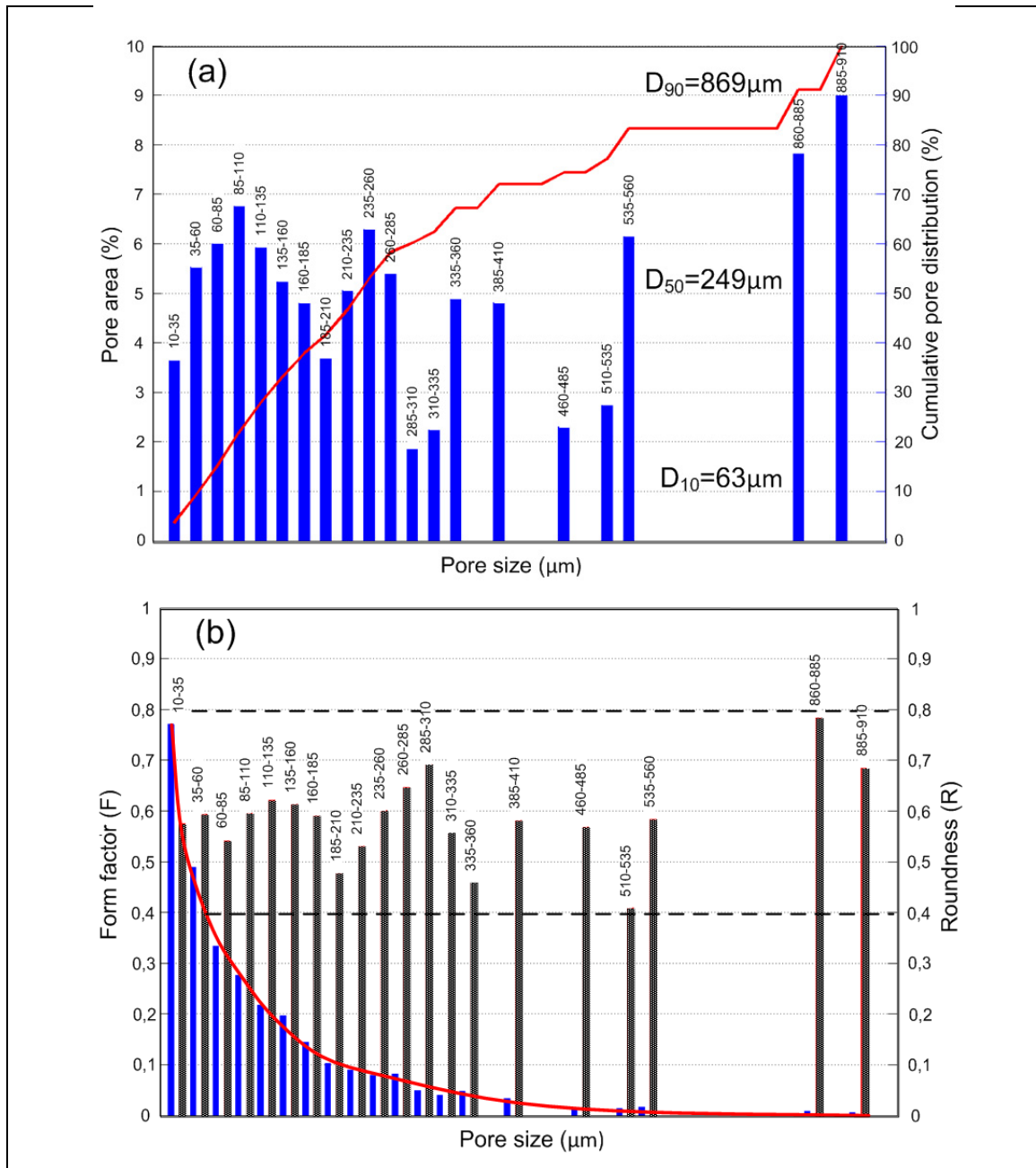


Figure 2.4 TNZ foam ( $P=0.47$ ) distributions of the pore morphology metrics: (a) Pore size ( $D$ ); (b) Form factor ( $F$ ) and Roundness ( $R$ ); Threshold  $TH=78$

Tableau 2.2 Results from Figure 2.4 distributions  
(metallographic image of Figure 2)

	$D_{xx}$ ( $\mu\text{m}$ )	$F_{xx}$	$R_{xx}$
$D_{10}$	63	0.407	0.467
$D_{50}$	249	0.102	0.624
$D_{90}$	869	0.011	0.574

Note that by discriminating matter from void by adjusting the image's threshold value (TH), the operator necessarily alters the image contrast and, therefore, the measured pore size and porosity. As an example, the foam image evolution as a function of the threshold value is presented in Figure 2.5. Figure 2.6 illustrates the measured pore size evolution when the threshold value increases from 50 to 104 (these measurements are averaged on the base of 12 metallographic images taken from a single TiCp foam sample). It can be seen that the higher the threshold, the greater both the measured porosity and the pore size.

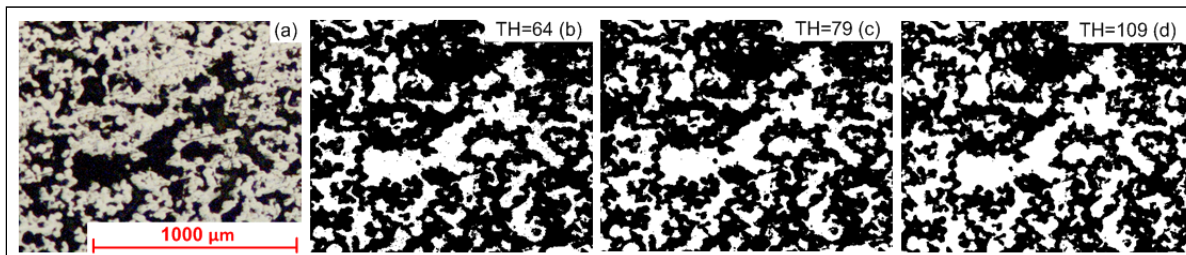


Figure 2.5 Metallographic picture of a TiCp foam sample (25X); Processed image with an incremented threshold value: b) TH=64, c) TH=79 and d) TH=109



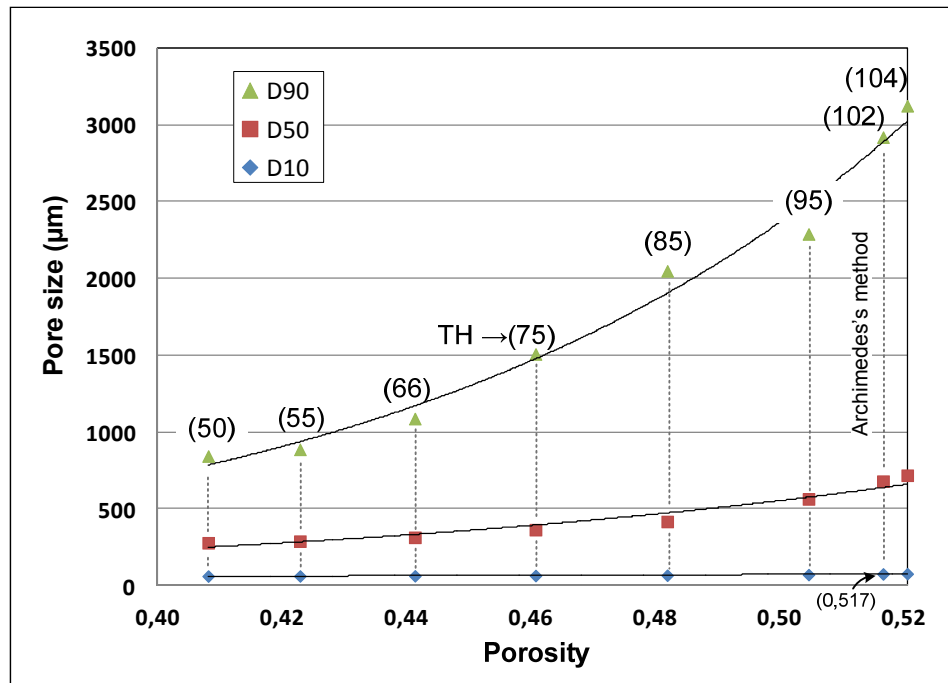


Figure 2.6 Pore size distribution obtained from 12 metallographic pictures of a single TiCp foam sample with incremented threshold value (TH in brackets) (P = 0.517 from Archimedes's method)

Since the pore size and the porosity obtained from image processing vary significantly as a function of the threshold value, it was decided to set this value by adjusting the image-processing-measured porosity to that obtained with the independent Archimedes porosity measurement technique [42]. For the foam sample of Figure 2.6, the Archimedes method gives  $P = 0.517$ , which corresponds to the threshold value of  $TH=102$ , and to the following pore size distribution:  $D_{10} = 76$ ,  $D_{50} = 680$  and  $D_{90} = 2920$   $\mu\text{m}$ . This combined “Image processing – Archimedes’ measurement” approach has been systematically used for the pore size evaluation in this study.

The interpore (or pore-throat [43]) size distribution was measured by mercury intrusion (Autopore 9500, Micromeritics, USA). An example of the cumulative intrusion as a function of a pore-throat size ( $d_{10} = 9$ ,  $d_{50} = 29$  and  $d_{90} = 58$   $\mu\text{m}$ ) is shown in Figure 2.7a for a TiCp foam ( $P=0.517$ ) sample. Note that the overall porosities measured with the mercury intrusion

technique differ from those obtained with Archimedes's method (Figure 2.7b). This is due to the relatively small size of the samples used in the first case (0.9 to 1.2g) and to the technical limitations: the porosimeter is not able to count pores with a size greater than 500  $\mu\text{m}$ . It can be observed in Figure 2.7b that for porosities higher than 0.5, the intrusion-measured porosity is always lower than the Archimedes-measured porosity.

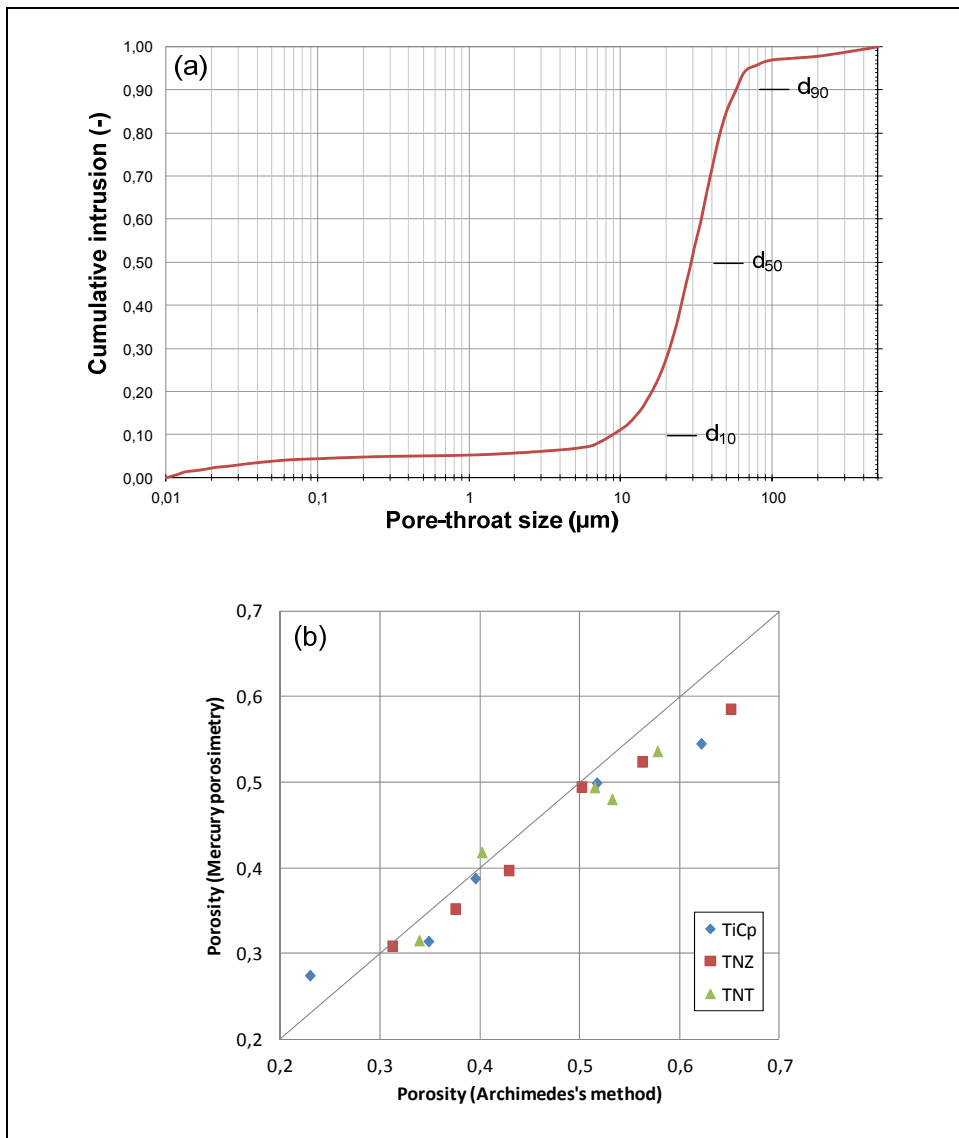


Figure 2.7 (a) Cumulative intrusion as a function of pore-throat size for a TiCp foam ( $P \approx 0.517$ ) and (b) Comparison between the intrusion-measured and the Archimedes measured porosities

Considering the limitations of the intrusion-measurement technique, in this study the pore-throat size distributions (mercury porosimetry) are systematically related to the Archimedes-measured values. This approach allows both the pore and the interpore (pore-throat) sizes to be plotted in respect to a common parameter: the Archimedes-measured porosity.

#### 2.5.2.4 Mechanical properties

Cyclic compression tests with incrementally increased engineering strain up to either  $\epsilon = 0.6$  or specimen failure ( $\epsilon$  at each cycle corresponds to 0.02 of the initial sample height) were performed using an MTS' Alliance RF/200 ( $\dot{\xi}=0.002 \text{ s}^{-1}$ ).

As an example, an “apparent strain – apparent stress” diagram of the P=0.406 TNT foam is shown in Figure 2.8. The following metrics are extracted from this diagram: the yield stress ( $\sigma_y^*$ ), the engineering stress at  $\epsilon = 0.4$  ( $\sigma_{0.4}^*$ ), and the Young's modulus at  $\epsilon = 0.2$  ( $E^*$ ). The yield stress  $\sigma_y^*$  corresponds to the intersection of the tangent lines to the elastic and the plateau regions [44]. The engineering stress at  $\epsilon = 0.4$  ( $\sigma_{0.4}^*$ ) makes it possible to compare the foams' mechanical properties at a common level of strain reached without failure by all the samples of this study. Finally, the apparent Young's modulus is determined for the 10<sup>th</sup> testing cycle ( $\epsilon = 0.2$ ) from the tangent to the point of maximum stress ( $\sigma_{0.2}^*$ ) on the unloading portion of the stress-strain diagram (Figure 2.8). The Young's modulus is assessed at an intermediate level of strain to avoid both the influence of the specimen geometry (small strains) and the foam compaction (large strains) on the measured values.

