



HAL
open science

**Comportement physico-chimique d'un contact
métal/polymère soumis à un frottement sous petits
débattements en milieu chloruré. Influence des
traitements de surface par implantation et nitruration
ioniques.**

Louis-Marie Rabbe

► **To cite this version:**

Louis-Marie Rabbe. Comportement physico-chimique d'un contact métal/polymère soumis à un frottement sous petits débattements en milieu chloruré. Influence des traitements de surface par implantation et nitruration ioniques.. Sciences de l'ingénieur [physics]. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 1993. Français. NNT: . tel-01167389

HAL Id: tel-01167389

<https://hal-emse.ccsd.cnrs.fr/tel-01167389>

Submitted on 24 Jun 2015

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

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

**N° D'ORDRE : 99TD
ANNEE : 1993**

THESE

Présentée par

Louis-Marie RABBE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR

**DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE GRENOBLE
ET DE L'ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DES MINES DE SAINT ETIENNE**

(Specialité : Sciences et Génie des Matériaux)

**COMPORTEMENT PHYSICO-CHIMIQUE D'UN CONTACT METAL/POLYMERE
SOU MIS A UN FROTTEMENT SOUS PETITS DEBATTEMENTS
EN MILIEU CHLORURE
INFLUENCE DES TRAITEMENTS DE SURFACE PAR IMPLANTATION
ET NITRURATION IONIQUES**

Soutenue à SAINT ETIENNE, le 7 Octobre 1993

COMPOSITION DU JURY :

Messieurs	L. VINCENT	Président
	B. DUBOIS	
	J.J. RAMEAU	
	D. FRANCOIS	
	J. RIEU	
	P. COMBRADE	
	J.P. LEBRUN	

Auteur : RABBE Louis-Marie

Titre : Comportement physico-chimique d'un contact métal / polymère ...

N° de l'ouvrage : 3 4200 00705219 0

620.1 RAB

EMPRUNTÉ LE	RENDU LE	NOM ET ADRESSE
12/07/76	28/07/76	ENSAT Aix en Provence = PER
22/12/76	22/12/76	CW10AK Seb. (1A)

**ECOLE NATIONALE SUPERIEURE
DES MINES DE SAINT ETIENNE**

**INSTITUT NATIONAL
POLYTECHNIQUE DE GRENOBLE**

**N° D'ORDRE : 99TD
ANNEE : 1993**

THESE

Présentée par

Louis-Marie RABBE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR

**DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE GRENOBLE
ET DE L'ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DES MINES DE SAINT ETIENNE**

(Specialité : Sciences et Génie des Matériaux)

**COMPORTEMENT PHYSICO-CHEMIE D'UN CONTACT METAL/POLYMERE
SOU MIS A UN FROTTEMENT SOUS PETITS DEBATTEMENTS
EN MILIEU CHLORURE
INFLUENCE DES TRAITEMENTS DE SURFACE PAR IMPLANTATION
ET NITRURATION IONIQUES**

Soutenue à SAINT ETIENNE, le 7 Octobre 1993

COMPOSITION DU JURY :

Messieurs

**L. VINCENT
B. DUBOIS
J.J. RAMEAU
D. FRANCOIS
J. RIEU
P. COMBRADE
J.P. LEBRUN**

Président

(2 ex.)

Faint header text, possibly containing a title or reference number.

1911

1912

1913

1914

1915

Main body of faint text, likely a list or report.

Second section of faint text.

Third section of faint text.



ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DES MINES DE SAINT ETIENNE

Directeur	:	M. Philippe	HIRTZMAN
Directeur de la recherche	:	M. Michel	SOUSTELLE
Directeur de l'enseignement et de la formation	:	M. Albert	MATHON
Secrétaire général	:	M. Jean.Claude	PIATEK

PROFESSEURS DE 1ère CATEGORIE

MM.	BISCONDI	Michel	Matériaux
	DAVOINE	Philippe	Hydrogéologie
	FORMERY	Philippe	Mathématiques Appliquées
	LALAUZE	René	Génie des procédés
	LE COZE	Jean	Matériaux
	LOWYS	Jean-Pierre	Physique
	MAGNIN	Thierry	Matériaux
	MATHON	Albert	Gestion
	PEROCHE	Bernard	Informatique
	PLA	Jean-Marie	Mathématiques
	RIEU	Jean	Matériaux
	SOUSTELLE	Michel	Génie des procédés
	VAUTRIN	Alain	Mécanique et Matériaux

PROFESSEUR DE 2ème CATEGORIE

MM.	DIBENEDETTO	Dominique	Génie des procédés
	PRADEL	Jean	Sciences humaines
	TOUCHARD	Bernard	Physique Industrielle

DIRECTEURS DE RECHERCHE

MM.	DRIVER	Julian	Matériaux
	GUILHOT	Bernard	Génie des procédés
	THEVENOT	François	Génie des Matériaux

MAITRES DE RECHERCHE

MM.	COURNIL	Michel	Génie des procédés
	GIRARDOT	Jean-Jacques	Informatique
	GRAILLOT	Didier	Ingénieur RHEA
	GUY	Bernard	Géologie
	KOBYLANSKI	André	Matériaux
	LANCELOT	Francis	Génie Industriel
	MONTHEILLET	Frank	Matériaux
	PIJOLAT	Christophe	Génie des procédés
	THOMAS	Gérard	Génie des procédés
	TRAN MINH	Cahn	Génie Bio-Procédés

PERSONNALITES HABILITEES OU DOCTEURS D'ETAT

MM.	AIVAZZADEH	Sahram	Mécanique et Matériaux
	BIGOT	Jean-Pierre	Génie Bio-Procédés
	BRODHAG	Christian	Matériaux
	DECHOMETS	Roland	Stratégie du Développement
Mme.	GOEURIOT	Dominique	Matériaux
MM.	LONDICHE	Henry	Génie Industriel-Biotechnologie
Mme.	PIJOLAT	Michèle	Génie des procédés

PERSONNALITES EXTERIEURES A L'ECOLE AUTORISEES A ENCADRER DES THESES

MM.	BENHASSAINE	Ali	Génie des procédés (Ecole des mines Ales)
	BOURGOIS	Jacques	Génie Industriel-Biotechnologie (Univ St Etienne)

à Véronique.

à toute ma Famille.

Remerciements

Ce travail a été réalisé dans le cadre d'une convention CIFRE au sein du laboratoire Mécanique des Biomatériaux de l'Ecole des Mines de Saint-Etienne, sous la direction de Monsieur le Professeur J. RIEU. Je tiens à le remercier tout particulièrement pour la façon dont il a dirigé ce travail et de son souci permanent pour que cette étude constitue la meilleure formation possible.

J'exprime mes plus vifs remerciements à :

Monsieur L. VINCENT, Professeur à l'Ecole Centrale de Lyon, qui au cours de nombreuses discussions s'est intéressé à ce travail et qui m'a fait l'honneur de présider ce jury. Qu'à travers lui, tous les membres du département MMP qui m'ont fait profiter de leur expérience s'en trouvent remerciés.

Monsieur B. DUBOIS, Professeur à l'E.N.S.C.P. et à l'Université Paris 6, qui a accepté d'être rapporteur et membre du jury.

Monsieur M. GODET, Professeur à l'I.N.S.A. de Lyon, qui m'a également fait le plaisir d'être rapporteur et membre du jury.

Monsieur J.J. RAMEAU, Professeur à l'Institut National Polytechnique de Grenoble, qui a bien voulu faire partie de ce jury.

Monsieur D. FRANÇOIS, Professeur à l'Ecole Centrale de Paris qui a accepté d'être membre du jury.

Monsieur P. COMBRADE, Responsable du Service Corrosion de l'IRSID/Unieux, qui a participé activement aux discussions tout au long de ce travail et qui a accepté d'être membre du jury. Qu'à travers lui, le personnel de l'IRSID/Unieux et en particulier Monsieur J.J. GAYOT du Service Fatigue et Monsieur H. PAGES du Service Corrosion, soient remerciés pour leur aide et leur disponibilité.

Monsieur J.P. LEBRUN, Directeur de NITRUID, qui m'a accueilli au sein de son entreprise dans le cadre de la convention CIFRE et qui, dans la continuité de nos discussions, à bien voulu faire partie de ce jury. Qu'à travers lui, tous les membres du personnel de NITRUID et en particulier Madame E. GUILLOT du secrétariat et Monsieur P. BOURDAREAU, responsable de l'atelier d'implantation ionique, soient remerciés pour leur aide et pour tous les bons moments passés ensemble.

Je tiens également à remercier :

Monsieur D. LOISON et Mademoiselle P. BROUSSE, de l'IRSID/Saint-Germain pour leur compétence et leur aide lors des analyses SIMS.

Monsieur G. TRIBILLON, du Laboratoire d'Optique de l'Université de Franche-Comté, pour les analyses de surface par interférométrie optique.

Je remercie Monsieur P. HIRTZMAN, Directeur de l'Ecole des Mines de Saint-Etienne, qui m'a permis d'effectuer ce travail dans les laboratoires de l'Ecole.

J'adresse finalement tous mes remerciements à toutes les personnes de l'Ecole qui m'ont aidé à mener à bien cette étude, et plus particulièrement à Monsieur M. DOUET pour son assistance technique, Mademoiselle H. BRUYAS pour la diffraction des rayons X, Monsieur P. JOUFFREY pour son aide lors des observations au M.E.B., Madame F. AVONDO pour la réalisation des photographies ainsi qu'à l'ensemble du personnel du département matériaux et du service reprographie.

Sommaire

	Pages
Introduction	1
Chapitre I - GENERALITES ET METHODES EXPERIMENTALES	5
I.1 - Origine de l'étude	5
I.1.1 - Articulation fémorale et prothèses articulaires	5
I.1.2 - Endommagements des matériaux en orthopédie	7
I.1.3 - Fretting en orthopédie	7
a) Assemblages vis-plaque	7
b) Emmanchement conique des sphères en céramiques	9
c) Encrage des tiges métalliques dans l'os	9
I.2 - Aspects mécaniques et tribologiques du fretting	11
I.2.1 - Introduction	11
I.2.2 - Approche mécanique	11
a) Contact entre deux cylindres - Pression de Hertz	13
b) Contraintes de cisaillement dans un contact entre deux cylindres	13
c) Application d'une force tangentielle au contact entre deux cylindres	13
d) Validité des modèles mécaniques	15
I.2.3 - Mécanismes de dégradation des surfaces - Théorie du 3ème corps	17
a) Généralités	17
b) Théorie du troisième corps. Tribologie des interfaces	17
I.2.4 - Contact métal/polymère - Influence des matériaux	19
a) Contact métal/polymère	19
b) Comportement du PMMA dans un contact métal/polymère	21
c) Comportement du 316L et du TA6V dans un contact métal/polymère	21
I.2.5 - Influence du milieu chloruré sur le comportement en fretting	23
I.3 - Approche expérimentale du fretting	27
I.3.1 - Dispositifs utilisés	27
a) Dispositif de l'Ecole Centrale de Lyon	27
b) Dispositif Tribomines® de l'Ecole des Mines de St-Etienne	29
I.3.2 - Solution de Ringer	31
I.3.3 - Matériaux étudiés - Préparation des surfaces	31
a) L'acier inoxydable 316L ou Z2 CND 17.12	31
b) L'alliage de titane TA6V	31
c) Le polyméthacrylate de méthyl ou PMMA (Altuglass®)	33
I.4 - Les traitements de surface par implantation et nitruration ioniques	35
I.4.1 - Implantation ionique des métaux	35
a) Principe	35
b) Evolutions microstructurales et état final des métaux implantés	36

c) Conséquences macroscopiques de l'implantation ionique	37
d) Dispositif d'implantation ionique utilisé	39
I.4.2 - Rappels sur la nitruration ionique	41
a) Principe	41
b) Résultats métallurgiques	43
c) Dispositif de nitruration ionique	43
I.5 - Méthodes de caractérisation chimique et structurale	45
I.5.1 - La spectrométrie à décharge lumineuse	45
a) Principe	45
b) Dispositif	45
c) Domaine d'application	46
d) Limitation de la technique	46
I.5.2 - Spectrométrie de masse des ions secondaires (SIMS)	46
a) Principe et mécanismes de base	46
b) Dispositif	47
c) Limitation de la technique	49
I.5.3 - Diffraction des rayons X sous incidence rasante	49
a) Principe de base de la méthode	49
b) Dispositifs expérimentaux	52
c) Paramètres expérimentaux	52
d) Avantages et limitation de la technique	52
Chapitre II - COMPORTEMENT EN FRETTEMENT DES MATERIAUX NON TRAITES	53
II.1 - Contact polyméthacrylate de méthyl/alliage TA6V	53
II.1.1 - Contact cylindre (PMMA) sur plan (TA6V) en fretting à sec	53
a) Essais réalisés à l'Ecole des Mines	53
b) Essais réalisés à l'Ecole Centrale de Lyon	59
c) Apparition des fissures au centre du contact - Recherche d'un mécanisme	61
d) Conclusions sur le fretting à l'air ambiant	61
II.1.2 - Contact cylindre (PMMA) sur plan (TA6V) en solution de Ringer Etude en fonction du nombre de cycles et de Pmax	63
a) Pression maximale égale à 45 MPa	63
b) Pression maximale égale à 25 MPa	71
c) Pression maximale égale à 3 MPa	77
II.1.3 - Rappels et observations sur le dégagement de Gaz	81
a) Analyse de la composition du gaz	81
b) Origine du dégagement d'hydrogène	83
II.1.4 - Variation du potentiel de corrosion avec la pression	83
II.1.5 - Passage au contact plan/plan	85
a) Conditions expérimentales	85
b) Evolution du comportement en fonction du nombre de cycles	85
c) Observation des surfaces après ouverture du contact	93
d) Analyse des surfaces de frottement- Mise en évidence du troisième corps et de son rôle	93
II.1.6 - Etude électrochimique du contact plan/plan	97
a) Fretting à potentiel imposé	
b) Mécanisme électrochimique de la dégradation du TA6V à potentiel libre	99
c) Comparaison des comportements du contact plan sur plan et cylindre sur plan à faible pression de contact	101

II.2 - Contact polyméthacrylate de méthyl/acier inoxydable 316L	101
II.2.1 - Contact plan sur plan	101
a) Conditions expérimentales	101
b) Evolution du comportement en fonction du nombre de cycles	103
c) Observation et analyse des surfaces après ouverture du contact	103
d) Recherche d'un mécanisme de dégradation des surfaces	103
e) Conclusions sur le fretting plan sur plan 316L/PMMA	103
II.2.2 - Etude d'une transition fretting-"frottement de grande amplitude" pour un contact polymère (PMMA)/métal (316L) cylindre sur plan	105
a) Conditions expérimentales et essais préliminaires	105
b) Résultats et discussion	105
II.3 - Récapitulation	107
Chapitre III - INFLUENCE DES TRAITEMENTS DE SURFACE SUR LE COMPORTEMENT EN FRETTING DU CONTACT TA6V-PMMA	109
III.1 - Choix d'un essai standard de fretting-corrosion	109
III.2 - Effet de l'implantation ionique d'azote sur le comportement en fretting du contact TA6V-PMMA	111
III.2.1 - Introduction et essais préliminaires	111
III.2.2 - Etude bibliographique de l'implantation ionique d'azote dans les alliages de titane, pour des doses supérieures à 5.10^{17} N ⁺ /cm ²	113
a) Concentration maximale en azote des couches implantées	113
b) Nouvelles phases formées-Augmentation de la précipitation	114
c) Pollution induite par implantation dans le titane et ses alliages	115
d) Propriétés des surfaces implantées à forte dose	115
III.2.3 - Conditions expérimentales d'implantation	117
III.2.4 - Comportement en fretting des surfaces en TA6V implanté	117
III.2.5 - Caractérisation des surfaces implantées- Corrélation avec le comportement en fretting	123
a) Analyse par SDL-Concentration maximale en Azote	123
b) Observation des surfaces implantées	123
c) Augmentation de la dureté superficielle des échantillons implantés	128
d) Analyse des structures formées par diffraction des rayons X sous incidence rasante	129
e) Analyse par microsonde X dispersive en énergie	133
f) Spectrométrie de masse des ions secondaires (SIMS) Etude de la formation des précipités de TiN et des bulles d'azote	135
III.3 - Effet de la nitruration ionique sur le comportement en fretting du contact TA6V-PMMA	143
III.3.1 - Application de la nitruration ionique aux alliages de titane de type $\alpha+\beta$	143
a) Diagramme de phase Ti-N et coefficient de diffusion de l'azote	143
b) Structure et composition des couches formées lors de la nitruration	145
III.3.2 - Conditions de traitement du TA6V	147
III.3.3 - Analyses des surfaces traitées	
a) Observations microscopiques des coupes transversales	147
b) Spectrométrie à décharge lumineuse	149
c) Analyse par diffraction des rayons X	153
d) Microduretés superficielles	153

III.3.4 - Comportement en fretting des surfaces en TA6V nitruré	153
a) TA6V nitruré à 620°C	153
b) TA6V nitruré à 740° et 780°C	155
Conclusion	157
Annexes	161
Références bibliographiques	173

Introduction

Lorsque deux surfaces en contact sont soumises à un mouvement oscillatoire de faible amplitude, une dégradation superficielle peut apparaître. Les phénomènes d'usure induite par frottement sous petits débattements sont généralement désignés par le terme anglo-saxon "fretting". Ils sont présents dans toutes les liaisons mécaniques soumises à des sollicitations alternées telles que des vibrations ou des oscillations : citons par exemple, les liaisons par boulons, rivets, points de soudure ou de collage.

La dégradation concerne tous les matériaux qu'ils soient plastiques, métalliques ou céramiques. Les conséquences de l'usure par fretting sont diverses et parfois opposées. Dans certains cas, il se produira un blocage des systèmes mécaniques dans d'autres au contraire, une apparition de jeux limitant la durée de vie des liaisons.

L'effet de l'environnement sur les phénomènes d'usure par fretting est primordial. L'influence d'un milieu corrosif (on parlera alors de fretting corrosion) tel que les milieux chlorurés ou certains lubrifiants, peut entraîner une accélération importante des phénomènes d'usure.

Parmi d'autres, les assemblages mécaniques utilisés en chirurgie orthopédique sont sensibles à l'usure par fretting. Il s'agit bien sûr des liaisons plaques/vis où ces phénomènes sont bien connus depuis des années, mais également de liaisons plus complexes où l'identification de l'origine des endommagements est moins évidente. On observe par exemple, des phénomènes d'usure par fretting au niveau de l'emmanchement conique des têtes en céramiques massives (alumine ou zircone) sur la queue métallique des prothèses totales de hanches. Le fretting métal céramique provoque l'enfoncement progressif des sphères qui peut entraîner la fissuration, et même l'éclatement des têtes céramiques.

Depuis quelques années, un problème d'usure par fretting est également mis en évidence au niveau de la fixation des tiges fémorales de prothèses dans l'os. La fixation la plus employée est le scellement par l'intermédiaire d'un ciment polymère, le polyméthylméthacrylate (PMMA). Cependant, l'apparition de descellements locaux, en service où dès la pose des prothèses, permet des micromouvements à l'interface polymère-métal. Ces descellements sont essentiellement dus à la grande différence de coefficient d'élasticité du ciment et des métaux ainsi qu'à la forme des prothèses qui ne permet pas toujours un ancrage initial suffisant. L'usure par fretting-corrosion est alors possible et les dégradations observées peuvent être à l'origine de réinterventions chirurgicales. Des phénomènes semblables se produisent à l'interface os-métal de prothèses non cimentées et fixées directement dans l'os. Les conséquences sont alors beaucoup plus graves, car les débris métalliques produits par le fretting provoquent des réactions inflammatoires dramatiques avec les tissus osseux. L'étude du frottement os métal reste cependant difficile (reproductibilité, pollutions), c'est pourquoi nous nous limiterons ici au contact PMMA-métal.

Les matériaux métalliques actuellement les plus utilisés pour réaliser la partie fémorale des implants sont les alliages base cobalt au chrome, l'acier inoxydable 316 L (Z2CND17.12) et l'alliage de titane TA6V. On préfère actuellement l'alliage de titane aux autres métaux, en raison de sa plus faible densité et surtout de sa résistance à la fatigue-corrosion. Si l'usure par fretting-corrosion concerne les trois alliages métalliques, c'est avec le TA6V que les phénomènes sont les plus spectaculaires et donc les plus remarquables par les chirurgiens. En effet, si les produits d'usure par fretting de l'acier inoxydable ou de l'alliage base cobalt sont des oxydes rougeâtres, ceux du titane sont des oxydes noirs qui, mélangés aux débris du ciment polymère et/ou de l'os, forment des boues noires. L'apparition de ces phénomènes d'usure par fretting des tiges en TA6V conduit à rechercher des solutions palliant à cet endommagement mais ne dégradant pas les qualités reconnues de l'alliage. On cherche par exemple, à utiliser des traitements de surface bien connus pour améliorer le comportement en frottement du couple TA6V/Polyéthylène à très haut poids moléculaire UHMWPE rencontré dans les surfaces frottantes des prothèses de hanches ou de genoux. Nous verrons, en effet, que si l'implantation ionique d'azote ou encore la nitruration ionique du TA6V permettent de réduire l'usure par fretting, leur adaptation et leur optimisation sont nécessaires.

Cependant, l'étape précédant tout traitement de surface consiste à connaître et comprendre les mécanismes de dégradation des surfaces non traitées.