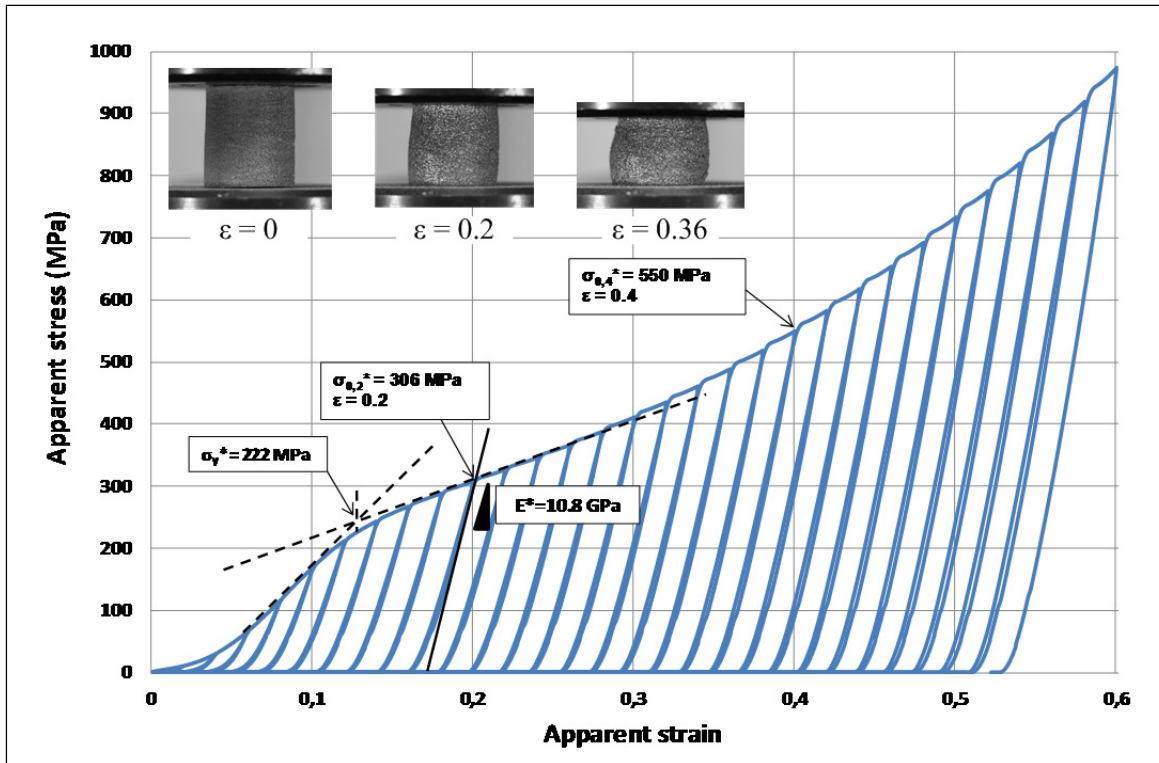


Figure 2.8 Compression test of a TNT foam with  $P=0.406$

## 2.6 Results

### 2.6.1 Foam fabrication: Porosity

The experimentally-determined “sintering porosity – spacer-material volume fraction” diagram is shown in Figure 2.9. This diagram shows how it is possible to control the target foam porosity by selecting an appropriate volume of spacer material. It can be seen that the sintering-induced densification of TNT and TNZ foams is approximately 20% higher than that of TiCp foams.

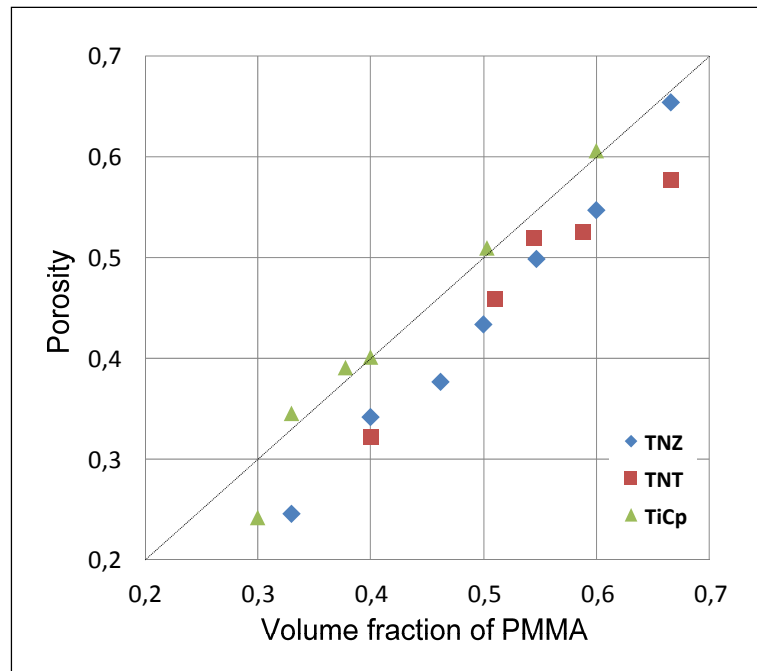


Figure 2.9 Porosity as a function of the PMMA volume fraction for TiCp, TNT and TNZ foams

## 2.6.2 Foam characterisation

### 2.6.2.1 Phase constituents

The X-ray diffractograms of TNZ and TNT foams ( $P \approx 0.3$ ) in the as-sintered and annealed states are presented in Figure 2.10. At room temperature, the as-sintered TNZ and TNT foams have mainly  $\beta$ -phase structure and small quantities of  $\alpha$ ,  $\alpha''$  phases, and interstitial phases: TiC, (Nb,Ti)C, NbC (carbides); rutile/anatase TiO<sub>2</sub> (oxides), and other oxides, nitrides and hydrides. Their annealing leads to a higher quantity of  $\alpha$ -phase in TNZ alloy, and the higher the annealing temperature (from 450 to 600°C) and the longer the time (from 30 min to 1h at 600°C), the greater the quantity of  $\alpha$ -phase (Figure 2.10a). Distinct  $\omega$ -phase lines appear in TNZ alloy after annealing at 450°C (1h) and disappear after annealing at 600°C. Note that these evolutions are much more pronounced in TNZ than in TNT foams (compare Figure 2.10a and b), suggesting that TNZ foams have higher sensitivity to post-sintering annealing conditions.

The precise assessment of the  $\alpha''$ -phase evolution as a function of the post-sintering annealing conditions is complicated by a net overlapping of  $\alpha''$ -phase and interstitial phases X-ray lines. It could be mentioned however that post-sintering annealing improves homogeneity of both foams, which is reflected by a gradual disappearance of “shoulders” observable on the low-angle side of each  $\beta$ -phase peak (Figure 2.10a,b). This phenomenon is not accompanied by any change in the  $\beta$ -phase lattice parameters, which indicates that the solid solution composition of  $\beta$ -phase remains invariable. In the as-sintered and all annealed states, the  $\beta$ -phase lattice parameter remains in limits of  $0.33001 \pm 0.00001$  nm for TNZ and  $0.32855 \pm 0.00001$  nm for TNT alloys.

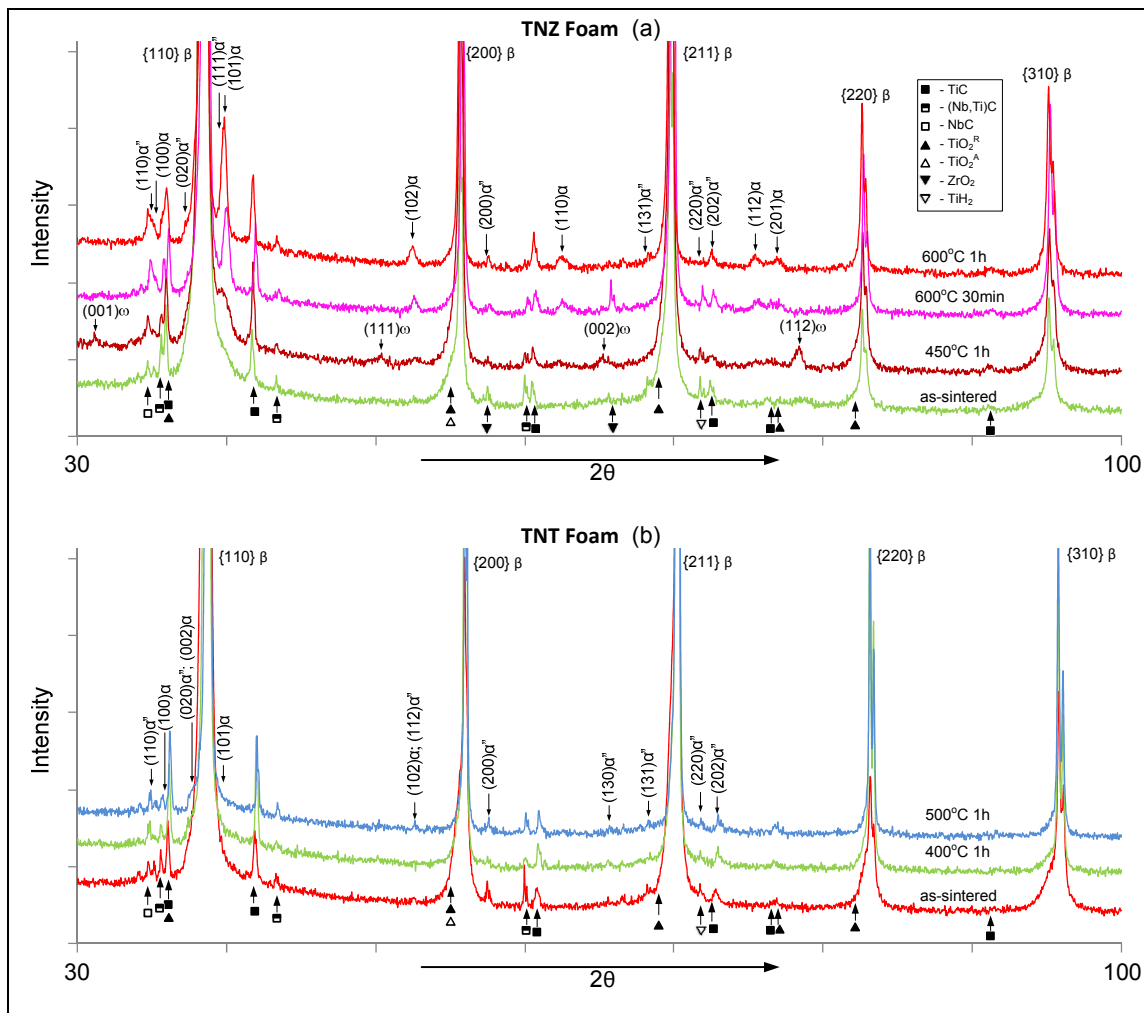


Figure 2.10 TNZ (a) and TNT (b) foams ( $P \approx 0,3$ ) X-ray diffractograms in as-sintered and annealed states

### **2.6.2.2 Surface oxide film composition**

The XPS survey spectrum obtained with TNZ foams ( $P=0.34$ ) is shown in Figure 2.11a. As expected, the elements found are carbon, oxygen, titanium, niobium and zirconium. As a comparison, the XPS survey spectrum of the sieved TNZ powder is shown in Figure 2.11b.

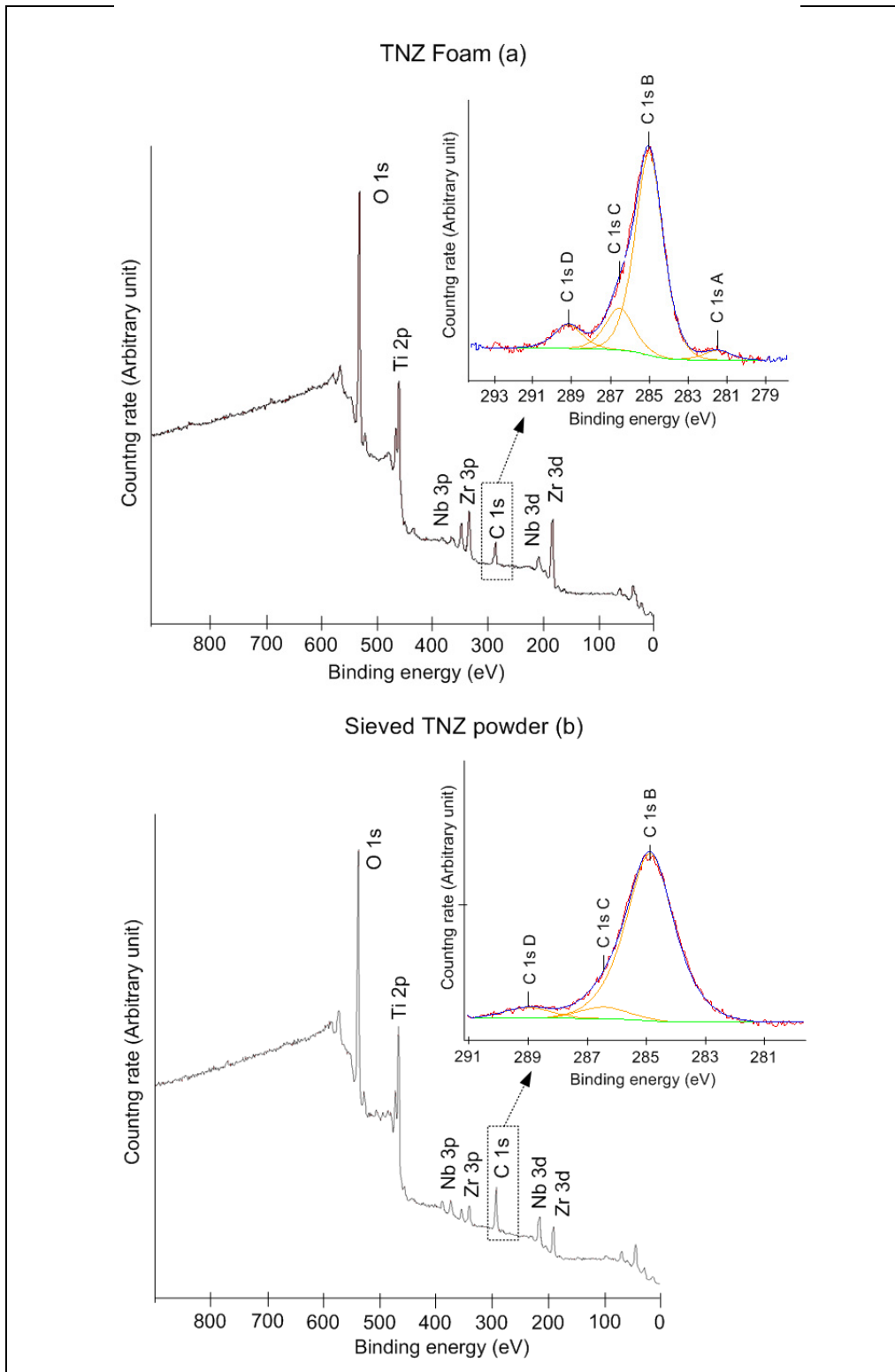


Figure 2.11 Survey spectrum and spectrum of the binding energy region of C1s electrons obtained from the TNZ foam (a) and the sieved powder (b)



In the search of spacer material residues possibly generated by the PMMA pyrolysis, the C 1s high resolution spectra are analysed by peaks' deconvolution in conformity with [38], [45, 46] (see the results in Figure 2.11a and b). In the case of the TNZ foam (Figure 2.11a), the peaks were identified as C 1s A: TiC, ZrC and NbC which are carbides, C 1s B: C-C and C-H, chemical bonds naturally found in the matter, and C 1s C: C-O, a natural contaminant present in the air [47]. The C 1s D is a peak was not identified with certitude. It could be either C=O and/or carbonate [46]. In the case of the sieved TNZ powder (Figure 2.11b), the peaks position and identification are similar to those found in Figure 2.11a, except that no carbides were found on the surface of the sieved TNZ powder. The surface oxide film composition is summarized in Tableau 2.3 for the TNZ foam and sieved powder.