Dans une première partie, après avoir rappelé l'origine de cette étude, nous nous intéresserons aux aspects mécaniques et tribologiques du fretting. Dans une approche mécanique, nous exposerons les différents modèles pouvant se rapprocher de notre étude : glissement partiel et glissement total des matériaux dans un contact entre deux cylindres parallèles. Nous étudierons ensuite dans une approche plus matériaux les mécanismes de dégradation des surfaces et la création puis l'évolution des débris à travers la théorie du troisième corps. Une revue de l'influence des matériaux étudiés puis de l'environnement (solutions chlorurées) terminera l'étude des phénomènes d'usure par fretting susceptibles de se produire dans notre configuration. Nous décrirons ensuite notre approche expérimentale du fretting à travers l'adaptation du dispositif TRIBOMINES® au contact métal/polymère. Des rappels sur les traitements de surface et les dispositifs utilisés pour l'implantation d'ions et la nitruration ionique seront ensuite réalisés. Enfin, les méthodes originales de caractérisations chimiques et structurales utilisées dans cette étude seront exposées.

Le comportement en fretting du couple métal (TA6V puis 316 L) / polymère (PMMA) fera l'objet de la deuxième partie. Nous étudierons le couple TA6V/PMMA en partant du contact cylindre/plan, plus facile à modéliser. Dans un premier temps, une étude du contact en milieu air ambiant puis sa comparaison au contact en solution de Ringer nous montrera que la transposition des modèles mécaniques théoriques aux résultats expérimentaux n'est pas toujours possible. Nous étudierons ensuite le passage du contact cylindre/plan au contact plan/plan en nous attachant à faire ressortir les phénomènes majeurs de la dégradation des surfaces. En particulier, une étude électrochimique du contact plan/plan montrera l'influence déterminante de la corrosion du TA6V sur l'importance de la dégradation des surfaces. Après avoir proposé un modèle d'usure par fretting du couple TA6V/PMMA, nous comparerons les résultats à ceux obtenus avec le couple 316L / PMMA. Nous verrons alors que dans le cas de l'acier inoxydable, le fretting agit comme un catalyseur de la corrosion par crevasse. Nous confirmerons cet effet en étudiant la transition entre le fretting et le frottement de grande amplitude dans le cas d'un contact cylindre/plan.

Les effets de l'implantation ionique d'azote sur le comportement tribologique du TA6V ont été très étudiés ces dernières années. Si l'efficacité du traitement n'est plus à démontrer dans le cas du frottement TA6V/UHMWPE, son application au fretting TA6V / PMMA n'est pas évidente.

Nous verrons, dans cette troisième partie, que l'utilisation de doses d'ions azote très élevées

s'avère nécessaire à l'amélioration du comportement. Une étude des structures formées lors des implantations est alors entreprise. Nous verrons, en corrélant les paramètres des traitements aux structures formées, que l'amélioration du comportement en fretting peut être attribuée à la précipitation du nitrure de titane TiN. Afin de confirmer ce résultat, nous avons étudié un deuxième traitement de surface : la nitruration ionique du TA6V. Lors de ces traitements thermochimiques, la précipitation du TiN est importante. Nous verrons à travers l'étude des couches formées et l'évolution de leurs caractéristiques, que la résistance à l'usure par fretting du TA6V est effectivement liée à la présence de TiN en surface.

CHAPITRE I :

Généralités & Méthodes expérimentales

Après un bref rappel sur l'articulation de la hanche et l'endommagement des matériaux pour prothèses osseuses, nous présenterons les principaux mécanismes de dégradation des surfaces par fretting. Notre étude portera essentiellement sur la mécanique du contact entre deux cylindres parallèles et le comportement du contact métal/polymère en milieux chlorurés.

L'approche expérimentale du fretting sera ensuite exposée :

- dispositif de fretting TRIBOMINES® et son adaptation au contact métal/polymère en solution de Ringer ;
- matériaux de l'étude (TA6V, 316 L, PMMA).

Enfin, nous aborderons les principaux mécanismes de modification des surfaces par implantation puis par nituration ioniques des métaux ainsi que les caractéristiques essentielles des dispositifs de traitement utilisés.

Finalement, les méthodes originales de caractérisation chimiques et structurales seront décrites :

- spectrométrie à décharge lumineuse ;
- spectrométrie SIMS ;
- diffraction des RX sous incidence rasante.

I.1 - Origine de l'Étude

Ce premier paragraphe a pour objet de rappeler brièvement le fonctionnement de l'articulation fémorale, la constitution des prothèses totales de hanche et leur endommagement en service, en particulier par fretting-corrosion.

I.1.1 - Articulation fémorale et prothèses articulaires

L'articulation fémorale ou articulation de la hanche est composée de l'os iliaque qui présente une cavité hémisphérique appelée cotyle à l'intérieur de laquelle vient se positionner la tête fémorale supportée par le col du fémur (Figure 1). Chez l'adulte, le diamètre du cotyle est de 45 à 60 mm pour 25 à 30 mm de profondeur alors que la tête fémorale représente les deux tiers d'une sphère de 40 à 60 mm de diamètre.

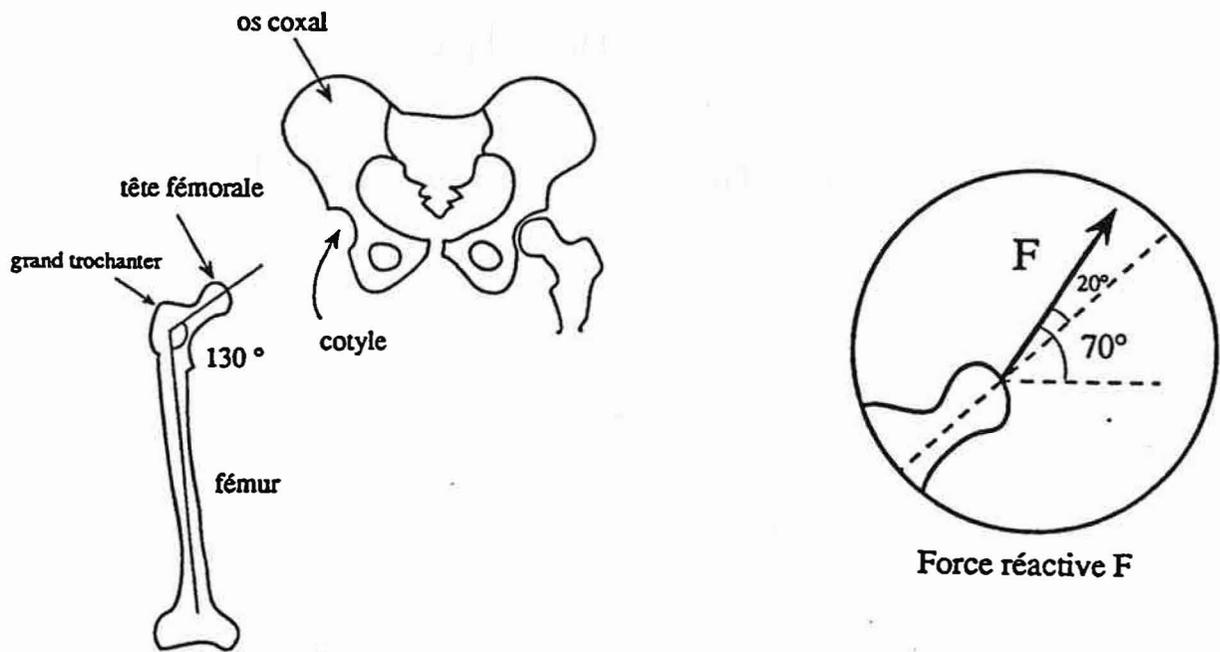


Figure 1 - Schématisation de l'articulation de la hanche (1)

La répartition des forces qui s'exercent sur la tête fémorale ainsi que sur le col du fémur est mal connue. Cependant, bien qu'elle ne soit pas uniformément répartie, la force appliquée sur la tête fémorale peut être représentée par une force réactive de sens et de direction connus (Exemple pour la station debout : Figure 1).

Un cycle de marche se décompose en deux périodes : la phase d'appui et la phase de balancement auxquelles correspondent deux maxima de la force. Pour ces maxima, la force appliquée est de 4 à 5 fois le poids du corps.

Le cartilage présent sur la tête fémorale et dans le cotyle a un rôle mécanique primordial :

- autolubrification du contact ;
- diminution du coefficient de frottement avec la charge.

Le cartilage assure en fait le glissement, la transmission, la répartition et l'amortissement des contraintes. Son endommagement justifie, en dehors des traumatismes, la pose d'une prothèse totale de hanche.

Une prothèse de hanche est constituée de trois principaux éléments (Figure 2) :

- une tige fémorale métallique (alliages de titane TA6V, alliages de cobalt au chrome, acier inoxydable 316 L). Cette tige vient se placer dans le canal médullaire de l'os.
- une sphère (métallique ou céramique) fixée sur la tige fémorale.
- une cupule cotilloïdienne fixée sur l'os iliaque et généralement en polyéthylène à très haut poids moléculaire (UHMWPE) contre laquelle vient frotter la sphère.

Différentes Ecoles sont ensuite en concurrence pour la forme et le mode de fixation des tiges ou des cupules sur le diamètre des sphères à utiliser ainsi que sur un nombre important de paramètres variant d'une prothèse à l'autre.

I.1.2 - Endommagements des matériaux en orthopédie

Chaque année, environ 50 000 prothèses totales de hanche sont implantées en France. Leur conception actuelle et l'ensemble des problèmes qui en découlent, en limitent la durée de vie à une quinzaine d'années. 5 % des prothèses sont reprises après quelques années de service.

L'endommagement des matériaux, parfois responsable de ces échecs, a conduit à de nombreuses recherches en vue d'une meilleure compréhension des mécanismes de leur dégradation.

Pour les métaux, les sollicitations mécaniques et l'agression chimique due à l'environnement physiologique, entraînent des détériorations importantes par fatigue-corrosion, frottement-corrosion de petites ou grandes amplitudes, corrosion par crevasse, corrosion galvanique (2-4). De même, pour les matériaux polymères, tels que le polyéthylène, des problèmes de frottement, mais aussi de fluage et fatigue (5) conduisent à d'importantes dégradations. Des solutions palliant à ces endommagements ont parfois été apportées, en particulier par des traitements de surface améliorant la tenue en frottement (6, 7).

I.1.3 - Fretting en orthopédie

a) - Assemblages vis-plaques

Lors de traumatismes où les fractures sont multiples et complexes, la rigidité et la reconstruction osseuse peuvent être assurées par la fixation sur l'os de plaques métalliques vissées. Les jonctions vis-plaques sont rapportées dans la littérature comme étant des lieux privilégiés d'usure par fretting (8-10). Tous les alliages utilisés en orthopédie sont dégradés par fretting corrosion dans de tels contacts métal-métal.

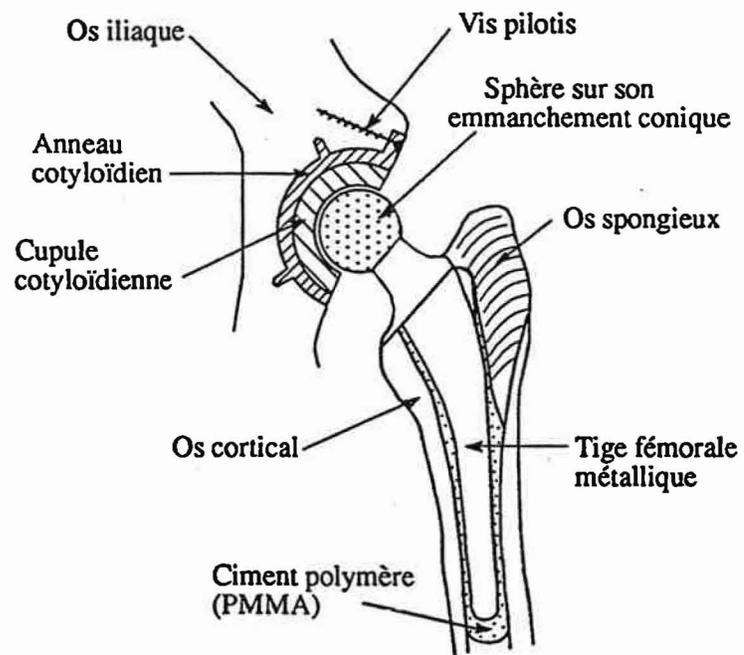


Figure 2 - Exemple de prothèse totale de hanche

b) - Emmanchement conique des sphères en céramiques.

Lors de l'utilisation de sphères en céramique, la fixation est souvent assurée par un emmanchement conique sur la tige de prothèse métallique. Ce type de fixation présente l'avantage d'être autobloquant : il n'est pas nécessaire d'ajouter un adhésif. Cette géométrie produit cependant un "effet de coin" à l'origine de contraintes de traction dans les céramiques pouvant entraîner la rupture par fatigue des sphères. On observe alors, sur le cône intérieur de la tête, un transfert métallique dans la zone de contact.

Une étude complète (1) a montré qu'un enfoncement progressif de la sphère dû à des phénomènes d'usure par fretting-corrosion, se produisait à l'interface céramique/métal et était à l'origine de ces éclatements de sphères.

c) - Ancrage des tiges métalliques dans l'os

Un des problèmes fondamentaux de la durée de vie des prothèses articulaires reste aujourd'hui le mode d'Ancrage des tiges métalliques dans l'os (11). Cette fixation gouvernera en service le descellement ou non des implants.

Parmi les différents types d'Ancrage, il existe principalement :

- la fixation des tiges par un ciment polymère : le polyméthylméthacrylate ou PMMA (12),
- l'utilisation de tiges filetées, revêtues ou non de dépôts céramiques poreux (13),
- l'utilisation de tiges "sur mesures" venant s'insérer très étroitement dans le canal médullaire de l'os (14).

Actuellement, la fixation par un ciment polymère est toujours la plus employée en chirurgie orthopédique (Figure 2). Les modules Young de l'os cortical et du PMMA sont proches (de l'ordre de 10 GPa). Cependant, la fissuration par fatigue du ciment apparaît plus ou moins rapidement en service (12). On observe alors un descellement de la tige dans sa partie proximale (15), ainsi que sur l'extrémité antérieure. Le frottement sous micromouvements relatifs ou fretting du ciment contre le métal est alors possible (16). Le fretting conduit à un endommagement très rapide des pièces et à l'émission de débris qui restent dans le contact ou diffusent autour de l'implant. Il est également possible que les micromouvements de cisaillement, à l'interface prothèse/ciment, commencent dès la pose de la prothèse pour deux principales raisons : (i) grande différence de coefficients d'élasticité entre le ciment PMMA et les métaux de la tige; (ii) forme de prothèse ne permettant pas une adhérence ou une fixation primaire initiale suffisante.

Des problèmes semblables apparaissent à l'interface métal-os des prothèses "sur mesures" non cimentées. Cependant, l'interaction directe des débris métalliques conduit à des réactions inflammatoires et même à des réinterventions chirurgicales précoces. L'étude du contact métal-os étant difficile, nous avons volontairement limité notre travail au contact métal-PMMA.

Il apparaît aujourd'hui, que tous les métaux sont sensibles à l'usure par fretting (8). Cependant, dans le cas des alliages de titane, l'oxydation des débris formés conduit à la formation d'oxydes de titane noirs que l'on retrouve sur la tige de la prothèse, dans les débris de ciments PMMA et les tissus osseux (17). L'émission de débris s'accompagne généralement d'une inflammation des tissus (18). La recherche de solutions permettant de diminuer ou même de supprimer ces émissions de débris apparaît donc comme un des problèmes actuels majeurs de la chirurgie orthopédique.

C'est dans le but d'apporter une première réponse à ce problème, que ce travail a été mené avec, pour principaux fils conducteurs :

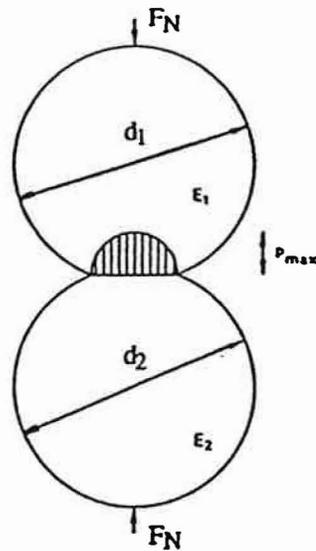


Figure 3 - Distribution de pression P dans un contact entre deux cylindres élastiques d'après (10)

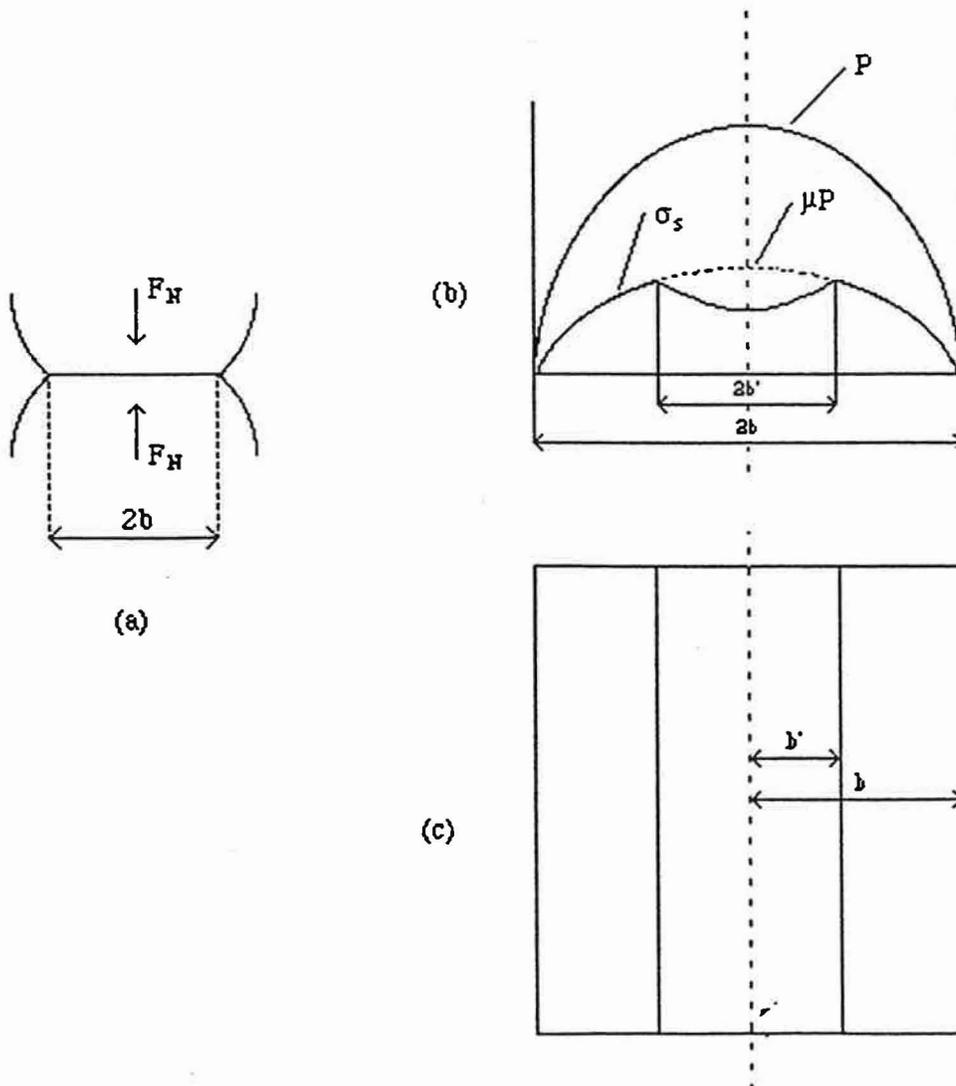


Figure 4 - Pression de Hertz et contraintes de cisaillement dans un contact entre deux cylindres élastiques d'après (10). (a) Largeur du contact = $2b$; (b) Distribution de pression de Hertz et contraintes de cisaillement (glissement partiel); (c) Vue en plan du contact entre deux cylindres : Zone centrale d'adhérence de largeur $l = b'$ - Zone périphérique de glissement pour $b' < l < b$.

1. Reproduire in-vitro les phénomènes de fretting observés in-vivo ; comprendre leurs origines et leurs mécanismes. Dans ce cadre, nous étudierons le fretting du couple TA6V/PMMA en solution de Ringer. Nous le comparerons ensuite au couple 316L/PMMA.

2. Tenter d'apporter une solution pour limiter l'usure par le traitement de la surface des tiges métalliques des prothèses.

I.2 - Aspects mécaniques et tribologiques du fretting

I.2.1 - Introduction

L'usure est une des causes principales de l'endommagement des ensembles mécaniques. Parmi les problèmes de surface et de contact, le fretting est considéré comme une source majeure de dégradation (10, 19). Il est proposé une définition assez représentative du caractère général et des diverses manifestations d'un tel type de dégradation (20, 21) :

"Le fretting est l'avarie que l'on rencontre lorsque deux surfaces sont mises en contact sous l'action d'un effort normal et subissant un cisaillement tangentiel cyclique de faible amplitude par rapport à la largeur du contact dans le sens de cisaillement".

L'approche mécanique, basée sur des modèles élastiques, n'explique pas toujours les problèmes observés expérimentalement. Elle reste néanmoins nécessaire pour connaître la répartition théorique des contraintes dans le matériau. L'étude des mécanismes de dégradation par fretting en fonction :

- des matériaux
- des débris formés
- de l'environnement
- des paramètres physiques de sollicitation

est une approche plus expérimentale et plus récente qui permet de comprendre et de donner une cohérence aux processus de dégradation.