Tableau 2.3 TNZ surface composition depending on its state in the fabrication process

	<b>Surface composition (at.%)</b>				
	<b>C</b>	<b>O</b>	<b>Ti</b>	<b>Nb</b>	<b>Zr</b>
<b>TNZ Foam</b>	18,02	60,11	18,61	1,64	1,62
<b>TNZ Powder</b>	25,57	56,15	15,84	1,87	0,57

Based on this XPS analysis, the C 1s deconvolution peaks of the TNZ foam and the TNZ sieved powder show the same chemical bonds, except for the metallic carbides. This result can be explained by the relatively long heating at high temperature during the sintering of the TNZ foam, which leads to the diffusion of elements and, ultimately, carbide formation.

There are also some other differences between the TNZ foam and the TNZ sieved powder surface film composition (Tableau 2.3). The carbon concentration was found to be lower on the TNZ foam's surface than on the TNZ sieved powder's surface, which is an unexpected result. Since the spacer material only contains carbon, oxygen and hydrogen (the chemical composition of PMMA is  $(C_5H_8O_2)_n$ ), it was expected that the carbon concentration should

either stay stable or increase, if some traces of the spacer material remain on the surface. Nevertheless, the carbon concentration for both surfaces are in the range given by [47], which corresponds to 20--30 at.%, depending on the surface preparation.

The results suggest that the presence of spacer material residues is either null or too small to be detectable. They also show that the surface oxide film at the end of the fabrication process has a composition close to that of the original powder, except its certain enrichment in C and Zr, and also to the oxide film compositions of the commonly cited titanium and titanium alloys [47], [46]

### 2.6.2.3 Morphology

#### Surface morphology

As seen in Figure 2.12, the as-sintered foam surface created by the space-holder method has multiple connections with the surrounding environment, thus suggesting a potentially good biological response with bone ingrowth and tissue vascularisation.

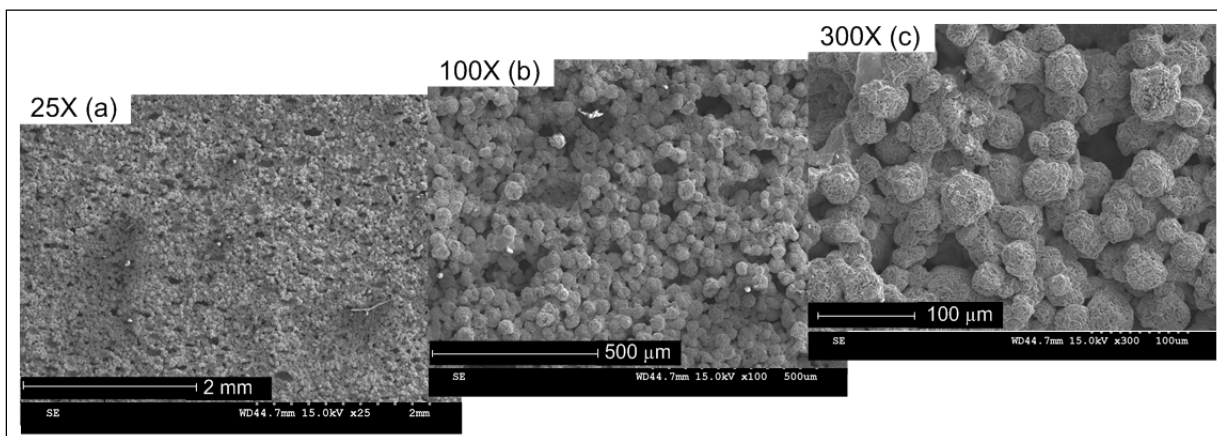


Figure 2.12 SEM pictures of the TiCp foam as-sintered surface ( $P \approx 0.5$ ) with magnification of 25X (a), 100X (b) and 300X (c)

**Pore and interpore (pore throat) size and distribution**

The distributions of the foams' pore size (image processing) and pore-throat size (mercury intrusion) as functions of porosity are collected in Figure 2.13. For the pore size, the  $D_{10}$  and  $D_{90}$  distributions are quite close for all foams of the same porosity, while  $D_{50}$  shows much greater inter-foam variations. For the pore-throat size, the  $d_{10}$  and  $d_{50}$  distributions are similar for all foams of the same porosity, while  $d_{90}$  shows significant inter-foam variations. Note also the 10:1 ratio of the pore size to the pore-throat size.

The pore form factor distributions shown in Figure 2.14 prove that the higher the porosity, the smaller the form factor, and that  $F_{10} > F_{50} > F_{90}$ . Generally speaking, the form factor decrease shows that the higher the porosity, the larger the pores, and the less their form resembles that of a perfect circle: they become strongly irregular and elongated.

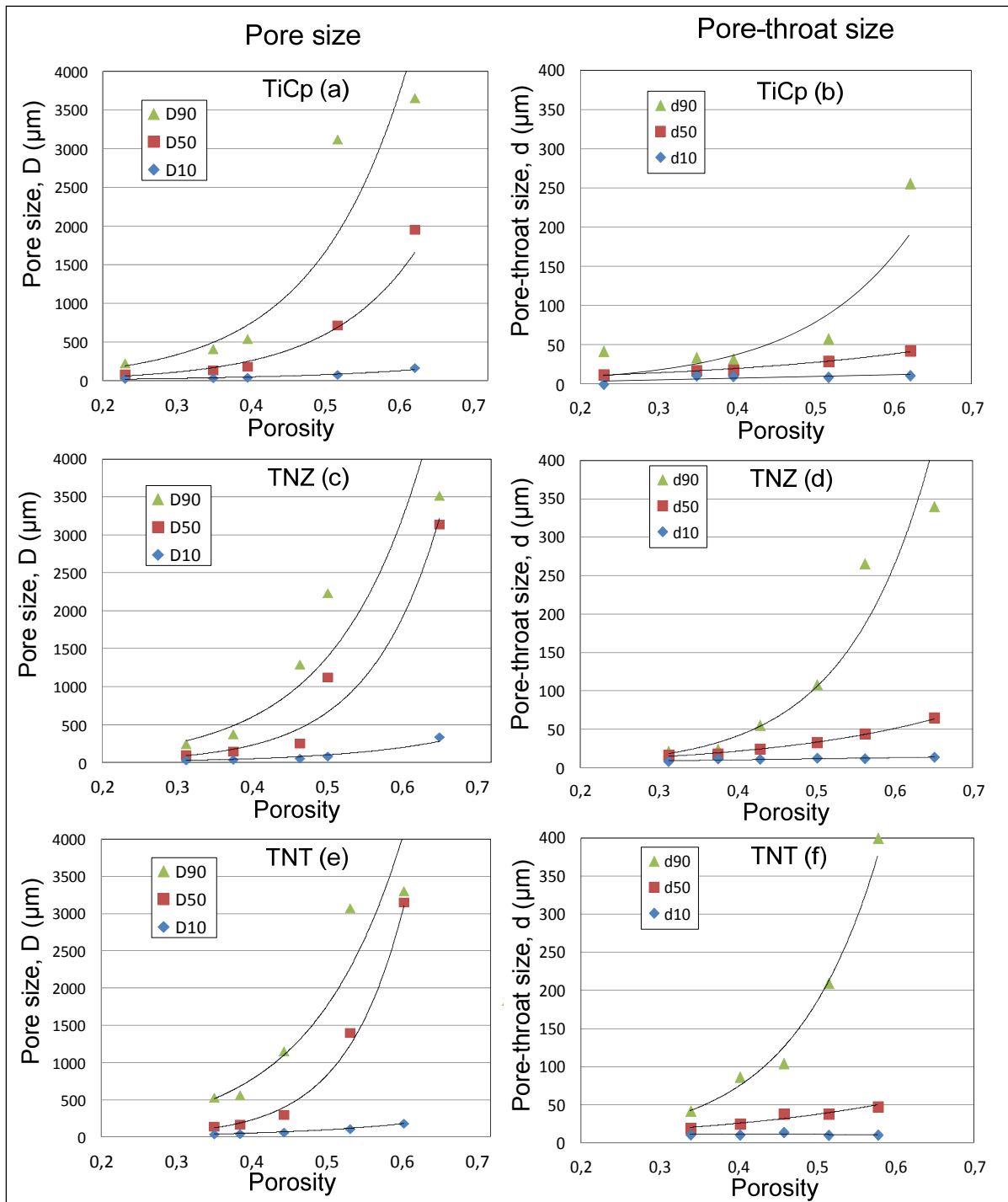


Figure 2.13 Pore size and pore-throat size distributions as functions of foams' porosity for TiCp (a), (b), TNZ (c), (d) and TNT (e), (f)

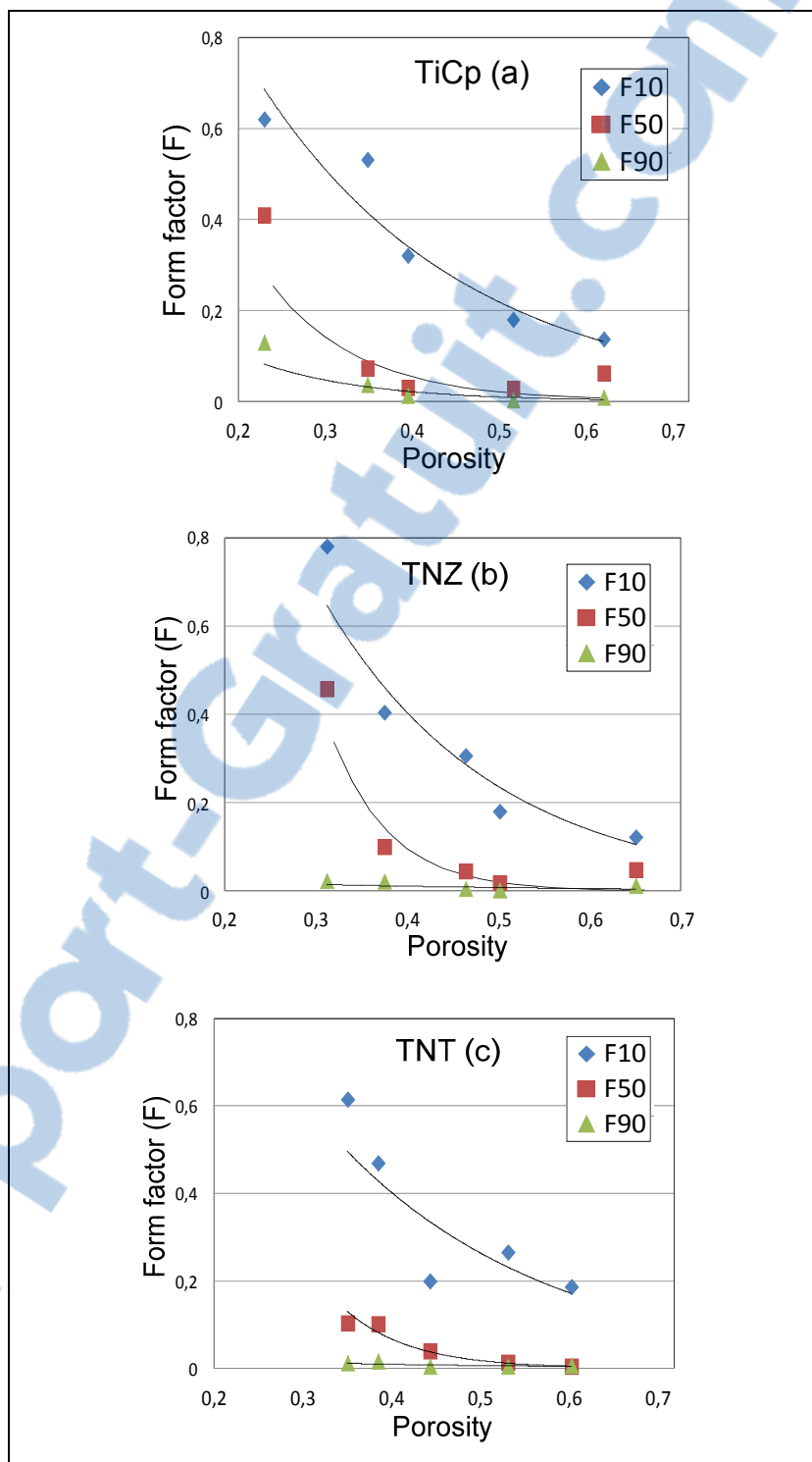


Figure 2.14 Pore form factor as functions of foam porosity for TiCp (a), TNZ (b) and TNT (c)

#### 2.6.2.4 Mechanical properties

##### As-sintered foams

The apparent Young's modulus  $E^*$  as a function of the foams' porosity is plotted in Figure 2.15a, while the evolutions of the apparent stresses  $\sigma_y^*$  and  $\sigma_{0.4}^*$  ( $\epsilon=0.4$ ) are shown in Figure 2.15b and Figure 2.15c respectively. It can be observed that in the studied porosity range, no notable differences between the mechanical characteristics of the as-sintered TiCp, TNZ and TNT foams can be detected.

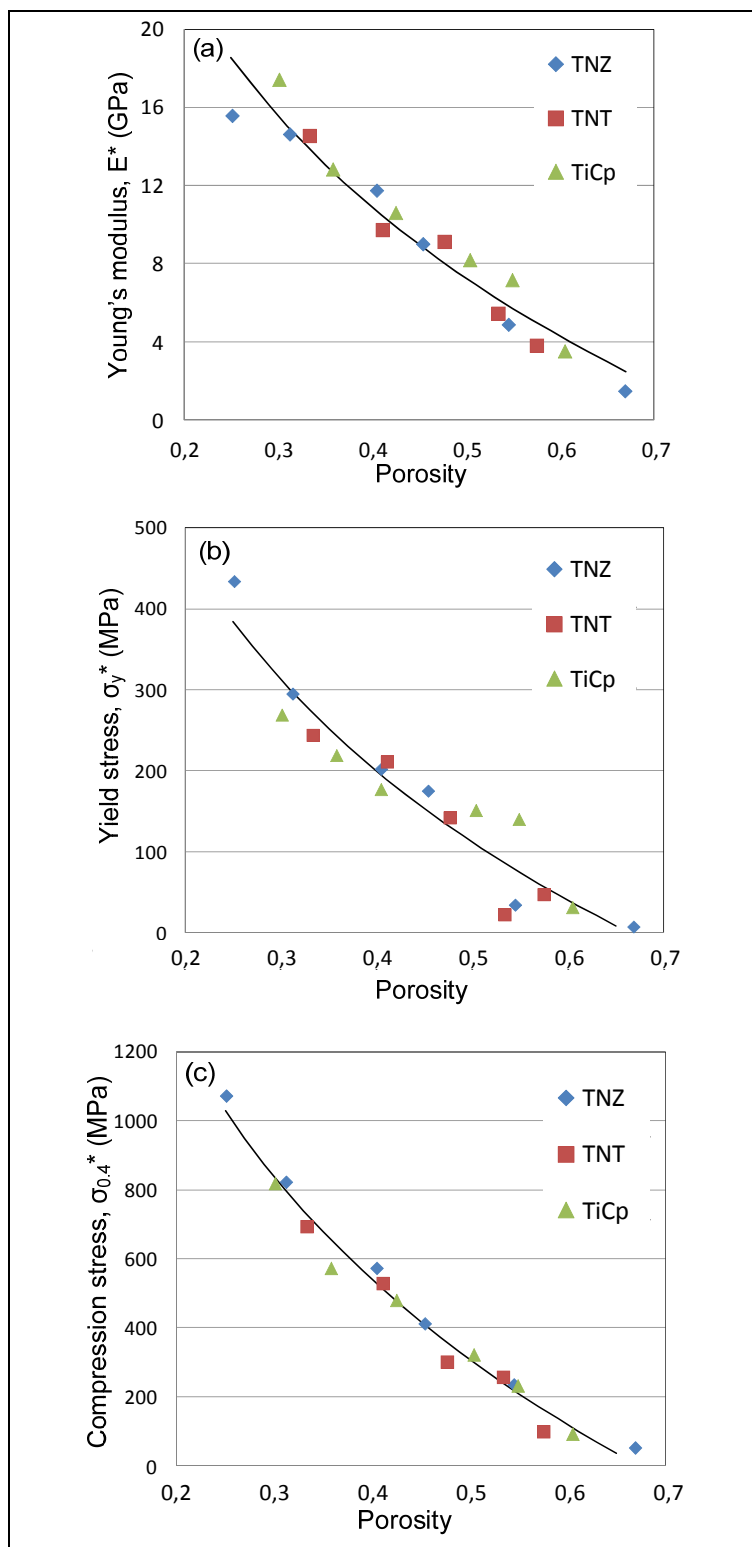


Figure 2.15 Apparent properties of the as-sintered TiCp, TNT and TNZ foams as functions of their porosity:  $E^*$ (a);  $\sigma_y^*$ (b);  $\sigma_{0.4}^*$  (c)

### **Influence of the post-sintering thermal treatment**

As seen from Figure 2.16, TNZ (Figure 16a) and TNT (Figure 2.16b) foams are both sensitive to post-sintering thermal treatment, but to a different extent; the TNZ foams are more sensitive than the TNT foams. For example, when the TNZ foams are annealed at 450°C (1h), their Young's modulus increases, compared to the as-sintered state, while it decreases after annealing at 600°C (1h) (see Figure 2.16a). The apparent stresses  $\sigma_y^*$  and  $\sigma_{0.4}^*$  show similar increase when the annealing temperature is 450°C, but they behave differently after annealing at 600°C: the first stress remains almost unchanged, while the second stress decreases (see Figure 2.16a). To illustrate this trend, the mechanical properties of TNZ foams in the as-sintered and heat-treated (600°C) state are compared in the 0.3...0.5 porosity range in Figure 2.17a,b,c.



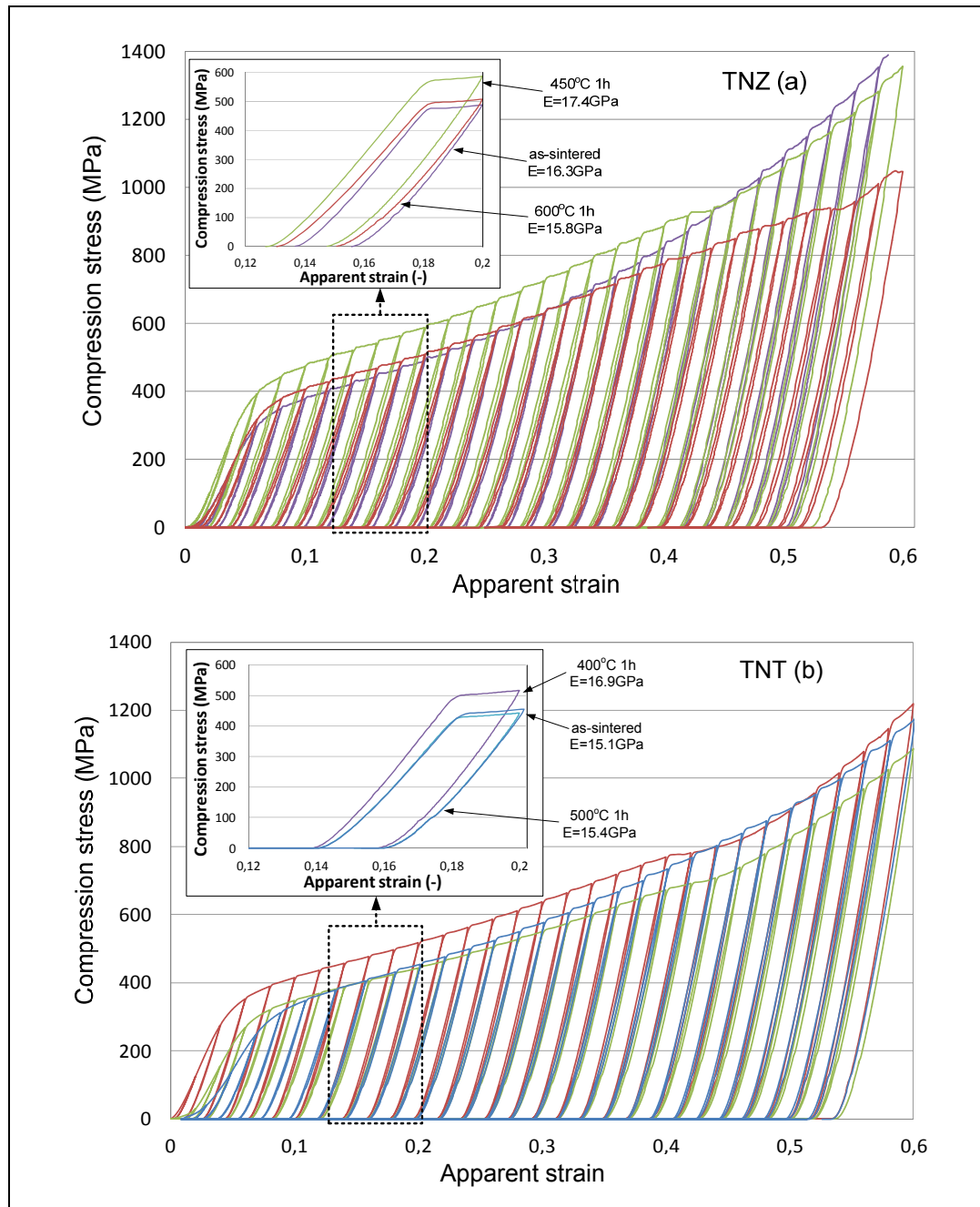


Figure 2.16 Comparison of the compression behaviour of the as-sintered and annealed TNZ foams ( $P=0.31\pm 0.005$ ) (a) and TNT foams ( $P=0.30\pm 0.01$ ) (b)

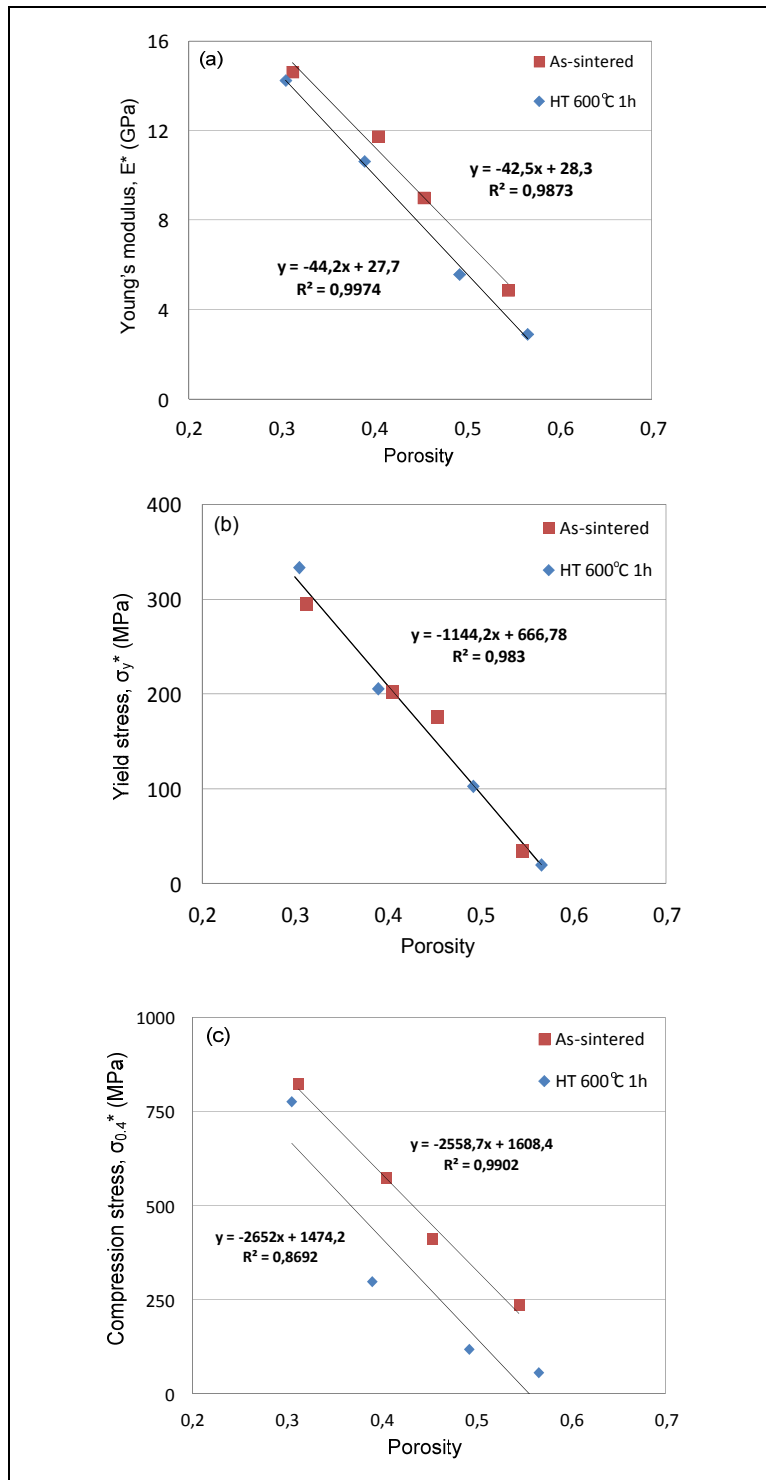


Figure 2.17 Apparent properties of the as-sintered and annealed TNZ foams (600°C 1h) as functions of their porosity:  $E^*$ (a);  $\sigma_y^*$ (b);  $\sigma_{0.4}^*$  (c) (In Figure 2.17c the samples with  $P=0.49$  and  $P=0.57$  did not reached  $\epsilon=0.4$ ; they are the maximum stresses obtained before sample failure at  $\epsilon=0.14$  and  $\epsilon=0.26$  respectively)

## 2.7 Discussion

In Figure 2.18, the morphological and mechanical characteristics of the as-sintered TiCp, TNZ and TNT foams are plotted altogether as functions of the foam porosity. Let us analyse separately the evolution of the both sets of characteristics.

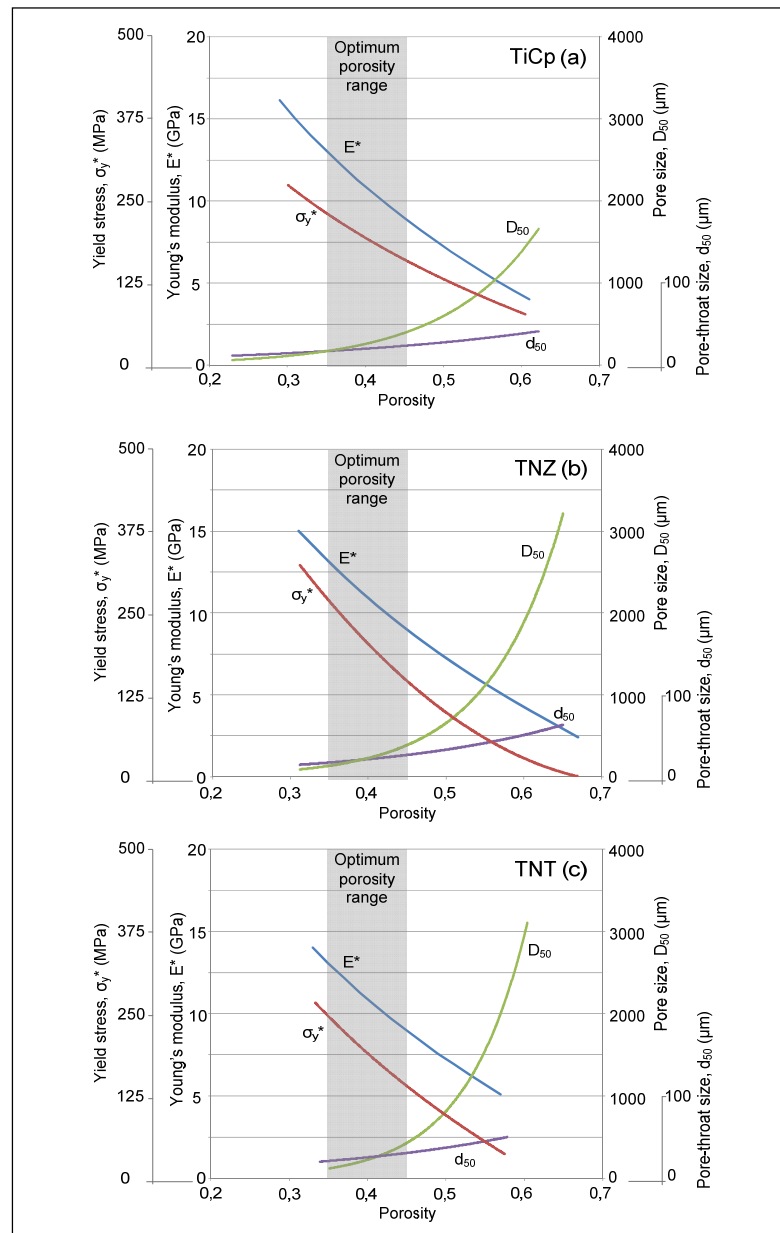


Figure 2.18 Pore and pore-throat size distribution, Young's modulus and yield stress as a function of porosity for (a) TiCp, (b) TNZ and (c) TNT

### 2.7.1 Morphology

For all the foams produced in this study, the pore and pore-throat sizes as a function of the foam porosity are very close for TNZ and TNT foams, while they are significantly smaller for TiCP foams, despite the identical metallic and space-holder powder particles size distribution. This effect is caused by a smaller shrinkage of the TiCp brown product during sintering (Figure 2.9), and the smaller volume of the space-holder powder required to obtain TiCp foams with the same porosity as TNZ and TNT foams. The space holder pyrolysis creates channels when it leaves the green product and a foaming effect is also generated by the vapor pressure. The channels' creation and the foaming effect are thus necessarily governed by the amount of the space-holder powder put into the mixture. A lower volume fraction of the space-holder powder leads to fewer channels between pores, which are also smaller in size.