Nous ne tenterons pas ici de décrire l'ensemble des résultats observés dans la littérature. Nous nous limiterons aux principaux phénomènes susceptibles de se produire dans notre étude du fretting.

I.2.2 - Approche mécanique

Aujourd'hui, la plupart des modèles mécaniques reposent sur l'extension des travaux de Hertz (22-24). Des hypothèses restrictives subsistent toujours :

- les matériaux sont supposés être élastiques, homogènes et isotropes ;
- la déformation des matériaux reste élastique ;
- le contact demeure plan au cours des essais ;
- la charge normale imposée donne des aires de contact dont la dimension doit rester petite devant celle des éprouvettes.
- le contact se fait sans glissement relatif des deux corps.

La distribution de pression, dans le cas d'un contact entre deux sphères ou deux cylindres (le long d'une génératrice) a été déterminée par Hertz. Les résultats ont ensuite été développés en étudiant l'effet d'une force tangentielle appliquée au contact et en calculant la distribution de l'effort de cisaillement générée au niveau du contact. Nous limiterons notre étude au contact entre deux cylindres, plus proche de notre configuration.

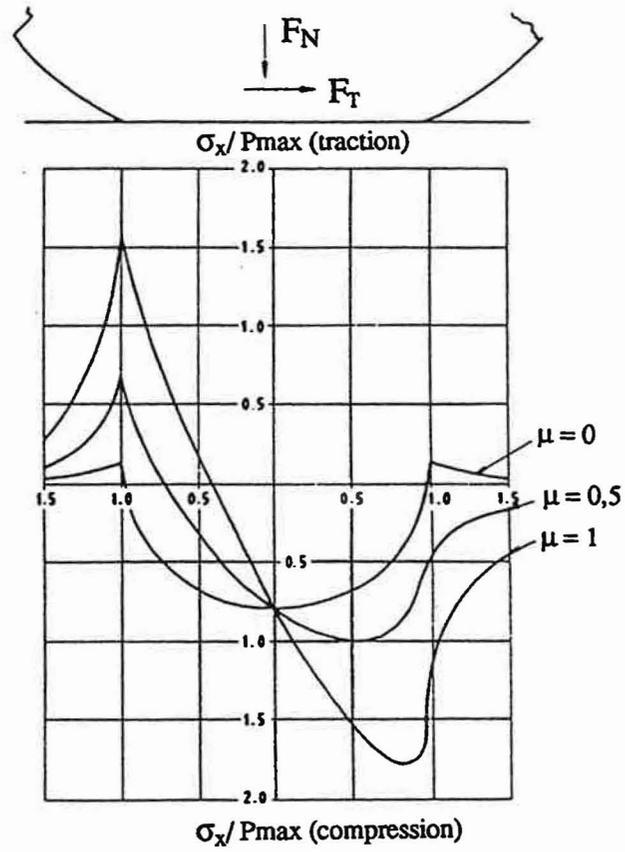


Figure 5 - Distribution des contraintes normales à la surface σ_x dans un contact cylindre / plan en glissement total d'après (22)

a) - Contact entre deux cylindres - Pression de Hertz

La distribution de pression P entre deux cylindres en contact et soumis à une charge normale part de zéro à la périphérie jusqu'à un maximum le long d'une génératrice au centre du contact (Figure 3). La distribution est hémicylindrique et la pression maximale de Hertz P_{max} est donnée par :

$$P_{max} = \frac{2F_N}{\pi b L} \quad [1]$$

$$\text{avec } b = \left[\frac{2F_N}{\pi L} \times \frac{\left(\frac{1-\nu_1}{E_1} \right) + \left(\frac{1-\nu_2}{E_2} \right)}{\frac{1}{d_1} + \frac{1}{d_2}} \right]^{1/2} \quad [2]$$

b = demi largeur du contact
 F_N = force normale
 L = longueur du contact
 ν_1 = coefficient de poisson cylindre 1
 ν_2 = coefficient de poisson cylindre 2
 E_1 = module d'Young cylindre 1
 E_2 = module d'Young cylindre 2
 d_1 = diamètre cylindre 1
 d_2 = diamètre cylindre 2

Dans le cas d'un contact cylindre sur plan, $1/d_2 \rightarrow 0$, cela permet une simplification de la formule [2], que nous utiliserons avec notre configuration.

b) - Contraintes de cisaillement dans le contact entre deux cylindres

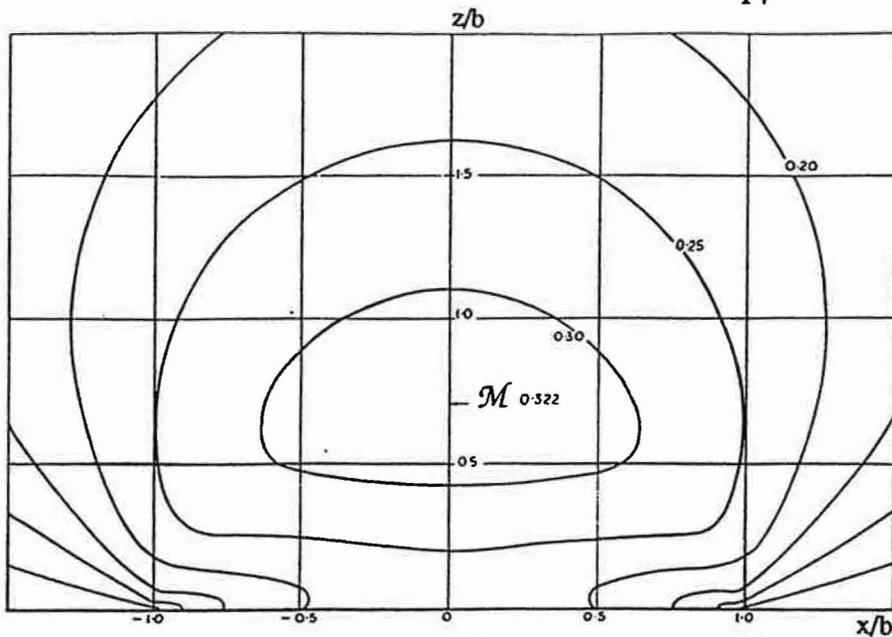
Le modèle de Mindlin et Poritsky (22) permet le calcul de la distribution des contraintes de cisaillement générées dans le contact par l'application de la force normale F_N . L'hypothèse de non-glissement des surfaces a été abandonnée, car elle débouchait sur une valeur de la contrainte de cisaillement infinie au bord du contact. La solution a été modifiée en assumant que la contrainte de cisaillement ne pouvait jamais dépasser une valeur "limite de frottement". La valeur limite, en tout point du contact, est le produit μP du coefficient de frottement μ pris constant, et de la valeur locale de la pression de Hertz P . En conséquence, lorsque en bordure du contact, la contrainte de cisaillement σ_s atteint la valeur μP , il se produit un glissement relatif des surfaces. Le contact est alors formé d'une zone centrale où l'adhérence est totale et de deux zones périphériques présentant un glissement relatif des surfaces (Figure 4).

c) - Application d'une force tangentielle au contact entre deux cylindres

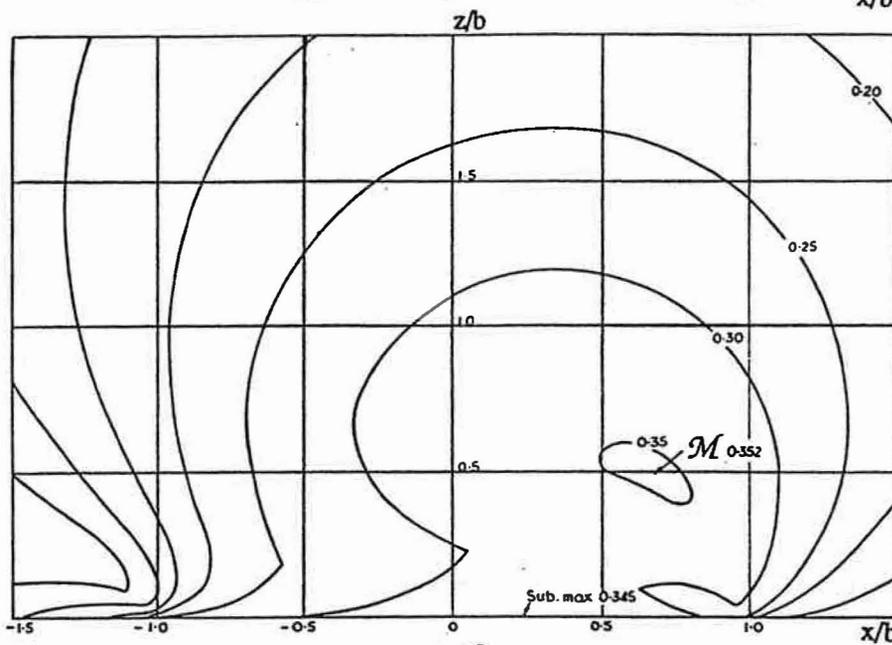
Glissement partiel :

A partir du résultat précédent, il est démontré (22, 24) que la superposition, au contact entre deux cylindres, d'une force tangentielle F_T telle que $F_T < \mu F_N$, entraîne un glissement partiel des deux surfaces. Les dimensions de la zone centrale d'adhérence de demi largeur b' sont données par :

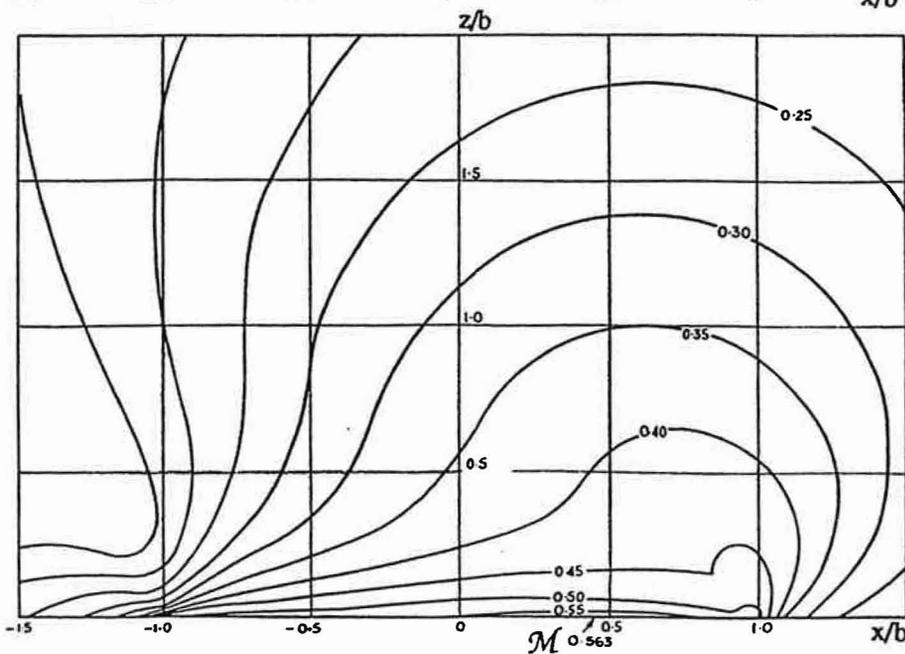
$$\frac{b'}{b} = \left[1 - \left(\frac{F_T}{\mu F_N} \right) \right]^{1/2} \quad [3]$$



a- Contact soumis uniquement à une force normale



b- Contact soumis à une force normale et une force tangentielle.
Coefficient de frottement $\mu = 0,25$



c- Contact soumis à une force normale et une force tangentielle.
Coefficient de frottement $\mu = 0,5$
 \mathcal{M} en surface à $x = 0,4b$ du centre

Figure 6 - Ligne de σ_m/P_{max} constant dans un contact entre deux cylindres d'après (23). \mathcal{M} , lieu où la contrainte de Von Mises générée par le contact est maximale

Glissement total :

Lorsque la limite de frottement atteint toute la surface du contact, le rapport $F_T/\mu F_N \rightarrow 1$, et $b' \rightarrow 0$, on est alors en glissement total. Le calcul de la distribution des contraintes normales à la surface σ_x , dans un plan perpendiculaire à la longueur du contact L , a été effectué dans le cas du glissement total (23). Cette distribution présente une contrainte maximale de traction en arrière du contact (Figure 5). Avec chaque inversion de la force tangentielle, c'est dans cette zone que des fissures sont susceptibles de s'amorcer, par extrusion et intrusion des bandes de glissement (24).

A partir des mêmes calculs (22, 23, 25), il est possible d'obtenir les lignes d'isocontrainte σ_m calculées à partir du critère de plasticité de Von Mises. Lorsque la contrainte équivalente de Von Mises, σ_m , atteint la valeur d'écoulement σ_o du matériau, celui-ci rentre en plasticité. Les lignes d'isocontrainte σ_m permettent de visualiser, en fonction du coefficient de frottement, les lieux où débutera, dans le contact entre deux cylindres, une déformation plastique (Figure 6). Soit \mathcal{M} le lieu où la contrainte de Von Mises générée par le contact est maximale :

- lorsque les deux cylindres sont en contact (Figure 6.a), la région où, si la force normale est suffisante, la plastification commencera (point \mathcal{M}), est située à $0,7 b$ sous la surface, au centre du contact.

- l'application d'un effort tangentiel F_t au contact déplace la zone de plastification initiale vers l'avant du contact et vers la surface. Ce déplacement du point \mathcal{M} est fonction du coefficient de frottement. Lorsque celui-ci atteint $0,4$ la zone de plastification initiale se trouve à la surface du contact à environ $0,3 b$. Si le coefficient de frottement augmente, cette zone de plastification initiale se déplace en surface, vers l'avant du contact : pour $\mu = 0,5$, \mathcal{M} est à la surface, à $0,4 b$ du centre du contact.

Remarque :

Dans un même contact, si le coefficient de frottement est faible (lubrification), la plastification débutera pour des pressions plus élevées que si le coefficient de frottement est fort (sans lubrification). Dans le premier cas, cette plastification débutera sous la surface du contact, alors que dans le deuxième cas, elle débutera à la surface du contact.

d) - Validité des modèles mécaniques

Plusieurs études expérimentales du fretting (24, 26-28) ont validé le rôle essentiel des contraintes de traction provoquées par le contact. Elles apparaissent effectivement à l'origine de l'amorçage de fissures en fretting, mais surtout en fretting-fatigue. L'action primordiale du coefficient de frottement et de la charge normale est mise en évidence. L'utilisation de traitements de surface (26) ou de lubrifiants (28) permettant en particulier de diminuer le coefficient de frottement et donc le champ de contrainte, peut avoir un effet bénéfique. De même, l'introduction de contraintes résiduelles de compression par microbillage (26) joue un rôle favorable en venant compenser les contraintes de traction dues au contact et ainsi bloquer les propagations de fissures en particulier en fretting-fatigue.

Ces études et bien d'autres (29-31) soulignent également les limites de ces modèles :

- variation du coefficient de frottement en cours d'essais;
- évolution des dimensions des aires de contact en cours d'essais;
- modification des champs de contraintes lors de l'apparition de débris et de fissures

dans le contact.

Il apparaît nettement que l'aspect mécanique néglige ici l'endommagement des matériaux en surface lors du fretting, c'est-à-dire la déformation plastique superficielle, la génération et l'évacuation des débris, les interactions chimiques dues à l'environnement.

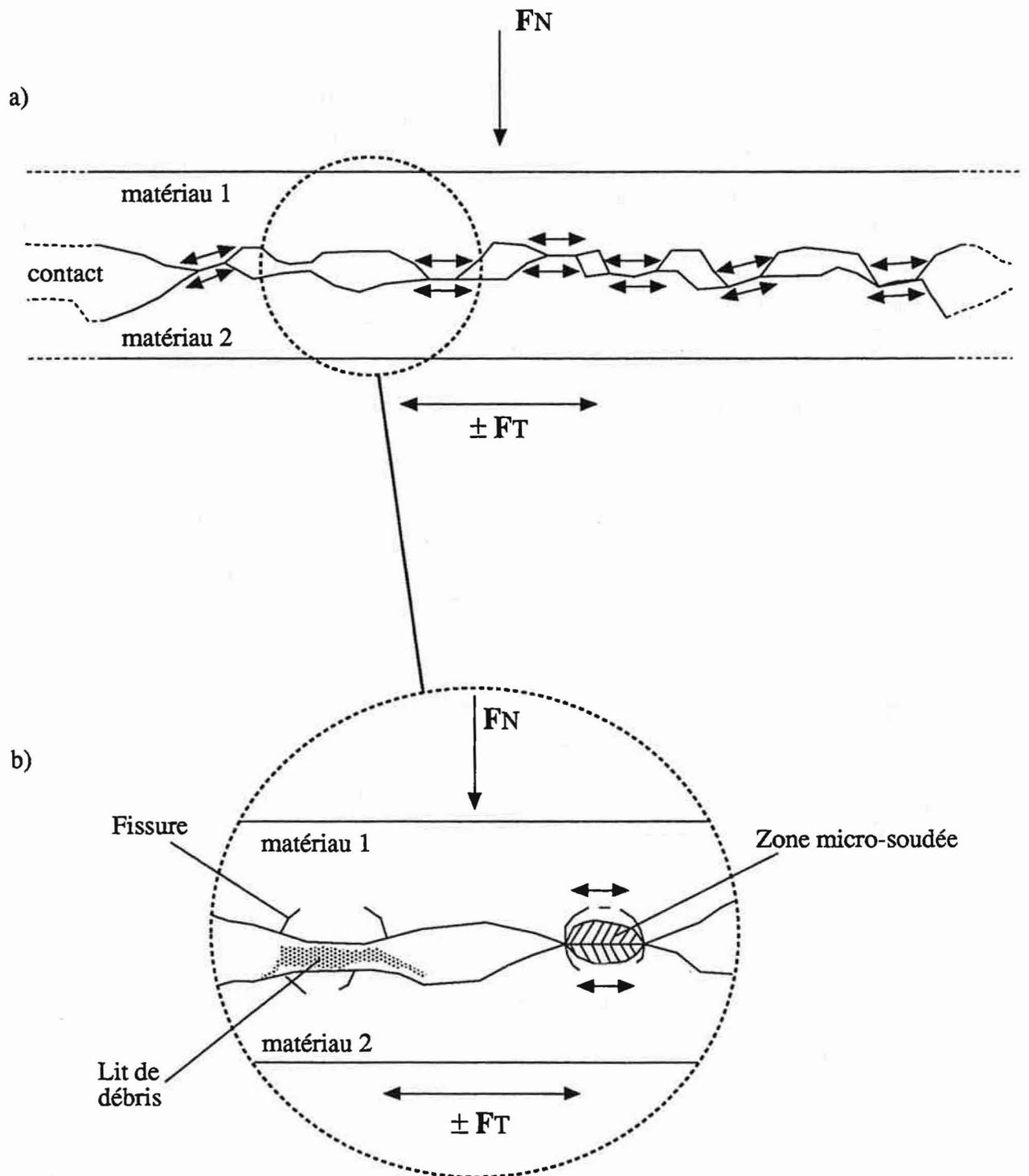


Figure 7 - Mécanismes de dégradation des surfaces.
 a) contact réel entre deux surfaces :
 micro-soudage, forte pression locale et cisaillement des aspérités
 b) détail de la figure précédente d'après (20)

I.2.3 - Mécanismes de dégradation des surfaces - Théorie du 3ème corps

a) - Généralités

Le fretting est un type d'usure qu'il n'est pas possible de classer selon les critères historiques du frottement (usure abrasive, adhésive, corrosive). En effet, selon la conception actuelle du fretting, les contributions (i) du délaminage (combinaison de l'usure adhésive et abrasive), (ii) de la génération et de l'évolution des débris ainsi que (iii) de l'environnement (corrosion), sont étroitement liés (19, 20, 30). Le dommage apparaît à partir d'adhérences et de micro-soudages en certains points de l'aire de contact, entraînant une déformation plastique de la surface initiale des matériaux.

L'extension et la sévérité de cette partie du processus dépend de plusieurs paramètres :

- * - Paramètres de sollicitation :
 - . force normale appliquée au contact ;
 - . amplitude du déplacement relatif des deux surfaces en contact ;
 - . fréquence des déplacements et nombre de cycles.
- * - Paramètres chimiques :
 - . réactivité chimique des matériaux en contact ;
 - . réactivité chimique des surfaces avec l'environnement.

Au niveau des adhérences et microsoudage, le matériau déformé est arraché puis broyé. Les particules formées se recouvrent d'oxydes. Leur compactage dans le contact vient former un lit de débris qui peuvent être piégés ou évacués (32). La surface se trouvant sous ce lit de débris comporte de nombreuses microfissures perpendiculaires à la direction du déplacement (Figure 7). A ce stade, le rôle complexe de l'action simultanée du fretting et d'un milieu corrosif liquide (solution chlorurée par exemple) doit être souligné. D'une part, les caractéristiques mécaniques du frottement peuvent être modifiées par les conditions physico-chimiques de la corrosion et, d'autre part, l'effet de la corrosion sur les matériaux, soumis à l'action du fretting, peut changer la nature, le volume et l'évolution des débris formés.

b) - Théorie du 3ème corps. Tribologie des interfaces

La description précédente met en évidence que l'initiation de l'usure est la conséquence de l'interaction mécanique entre deux corps appelés "premiers corps". Cette interaction conduit rapidement à la formation d'un troisième corps dans certaines zones du contact (20, 21, 33).