The  $P = 0.35 - 0.45$  foams manufactured in this study appear to be best-suited for the designated application as implant materials, since their pore size is situated globally in the recommended 100 -- 600  $\mu\text{m}$  range. However, observe that the pore size metric used in this study is indeed the equivalent pore diameter, and that this metric does not take into account the pore form factor. That would require biological studies to validate our assertion about the appropriateness of these foams.

Furthermore, there are some doubts about the pore-throat size measured in this study, where the obtained values are generally smaller than those recommended for the efficient bone ingrowth minimum of 50  $\mu\text{m}$ . It should be mentioned that to establish this last recommendation [18], interpore connection was measured using the image-based morphometry measurement technique, while our study utilises the mercury intrusion technique. This technique tends to underestimate pore-throat size, since it is based on two assumptions: a) the pores are cylindrical and b) the pores are entirely and equally accessible from the outer surface of the sample. These assumptions have led to a miscalculation of pore size, often called the "ink-bottle" effect [48].

Since no *in vivo* experiments have yet been performed with foams produced in the framework of this study, their application suitability could only be assessed by comparison with the literature. For example, de Vaconcellos et al. [12, 14, 24] performed experiments on rabbits using the space-holder-produced pure Ti foams with two levels of porosity:  $P=0.3$  and  $P=0.4$  (average pore diameter of 180 and 300  $\mu\text{m}$  respectively [14]). Bone ingrowth was observed into the pores, even deep inside the more internal pores. Furthermore, the smaller pores were totally filled with bone, whereas larger pores were partially filled [14]. From these results, it is expected that the foams produced in this study could also be suitable to promote an adequate biological response, but that should be further confirmed by *in vivo* experiments.

### 2.7.2 Mechanical properties

All the foams produced in this study have similar compression behaviour in the as-sintered state. No notable differences between the TiCp, TNZ and TNT foams can be detected in terms of the apparent Young's modulus ( $E^*$ ) and apparent stresses ( $\sigma_y^*$ , and  $\sigma^*$  at  $\varepsilon=0.4$ ) as functions of the foam porosity (Figure 2.15). These similarities suggest that the apparent mechanical properties of the foams manufactured in this study are governed more by their macrostructure than by properties of the feedstock powders. Since the main application envisioned for these foams is their utilisation as bone implant material, their stiffness has to match that of human bone as closely as possible. It can be seen from Figure 2.18 that the foams' Young's modulus decreases from 18 to 2 GPa when their porosity increases from 25 to 67%. This range of stiffness matches that of cortical bone ( $\approx 30\text{-}5$  GPa, [49]), and comes close to that of trabecular bone ( $\approx 3\text{-}0.01$  GPa, [50]).

The apparent yield stress  $\sigma_y^*$  measured in this study is sufficiently higher than that of human bones of the same stiffness to prevent implant failure. As an example, Hansen et al. [51] have shown that the yield stress of human femoral cortical is close to 150 MPa, which is much lower than the 300 MPa measured in this study, for a similar stiffness of both materials of about 18 GPa.

Finally, it is known that bulk metastable Ti-based alloys, such as TNZ and TNT, offer the possibility to adjust their mechanical properties by selecting an appropriate thermal treatment to trigger reversible stress-induced  $\beta$  to  $\alpha''$  martensitic transformation [35, 36]. This effect is also perceptible in porous form, and is more pronounced for TNZ foams than for TNT foams in this study. Further optimization of the manufacturing and thermal treatment conditions is needed to improve the application potential of these alloys.

## 2.8 Conclusion

The following points summarize the main results of this study:

1. A powder-based metallurgy technique, the space-holder method, was adapted to produce metallic foams from TiCp, TNZ and TNT alloys in the 0.25 -- 0.65 porosity range.
2. The morphology (i.e. pore and pore-throat size and distribution) is similar for all the foams produced. Foams with porosity ranging from 0.35 to 0.45 appear to be most suitable for bone ingrowth, since their pore size varies from 100 to 600  $\mu\text{m}$ , which corresponds to the generally recommended pore size range.
3. In the as-sintered state, TiCp, TNZ and TNT foams have similar compression behaviour: no notable differences can be detected in terms of their porosity-dependant apparent Young's modulus ( $E^*$ ) and apparent stresses ( $\sigma_y^*$  and  $\sigma_{0.4}^*$ ).
4. The foams' mechanical properties and morphology are interrelated. In the recommended 0.3 -- 0.45 porosity range, the foams' Young's modulus varies from 15 to 8 GPa, while their yield stress varies from 300 to 150 MPa. A compromise has to be made in terms of an adequate combination of the morphological and load-bearing characteristics of these foams, to fulfil functional requirements of a specific application.

5. Compared to Ti foams, mechanical properties of metastable TNZ and TNT alloys' foams can additionally be regulated, by selecting an appropriate post-sintering thermal treatment. This effect, which is initiated by activating reversible stress-induced  $\beta$  to  $\alpha''$  martensitic transformation is perceptible for TNZ foams, while seems to be much less pronounced for TNT foams. This effect can further be enhanced through optimization of the manufacturing and thermal treatment conditions.

## 2.9 Acknowledgements

This work was supported by the Fonds de recherche du Québec – Nature et technologies (FQRNT), by the National Science and Engineering Research Council of Canada (NSERC), and by the Ministry of Education and Science of the Russian Federation in the framework of the Increase Competitiveness Program of NUST “MISIS” (K3-2014-017). Furthermore, the authors express their gratitude to Dr. K. Inaekyan for her assistance with XRD, to Dr. J. Lefebvre (XPS), to Mme S. St-Amour (mercury porosimetry), and to V. Sheremetyev, C. Simoneau, J. Provost and V. Urlea for their support in laboratory experiments.

## 2.10 References

- [1] M. Long, H.J. Rack, Titanium alloys in total joint replacement--a materials science perspective, *Biomaterials*, 19 (1998) 1621-1639.
- [2] M. Geetha, A.K. Singh, R. Asokamani, A.K. Gogia, Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopaedic implants – A review, *Progress in Materials Science*, 54 (2009) 397-425.
- [3] H. Kim, J. Kim, T. Inamura, H. Hosoda, S. Miyazaki, Effect of thermo-mechanical treatment on mechanical properties and shape memory behavior of Ti-(26–28) at.% Nb alloys, *Materials Science and Engineering: A*, 438 (2006) 839-843.
- [4] H.Y. Kim, Y. Ikehara, J.I. Kim, H. Hosoda, S. Miyazaki, Martensitic transformation, shape memory effect and superelasticity of Ti-Nb binary alloys, *Acta Materialia*, 54 (2006) 2419-2429.

- [5] J. Kim, H. Kim, T. Inamura, H. Hosoda, S. Miyazaki, Shape memory characteristics of Ti-22Nb-(2-8) Zr (at.%) biomedical alloys, *Materials Science and Engineering: A*, 403 (2005) 334-339.
- [6] S. Miyazaki, H.Y. Kim, H. Hosoda, Development and characterization of Ni-free Ti-base shape memory and superelastic alloys, *Materials Science and Engineering: A*, 438-440 (2006) 18-24.
- [7] M. Niinomi, Recent titanium R&D for biomedical applications in japan, *JOM Journal of the Minerals, Metals and Materials Society*, 51 (1999) 32-34.
- [8] D.R. Sumner, T.M. Turner, R. Igloria, R.M. Urban, J.O. Galante, Functional adaptation and ingrowth of bone vary as a function of hip implant stiffness, *Journal of Biomechanics*, 31 (1998) 909-917.
- [9] J. Bobyn, G. Stackpool, S. Hacking, M. Tanzer, J. Krygier, Characteristics of bone ingrowth and interface mechanics of a new porous tantalum biomaterial, *Journal of Bone & Joint Surgery, British Volume*, 81 (1999) 907-914.
- [10] L. Vasconcellos, M. Oliveira, M. Graça, L. Vasconcellos, C. Cairo, Y. Carvalho, Design of dental implants, influence on the osteogenesis and fixation, *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 19 (2008) 2851-2857.
- [11] A. Nouri, P.D. Hodgson, C.e. Wen, Biomimetic porous titanium scaffolds for orthopedic and dental applications, *InTech*, 2010.
- [12] L.M.R.d. Vasconcellos, D.O. Leite, F.N.d. Oliveira, Y.R. Carvalho, C.A.A. Cairo, Evaluation of bone ingrowth into porous titanium implant: histomorphometric analysis in rabbits, *Brazilian oral research*, 24 (2010) 399-405.
- [13] J.P. Li, P. Habibovic, M. van den Doel, C.E. Wilson, J.R. de Wijn, C.A. van Blitterswijk, K. de Groot, Bone ingrowth in porous titanium implants produced by 3D fiber deposition, *Biomaterials*, 28 (2007) 2810-2820.
- [14] L.M.R.d. Vasconcellos, F.N. Oliveira, D.d.O. Leite, L.G.O.d. Vasconcellos, R.F. Prado, C.J. Ramos, M.d.A. Graça, C.A.A. Cairo, Y.R. Carvalho, Novel production method of porous surface Ti samples for biomedical application, *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 23 (2012) 357-364.
- [15] A.I. Itälä, H.O. Ylänen, C. Ekholm, K.H. Karlsson, H.T. Aro, Pore diameter of more than 100  $\mu\text{m}$  is not requisite for bone ingrowth in rabbits, *Journal of biomedical materials research*, 58 (2001) 679-683.
- [16] J. Bobyn, J. Miller, Features of biologically fixed devices, *orthopaedic basic science. Am Acad Orthop Surg*, 10 (1994) 613-616.



- [17] B. Otsuki, M. Takemoto, S. Fujibayashi, M. Neo, T. Kokubo, T. Nakamura, Pore throat size and connectivity determine bone and tissue ingrowth into porous implants: three-dimensional micro-CT based structural analyses of porous bioactive titanium implants, *Biomaterials*, 27 (2006) 5892-5900.
- [18] J. Lu, B. Flautre, K. Anselme, P. Hardouin, A. Gallur, M. Descamps, B. Thierry, Role of interconnections in porous bioceramics on bone recolonization in vitro and in vivo, *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 10 (1999) 111-120.
- [19] L.J. Gibson, M.F. Ashby, *Cellular Solids: Structure and Properties*, 2nd ed., Cambridge University Press, 1999.
- [20] G. Ryan, A. Pandit, D.P. Apatsidis, Fabrication methods of porous metals for use in orthopaedic applications, *Biomaterials*, 27 (2006) 2651-2670.
- [21] D.C. Dunand, Processing of titanium foams, *Advanced Engineering Materials*, 6 (2004) 369-376.
- [22] G. Lewis, Properties of open-cell porous metals and alloys for orthopaedic applications, *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 24 (2013) 2293-2325.
- [23] A. Bansiddhi, D. Dunand, Shape-memory NiTi foams produced by replication of NaCl space-holders, *Acta biomaterialia*, 4 (2008) 1996-2007.
- [24] L.M. de Vasconcellos, D.D. Leite, F.O. Nascimento, L.G. de Vasconcellos, M.L. Graça, Y.R. Carvalho, C.A. Cairo, Porous titanium for biomedical applications: an experimental study on rabbits, *Med Oral Patol Oral Cir Bucal*, 15 (2010) e407-e412.
- [25] T. Imwinkelried, Mechanical properties of open-pore titanium foam, *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, 81A (2007) 964-970.
- [26] M. Köhl, T. Habijan, M. Bram, H.P. Buchkremer, D. Stöver, M. Köller, Powder Metallurgical Near-Net-Shape Fabrication of Porous NiTi Shape Memory Alloys for Use as Long-Term Implants by the Combination of the Metal Injection Molding Process with the Space-Holder Technique, *Advanced Engineering Materials*, 11 (2009) 959-968.
- [27] A. Laptev, M. Bram, H. Buchkremer, D. Stover, Study of production route for titanium parts combining very high porosity and complex shape, *Powder Metallurgy*, 47 (2004) 85-92.
- [28] W. Niu, C. Bai, G. Qiu, Q. Wang, Processing and properties of porous titanium using space holder technique, *Materials Science and Engineering: A*, 506 (2009) 148-151.
- [29] Y. Torres, J. Rodriguez, S. Arias, M. Echeverry, S. Robledo, V. Amigo, J. Pavon, Processing, characterization and biological testing of porous titanium obtained by space-holder technique, *Journal of Materials Science*, (2012) 1-12.