La théorie du troisième corps s'applique souvent au fretting (34), quels que soient les matériaux en contact. Les facteurs de dégradation sont alors décomposés en trois :

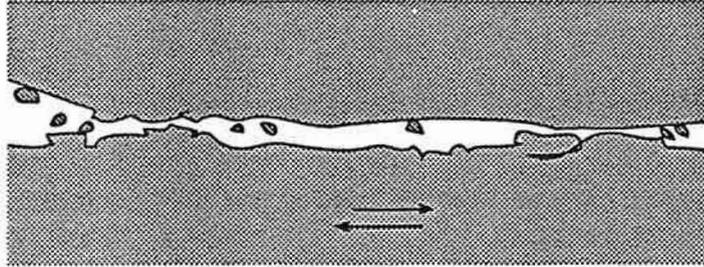
- prédisposition des matériaux à créer des débris ;
- création des débris ;
- évolution et comportement des débris.

Le processus d'usure est divisé en quatre étapes successives (20) :

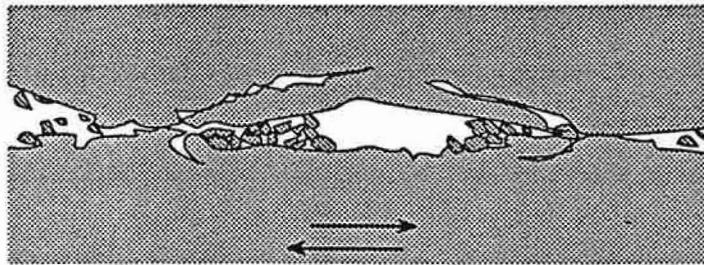
1)- Élimination de l'écran de "pollution naturelle".

2) - Contact à 2 corps :

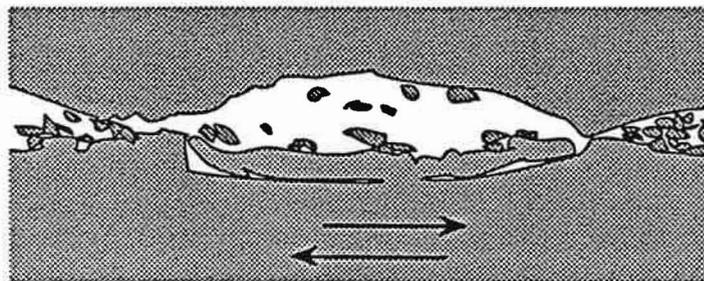
L'aire de contact augmente. Il existe des pressions locales très fortes dans le contact, même pour des pressions globales faibles (fonction du nombre de points de contact réels). En sous couche, apparaît un effort de cisaillement important et une forte contrainte de traction en surface et en bordure du contact.



Ejection faible : la dégradation est très superficielle



Ejection moyenne : les débris s'accumulent à la périphérie du contact et sont à l'origine des fissures



Ejection forte : les particules sont évacuées du contact, formation de copeaux.

**Figure 8 - Rôle des débris en tribologie des interfaces
les différents régimes d'éjection**

3) - Création de débris - Passage de 2 à 3 corps :

La zone précédente très écrouie et fragilisée se fragmente dans le contact. Les particules ainsi créées ont la composition des substrats (par exemple, un mélange de polymère et métal), mais leur surface spécifique est beaucoup plus importante. Cette augmentation de surface explique les phénomènes d'oxydation observés en particulier avec les métaux lors d'essais en atmosphère oxydante (34). Dans les milieux chlorurés, la corrosion joue un rôle important, activant cette étape en favorisant localement la dissolution du métal et l'oxydation des débris.

4) - Comportements des débris - Contact trois corps :

Une fois créés, les débris deviennent les acteurs principaux de l'endommagement. Ils régissent tous les paramètres d'usure et la dégradation devient une interaction premiers corps / troisième corps. Les particules d'usure peuvent varier en taille, en composition et donc en comportement mécanique (21). Leur rôle d'abrasif et son degré d'importance est, avec leur éjection du contact, un facteur primordial des taux d'usure. Généralement, les taux d'éjection sont classés en trois grandes familles (Figure 8) :

- éjection faible : piégeage des particules d'usure dans le contact. la dégradation reste superficielle. Il n'y a pas d'amorçage de fissures.
- éjection moyenne : évacuation des débris des zones initiales de contact, sans modifier le mécanisme d'usure. Cependant, leur accumulation à la périphérie du contact constitue des bourrelets où de très fortes déformations plastiques peuvent apparaître.
- éjection forte : l'énergie cinétique communiquée au débris permet leur expulsion hors du contact. Des fissures s'amorcent depuis la surface du contact et peuvent se propager jusqu'à la zone de contrainte de cisaillement maximal. Leur coalescence entraîne la formation d'un copeau dont l'évacuation du contact permettra au processus de dégradation de recommencer.

La modélisation des contacts qui résulte de la théorie du troisième corps définit différents mécanismes d'accommodation du déplacement (35). Cinq sites d'accommodation sont identifiés (Figure 9) : les premiers corps S_1 et S_5 , le troisième corps S_3 , les deux interfaces entre premiers et troisième corps S_2 et S_4 . Sont ensuite définis quatre modes d'accommodations qui peuvent intervenir sur chacun des sites : le mode élastique M_1 , rupture M_2 , cisaillement M_3 et rotation ou roulement M_4 . Il existerait donc $20 S_i M_j$ possibilités d'accommoder le déplacement. Cette représentation met en évidence que dans un contact plusieurs mécanismes peuvent coexister, évoluer, disparaître au cours du fretting. On remarquera également le rôle essentiel joué par le troisième corps, véritable interface entre les deux matériaux en contact.

I.2.4 - Contact métal/polymère - Influence des matériaux

a) - Contact métal/polymère

La plupart des études réalisées sur le frottement métal-polymère montrent que les taux d'usure et le comportement des polymères (coefficient de frottement, fissuration) sont étroitement liés à deux paramètres :

1. Propriétés mécaniques du polymère :

L'ensemble des propriétés mécaniques influent sur les taux d'usure des polymères : module d'élasticité, limite d'élasticité, K_{IC} . Des modèles d'usure récents (contact métal-polymère, cylindres croisés en rotation) et bien vérifiés expérimentalement (Figure 9), relient le taux d'usure W (perte de volume par la force normale appliquée et la distance parcourue) au facteur d'intensité de contrainte critique K_{IC} (36) :

$$W \approx \frac{1}{K_{IC}^2} \quad [4]$$

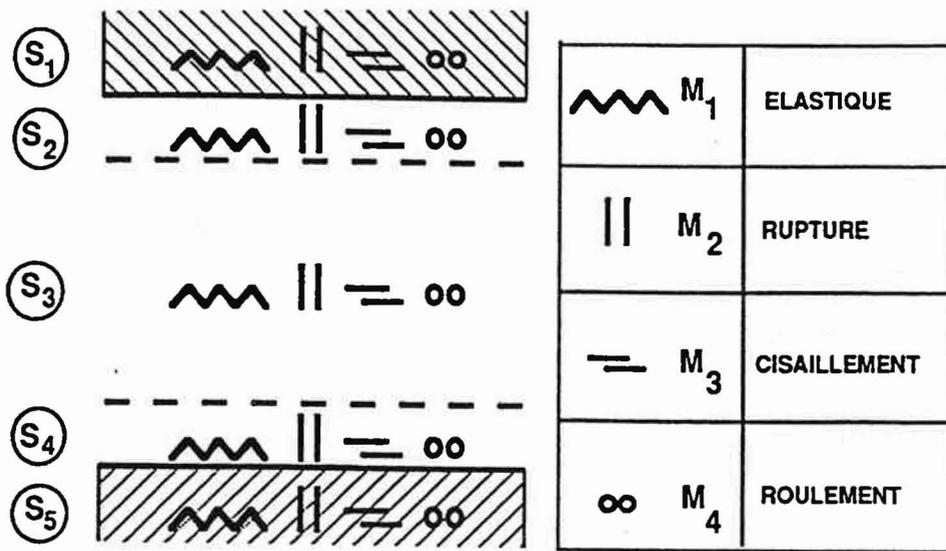


Figure 9 - Sites et modes d'accomodation du déplacement dans un contact soumis à des forces normale et tangentielles (8)

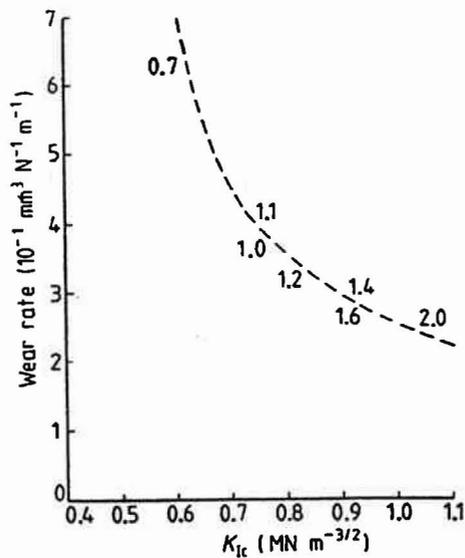


Figure 10 - Variation du taux d'usure avec le K_{IC} pour des résines à différents degrés de réticulation. Contact acier-polymère. Les valeurs sur la courbe correspondent aux rapports amine/epoxy qui définissent les taux de réticulation (36)

avec : $K_{IC}^2 = E \times R$
 E : module d'élasticité
 R : travail de rupture

Valable pour différents polymères dont le PMMA, ce modèle permet de prédire en partie le comportement en frottement : plus le K_{IC} sera élevé, plus le taux d'usure sera faible. Dans le cas de notre application au fretting, il met en évidence l'importance des propriétés mécaniques du polymère dans un contact métal / polymère.

2. Propriétés d'adhésion - Énergie superficielle du polymère :

En l'absence de toute force normale, deux matériaux ont tendance à adhérer l'un à l'autre. Dans le cas des polymères, cette énergie d'adhésion W_A , liée aux énergies superficielles des deux matériaux en contact γ_A , γ_B et à l'énergie de l'interface γ_{AB} , a une influence non négligeable sur le frottement (37):

$$W_A = \gamma_A + \gamma_B - \gamma_{AB}$$

L'énergie d'adhésion est d'autant plus faible que les énergies superficielles sont petites. Le classement des matières plastiques en fonction de leur coefficient de frottement est généralement le même que celui de leur énergie superficielle. Lorsque l'adhésion est prépondérante en frottement, la diminution du coefficient de frottement est toujours liée à l'abaissement des énergies superficielles.

Lors du fretting, l'accommodation du déplacement relatif, dans un contact métal/polymère, est dépendante de la dégradation conjointe des deux surfaces (38). S'il n'y a pas de dégradation du métal, l'accommodation dans le polymère se produit à partir de la formation initiale de rayures, puis de fissures et/ou de débris du polymère. Dans le cas de la fissuration, une étape stationnaire peut être atteinte lorsque le débattement est pris en compte par des fissures non propageantes. La compétition entre création de débris du polymère et sa fissuration apparaît étroitement dépendante de l'adhésion des deux matériaux en contact et de la ténacité du polymère.

b) - Comportement du PMMA dans un contact métal/PMMA

Le PMMA est présenté dans la littérature comme un polymère fragile (39). En frottement, dans un contact métal/polymère, la grande aptitude du PMMA à créer des débris est liée à son faible K_{IC} (1, 2 MPa.m^{-1/2}). Il est présenté comme un matériau dont la dégradation superficielle protège le volume. En usure par fretting, deux types de dégradations sont observées dans un contact métal/PMMA (16, 38, 40) :

- une adhésion du PMMA sur l'oxyde du métal provoque une fissuration superficielle du polymère et une émission de débris mixtes de polymère et d'oxydes métalliques (16).
- une création, dès la mise en frottement, d'un lit de fins débris du PMMA assure la portance au niveau des surfaces (38).

Les différentes frontières entre adhésion-fissuration et création de débris dépendent étroitement des conditions de sollicitation par fretting et en particulier de l'environnement (10). Ces frontières seront également très différentes d'une configuration à l'autre (contact sphère/plan, cylindre/plan ou plan/plan).

PROPRIETES DES MATERIAUX	<ul style="list-style-type: none"> - Dureté - Limite d'élasticité - Rugosité - Composition - Contraintes résiduelles de surface - Microstructure - Energie libre de formation des oxydes - Résistance à la corrosion
PARAMETRES DU FRETING	<ul style="list-style-type: none"> - Force normale - Amplitude - Fréquence - Nombre de cycles
FACTEURS CHIMIQUES OU ELECTROCHIMIQUES	<ul style="list-style-type: none"> - Corrosion par piqure ou crevasse - Dissolution - Dépassement de la surface - Formation de films d'oxydes
PROPRIETES DE L'ENVIRONNEMENT LIQUIDE	<ul style="list-style-type: none"> - Qualités de lubrifiant - Température de la solution - Agitation de la solution - PH - Concentration en NaCl

Tableau I : Détail des facteurs influant sur l'usure par fretting corrosion en milieux chlorurés

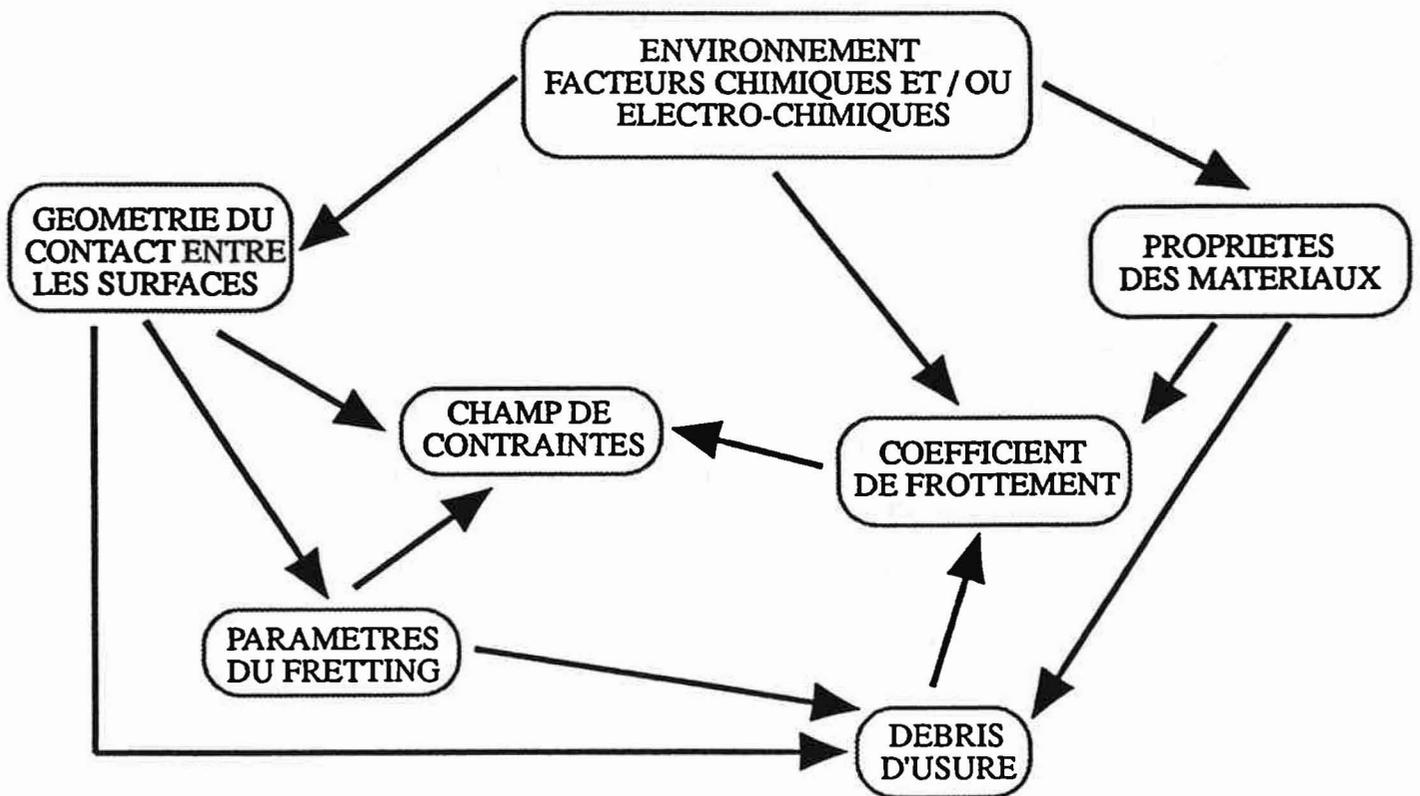


Figure 11 - Corrélation entre les principaux facteurs de l'usure par fretting-corrosion

c) - Comportement de l'acier inoxydable 316 L et de l'alliage de titane TA6V dans un contact métal/polymère

Comme nous le verrons dans le paragraphe I.2.5, l'effet d'un environnement, tels que les milieux salins, joue un rôle de premier ordre sur le comportement de ces matériaux. Nous n'aborderons ici que le comportement matériau en fonction des sollicitations physiques dans le contact.

Très étudié dans les contacts métal/métal, l'acier inoxydable 316 L (ou 304 L) a un comportement en fretting proche de celui des aciers de construction (21, 33) : après une déformation plastique superficielle, un lit de débris d'oxydes de fer est formé. Ce lit joue un rôle de 3ème corps protecteur des volumes. Dans les contacts acier/polymère (16, 38, 40), le fretting provoque la formation de débris d'oxydes provenant de la couche superficielle de l'acier. Ces débris ont la forme de plaquettes (40) dont la taille (quelques nm à plusieurs dizaines de nm) dépend de l'adhésion du polymère en contact. Ils sont essentiellement composés d'oxydes de fer Fe_2O_3 , mais aussi en plus faible quantité de Fe_3O_4 .

Les mauvaises caractéristiques tribologiques du titane et de ses alliages sont bien connues. En particulier, le TA6V qui présente une bonne résistance à la fatigue et à la corrosion est, par contre, très sensible au frottement et à l'usure (41). Il est possible d'attribuer ce mauvais comportement à la fine couche d'oxydes formée naturellement sur cet alliage (42), qui, arrachée par le frottement, forme des particules abrasives. Le TA6V est particulièrement sensible au fretting.

Plusieurs études (16, 31, 33, 43-45) montrent que quelle que soit la configuration (contact TA6V/TA6V ou TA6V/polymère), lorsque l'adhésion dans le contact est faible, il se produit une usure importante du matériau avec émission de débris formés d'oxydes de titane. Cet arrachement reste superficiel mais continu, car la couche d'oxydes se reforme très rapidement. Par contre, lorsque l'adhésion augmente (élévation de la pression dans le contact et/ou diminution de l'amplitude du débattement), on observe en premier lieu un retard dans l'amorçage de la dégradation suivi d'une usure par délamination (43), avec formation de débris sous forme de plaquettes de quelques centaines de microns. Pour de très fortes adhésions, l'endommagement du TA6V disparaît (33), car la sollicitation est semblable à un phénomène de fatigue et la limite d'endurance du TA6V élevée (600 MPa).

I.2.5 - Influence du milieu chloruré sur le comportement en fretting

Les matériaux soumis au fretting dans différents environnements, présentent généralement des modifications de comportements (46-48). L'environnement est, par exemple, le responsable de la formation des couches d'oxydes sur les matériaux métalliques. Or, le comportement mécanique des oxydes et la cinétique de l'oxydation font partie des mécanismes qui contrôlent l'usure d'un métal. De la même façon, l'environnement régit le régime de lubrification du contact, influant fortement sur la valeur du coefficient de frottement.

Le fretting en milieux chlorurés a été très étudié car il est à l'origine de nombreux problèmes de corrosion rencontrés sur des assemblages mécaniques aussi différents que les superstructures offshore ou les implants orthopédiques (8, 9, 16, 29, 49, 50). Le tableau I et la figure 11 tentent d'énumérer et de corréliser les nombreux facteurs du fretting des métaux en solutions chlorurées.

L'étroite interdépendance des contributions mécanique, chimique, sur l'usure par fretting-corrosion n'est plus à démontrer. En effet, une synergie existe entre :

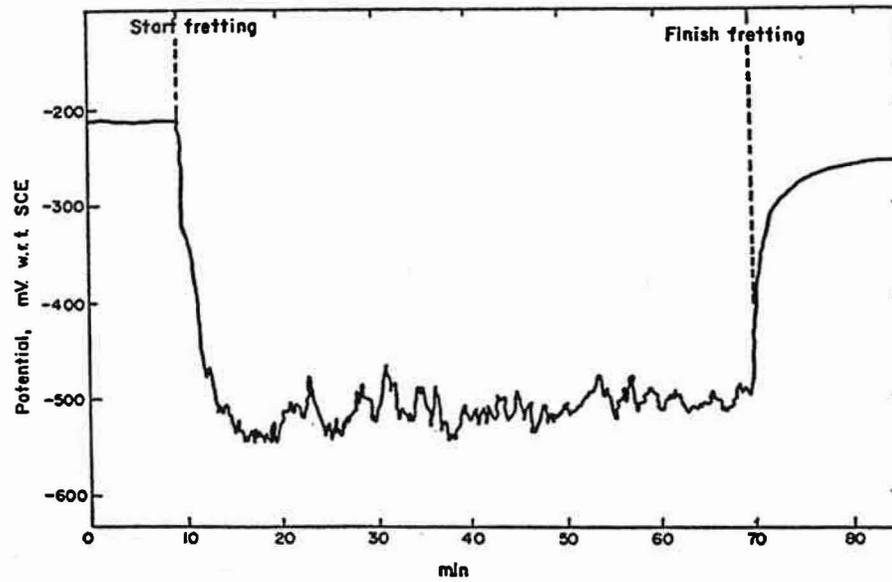


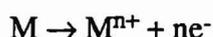
Figure 12 - Evolution du potentiel libre de corrosion dans un contact chrome/chrome en milieu chloruré. Sphère (diamètre 6,3 mm) sur plan, $F_N = 32 \text{ N}$, $\nu = 120 \text{ Hz}$, $A = \pm 25 \mu\text{m}$ (52)

- déformation plastique superficielle et dissolution de certains métaux (51) ;
 - formation de couches d'oxydes sous l'action de l'électrolyte et leur résistance mécanique (25) ;
 - produits de corrosion et leur effet lubrifiant dans le contact (29);
- pour ne citer que quelques exemples.