- [30] Y.P. Zhang, D.S. Li, X.P. Zhang, Gradient porosity and large pore size NiTi shape memory alloys, *Scripta Materialia*, 57 (2007) 1020-1023.
- [31] S. Hosseini, R. Yazdani-Rad, A. Kazemzadeh, M. Alizadeh, A Comparative Study on the Mechanical Behavior of Porous Titanium and NiTi Produced by a Space Holder Technique, *Journal of Materials Engineering and Performance*, (2013) 1-10.
- [32] C. Xiang, Y. Zhang, Z. Li, H. Zhang, Y. Huang, H. Tang, Preparation and compressive behavior of porous titanium prepared by space holder sintering process, *Procedia Engineering*, 27 (2012) 768-774.
- [33] X. Wang, Y. Li, J. Xiong, P.D. Hodgson, C.e. Wen, Porous TiNbZr alloy scaffolds for biomedical applications, *Acta Biomaterialia*, 5 (2009) 3616-3624.
- [34] N. Dukhan, *Metal Foams: Fundamentals and Applications*, DEStech Publications Inc, 2013.
- [35] V. Brailovski, S. Prokoshkin, M. Gauthier, K. Inaekyan, S. Dubinskiy, M. Petrzhik, M. Filonov, Bulk and porous metastable beta Ti-Nb-Zr(Ta) alloys for biomedical applications, *Materials Science and Engineering: C*, 31 (2011) 643-657.
- [36] S. Dubinskiy, V. Brailovski, S. Prokoshkin, V. Pushin, K. Inaekyan, V. Sheremetyev, M. Petrzhik, M. Filonov, Structure and Properties of Ti-19.7 Nb-5.8 Ta Shape Memory Alloy Subjected to Thermomechanical Processing Including Aging, *Journal of materials engineering and performance*, 22 (2013) 2656-2664.
- [37] V. Brailovski, S. Prokoshkin, M. Gauthier, K. Inaekyan, S. Dubinskiy, Mechanical properties of porous metastable beta Ti-Nb-Zr alloys for biomedical applications, *Journal of Alloys and Compounds*, 577, Supplement 1 (2011) S413-S417.
- [38] National Institute of Standards and Technology XPS database, NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database in, 2012.
- [39] D.A. Shirley, High-Resolution X-Ray Photoemission Spectrum of the Valence Bands of Gold, *Physical Review B*, 5 (1972) 4709-4714.
- [40] J.C. Russ, Computer-aided quantitative microscopy, *Materials Characterization*, 27 (1991) 185-197.
- [41] D.M. Brunette, *Titanium in Medicine: Material Science, Surface Science, Engineering, Biological Responses & Medical Applications*, Springer Verlag, 2001.

- [42] ASTM-International, Standard Test Methods for Apparent Porosity, Water Absorption, Apparent Specific Gravity, and Bulk Density of Burned Refractory Brick and Shapes by Boiling Water, in, ASTM International, West Conshohocken (PA), 2010, pp. 3.
- [43] Z. Gao, Q. Hu, Estimating permeability using median pore-throat radius obtained from mercury intrusion porosimetry, *Journal of Geophysics and Engineering*, 10 (2013) 025014.
- [44] L. Peroni, M. Avalle, M. Peroni, The mechanical behaviour of aluminium foam structures in different loading conditions, *International Journal of Impact Engineering*, 35 (2008) 644-658.
- [45] A.P. Dementjev, M.N. Petukhov, A.M. Baranov, The unique capability of X-ray photon spectroscopy and X-ray excited Auger electron spectroscopy in identifying the sp<sup>2</sup>/sp<sup>3</sup> ratio on the surface of growing carbon films, *Diamond and Related Materials*, 7 (1998) 1534-1538.
- [46] Y. Tanaka, M. Nakai, T. Akahori, M. Niinomi, Y. Tsutsumi, H. Doi, T. Hanawa, Characterization of air-formed surface oxide film on Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr alloy surface using XPS and AES, *Corrosion Science*, 50 (2008) 2111-2116.
- [47] D.M. Brunette, P. Tengvall, M. Textor, P. Thomsen, *Titanium in Medicine: Material Science, Surface Science, Engineering, Biological Responses & Medical Applications*, Springer, 2001.
- [48] S. Diamond, Mercury porosimetry: An inappropriate method for the measurement of pore size distributions in cement-based materials, *Cement and Concrete Research*, 30 (2000) 1517-1525.
- [49] J.D. Currey, The structure and mechanics of bone, *Journal of Materials Science*, 47 (2012) 41-54.
- [50] L.J. Gibson, Biomechanics of cellular solids, *Journal of Biomechanics*, 38 (2005) 377-399.
- [51] U. Hansen, P. Zioupos, R. Simpson, J.D. Currey, D. Hynd, The Effect of Strain Rate on the Mechanical Properties of Human Cortical Bone, *Journal of Biomechanical Engineering*, 130 (2008) 011011-1-011011-8.



## CONCLUSION

En somme, les mousses métalliques à base de titane et d'alliages de titane métastables représentent un nouveau type de biomatériaux créé dans le but d'être employé comme implants orthopédiques. Le titane est l'un des métaux les plus biocompatibles connus. Sa grande résistance à la corrosion, sa résistance mécanique élevée ainsi que sa résistance à l'usure et à la fatigue en font un biomatériau par excellence. Les implants constitués de titane sont toutefois beaucoup plus rigides que l'os humain. Cet écart de rigidité entre l'implant et l'os amène un problème de résorption osseuse autour de l'implant dû à un phénomène communément appelé le *stress-shielding*. Une solution à ce problème est de produire des pièces de titane poreuses, appelées mousses métalliques. Ces pièces de métal poreuses sont beaucoup plus souples et permettent de se rapprocher, voire répliquer les propriétés mécaniques des os, évitant ainsi le problème de résorption osseuse associé au *stress-shielding*. En plus d'être plus souples par rapport aux implants conventionnels, les mousses métalliques sont constituées de pores ouverts en surface et interconnectés dans la matière. Cette caractéristique permet la circulation de fluide corporel à travers l'implant et l'ostéointégration, garantissant un ancrage adéquat de l'implant à l'os.

Cette étude a permis de développer la technologie de fabrication de mousses métalliques par le procédé de frittage de poudre métallique avec matériau-espaceur. Cette technique s'est avérée être une des plus adaptées en fonction des objectifs à atteindre, soit le contrôle de la porosité et de la taille pore. Les mousses métalliques produites sont constituées de trois types de métal et alliages, soient le titane commercial pur grade 2 (TiCp) et les alliages à base de titane métastables Ti-Nb-Zr (TNZ) et Ti-Nb-Ta (TNT). Le choix de ces métaux de base est motivé par la composition chimique de ceux-ci comprenant uniquement des éléments considérés biocompatibles. De plus, dans le cas des alliages à base de titane métastables, ceux-ci offrent la possibilité d'ajuster leurs propriétés mécaniques, dont l'assouplissement significatif de leur rigidité, en appliquant un traitement thermique post-frittage approprié. Cette modification des propriétés mécaniques est due à la superélasticité provoquée par la transformation martensitique réversible  $\beta \rightarrow \alpha''$ .

En plus de la mise au point de la technologie de fabrication, une série de méthode de mesures et d'essais a été établie de façon à pouvoir caractériser les mousses au niveau de leur morphologie et de leurs propriétés mécaniques. Ces travaux ont permis d'observer que les mousses produites présentent une morphologie très similaire au niveau de leur distribution de taille de pore et de taille d'interconnexion des pores dans le cas des mousses de TNZ et TNT, mais la distribution de taille d'interconnexion des pores demeure inférieure pour les mousses de TiCp. Néanmoins, les mousses présentent toutes une morphologie adéquate pour l'ostéointégration, puisque celles-ci sont constituées de pores variant entre 100 et 600  $\mu\text{m}$  sur la majorité de la distribution, et ce pour une porosité allant de 0.35 à 0.45. Cette plage de tailles de pores fait consensus dans la littérature comme étant optimale pour l'ostéointégration.

Au niveau des propriétés mécaniques, les mousses de TiCp, TNZ et TNT ont un comportement similaire en compression. Aucune différence n'est perceptible entre les mousses à l'état fritté, qu'il s'agisse du module de Young apparent ( $E^*$ ), de la limite élastique apparente ( $\sigma_y^*$ ) ou de la contrainte maximale apparente à  $\varepsilon=0.4$  ( $\sigma_{0.4}^*$ ) pour un taux de porosité semblable et ce, sur l'ensemble de la plage de porosité étudiée soit de 0.25 à 0.65. Cette similitude entre les propriétés mécaniques des diverses mousses, indépendamment du métal ou de l'alliage qui les constitue, est présumée être attribuée à la structure des mousses. Plus clairement, les propriétés mécaniques apparentes d'une mousse métallique sont régies davantage par la structure de la mousse que par les propriétés mécaniques du métal ou de l'alliage qui la compose.

De plus, les propriétés mécaniques et la morphologie des mousses sont interreliées. Sur la plage de porosité 0.35...0.45 menant à la morphologie recommandée pour l'ostéointégration, le module de Young des mousses varie de 15 à 8 GPa, tandis que leur limite élastique varie de 300 à 150 MPa. Ces mesures de rigidité sont dans l'ordre de grandeur de l'os cortical et ces limites élastiques sont supérieures pour une rigidité équivalente, assurant la viabilité d'un implant constitué de ces mousses.

Ensuite, les mousses à base d'alliages de titane métastables TNZ et TNT ont été traitées thermiquement de façon permettre la transformation martensitique réversible  $\beta \rightarrow \alpha''$ . L'effet de ce traitement est perceptible dans le cas des mousses à base de TNZ, mais l'est beaucoup moins dans le cas des mousses à base de TNT. Ce traitement a permis une réduction de la rigidité des mousses à base de TNZ de l'ordre de 20% dépendamment du taux de porosité.

Dans le cadre de cette étude, aucun essai *in-vivo* n'a été réalisé de façon à vérifier la réponse biologique à l'implantation des mousses produites. Ces essais sont nécessaires afin d'assurer le succès de ces nouveaux matériaux d'implantation dans l'environnement réel d'utilisation. De plus, divers autres modes de chargement qui n'ont pas été couverts, tels que la traction et la flexion, statique et cyclique, sont à prévoir afin de comprendre et connaître le comportement mécanique, surtout en fatigue, de ces nouveaux matériaux pour leur utilisation comme implants orthopédiques.





## ANNEXE I

### DÉVELOPPEMENT DE LA TECHNOLOGIE DE FABRICATION DES MOUSSES MÉTALLIQUES À BASE DE TITANE ET D'ALLIAGES DE TITANE MÉTASTABLES

Cette section fournit des détails supplémentaires sur le développement de la technologie de fabrication des mousses métalliques. L'information déjà présentée au chapitre 2 a été omise dans cette annexe de façon à éviter autant que possible les redondances.

#### 1. Ajustement des paramètres de fabrication

##### 1.1 Sélection de la taille des particules métalliques et du matériau-espaceur

Différentes combinaisons de distribution de taille de particules métalliques et du matériau-espaceur ont été expérimentées de façon à comprendre leur impact sur les propriétés mécaniques et la morphologie des mousses obtenues. Ces distributions de taille de particules ont été obtenues par tamisage. Pour cette étude préliminaire, la poudre métallique provenant du TiCp et de l'alliage TNZ a été utilisée avec un ratio volumique de 40% et 50% (poudre non tassée) avec le matériau-espaceur. Les propriétés mécaniques à l'essai de compression cyclique avec incrément de déformation de  $\varepsilon=0.02$  ont tout d'abord été utilisées pour définir la qualité des mousses métalliques obtenues. Ceci en comparaison des propriétés mécaniques attendues selon les données disponibles dans la littérature, soit au niveau de la résistance mécanique maximale et de la déformation à la rupture. La morphologie des mousses a ensuite été vérifiée. Les résultats de cette étude sont présentés au Tableau-A I-1. Les propriétés mécaniques correspondantes sont montrées à la Figure-A I-1 et la morphologie acceptable est basée sur une distribution de taille de pores reconnue comme étant favorable à une bonne réponse biologique, soit une distribution de taille de pores compris entre 100 et 600  $\mu\text{m}$ .

Tableau-A I-1 Impact de la distribution de la taille de particules sur les propriétés mécaniques et la morphologie des mousses

Poudre métallique (TNZ) Distribution ( $\mu\text{m}$ )	Espaceur (PMMA) Distribution ( $\mu\text{m}$ )	Propriétés mécaniques	Morphologie	Taux de porosité
Poudre brute ( $\varnothing < 250$ )	Poudre brute ( $\varnothing < 500$ )	Mauvaises	s/o	s/o
Poudre brute ( $\varnothing < 250$ )	150 < $\varnothing$ < 250	Mauvaises	s/o	PMMA 40%, vol. $\rightarrow P=0,378$
$\varnothing < 50$	Poudre brute ( $\varnothing < 500$ )	Moyennes	s/o	PMMA 50%, vol. $\rightarrow P=0,439$
$\varnothing < 50$	250 < $\varnothing$ < 350	Moyennes	s/o	PMMA 40%, vol. $\rightarrow P=0,419$
$\varnothing < 50$	150 < $\varnothing$ < 250	Bonnes	Acceptable	PMMA 50%, vol. $\rightarrow P=0,424$
$\varnothing < 50$	$\varnothing < 250$	Excellentes	Acceptable	PMMA 50%, vol. $\rightarrow P=0,431$
Poudre métallique (TiCp) Distribution ( $\mu\text{m}$ )	Espaceur (PMMA) Distribution ( $\mu\text{m}$ )	Propriétés mécaniques	Morphologie	Taux de porosité
$\varnothing < 50$	Bimodale: $\varnothing < 150 + 250 < \varnothing < 350$	Moyennes	Acceptable	PMMA 50%, vol. $\rightarrow P=0,536$
$\varnothing < 50$	Bimodale: $\varnothing < 100 + 250 < \varnothing < 350$	Moyennes	Acceptable	PMMA 50%, vol. $\rightarrow P=0,590$

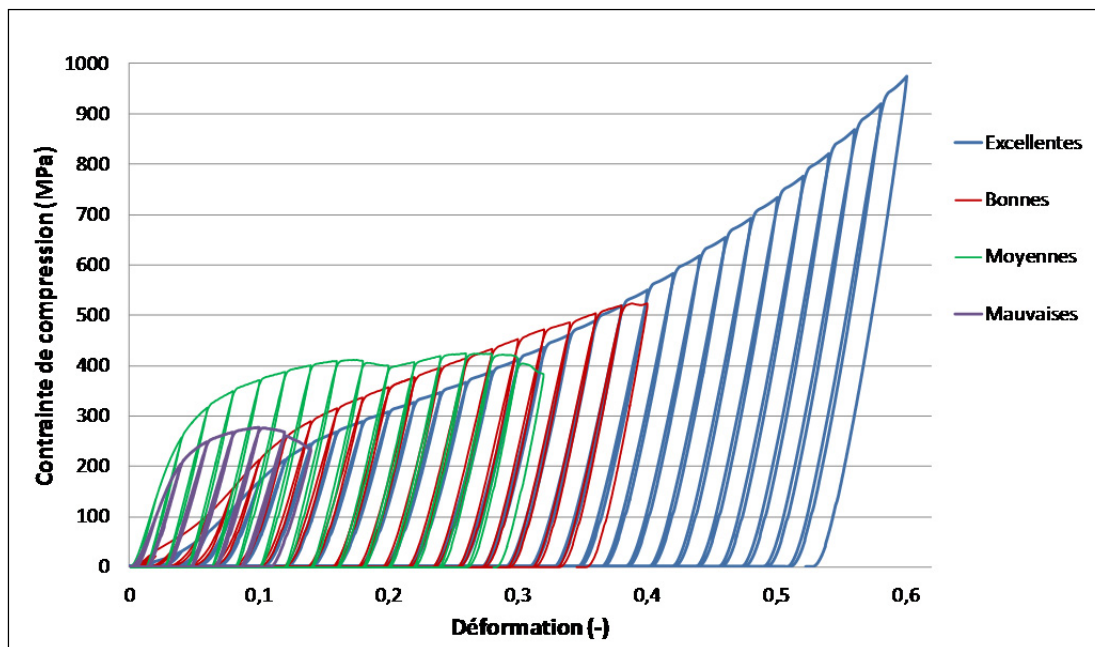


Figure-A I-1 Courbes contrainte-déformation typiques obtenues à l'essai de compression cyclique avec incrément de déformation de  $\varepsilon=0.02$

Ainsi, la distribution de taille de particules métalliques ayant donné les meilleurs résultats est obtenue par tamisage à l'aide d'un tamis muni d'ouvertures de  $53 \mu\text{m}$ . La distribution de taille de particules mesurée par la méthode de diffraction laser (Mastersizer 3000, Malvern)

pour le TiCp et les alliages TNZ et TNT est similaire et est de  $d_{10} = 18 \mu\text{m}$ ,  $d_{50} = 36 \mu\text{m}$  and  $d_{90} = 60 \mu\text{m}$ .

Pour ce qui est du matériau-espaceur, la distribution de taille de particules ayant donné les meilleurs résultats est obtenue par tamisage à l'aide d'un tamis muni d'ouvertures de  $250 \mu\text{m}$ . La distribution de taille de particules mesurée par la méthode de diffraction laser est de  $d_{10} = 51 \mu\text{m}$ ,  $d_{50} = 120 \mu\text{m}$  and  $d_{90} = 228 \mu\text{m}$ .

## 1.2 Mélange des poudres

Les deux principaux paramètres à fixer pour le mélange des poudres sont le temps et la vitesse de rotation. Il s'est avéré que 80 RPM pendant 5 minutes suffisent pour répartir de façon homogène les constituants du mélange de poudres. De plus, l'axe du mélangeur doit être incliné à environ  $20^\circ$  par rapport à l'horizontale.

## 1.3 Compaction du mélange de poudres

Les équipements disponibles dans le cadre de ce projet permettent de réaliser la compaction du mélange de poudres de façon uniaxiale (Figure-A I-2). Au commencement du projet, la compaction du mélange de poudres a été exécutée de façon unidirectionnelle. Cependant, en pressant que d'un seul côté (Figure-A I-2, a), un gradient de densité important est formé dans la pièce, tel que montré à la Figure-A I-3, résultant en une arrête inférieure friable. Pour remédier à ce problème, la compaction du mélange de poudre est réalisée en deux temps, soient dans une direction en premier lieu et dans la direction opposée ensuite (Figure-A I-2, b). Pour ce faire, il suffit de retourner le moule suite à la première opération de compaction, retirer la pastille métallique, introduire un second piston et presser dans la direction opposée. Cette méthode de compaction a eu un effet significatif sur les propriétés mécaniques des pièces produites, tel que montré à la (Figure-A I-4, b). En industrie, les équipements sont conçus pour réduire au minimum le gradient de compaction (Höganäs, 2013). Ceux-ci sont pourvus d'une ou plusieurs matrices flottantes qui s'ajustent à des niveaux prédéterminés ou à matrice fixe et pistons multiples à déplacement contrôlé. Toutefois, ce type d'équipement est relativement complexe et dispendieux et n'est donc pas disponible pour ce projet.

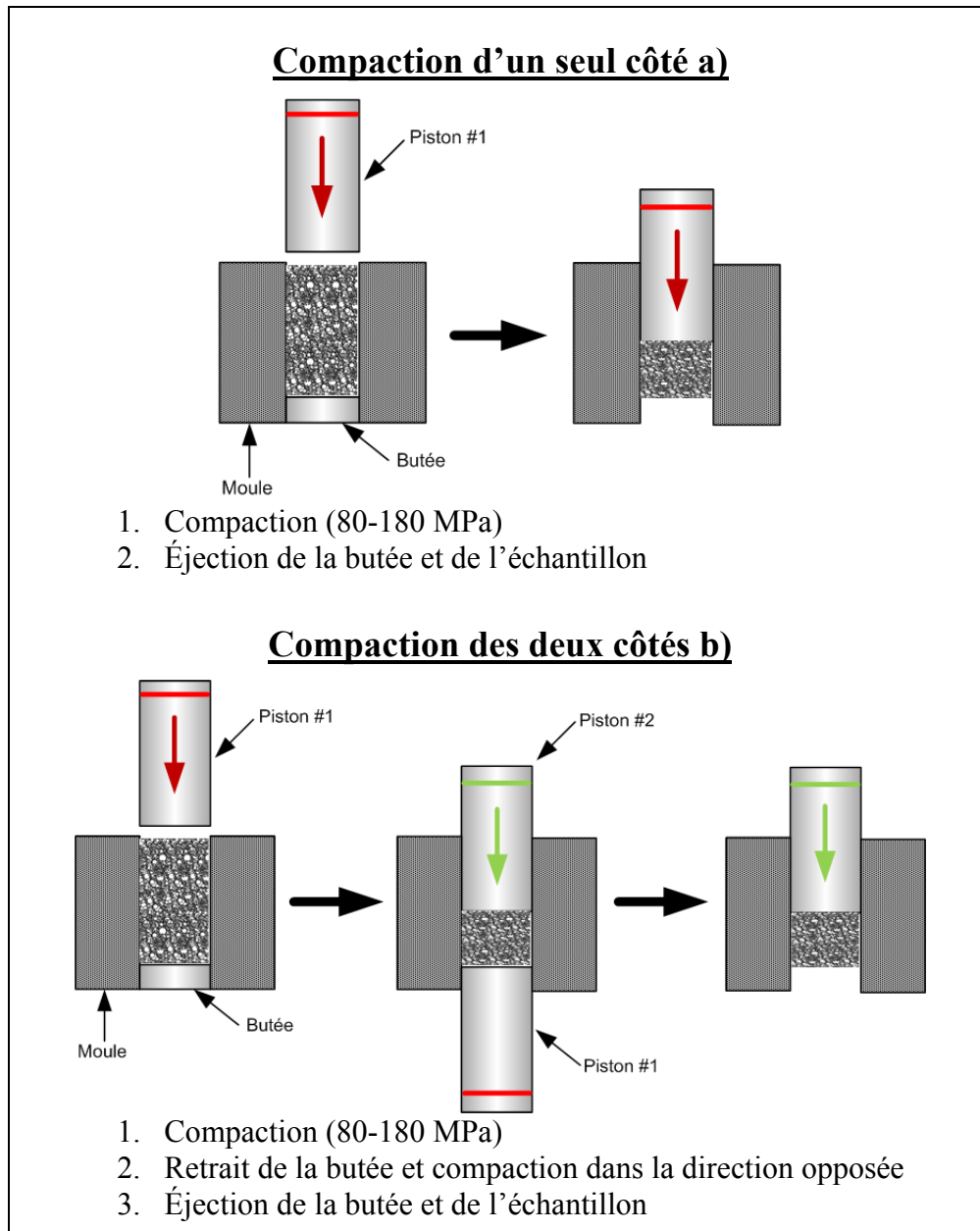


Figure-A I-2 Méthodes de compaction du mélange de poudres, compaction d'un seul côté a) et compaction des deux côtés b)

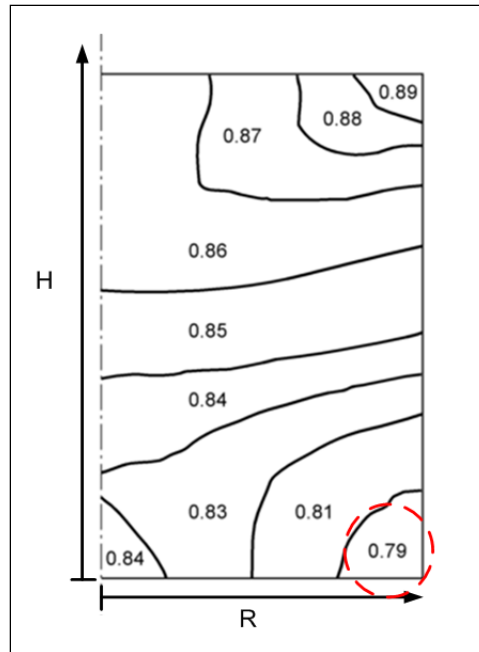


Figure-A I-3 Gradient de densité à l'intérieur d'un échantillon cylindrique compacté d'un seul côté  
Tirée et adaptée de ASM (1998)

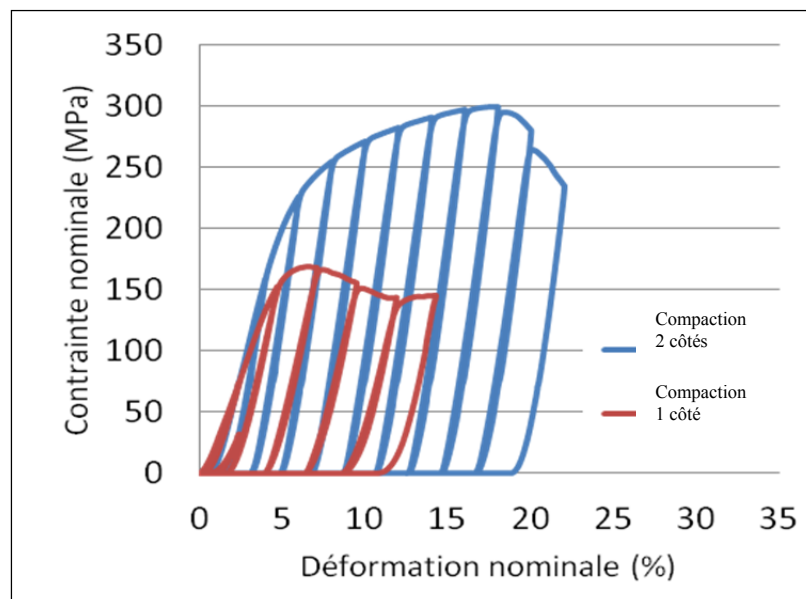


Figure-A I-4 Effet du changement de méthode de compaction du mélange de poudre sur les propriétés mécaniques  
Tirée et adaptée de Provost (2012)

Différentes contraintes de compaction ont été expérimentées de façon à comprendre l'impact de ce paramètre sur le produit final. La pression de compaction a été variée de 80 MPa jusqu'à 180 MPa. La résistance mécanique à l'essai de compression a été utilisée pour établir la pression optimale. Ces essais préliminaires ont été exécutés sur des mousses à base de TNZ et un ratio volumique de 50 % avec le matériau espaceur (poudre non tassée). Les résultats de cette étude sont présentés à la Figure-A I-5. La résistance en compression maximale a été atteinte à 160 MPa de pression de compaction tandis que la déformation maximale à la rupture a été atteinte à 180 MPa. Toutefois, l'échantillon compacté à 180 MPa possédait un taux de porosité légèrement supérieur à celui compacté à 160 MPa, soit 0,478 contre 0,464. Ceci peut expliquer pourquoi l'échantillon compacté à 180 MPa semble plus ductile, mais moins résistant, puisque le taux de porosité est directement relié à ces paramètres. La pression de compaction de 180 MPa a donc été retenue pour la suite du projet sur cette base.

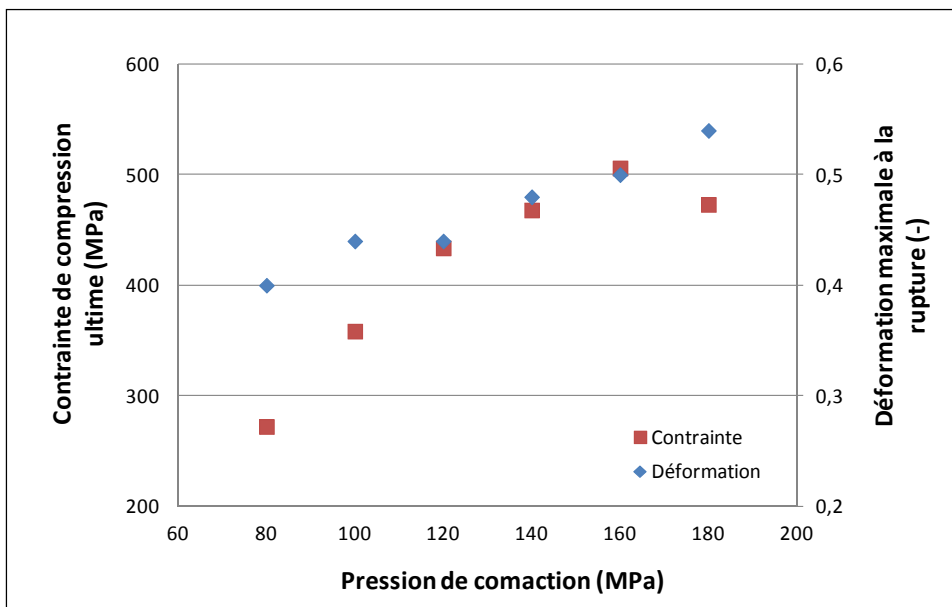


Figure-A I-5 Résistance mécanique à l'essai de compression en fonction de la pression de compaction du mélange de poudre

Des contraintes de compaction supérieures à 180 MPa ont également été expérimentées. Cependant, aucun gain significatif n'a été observé au niveau des propriétés mécaniques des mousses. De plus, l'utilisation de contraintes de compaction supérieures à 180 MPa entraînaient une usure accélérée des outils de compaction.

Le produit vert obtenu suite à l'opération de compaction a un diamètre d'environ 14 mm et une hauteur d'environ 16 mm. Le produit vert doit de plus être sablé avant de passer à la pyrolyse. Cette opération est réalisée à l'aide d'un papier sablé de 400 grit et permet d'enlever la couche hautement densifiée en surface par le frottement du produit vert contre les parois du moule. La Figure-A I-6 montre la surface avant et après sablage. La couche hautement densifiée ne permet pas au matériau-espaceur de quitter aisément la mousse lors

de l'opération de pyrolyse. Cette situation génère une pression de gaz dans le produit vert et produit des fissures. La surface sablée est poreuse et permet au matériau-espaceur de quitter le produit vert plus aisément.