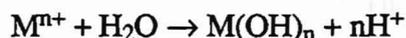
Plus généralement, les milieux chlorurés agissent comme de véritables lubrifiants. Ils permettent :

- une diminution de l'adhésion dans le contact (baisse du coefficient de frottement et des contraintes tangentielles) ;
- une évacuation des éventuels débris ;
- une température constante dans le contact.

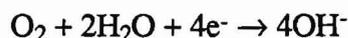
Par contre, le rôle d'électrolyte de la solution permet la dissolution du métal sous l'action du frottement. La présence d'ions chlorurés active les échanges d'ions métalliques. Des mesures électrochimiques mettent en évidence l'activation des surfaces métalliques : chute du potentiel libre de corrosion (Figure 12) ou augmentation du courant de corrosion lors des essais potentiostatiques (51). Très souvent, le contact est assimilé à un milieu confiné où le fretting active les mécanismes de corrosion par crevasse (9, 49). Le frottement entraîne la dépassivation de la surface sous le contact par arrachement de la couche naturelle d'oxyde. La réaction anodique de dissolution du métal est alors possible :



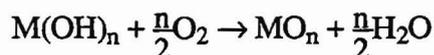
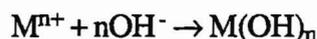
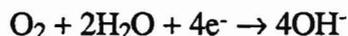
Lorsque la limite de solubilité des cations métalliques est atteinte, la dissolution s'accompagne de la réaction d'hydrolyse :



Simultanément et en l'absence d'ions OH^{-} , une migration d'ions Cl^{-} dans le contact s'effectue pour compenser la formation des protons et assurer la neutralité électrique du milieu. Cette migration entraîne une acidification locale du milieu, accélérant la corrosion (53). Le phénomène est autocatalytique. Les réactions cathodiques se produisent sur les surfaces extérieures et immédiatement voisines de la zone de frottement. Il s'agit de la réduction de l'oxygène dissout ou de l'eau (49) :



Les cations métalliques qui parviennent à s'échapper du contact peuvent précipiter dans la zone cathodique légèrement alcalinisée où se produit la réduction de l'oxygène selon la chaîne de réaction :



Les alliages de titane et les aciers inoxydables sont très sensibles au fretting-corrosion. Les réactions anodiques et cathodiques, qui se produisent à la surface de ces métaux, dépendent essentiellement (solutions aérées) du potentiel libre de corrosion qui est lié au taux de dépassivation et à la vitesse de repassivation.

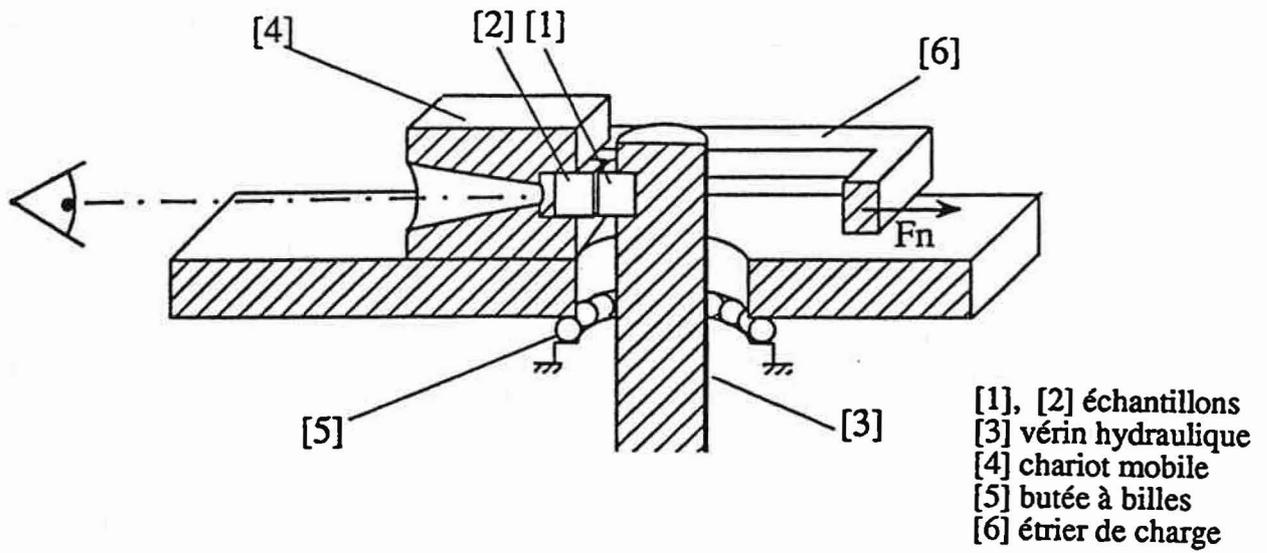


Figure 13 - Dispositif de fretting de l'Ecole Centrale

I.3 - Approche expérimentale du fretting

Le dispositif de fretting (Tribomines®) utilisé dans cette étude a été conçu et réalisé lors d'un travail précédent sur le fretting-corrosion TA6V/Al₂O₃ (1). L'originalité du dispositif repose sur :

- ◇ l'application d'un effort normal constant tout au long de l'expérience
- ◇ la réalisation des essais à l'air ambiant ou en environnement liquide

Il permet également de contrôler le déplacement, de mesurer la force tangentielle, et d'utiliser différentes géométries de contact : plan/plan, sphère/plan, cylindre/plan.

Notre travail a consisté essentiellement à adapter le dispositif au frottement polymère/métal, ainsi qu'à la mesure systématique des potentiels de corrosion lors du fretting en milieu liquide.

La plupart des essais ont été réalisés sur le dispositif Tribomines®. Cependant, quelques expérimentations à l'air ambiant ont été effectuées à l'École Centrale de Lyon, où le dispositif permet de visualiser le contact à travers une éprouvette transparente et de le filmer.

I.3.1 - Dispositifs utilisés

a) - Dispositif de l'École Centrale de Lyon

Le montage du groupe "Caractérisation Micromécanique des Matériaux" (Département "Matériaux - Mécanique Physique") de l'École Centrale de Lyon permet de réaliser des essais de fretting à l'air ambiant (Figure 13). Le principe en est largement décrit dans la littérature (21, 31, 33).

Installé sur une machine de traction-compression, il utilise un système servo-hydraulique [3] pour contrôler le déplacement d'un des échantillons [1] (mouvement alternatif de forme et d'amplitude données). Le deuxième échantillon [2] est solidaire du bâti de la machine par l'intermédiaire d'un chariot mobile [4] permettant l'application de la force normale F_N . L'ensemble de la partie fixe du montage est solidaire du socle grâce à une butée à billes [5].

L'effort normal F_N est imposé au début de l'essai par l'intermédiaire d'un étrier de charge [6] et d'une vis de serrage sur le chariot mobile. Son évolution au cours de l'essai dépend de l'endommagement des matériaux. Lorsque l'échantillon [2] est composé d'un matériau transparent, un trou, en arrière du système de fixation [4], permet de visualiser le contact et de le filmer.

Le montage permet un accès direct des différents paramètres de l'essai :

- déplacement imposé et mesuré par un extensomètre, de base 10 mm, placé au dessus des portes-échantillons ;
- effort normal mesuré par un capteur d'effort à jauges placé entre le vérin et la vis de serrage du chariot mobile ;
- effort tangentiel mesuré par un capteur d'effort à jauges fixé au vérin et placé sous l'échantillon mobile.

Les trois signaux analogiques provenant des capteurs et de l'extensomètre sont numérisés et leur acquisition par un système informatique en permet le traitement. Les représentations de l'essai les plus couramment utilisées sont les tracés "Force tangentielle-Déplacement-Nombre de cycles" (tracés "FDN") en perspective, qui permettent de visualiser les évolutions au cours du temps.

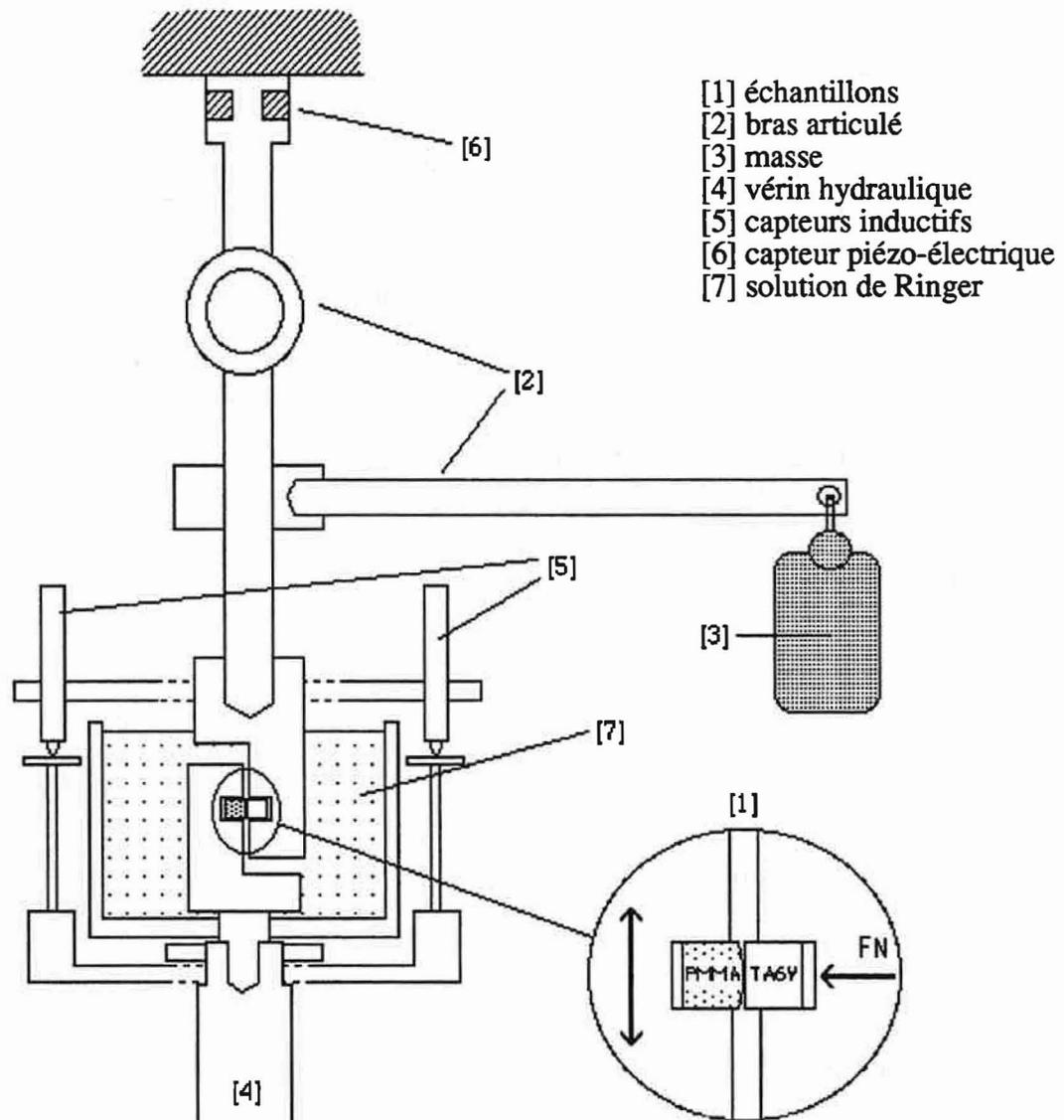


Figure 14 - Dispositif de fretting de l'Ecole des Mines

b) - Dispositif Tribomines® de l'École des Mines de Saint-Étienne

Comme le montage de l'École Centrale, le dispositif Tribomines® s'installe sur une machine de traction-compression. Son principal avantage est de permettre la réalisation des essais de fretting en milieu liquide. Il permet le frottement d'un échantillon plan fixe contre un échantillon plan, sphérique ou cylindrique mobile. La surface du contact plan sur plan est de l'ordre de 1 cm². L'amplitude du déplacement peut varier de 10 µm à quelques millimètres avec une fréquence comprise entre 0,01 Hz et 100 Hz. La force normale constante est comprise entre 4 et 100 N.

Principe du dispositif (Figure 14) :

L'effort normal F_N est communiqué aux échantillons en vis-à-vis [1] par l'intermédiaire d'un bras articulé [2]. Il est contrôlé à l'aide de masses [3].

Le réglage du parallélisme des échantillons (plan/plan ou cylindre/plan) est réalisé grâce à une rotule libre en début d'essai et sur laquelle est fixée l'échantillon mobile. Une fois l'ajustement réalisé, la rotule est maintenue solidaire du vérin hydraulique [4] par une vis de serrage.

Les déplacements sont contrôlés au voisinage immédiat du contact à l'aide de deux capteurs inductifs [5] de haute sensibilité situés de part et d'autre du montage. Un système servo-hydraulique piloté par les capteurs inductifs et un générateur de fonction impose un mouvement sinusoïdal à l'échantillon mobile.

L'effort tangentiel est mesuré à l'aide d'un capteur piézo-électrique précontraint, installé au-dessus du bras de levier et solidaire de la traverse [6].

Un récipient adapté au montage permet de réaliser le frottement en milieu liquide [7]. La mise au point de l'isolation électrique de l'échantillon (métallique) fixe permet des mesures électrochimiques au voisinage du contact : mesure de l'évolution du potentiel libre de corrosion du métal ou, à l'aide d'un potentiostat, mesure des courants de corrosion à potentiel imposé.

Un système d'acquisition et de traitement des données, mis au point lors de cette étude, (Cf. annexe 1) permet :

- d'enregistrer les mesures électrochimiques,
- d'enregistrer les courbes force-déplacement (cycles FD) ;
- de calculer le coefficient de frottement ;
- de visualiser l'évolution des différents paramètres au cours du temps.

Courbe force-déplacement - Calcul du coefficient de frottement :

La figure 15 représente un exemple de courbe force-déplacement enregistrée en fretting dans certains contacts métal/polymère. La courbe comporte 4 parties symétriques deux à deux :

- les parties AB et A'B' correspondent aux déformations élastiques des deux matériaux en contact, lors de l'inversion du sens de déplacement.
- les parties BA' et B'A correspondent au glissement des deux matériaux l'un par rapport à l'autre.

On observe un pic dans la force tangentielle (sommet B ou B') au début du glissement. Ce pic est caractéristique des contacts métal/polymère. Il marque à la fois le caractère viscoélastique et adhésif des matières plastiques. En effet, une fois le glissement commencé, l'effort nécessaire au déplacement diminue légèrement. Le sommet du pic marque le passage de la position relative immobile des échantillons au glissement des deux surfaces. La force tangentielle F_T utilisée pour le

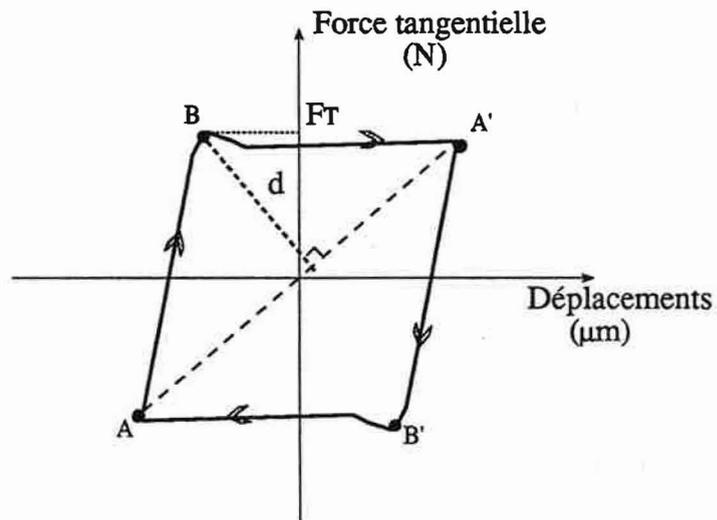


Figure 15 - Exemple de courbe force-déplacement

- de A à B et de A' à B' : déformation élastique
- de B à A' et de B' à A : glissement
- d : distance la plus longue entre la droite passant par A et A' et la courbe $\overline{BA'}$
- F_T : force tangentielle utilisée pour le calcul du coefficient de frottement

calcul du coefficient de frottement μ est conventionnellement associée au point B de la courbe FD situé à la plus grande distance (d) de la droite joignant A et A'.

I.3.2 - Solution de Ringer

De manière à simuler le milieu physiologique, la plupart des essais de fretting sont réalisés en solution de Ringer. Préparée à l'École des Mines, cette solution a une composition "moyenne" choisie parmi les principales compositions habituellement utilisées en laboratoire :

- NaCl	8,5 g.l ⁻¹	
- KCl	0,25 g.l ⁻¹	
- CaCl ₂	0,22 g.l ⁻¹	
- NaHCO ₃	0,15 g.l ⁻¹	pH = 7,8 ± 0,1

Le récipient contenant la solution est maintenu à température ambiante. Pour permettre une bonne aération de la solution, il est également ouvert à l'atmosphère du laboratoire.

I.3.3 - Matériaux étudiés - Préparation des surfaces

Les matériaux destinés à la fabrication d'implants orthopédiques sont soumis à un contrôle sévère et doivent être conformes aux normes de la profession. Dans notre étude, les matériaux métalliques correspondent à ces exigences.

Par contre, pour faciliter notre expérimentation et en raison de la diversité de la composition globale des ciments polymères présents sur le marché, le polyméthacrylate de méthyle est utilisé sous sa forme transparente, de propriétés proches de celles des ciments et qui permet une observation aisée des surfaces et même du contact.

a) - L'acier inoxydable 316 L ou Z2 CND 17.12 (norme NF-S 90-401)

L'acier inoxydable 316 L utilisé est de haute pureté inclusionnaire et à très faible teneur en carbone. Il provient de la société AUBERT & DUVAL. Cet acier a une structure austénitique, obtenue après un traitement thermique à 1065° C pendant 30 minutes et une hypertrempe. Sa composition et ses principales caractéristiques sont présentées dans le tableau II. Les surfaces frottantes sont polies classiquement (papier abrasif SiC puis pâte diamantée) jusqu'à 3 µm. Le Ra obtenu est de 0,035 µm. Les échantillons sont ensuite nettoyés à l'alcool éthylique dans un bac à ultra-sons.

b) - L'alliage de titane TA6V (norme NF-S 90-405)

Le TA6V est l'alliage de titane le plus couramment employé. Le matériau provient de la Société CEZUS. Il possède une structure biphasée : les grains de phase α (hexagonale compacte) sont entourés des grains de phase β (cubique centrée). Cette structure résulte d'un traitement thermomécanique dont la dernière phase est un recuit à 750° C. La composition chimique et les caractéristiques de l'alliage utilisé sont données dans le tableau II.

La préparation des surfaces en TA6V nécessite de grandes précautions : un polissage sous forte pression entraîne un écrouissage superficiel important et des modifications structurales influençant les propriétés mécaniques et chimiques de la surface. La méthode que nous avons mis au point nous permet d'obtenir des surfaces peu écrouies et un Ra = 0,015 µm :

- usinage des échantillons ;
- polissage sur papier abrasif (SiC) lubrifié par eau (passage du papier 600 au papier 4000) ;

Composition chimique de l'acier inoxydable 316 L (% en masse)

Cr	Ni	Mo	Mn	Si	C	P	S
17,4	12,3	2,7	1,77	0,62	0,028	0,018	0,001

Composition chimique de l'alliage de titane TA6V (% en masse)

Al	V	Fe	C	N(ppm)	O(ppm)	Ti
6,09	4,05	0,15	0,017	83	1121	Balance

*Propriétés mécaniques du TA6V et du 316 L
(Valeurs tirées des certificats de conformité)*

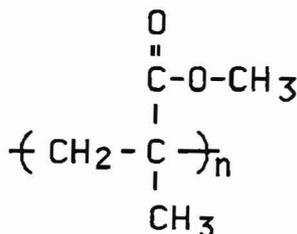
	Résistance Ultime à la traction (MPa)	Limite d'élasti- cité à 0,02 % (MPa)	Module d'élasticité (MPa)	Allongement (%)
316 L	646	281	200.10 ³	62
TA6V	961	887	110.10 ³	17

**Tableau II : Récapitulation de la composition chimique
et des propriétés mécaniques des métaux**

- polissage sur disque en plastique poreux "Polypath" - Utilisation de pâte diamantée 6 μm avec de l'alcool éthylique comme lubrifiant ;
- finition sur feutre fin en utilisant la solution SPM de la Société PRESI ;
- nettoyage à l'alcool éthylique dans un bac à ultra-sons.

c) - Le polyméthacrylate de méthyle ou PMMA (Altuglass®)

Le polyméthacrylate de méthyle ou en anglais, poly-methyl-methacrylate (PMMA) est un homopolymère linéaire de motif structural :



Le PMMA utilisé pour nos essais de fretting (forme transparente amorphe) est commercialisé par la société SIMONA sous la marque Altuglass®. Il est obtenu par polymérisation radicalaire homogène en masse, sans addition de solvant. Le produit final sera donc de haute pureté, ce qui explique l'excellente transparence de l'Altuglass®. Il est soluble dans des solvants organiques tels que le toluène, l'acétone, l'acétate d'éthyle. Il est insoluble dans l'eau, mais son absorption d'eau est de l'ordre de 0,3 à 0,4 % en masse sur 24 heures pour un échantillon de fretting.

Les ciments acryliques utilisés en orthopédie résultent du mélange de poudre de PMMA et de méthacrylate de méthyle liquide dans un rapport qui est généralement de 2 pour 1. Lors du mélange, il y a reprise de la polymérisation jusqu'à consommation de tous les monomères. Très souvent, la poudre de PMMA est chargée en alumine ou en une autre poudre de céramique qui rendra le ciment opaque aux radiographies post-opératoires. Cependant, en l'absence de ces rajouts, les propriétés physiques et chimiques de l'Altuglass® et des ciments PMMA sont très proches (54).

Le polyméthacrylate de méthyle possède deux transitions vitreuses :

- $T_{g1} = 266 \text{ K}$ (Rotation des groupements - COOCH_3)
- $T_{g2} = 399 \text{ K}$ (État "caoutchoutique" - chute du module d'élasticité).

Entre T_{g1} et T_{g2} , le PMMA est un polymère dur et fragile. Son module d'élasticité est de 2,8 GPa et son coefficient de Poisson 0,3. La limite d'élasticité est d'environ 65 MPa. Lors d'essais de traction, le matériau se rompt pratiquement sans déformation plastique. L'allongement à la rupture est faible pour un polymère, de l'ordre de 5 %.

Préparation des surfaces en PMMA :

Les surfaces planes utilisées pour les essais de fretting (environ 135 mm^2) sont obtenues par usinage puis polissage sous très faible pression à la pâte diamantée jusqu'à 1 μm . La rugosité obtenue donne un $R_a = 0,025 \mu\text{m}$. Les surfaces cylindriques sont tirées de barreaux de diamètres différents provenant directement de la mise en forme par thermo-compression. Les surfaces transparentes présentent un $R_a = 0,03 \mu\text{m}$ très homogène. Tous les échantillons sont nettoyés à l'alcool éthylique dans un bac à ultra-sons avant les essais.

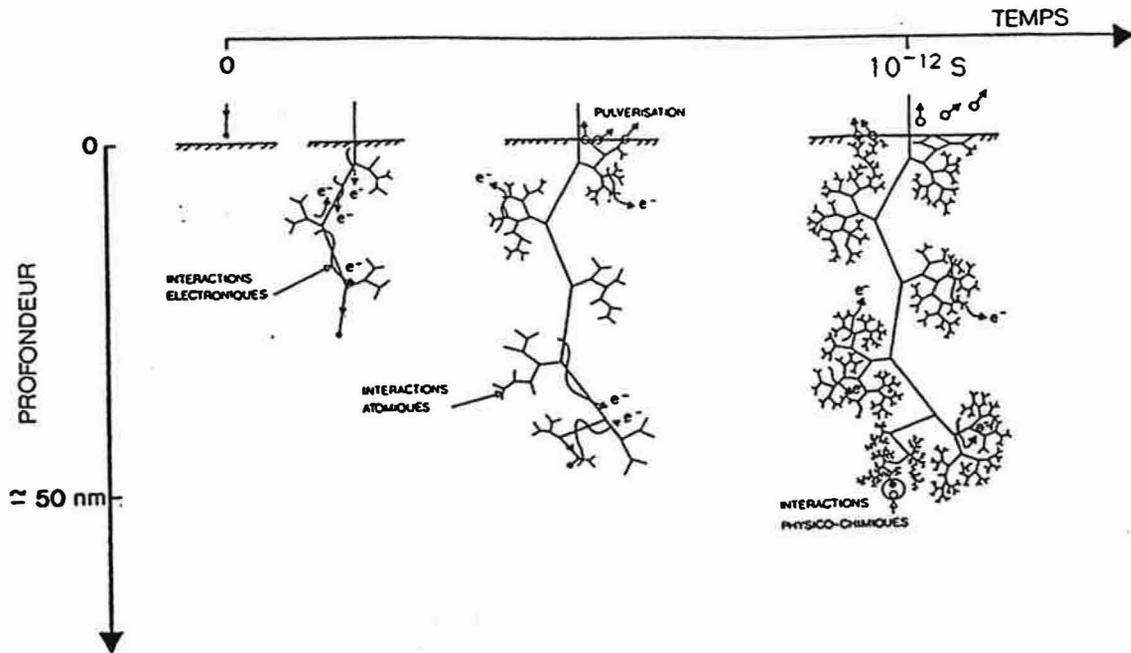


Figure 16 - Représentation schématique du développement dans le temps de la cascade de collisions induites par la pénétration d'un ion dans la matière

I.4 - Les traitements de surface par implantation et nitruration ioniques

Lorsqu'un ion est accéléré sur la surface d'un matériau, son interaction avec le milieu et ses conséquences dépendent de la nature de l'ion, de la composition et de la structure du matériau cible, mais aussi et surtout de l'énergie de la particule incidente. On distingue généralement trois grands domaines d'énergies :

1) - *Énergies comprises entre 0,8 MeV et quelques MeV.* L'ion interagit séparément avec les électrons ou les noyaux du matériau cible. Il ne voit pas les atomes. Les interactions ion-électrons provoquent l'ionisation des atomes cibles et dans le cas des métaux, l'excitation des électrons libres. Les pertes d'énergie résultantes seront dites pertes d'énergie électronique. Les interactions ion-noyaux sont peu nombreuses. Il s'agit alors de diffusions élastiques du type coulombien. De telles énergies sont essentiellement utilisées pour les méthodes d'analyses nucléaires.

2) - *Énergies variant de 1 à 400 keV environ..* L'ion interagit individuellement avec les atomes de la cible (noyaux plus ou moins masqués par leur nuage électronique) au travers d'une chaîne de collisions élastiques. La perte d'énergie induite par les collisions est appelée perte d'énergie nucléaire. Ce domaine est celui de l'implantation.

3) - *Énergies inférieures à 500 eV.* L'ion interagit avec la surface et les toutes premières couches atomiques du matériau cible. C'est globalement le domaine de la nitruration ionique.

I.4.1 - Implantation ionique des métaux

a) - Principe

Accélérés de 10 jusqu'à 400 keV sous vide secondaire, des ions (espèces gazeuses ou métalliques) viennent bombarder la surface des matériaux cibles. Ils vont pénétrer dans le matériau sur une profondeur de quelques centaines de nm, et créer en surface du matériau, de nouveaux composés (57, 58).

Les mécanismes de pertes d'énergie et de ralentissement des ions dans la matière dans le domaine de l'implantation ionique, sont bien décrits par la théorie L.S.S. (Lindhard, Sharff, Schiott) (56).

Cascade de déplacements et pulvérisation

Pour des énergies supérieures à quelques dizaines de keV, les ions qui pénètrent dans la cible, produisent une cascade de déplacements. Les atomes cibles déplacés peuvent, à leur tour, entraîner d'autres déplacements... Une particule incidente va ainsi créer une multitude de défauts (Figure 16). L'évolution temporelle d'une cascade peut être séparée en trois phases (59) :

- une phase dynamique pendant laquelle l'ion incident cède son énergie au réseau par la chaîne de collisions qu'il génère (durée $t < 2 \cdot 10^{-13}$ s) ;
- une phase de relaxation pendant laquelle la majorité des défauts se recombinent spontanément ou forment des amas ($t < 10^{-12}$ s) ;
- une phase de refroidissement qui correspond au transfert de l'excès d'énergie demeurant dans la région de la cascade aux atomes qui l'entourent ($t \leq 10^{-12}$ s).

Les transferts d'énergie et les cascades de collision provoquent, outre l'implantation des ions, un phénomène de pulvérisation ou "sputtering" (60). La pulvérisation résulte de deux types de collisions :

◇ collisions ion-atomes de la cible : l'ion incident transfère une partie de son énergie aux atomes superficiels de la cible. Après quelques collisions de "recul", un certain nombre de ces atomes possèdent encore assez d'énergie pour vaincre les forces de liaison et être éjectés de la surface.

◇ collisions atomes de "recul"-atomes de la cible : les atomes de recul sont suffisamment énergétiques pour créer une importante génération d'atomes de "recul" secondaires dont certains pourront approcher la surface de la cible et être éjectés.

Le rendement de pulvérisation représente l'érosion de la surface sous le bombardement. Il est étroitement lié à l'angle d'incidence du faisceau sur la surface. Il influence notablement la répartition des ions dans le matériau par l'abrasion progressive de la distribution déjà présente.

Distribution en profondeur des ions implantés

La distribution des ions implantés peut être déterminée par deux approches : le calcul analytique (61) ou la simulation informatique (méthode Monte Carlo) (62).

Les profils obtenus ont la forme d'une gaussienne. Ils sont caractérisés par les deux premiers moments :

- R_p : le parcours moyen projeté sur la direction d'implantation ;
- ΔR_p : la déviation standard qui correspond à la largeur moyenne de la distribution.

La simulation par ordinateur permet de visualiser les cascades de collision. Elle présente un certain nombre d'avantages par rapport aux formulations analytiques basées sur la théorie de transport. En effet, la simulation permet :

- ◇ un traitement plus rigoureux de la diffusion élastique ;
- ◇ la prise en compte explicite de la surface ;
- ◇ une détermination facile des distributions angulaires et énergétiques.

Le code de calcul le plus simple à construire et le plus rapide est la méthode Monte Carlo, basée sur l'approximation des collisions binaires [Code TRIM, Transport of Ions in Matter (61-63)]. Cette méthode consiste à suivre pas-à-pas un grand nombre d'ions pris individuellement et successivement pendant leur parcours dans la cible. Lors de chaque impact, la particule incidente possède une position, une direction et une énergie données. L'ion pénétrant dans le matériau change de direction, simulant des collisions atomiques binaires, et se déplace de façon rectiligne entre deux collisions. L'énergie diminue progressivement par suite des pertes d'énergies nucléaire et électronique (inélastique). Le parcours est terminé lorsque l'énergie de l'ion devient inférieure à un seuil prédéterminé. La cible simulée est amorphe avec une disposition atomique aléatoire. La méthode est applicable à toutes les combinaisons (ions, cible) et fournit des informations sur le parcours des ions et les caractéristiques des dommages. Nous l'utiliserons pour connaître théoriquement la profondeur de pénétration des ions et leur répartition avant les implantations ioniques.

b) - Évolutions microstructurales et état final des métaux implantés

Comme nous venons de le voir, l'introduction d'ions de haute énergie (10-400 keV) dans le matériau provoque une cascade de collisions atomiques dont la principale conséquence est la création de défauts ponctuels dans le réseau cristallin des métaux. Il s'agit essentiellement de lacunes et d'interstitiels, mais aussi d'échanges d'atomes aux noeuds du réseau (64). Si l'énergie transmise à un atome cible au cours d'une collision élastique est suffisante, son déplacement entraîne l'apparition d'une lacune et s'il est suffisamment énergétique, le

déplacement d'un autre atome. Les atomes déplacés vont se positionner en interstitiel ou dans les lacunes précédemment créées.

A titre d'exemple, lors du bombardement par un ion C^+ à 100 keV d'une surface cristalline composée d'atomes ayant des numéros atomiques moyens, il se produit approximativement (65) :

- ◇ l'éjection de 3 atomes par pulvérisation ;
- ◇ plusieurs milliers d'échanges d'atomes entre les noeuds du réseau ;
- ◇ environ 300 lacunes et 300 interstitiels.

L'évolution ultérieure des défauts créés est étroitement liée à la température :

- à basse température ($< 200^\circ C$), ils sont généralement immobiles et les recombinaisons spontanées entre défauts de types opposés ne sont possibles qu'au delà d'une certaine dose (chevauchement de cascades).

- entre 200 et $700^\circ C$, les défauts produits deviennent mobiles. Ils induisent un transport de masse et forment des amas de dislocations (interstitiels) ou des boucles et des microvides (amas de lacunes). La migration des défauts vers l'intérieur entraîne un flux inverse d'atomes (ou diffusion induite sous irradiation). Son effet est nettement supérieur à celui de la simple diffusion thermique.

La génération et l'agglomération des défauts ainsi produits, entraînent la création de contraintes (compressives) en surface du métal cible. Ces contraintes pourront être à l'origine de transformations de phases (par exemple martensitiques).

Les échanges d'atomes aux noeuds du réseau lors de l'implantation d'ions ont également des conséquences importantes sur les composés finalement formés, en particulier dans les alliages. En effet, ces déplacements conduisent progressivement à une répartition aléatoire des éléments d'alliages dans les matériaux multiphasés où préexistaient des gradients de concentration. Les principales conséquences pourront être :

- amorphisation des surfaces. Exemple : disparition de l'ordre de phases ordonnées telles que Cu_3Au ou Zn_3Al lors de l'implantation d'ions argon (64);
- disparition de phases préexistantes. Exemple : disparition de la phase Ni_3Si dans un composé Ni - 12,7 at. % Si par implantation de protons (65) ;
- germination de nouvelles phases. Exemple : apparition de précipités de Fe_2C par implantation de carbone dans du fer pur (66).

Dans la plupart des cas, l'implantation ionique des métaux entraîne la formation de nouveaux composés dont la structure, même si elle est souvent hors d'équilibre thermodynamique, reste cristalline. Lorsque les doses d'ions augmentent sensiblement, des solutions solides puis/ou des phases microcristallines (petits précipités) et très dispersées peuvent apparaître (66). Si la température le permet, il peut y avoir coalescence des précipités (67). L'implantation d'ions métalliques conduit à la formation de composés intermétalliques ou, si la limite de solubilité est dépassée, de précipités de l'ion implanté. L'implantation d'éléments plus légers (C, N, O, B) conduit à la formation de solutions solides et de précipités du type carbures, nitrures, oxydes, borures. L'étude détaillée de l'implantation d'azote dans l'alliage de titane TA6V sera présentée ultérieurement.

c) - Conséquences macroscopiques de l'implantation ionique des métaux et alliages

Très utilisée dans l'industrie des semi-conducteurs (dopages et sous-couches d'oxydes depuis les années 60), l'implantation ionique est aujourd'hui également appliquée aux métaux et alliages. Les modifications de propriétés des surfaces seront alors essentiellement :

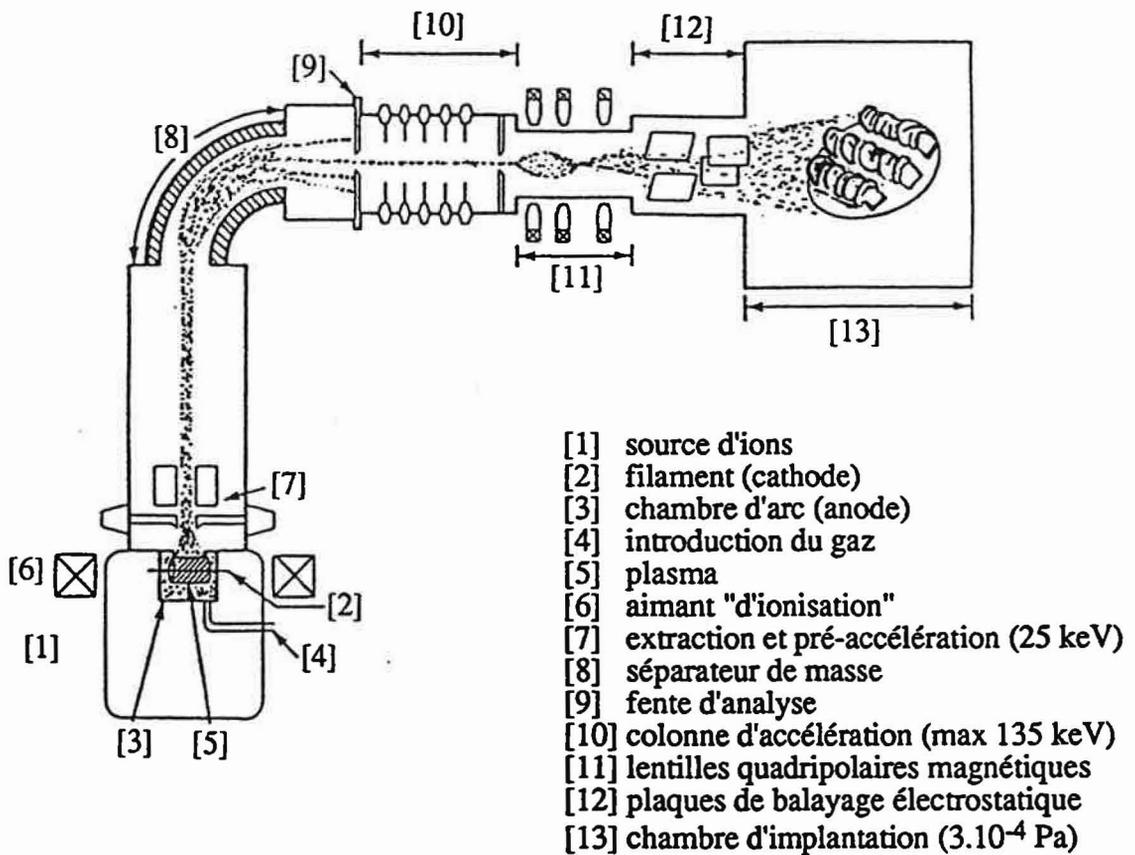


Figure 17 - Représentation schématique de l'implanteur industriel 200-1000 Varian de la société NITRUVID

- *Augmentation des propriétés mécaniques de la surface :*

Dans certaines conditions de frottement (frottement métal-polymère, frottement-corrosion, micro-mécanismes...) une augmentation de la résistance à l'usure est observée (68). Elle est généralement attribuée à l'apparition de nouveaux composés en surface (69) et liée à une augmentation de dureté superficielle. Une modification du comportement en fatigue est également notable. Il est en effet montré que la durée de vie du TA6V est augmentée par implantation de C et N (70). Les contraintes de compressions créées par le traitement sont supposées être à l'origine de l'augmentation observée.

- *Modification des propriétés chimiques :*

L'oxydation des surfaces et le comportement en corrosion peuvent être modifiés par implantation ionique. On notera, par exemple, une augmentation de la résistance à la corrosion en solution aqueuse de certains aciers par implantation de chrome, de nickel, ou de molybdène (71,72). Une amélioration des propriétés de collage et d'adhésion est également remarquée, en particulier par amorphisation des surfaces [implantation de titane et carbone dans les aciers (61)].

d) - Dispositif d'implantation ionique utilisé

Pour toutes les implantations ioniques réalisées lors de cette étude, nous avons utilisé l'implanteur multi-ions industriel de la Société NITRUVI-D-Fraisses. Il s'agit d'un implanteur Varian série 200-1000 modifié par la Société SPIRE (Figure 17) (73). Comme la plupart des systèmes d'implantation, il comprend une source d'ions, un système d'extraction et de séparation magnétique des ions, et enfin une colonne d'accélération et une chambre de traitement. Il dispose, en complément, d'un système de focalisation et de balayage du faisceau d'ions obtenu.

La source d'ions [1] :

Il s'agit d'une source de type Freeman, permettant l'ionisation d'espèces gazeuses et métalliques. Les espèces gazeuses sont obtenues par simple ionisation du gaz dans l'arc électrique créé entre le filament de molybdène (cathode) [2] et la chambre d'arc (anode) [3], alors que les espèces métalliques sont, avant d'être également ionisées, sublimées par du chlore dans un creuset en carbone situé sous la chambre d'arc. Dans les deux cas, un plasma [5] contenant l'espèce des ions à implanter est obtenu. Une optimisation de l'ionisation est réalisée à l'aide d'un champ électromagnétique [6] (induction $\approx 10^{-2}$ Wb/m²) qui force les électrons de l'arc électrique dans des orbites circulaires augmentant ainsi les probabilités de collisions et donc d'ionisation des molécules de gaz.

Extraction et séparation des ions obtenus :

Les ions obtenus sont extraits du plasma par l'intermédiaire d'une électrode externe, maintenue à une haute tension négative (25 ou 35 kV) [7]. Ainsi, préaccélérés, les ions pénètrent dans le champ magnétique d'un électro-aimant de séparation [8]. Ce séparateur trie les ions en fonction de leur masse et permet une double focalisation du faisceau dans les plans horizontal et vertical. Le faisceau focalisé des ions sélectionnés est dévié de 90° par rapport à sa trajectoire initiale.