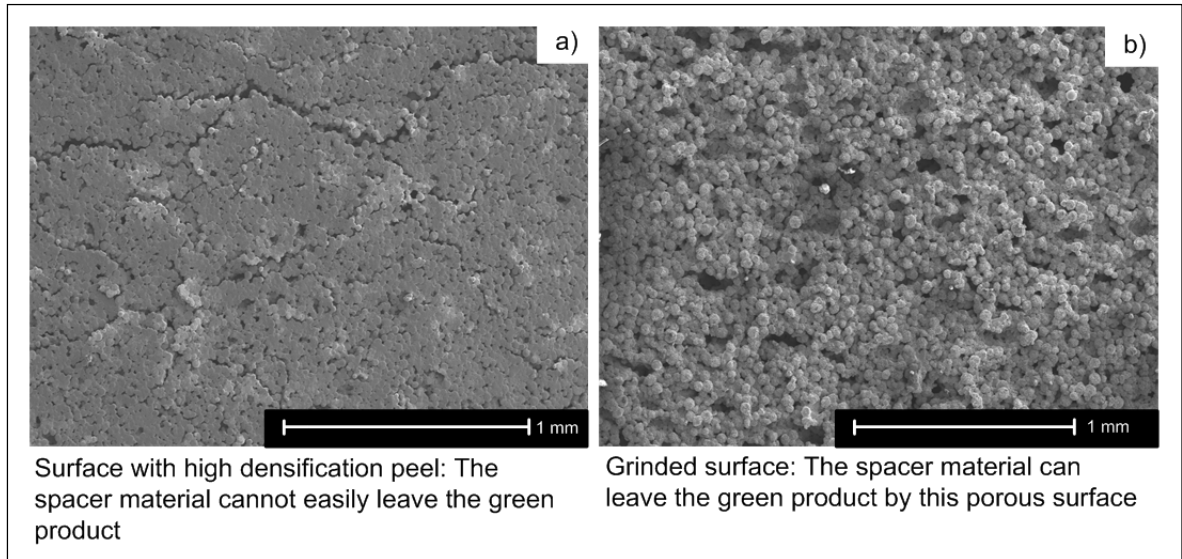


Figure-A I-6 Images de la surface de mousses métalliques prise au MEB (microscope électronique à balayage) après frittage: sans sablage 45X a) et sablée 50X b)





## LISTE DE RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Agrawal, C. 1998. « Reconstructing the human body using biomaterials ». *JOM Journal of the Minerals, Metals and Materials Society*, vol. 50, n° 1, p. 31-35.
- Ahmad, S., N. Muhamad, A. Muchtar, J. Sahari, K. R. Jamaludin, M. H. I. Ibrahim, N. H. Mohamad Nor et I. Murtadhahadi. 2008. « Producing of titanium foam using titanium alloy (Al3Ti) by slurry method ». In *Brunei International Conference of Engineering and Technology (BICET)*. (Brunei Darulssalam).
- ASM (1147). 1998. *Powder Metal Technologies and Applications*, 7, 2nd. Coll. « ASM Handbook ». ASM International.
- Banerjee, Rajarshi, Soumya Nag, John Stechschulte et Hamish L. Fraser. 2004. « Strengthening mechanisms in Ti–Nb–Zr–Ta and Ti–Mo–Zr–Fe orthopaedic alloys ». *Biomaterials*, vol. 25, n° 17, p. 3413-3419.
- Bania, PaulJ. 1994. « Beta titanium alloys and their role in the titanium industry ». *JOM*, vol. 46, n° 7, p. 16-19.
- Bayraktar, Harun H., Elise F. Morgan, Glen L. Niebur, Grayson E. Morris, Eric K. Wong et Tony M. Keaveny. 2004. « Comparison of the elastic and yield properties of human femoral trabecular and cortical bone tissue ». *Journal of Biomechanics*, vol. 37, n° 1, p. 27-35.
- Blanco, JuanF, FerminM Sánchez-Guijo, Soraya Carrancio, Sandra Muntion, Jesus García-Briñon et Maria-Consuelo Cañizo. 2011. « Titanium and tantalum as mesenchymal stem cell scaffolds for spinal fusion: an in vitro comparative study ». *European Spine Journal*, vol. 20, n° 3, p. 353-360.
- Brailovski, V., S. Prokoshkin, M. Gauthier, K. Inaekyan, S. Dubinskiy, M. Petrzhik et M. Filonov. 2011. « Bulk and porous metastable beta Ti–Nb–Zr(Ta) alloys for biomedical applications ». *Materials Science and Engineering: C*, vol. 31, n° 3, p. 643-657.
- Currey, John D. 2012. « The structure and mechanics of bone ». *Journal of Materials Science*, vol. 47, n° 1, p. 41-54.
- Davis, J. R. (341). 2003. *Handbook of Materials for Medical Devices*. ASM International.
- de Vasconcellos, L. M., D. D. Leite, F. O. Nascimento, L. G. de Vasconcellos, M. L. Graça, Y. R. Carvalho et C. A. Cairo. 2010. « Porous titanium for biomedical applications: an experimental study on rabbits ». *Med Oral Patol Oral Cir Bucal*, vol. 15, n° 2, p. e407-e412.

- Dubinskiy, Sergey. 2013. « Ti-Nb-(Zr,Ta) Superelastic alloys for medical implants: thermomechanical processing, structure, phase transformations and functional properties ». Doctor of philosophy Ph.D. Thesis. Montréal, École de technologie supérieure, 154 p.
- Geetha, M., A. K. Singh, R. Asokamani et A. K. Gogia. 2009. « Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopaedic implants – A review ». *Progress in Materials Science*, vol. 54, n° 3, p. 397-425.
- Gibson, L.J., et M.F. Ashby. 1999. *Cellular Solids: Structure and Properties*, 2nd. Cambridge University Press.
- Gibson, L.J., M.F. Ashby et B.A. Harley (320). 2010. *Cellular Materials in Nature and Medicine*. Cambridge University Press.
- Gibson, Lorna J. 2005. « Biomechanics of cellular solids ». *Journal of Biomechanics*, vol. 38, n° 3, p. 377-399.
- Hansen, Ulrich, Peter Zioupos, Rebecca Simpson, John D. Currey et David Hynd. 2008. « The Effect of Strain Rate on the Mechanical Properties of Human Cortical Bone ». *Journal of Biomechanical Engineering*, vol. 130, n° 1, p. 011011-011011.
- Hari Kumar, K. C., P. Wollants et L. Delacy. 1994. « Thermodynamic assessment of the Ti-Zr system and calculation of the Nb-Ti-Zr phase diagram ». *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 206, n° 1, p. 121-127.
- Höganäs. 2013. *Production of sintered components*. Coll. « Höganäs handbook for sintered components ». 172 p.
- Imwinkelried, Thomas. 2007. « Mechanical properties of open-pore titanium foam ». *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, vol. 81A, n° 4, p. 964-970.
- Itälä, Ari I, Heimo O Ylänen, Clifford Ekholm, Kaj H Karlsson et Hannu T Aro. 2001. « Pore diameter of more than 100 um is not requisite for bone ingrowth in rabbits ». *Journal of biomedical materials research*, vol. 58, n° 6, p. 679-683.
- Katti, Kalpana S. 2004. « Biomaterials in total joint replacement ». *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, vol. 39, n° 3, p. 133-142.
- Keller, T. S., Z. Mao et D. M. Spengler. 1990. « Young's modulus, bending strength, and tissue physical properties of human compact bone ». *Journal of Orthopaedic Research*, vol. 8, n° 4, p. 592-603.
- Kernbaum, S., et J.-P. Grünfeld. 2001. *Dictionnaire de médecine Flammarion*. Paris, France.

- Kim, H. Y., S. Hashimoto, J. I. Kim, T. Inamura, H. Hosoda et S. Miyazaki. 2006a. « Effect of Ta addition on shape memory behavior of Ti–22Nb alloy ». *Materials Science and Engineering: A*, vol. 417, n° 1–2, p. 120-128.
- Kim, H. Y., Y. Ikehara, J. I. Kim, H. Hosoda et S. Miyazaki. 2006b. « Martensitic transformation, shape memory effect and superelasticity of Ti-Nb binary alloys ». *Acta Materialia*, vol. 54, n° 9, p. 2419-2429.
- Kim, JI, HY Kim, T Inamura, H Hosoda et S Miyazaki. 2005. « Shape memory characteristics of Ti–22Nb–(2–8) Zr (at.%) biomedical alloys ». *Materials Science and Engineering: A*, vol. 403, n° 1, p. 334-339.
- Köhl, Manuel, Tim Habijan, Martin Bram, Hans Peter Buchkremer, Detlev Stöver et Manfred Köller. 2009. « Powder Metallurgical Near-Net-Shape Fabrication of Porous NiTi Shape Memory Alloys for Use as Long-Term Implants by the Combination of the Metal Injection Molding Process with the Space-Holder Technique ». *Advanced Engineering Materials*, vol. 11, n° 12, p. 959-968.
- Lee, W. H., et D. A. Puleo. 1999. « Mechanism of Consolidation of a Porous-Surfaced Ti–6Al–4V Implant Formed by Electrodischarge Compaction ». *Journal of Materials Science Letters*, vol. 18, n° 10, p. 817-818.
- Liu, Xuanyong, Paul K. Chu et Chuanxian Ding. 2004. « Surface modification of titanium, titanium alloys, and related materials for biomedical applications ». *Materials Science and Engineering: R: Reports*, vol. 47, p. 49-121.
- Long, M., et H. J. Rack. 1998. « Titanium alloys in total joint replacement--a materials science perspective ». *Biomaterials*, vol. 19, n° 18, p. 1621-1639.
- Mammone, Joseph F., et Samuel M. Hudson. 1993. « Micromechanics of bone strength and fracture ». *Journal of Biomechanics*, vol. 26, n° 4–5, p. 439-446.
- Miyazaki, S., H. Y. Kim et H. Hosoda. 2006. « Development and characterization of Ni-free Ti-base shape memory and superelastic alloys ». *Materials Science and Engineering: A*, vol. 438-440, n° 0, p. 18-24.
- Morgan, Elise F., et Tony M. Keaveny. 2001. « Dependence of yield strain of human trabecular bone on anatomic site ». *Journal of Biomechanics*, vol. 34, n° 5, p. 569-577.
- Nag, S., R. Banerjee et H. L. Fraser. 2009. « Intra-granular alpha precipitation in Ti–Nb–Zr–Ta biomedical alloys ». *Journal of Materials Science*, vol. 44, n° 3, p. 808-815.

- National Institutes of Health. 2012. « Structure of bone tissue ». In *SEER Training Modules*. En ligne. < <http://training.seer.cancer.gov/anatomy/skeletal/tissue.html> >. Consulté le 22 juillet 2012.
- Niinomi, Mitsuo. 1999. « Recent titanium R&D for biomedical applications in japan ». *JOM Journal of the Minerals, Metals and Materials Society*, vol. 51, n° 6, p. 32-34.
- Niinomi, Mitsuo. 2003. « Recent research and development in titanium alloys for biomedical applications and healthcare goods ». *Science and Technology of Advanced Materials*, vol. 4, n° 5, p. 445-454.
- Niinomi, Mitsuo. 2008. « Mechanical biocompatibilities of titanium alloys for biomedical applications ». *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, vol. 1, n° 1, p. 30-42.
- Niinomi, Mitsuo. 2010. *Metals for biomedical devices*. CRC Press, 432 p.
- Noorani, R. 2006. *Rapid prototyping: principles and applications*. Wiley.
- Otsuki, Bungo, Mitsuru Takemoto, Shunsuke Fujibayashi, Masashi Neo, Tadashi Kokubo et Takashi Nakamura. 2006. « Pore throat size and connectivity determine bone and tissue ingrowth into porous implants: three-dimensional micro-CT based structural analyses of porous bioactive titanium implants ». *Biomaterials*, vol. 27, n° 35, p. 5892-5900.
- Provost, J. 2012. *Élaboration et caractérisation de mousses métalliques à base de Ti-Nb-Zr pour des applications dans le biomédical*. Montréal: École de technologie supérieure, 29 p.
- Ratner, B. D (851). 2004. *Biomaterials science : an introduction to materials in medicine*, 2nd.
- Ratner, Buddy D., Allan S. Hoffman, Frederick J. Schoen et Jack E. Lemons. 2004. *Biomaterials Science: an introduction to materials in medicine*, 2<sup>e</sup> éd.: Academic Press, 851 p.
- Resnina, N., S. Belyaev, A. Voronkov, A. Krivosheev et I. Ostapov. 2010. « Peculiarities of mechanical behaviour of porous TiNi alloy, prepared by self-propagating high-temperature synthesis ». *Materials Science and Engineering: A*, vol. 527, n° 23, p. 6364-6367.
- Rho, Jae-Young, Liisa Kuhn-Spearing et Peter Zioupos. 1998. « Mechanical properties and the hierarchical structure of bone ». *Medical Engineering & Physics*, vol. 20, n° 2, p. 92-102.

- Rho, Jae-Young, Ting Y. Tsui et George M. Pharr. 1997. « Elastic properties of human cortical and trabecular lamellar bone measured by nanoindentation ». *Biomaterials*, vol. 18, n° 20, p. 1325-1330.
- Ryan, Garrett E., Abhay S. Pandit et Dimitrios P. Apatsidis. 2008. « Porous titanium scaffolds fabricated using a rapid prototyping and powder metallurgy technique ». *Biomaterials*, vol. 29, n° 27, p. 3625-3635.
- Ryan, Garrett, Abhay Pandit et Dimitrios Panagiotis Apatsidis. 2006. « Fabrication methods of porous metals for use in orthopaedic applications ». *Biomaterials*, vol. 27, n° 13, p. 2651-2670.
- Srivastav, A. 2011. « An Overview of Metallic Biomaterials for bone support and replacement ». In *Biomedical Engineering, Trends in Materials Science*, sous la dir. de Laskovski, Anthony N. p. 153-168. Rijeka, Croatia: In Tech.
- Sumner, D. R., T. M. Turner, R. Igloria, R. M. Urban et J. O. Galante. 1998. « Functional adaptation and ingrowth of bone vary as a function of hip implant stiffness ». *Journal of Biomechanics*, vol. 31, n° 10, p. 909-917.
- Traini, T., C. Mangano, R. L. Sammons, F. Mangano, A. Macchi et A. Piattelli. 2008. « Direct laser metal sintering as a new approach to fabrication of an isoelastic functionally graded material for manufacture of porous titanium dental implants ». *Dental Materials*, vol. 24, n° 11, p. 1525-1533.
- Vasconcellos, Luana Marotta Reis de, Daniel Oliveira Leite, Fernanda Nascimento de Oliveira, Yasmin Rodarte Carvalho et Carlos Alberto Alves Cairo. 2010. « Evaluation of bone ingrowth into porous titanium implant: histomorphometric analysis in rabbits ». *Brazilian oral research*, vol. 24, n° 4, p. 399-405.
- Zhang, Y. P., D. S. Li et X. P. Zhang. 2007. « Gradient porosity and large pore size NiTi shape memory alloys ». *Scripta Materialia*, vol. 57, n° 11, p. 1020-1023.