Le principe de la séparation de masse magnétique est basé sur la formule :

$$H.R = k \frac{mE}{q^2}$$

avec R : rayon de courbure du séparateur (m)
 m : masse atomique de l'ion (kg)
 E : énergie de l'ion (J)
 q : charge de l'ion (C)
 H : induction magnétique imposée (Wb/m²)
 k : constante d'aimant

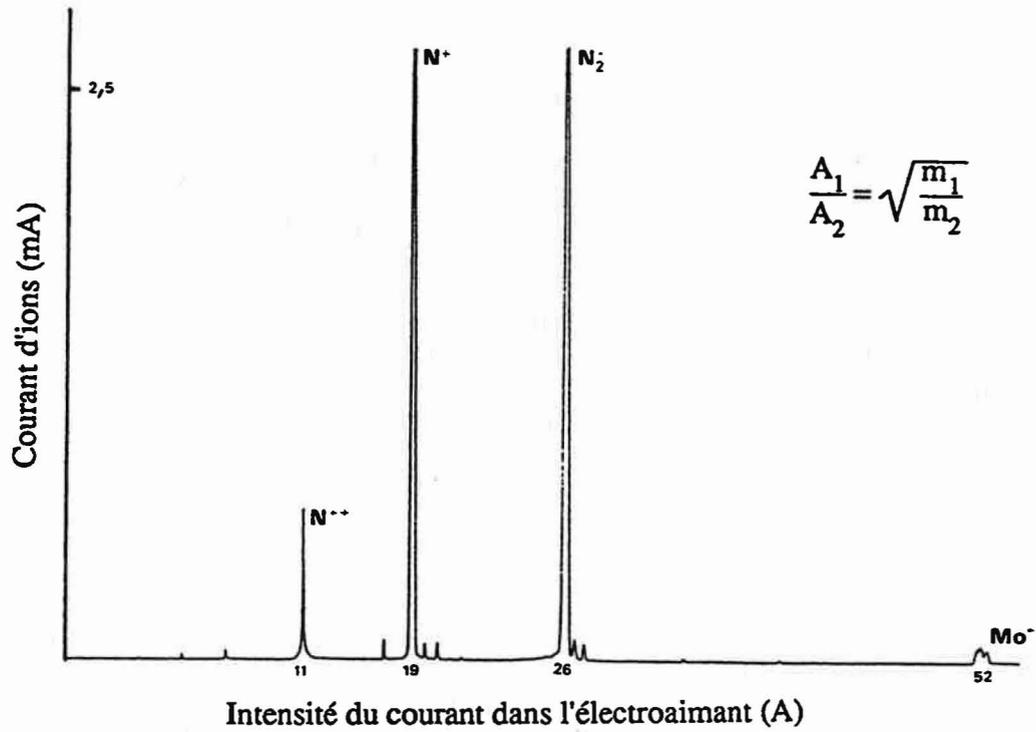


Figure 18 - Spectre de masse expérimental de l'azote

Identification des pics :
 - A_1 et A_2 positions des pics (Amp.)
 - m_1 et m_2 masses atomiques des ions correspondants

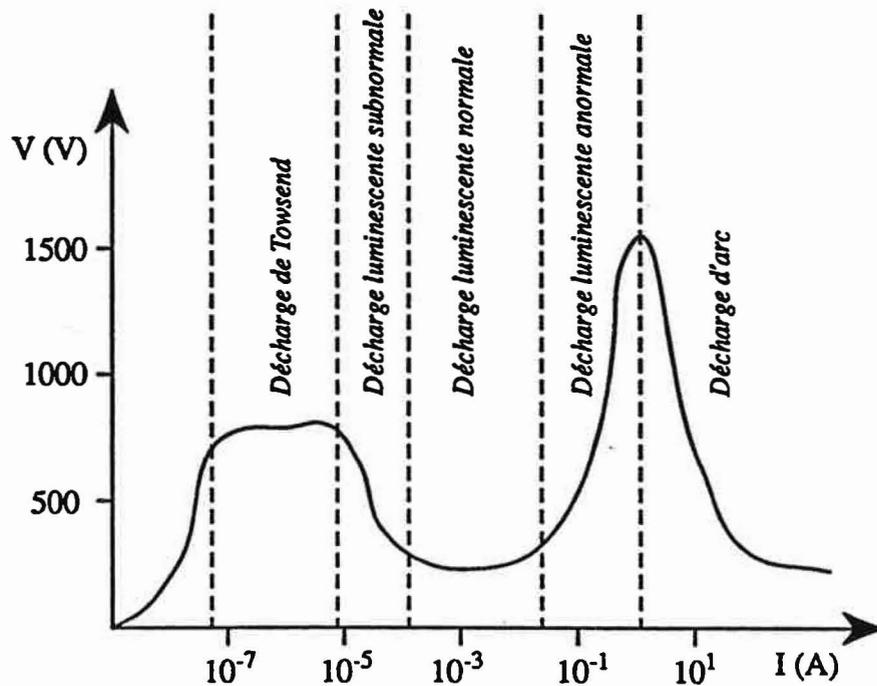


Figure 19 - Courbe caractéristique de la décharge dans les gaz raréfiés.

La variation de l'induction magnétique dans le séparateur depuis 0 Wb/m² jusqu'à 1 Wb/m² maximum permet de tracer le spectre de masse des ions formés dans le plasma de la source et à l'aide d'un simple calcul (Figure 18) d'identifier les pics inconnus, puis de se positionner sur le pic correspondant à l'espèce choisie.

Accélération finale, focalisation et balayage :

A la sortie du spectromètre de masse, les ions sont accélérés [10] jusqu'à l'énergie finale désirée qui sera au maximum de 170 keV.

Le faisceau obtenu est focalisé par des lentilles quadripolaires magnétiques [11] puis balayé électrostatiquement [12]. Il pénètre alors dans la chambre d'implantation où ses dimensions maximales seront de 600 x 600 mm.

Chambre d'implantation [13] :

La chambre de 1 m³ de volume est munie d'un système de pompage cryogénique qui permet de maintenir la pression pendant les implantations à environ 10⁻⁴ Pa ($\approx 10^{-6}$ Torr). Les échantillons sont disposés sur un plateau qui peut être refroidi et mis en rotation. Des passages de courant permettent de disposer des thermocouples dans les échantillons et de contrôler leur température pendant les traitements. Une cage de Faraday est positionnée à côté des échantillons. Elle permet de mesurer le courant d'ions reçu par les cibles dont l'intégration donnera la dose implantée.

Lors de cette étude, nous avons fait varier les paramètres d'implantation en jouant essentiellement sur la dose, la densité de courant et la température.

I.4.2 - Rappels sur la nitruration ionique

a) - Principe

Le principe est basé sur les propriétés de la décharge électrique luminescente obtenue entre deux électrodes dans un gaz à basse pression (de 70 à 2000 Pa). Les échantillons ou les pièces industrielles à traiter sont connecté(e)s à la cathode et la paroi du four de nitruration constitue l'anode. Dans le cas des nitrurations ioniques, le gaz résiduel est essentiellement composé d'azote N₂, d'hydrogène H₂ et de méthane CH₄. La pression dans l'enceinte varie de 100 à 500 Pa. Le traitement s'effectue dans la zone dite "anormale" de la courbe $V = f(I)$ des décharges dans les gaz raréfiés (Figure 19). Dans cette zone, la densité de courant est uniforme sur la cathode et l'intensité du courant augmente avec la tension .

L'étude de la distribution des charges d'espaces positives et négatives dans la zone de décharge luminescente anormale montre que la plus grande partie de la chute ohmique a lieu au voisinage de la cathode (Figure 20) (74). L'espace entre la cathode et l'anode est en fait divisé en trois domaines : l'espace sombre ou espace de chute cathodique [1], la lumière négative [2], la colonne positive [3]. L'espace sombre est le siège d'ionisations en avalanche, provoquées par les électrons qui dérivent dans le potentiel de la cathode à l'anode. L'épaisseur de ce premier domaine dépend de la pression, de la nature du gaz (mélanges azote et hydrogène,...) ainsi que de la tension de décharge (1,2 mm environ pour une décharge dans de l'azote à 300 Pa et sous 500 V). Les ions positifs pénétrant dans l'espace sombre sont accélérés par le champ électrique sur la surface de la cathode (surface des échantillons). La dissipation de leur énergie cinétique provoque l'échauffement des échantillons et simultanément une pulvérisation cathodique énergétique. 80 % de l'énergie fournie par la décharge luminescente servent au chauffage des pièces. Les 20 % restant, se dissipent en énergie cinétique par l'intermédiaire des électrons secondaires émis par la cathode à la suite du bombardement ionique. Ces électrons, fortement accélérés dans l'espace sombre vont provoquer l'ionisation du gaz résiduel et contribuer ainsi à entretenir la décharge.

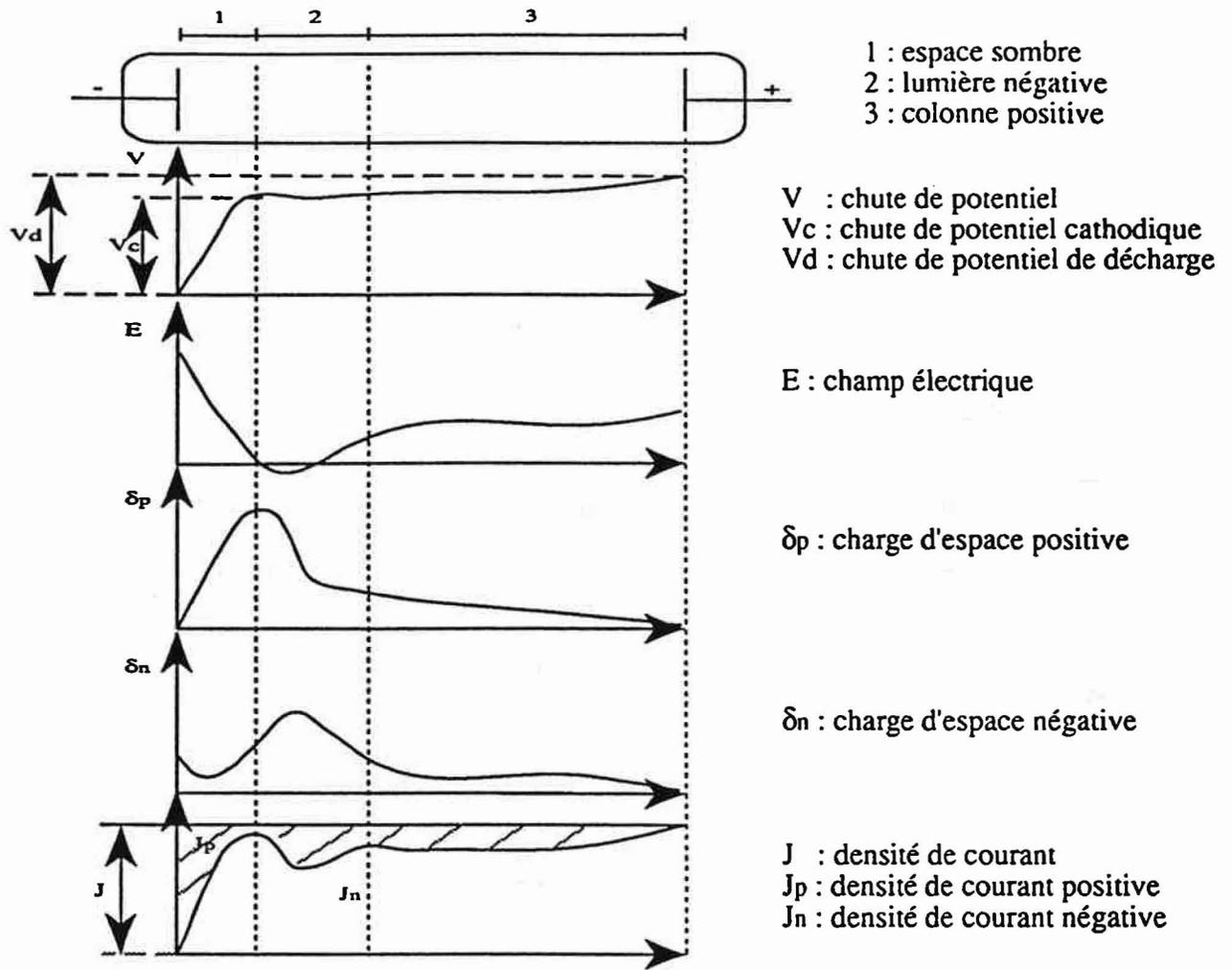


Figure 20 - Architecture de la décharge lumineuse anormale d'après (74)

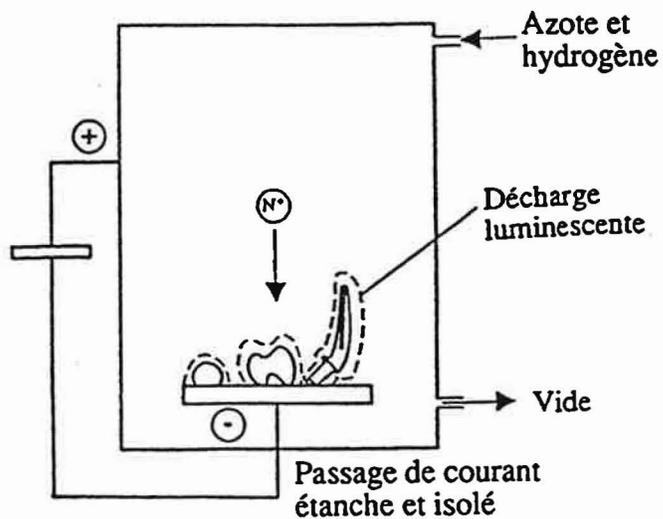


Figure 21 - Schéma de principe de la nitruration ionique d'après (76)

b) - Résultats métallurgiques

Sous l'effet du bombardement d'ions et de l'élévation de température, l'azote diffuse dans le matériau. Il se forme alors en surface des nitrures suivis d'une couche de diffusion avec, pour principale conséquence, un durcissement superficiel.

L'épaisseur et la nature des couches de nitrures et de diffusion obtenues sont directement liées à :

- ◇ la température
- ◇ la durée du maintien
- ◇ la composition du mélange gazeux
- ◇ la teneur en éléments d'alliages des métaux
- ◇ les propriétés thermiques des nitrures formés.

La température et le temps de maintien contrôlent la profondeur du traitement. En effet, les cinétiques de croissance des couches nitrurées obéissent à une loi du type :

$$\frac{e^2}{t} = A \exp\left(\frac{-\Delta H}{RT}\right)$$

avec : e = épaisseur de la couche de nitrure

t = durée du maintien

A = constante qui dépend du matériau, de la composition du gaz et de la nature des nitrures formés.

ΔH = énergie d'activation de la diffusion

R = constante des gaz

T = température de nitruration.

Le choix de la composition du mélange gazeux permet d'optimiser le caractère nitrurant du plasma et d'obtenir différentes couches de combinaison. Dans le cas des aciers, l'introduction d'hydrogène dans le gaz résiduel abaisse le potentiel d'ionisation de l'azote et permet de former la phase γ' en augmentant le nombre d'ions azote arrivant sur la surface traitée. De la même manière et toujours dans le cas des aciers, l'introduction de méthane dans le gaz permet, en intégrant le carbone dans la couche nitrurée, d'élargir le domaine d'existence de la phase ϵ et d'éviter la formation de la phase fragile mixte $\gamma' + \epsilon$.

L'augmentation des teneurs en éléments d'alliage des matériaux traités ralentit la cinétique de diffusion de l'azote. De même, comme nous le verrons ultérieurement lors de l'étude de la nitruration ionique des alliages de titane, certains nitrures formés pendant le traitement se comportent comme des barrières de diffusion (75).

c) - Dispositif de nitruration ionique (Figure 21)

Un dispositif de nitruration ionique est généralement composé de (77) :

- une enceinte à vide
- un générateur électrique haute tension
- un groupe de pompage
- un système de distribution de gaz et de contrôle de la pression
- un système de mesure et de régulation de température.

Le dispositif de nitruration ionique utilisé pour cette étude est une enceinte de la société *NITRUVID*-Argenteuil, spécialement équipée pour le traitement des alliages de titane. Les échantillons sont connectés à un plateau en titane (cathode) et les parois du four (anode) sont en acier inoxydable de manière à minimiser au maximum les risques de contamination des surfaces en carbone et en fer. Un échantillon témoin, du même type que les pièces à traiter est muni d'un thermocouple. Il permet la mesure de la température. Un mélangeur assure l'homogénéité du gaz, composé d'azote et d'hydrogène, utilisé pour les nitrurations.

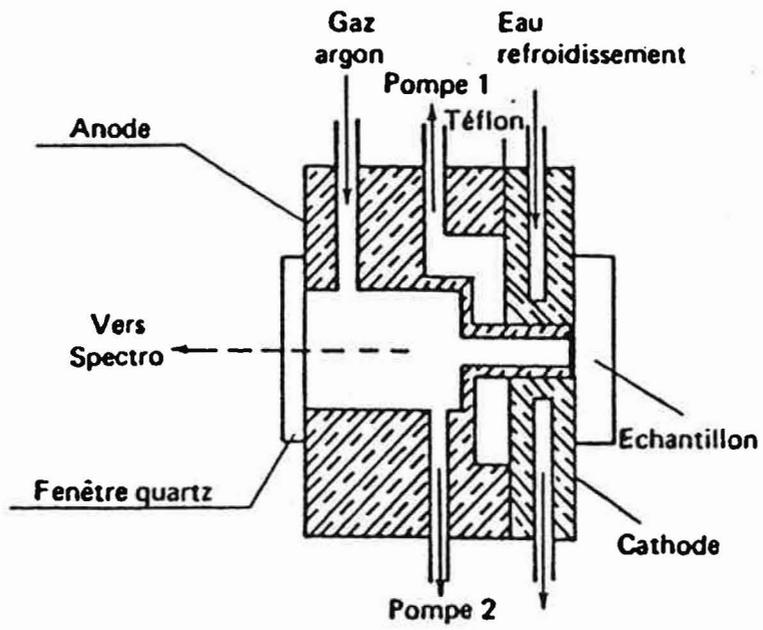


Figure 22 - Représentation en coupe de la lampe à décharge lumineuse (79)

I.5 - Méthodes de caractérisation chimique et structurale

La caractérisation physico-chimique des surfaces de frottement et des couches de matériau traitées par implantation et nitruration ionique nécessite :

- une analyse de la surface et de la distribution en profondeur des éléments du matériau analysé ;
- une caractérisation chimique et structurale des composés formés et leur évolution en profondeur.

La détermination des profils de concentration élémentaire est réalisée à l'aide de la spectrométrie à décharge lumineuse (SDL), mais aussi, dans le cas des surfaces traitées par implantation ionique, à l'aide de la spectrométrie de masse des ions secondaires (SIMS) qui donnera des informations complémentaires sur l'environnement chimique des éléments et leur répartition spatiale. Les microstructures des couches traitées, mais aussi des composés formés lors du fretting-corrosion sont analysées par diffraction des rayons X sous incidence rasante.

I.5.1 - La spectrométrie à décharge lumineuse (SDL)

a) - Principe

Comme la nitruration ionique, la SDL est basée sur la décharge électrique lumineuse dans un gaz à basse pression (ici, de l'argon). Cependant, l'analyse par SDL met en oeuvre les phénomènes lumineux du plasma et contrairement à la nitruration ionique, privilégie la pulvérisation cathodique par rapport à l'échauffement (78). En effet, l'émission optique, utilisée lors de l'analyse, est due au bombardement et à l'érosion de la surface par les ions argon fortement accélérés dans l'espace sombre de la décharge. Des atomes, des électrons et des ions arrachés à l'échantillon pénètrent dans le plasma où ils subissent de nouvelles excitations par chocs électroniques et/ou de secondes espèces.

Le spectre de l'émission lumineuse produite dans la zone de leur négative de la décharge (Figure 20), provient des recombinaisons électroniques des ions excités. Il est caractéristique à chaque instant de la composition du plasma et en conséquence, représentatif de la composition de la couche pulvérisée à la surface de la cible. L'érosion de l'échantillon est progressive. L'enregistrement des intensités du spectre en fonction du temps (donc de la profondeur) permet de tracer les profils de concentration des éléments constituant la couche étudiée.

b) Dispositif

Les analyses sont réalisées dans le Laboratoire de chimie de l'IRSID/Unieux, à l'aide d'un spectromètre RSV Analymat. La lampe à décharge qui équipe le spectromètre est présentée en coupe sur la figure 22 (79). L'échantillon à analyser fait corps avec la cathode dans laquelle pénètre l'anode de forme tubulaire, dont le rôle est de définir géométriquement l'érosion de l'échantillon, ses formes pouvant varier selon les besoins analytiques (dans notre cas, nous utilisons une anode circulaire de diamètre intérieur égal à 4 mm). L'espace inter-électrode est de 0,2 mm. L'échantillon est maintenu à l'aide d'un vérin hydraulique et l'étanchéité est assurée par un joint torique. La pression d'argon pendant l'analyse est maintenue à quelques centaines de Pa.

c) - Domaines d'application

La facilité de mise en oeuvre et la sensibilité permettent de très nombreuses applications. En effet, les épaisseurs de couches analysées varient de quelques centaines de nm à plusieurs centaines de μm environ.

Les principaux domaines d'application concernent (80) :

- la corrosion (études des films passifs, produits de corrosion) ;
- le frottement (en particulier le frottement-corrosion) ;
- les décapages chimiques et physiques ;
- l'évolution des surfaces industrielles en cours d'élaboration (laminage, pollution par des graisses);
- l'étude des revêtements et traitements de surfaces (implantation et nitruration ioniques, dépôts PVD/CVD).

d) - Limitation de la technique

On distinguera trois limites essentielles à l'analyse par SDL :

- il s'agit d'une méthode destructive, l'analyse des échantillons provoquant la pulvérisation de la surface.
- la vitesse d'abrasion dépend des structures rencontrées et peut varier au cours de l'analyse. Elle rend difficile un étalonnage précis en profondeur.
- la rugosité initiale et l'éventuelle courbure de l'échantillon modifient le pouvoir de résolution en profondeur (de l'ordre de 1 à 3 nm).

I.5.2 - Spectrométrie de masse des ions secondaires (SIMS)

a) - Principe et mécanismes de base

De même que la SDL utilise la décharge luminescente, commune avec la nitruration ionique, le SIMS est basé, comme l'implantation ionique, sur l'utilisation de faisceaux d'ions. Le principe de la méthode repose sur l'analyse en masse des produits issus de la pulvérisation de l'échantillon à analyser, par un faisceau d'ions primaires. Il est possible de mettre en évidence tous les éléments de la classification périodique, et d'obtenir des analyses très localisées, autorisant la réalisation d'images élémentaires à très forte résolution spatiale (200 nm).

La complexité de cette technique et ses multiples possibilités ne peuvent être détaillées ici. Il est possible de trouver ces descriptions dans la littérature (81, 82). Nous ne présentons ici que les bases utiles pour la compréhension de nos analyses.

Le bombardement ionique d'une surface à une énergie de quelques keV provoque l'émission de différents rayonnements et particules : électrons secondaires, protons, atomes et ions primaires rétrodiffusés, atomes neutres secondaires, ions positifs et négatifs secondaires. Source d'information du SIMS, ces derniers sont caractéristiques du matériau bombardé et proviennent de l'extrême surface (quelques nm). Les ions secondaires ne représentent néanmoins que 10^{-2} à 10^{-6} de l'ensemble des produits de pulvérisation (82).

Le courant ionique secondaire I_s de l'élément A dans la matrice M est de la forme :

$$I_s(A^\pm) = (f_A D_A I_p) S_A^\pm$$

$$\text{avec : } S_A^\pm = \gamma_A^\pm C_A S_M$$

$$\text{et : } I_p = \left(\frac{\pi d^2}{4} \right) D_p$$

γ_A^+ = rendement d'ionisation de l'élément A dans la matrice M
 f_A = abondance isotopique de l'élément A
 D_A = efficacité de collection
 C_A = concentration en élément A
 S_M = taux de pulvérisation de la matrice M
 I_p = courant primaire
 d = diamètre du spot d'ions primaires
 D_p = densité d'ions primaires.

Cette équation met en évidence les différents paramètres qui gouvernent l'émission ionique secondaire :

- *Le taux de pulvérisation* : il augmente avec la masse et l'énergie de l'ion incident. Il est montré qu'un maximum de pulvérisation est obtenu pour un angle d'incidence du faisceau de 60° par rapport à la normale de la surface (82).

- *L'intensité d'ions primaires* : l'augmentation de la densité du spot améliore la sensibilité.

- *Le rendement d'ionisation* : l'environnement électronique et chimique d'un élément influence fortement son taux d'ionisation. En effet, si l'élément fait partie d'un composé ionique (halogénures alcalins, oxydes), le bombardement d'ions produit une "émission chimique directe" d'ions secondaires et le rendement sera le plus élevé. Par contre, si l'émission ionique provient de réarrangements électroniques internes des atomes excités lors du bombardement ionique (cas des métaux et des semi-conducteurs), le rendement d'ionisation sera plus faible.

Finalement, les ions secondaires observés lors de l'analyse sont des ions monochargés, atomiques ou moléculaires. Un matériau composé de 2 éléments A et B et oxydé en surface donnera un spectre de masse composé des espèces A_x^\pm , B_y^\pm , $A_xO_z^\pm$, $A_xB_yO_z^\pm$, $A_xB_y^\pm$, $B_yO_z^\pm$. Lorsque plusieurs isotopes d'un même élément existent, les rapports isotopiques sont conservés lors de l'ionisation.

b) - Dispositif

Les analyses sont réalisées dans le Laboratoire d'analyses des surfaces de l'IRSID/St Germain, à l'aide d'un spectromètre IMS 4F CAMECA. Comme nous le verrons, il s'agit d'un microscope ionique pouvant travailler en mode microsonde. Ce dispositif permet d'analyser tous les éléments du tableau périodique. Ses limites de détection sont comprises entre quelques ppb et quelques centaines de ppm, en fonction de la sensibilité de la matrice et des éléments analysés. Lors de notre étude, nous avons utilisé deux types de sources d'ions :

- une source d'ions argon. Elle permet l'obtention d'images en mode microscope ionique. La résolution latérale obtenue est fixée par les aberrations des lentilles électrostatiques. Elle est de l'ordre du μm .

- une source d'ions césium dont le faisceau peut être focalisé jusqu'à 200 nm de diamètre, permettant ainsi de bénéficier, en mode balayage, d'une meilleure résolution latérale.

Mode microscope ionique :

L'échantillon est bombardé par un faisceau d'ions primaires défocalisé. Chaque point de la surface bombardée est considéré comme étant une source d'ions secondaires (Figure 23a). Ces ions secondaires sont accélérés dans le champ électrique créé entre l'échantillon M polarisé à haute tension et l'électrode N. Des lentilles électrostatiques classiques focalisent alors les faisceaux d'ions secondaires et une image ionique agrandie de la surface est obtenue. Elle est ensuite filtrée dans un spectromètre de masse pour sélectionner l'espèce ionique choisie et obtenir une image finale de la répartition de l'espèce à la surface. Une érosion progressive permet de visualiser l'évolution de la répartition de l'ion dans le

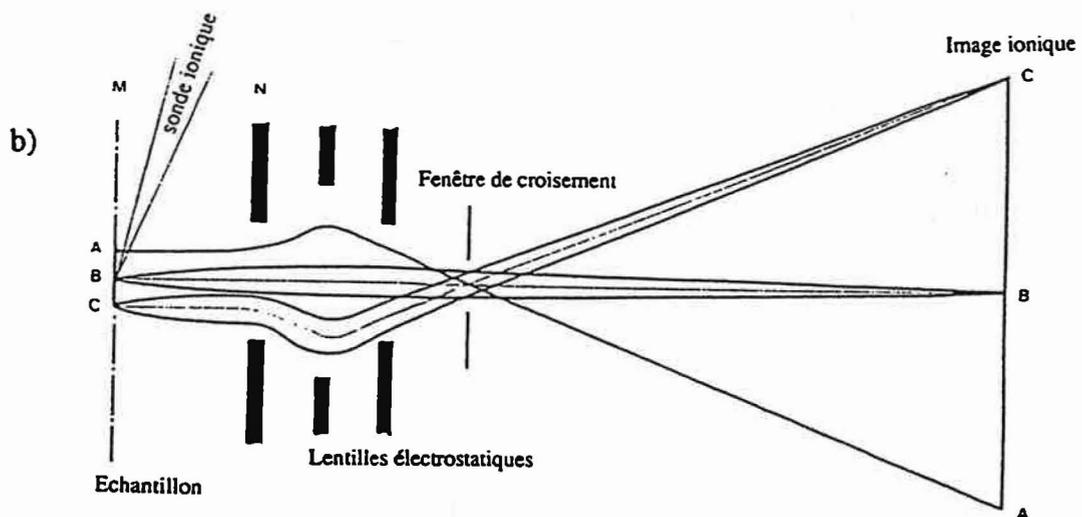
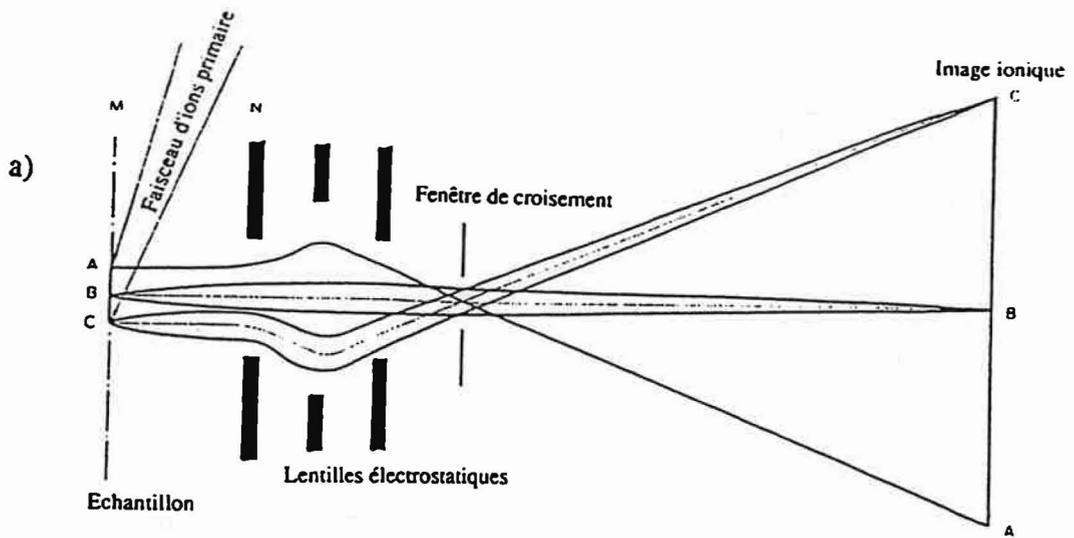


Figure 23 - Image ionique en spectrométrie SIMS
d'après "Cameca IMS4f user's guide
a) mode microscope
b) mode microsonde

matériau avec une résolution latérale d'environ 1 μm et une résolution en profondeur inférieure à 5 nm au début de l'analyse, mais qui se détériore au cours de l'érosion.

Mode microsonde ionique :

Un autre moyen de former une image ionique consiste à utiliser un faisceau d'ions primaires de très faible diamètre [200 nm avec la source Césium (Figure 23b)]. La résolution spatiale dépend alors uniquement de la taille de la sonde. Ainsi, un balayage de la surface par la sonde permet une résolution latérale d'environ 200 nm.

Dans l'un ou l'autre mode, il est possible de réaliser des spectres de masse de la surface analysée (composition ionique de la surface) ainsi que des profils de concentration en profondeur. L'érosion progressive de la surface permet, en effet, de connaître la répartition en profondeur des ions. Contrairement à la SDL, il ne s'agit pas que d'une répartition élémentaire : les ions sélectionnés peuvent être atomiques ou moléculaires, et seront donc caractéristiques de la matrice analysée.

c) - Limitation de la technique

Les très nombreuses informations données par les analyses SIMS et les interprétations qu'il est possible d'en donner, nécessitent de confronter les résultats obtenus avec d'autres analyses complémentaires (MEB, RX, SDL) avant de tirer des conclusions définitives.

D'un point de vue technique, l'augmentation des volumes analysés est limitée par les dimensions du faisceau primaire (quelques centaines de μm) et par l'épaisseur de la couche érodée (dégradation de la résolution en profondeur). De plus, lorsque les intensités secondaires mesurées sont faibles (éléments peu concentrés et/ou peu émissifs), les problèmes posés par les interférences (superposition de masses) deviennent prépondérants.

I.5.3 - Diffraction des rayons X sous incidence rasante

La diffraction des rayons X sous incidence rasante permet d'analyser la structure de l'extrême surface des matériaux cristallins (83). En effet, la pénétration des rayons X dans les matériaux diminue avec la décroissance de l'angle d'incidence. Au delà d'un angle critique de réflexion totale, il s'établit un système d'ondes évanescentes diffractant dans une épaisseur de 2 à 5 nm de matière et permettant la caractérisation de couches minces inférieures au μm .

Nous rappelons ici les bases théoriques, en supposant connues les lois de la propagation et du passage d'un milieu à l'autre d'une onde lumineuse.

a) - Principe de base de la méthode

Soit une onde X plane de longueur d'onde λ , faisant un angle α avec la surface analysée. L'onde transmise se propage dans le solide selon une direction d'angle α_s par rapport à la surface (Figure 24). Selon la loi de Descartes, on a :

$$\sin\left(\frac{\pi}{2} - \alpha\right) = n \sin\left(\frac{\pi}{2} - \alpha_s\right)$$

soit : $\cos \alpha = n \cos \alpha_s$

Pour les longueurs d'onde X, l'indice de réfraction des matériaux solides est inférieur à 1. Il s'écrit :

$$n = 1 + n' + in''$$

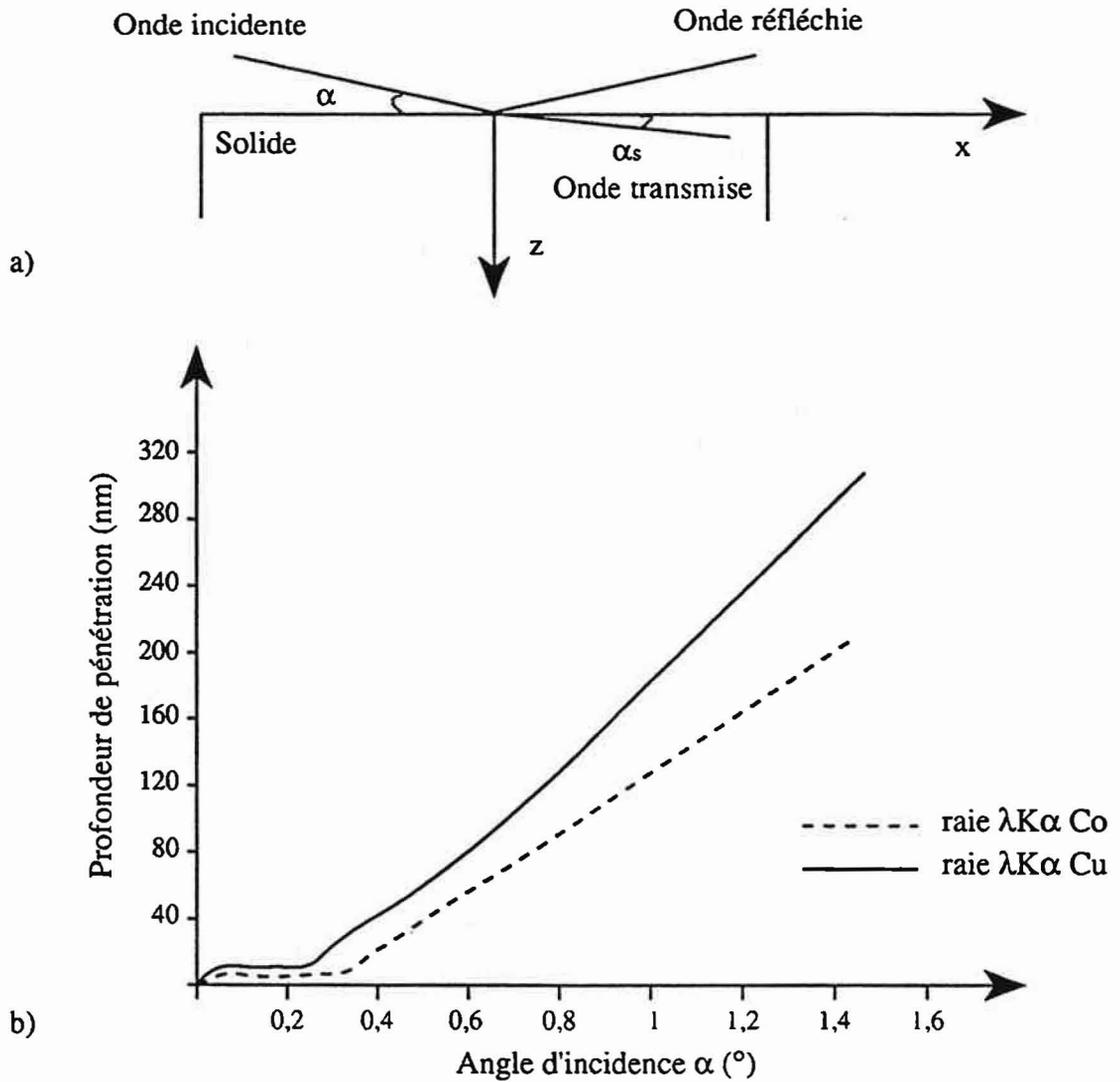


Figure 24 - Diffraction des RX sous incidence rasante
 a) Ondes à la surface du solide
 b) Evolution de la profondeur de pénétration, dans le TA6V, des RX pour les raies $K\alpha$ du cobalt ($\lambda_{Co} = 0,17893$ nm) et $K\alpha$ du cuivre ($\lambda_{Cu} = 0,15418$ nm) en fonction de l'angle d'incidence

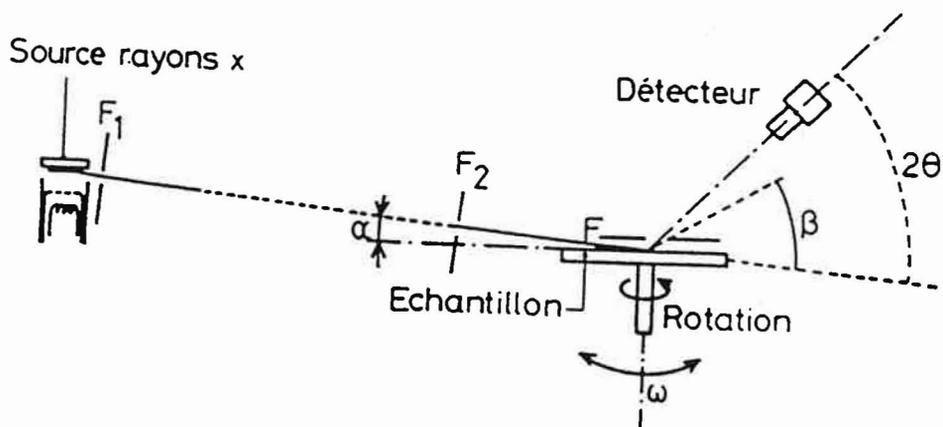


Figure 25 - Principe du dispositif expérimentale de diffraction des rayons X sous incidence rasante (83)

Les composantes n' et n'' sont de l'ordre de (-10^{-6}) . Elles sont liées au nombre NZ d'électrons par unité de volume et à μ , coefficient d'absorption linéaire :

$$n' = - \left(\frac{e^2}{mc^2} \right) \lambda^2 \frac{NZ}{2\pi}$$

$$n'' = - \frac{\lambda}{4\pi} \mu \quad \text{avec : } NZ = \frac{\mathcal{N}Z\rho}{\mathcal{A}}$$

- e : charge de l'électron
 m : masse de l'électron
 c : vitesse de la lumière
 \mathcal{N} : nombre d'Avogadro
 Z : n° atomique du solide
 \mathcal{A} : masse atomique
 ρ : densité du solide
 μ : absorbance du solide (pour une longueur d'onde donnée).

L'angle critique de réflexion totale α_c correspond à l'angle au dessus duquel la loi de Descartes entre les faisceaux réfléchis et réfractés n'a plus de solution réelle. Une onde arrivant sous une incidence inférieure à α_c est presque totalement réfléchie. L'angle α_c est calculé à partir de la loi de Descartes, en considérant que la réflexion est totale ($n'' = 0$) :

$$\cos \alpha_c = n \cos \alpha_s = n = 1 + n' + in'' \quad (\cos \alpha_s = 1)$$

$$\text{d'où : } \cos \alpha_c = 1 + n'$$

$$\text{comme } \alpha_c \text{ est très petit, } \cos \alpha_c = 1 - \frac{\alpha_c^2}{2}$$

$$\text{ce qui donne : } \alpha_c = \sqrt{-2n'}$$

Dans le cas d'une incidence très rasante, ($\alpha < 0,5^\circ$), la polarisation de l'onde incidente n'intervient pas et le vecteur champ électrique de l'onde transmise en un point de coordonnées x et z (x sur une direction parallèle à la surface et z sur la direction perpendiculaire) est de la forme (83) :

$$E(x,z) = A(\alpha) \exp i \left[\omega t - \left(\frac{2\pi}{\lambda} \right) n (x \cos \alpha_s + z \sin \alpha_s) \right]$$

$A(\alpha)$ est l'amplitude de l'onde transmise, donnée par les relations de Fresnel. Les angles α et α_s sont liés par la loi de Descartes ($\cos \alpha = n \cos \alpha_s$). Comme α et α_s sont très petits, il est possible d'écrire :

$$\sin \alpha_s = \sqrt{1 - \cos^2 \alpha_s} = \sqrt{1 - \frac{\cos^2 \alpha}{n^2}}$$

En faisant les approximations : $n^2 \approx 1 + 2n' + 2in''$ et $\alpha^2 \approx 1 - \cos^2 \alpha$, on obtient :

$$\sin \alpha_s \approx \frac{1}{n} \sqrt{\alpha^2 + 2n' + 2in''}$$

Soit $R(\alpha)$ et $J(\alpha)$ les racines réelle et imaginaires de $\sin \alpha_s$:

$$\sin \alpha_s = \frac{1}{n} [R(\alpha) - iJ(\alpha)]$$

Le vecteur champ électrique devient alors :

$$E(x,z) = A(\alpha) \exp \left[- \frac{z}{2\mathcal{A}(\alpha)} \right] \exp \left[i\omega t - 2i\pi \left(\frac{x}{\lambda} \right) \cos \alpha - 2i\pi \left(\frac{z}{\lambda} \right) R(\alpha) \right]$$

avec : $\tau(\alpha) = \frac{\lambda}{4\pi J(\alpha)}$, profondeur de pénétration de l'onde transmise.

$$\text{et : } J(\alpha) = \sqrt{\frac{1}{2} \left(-\alpha^2 - 2n' + \sqrt{(\alpha^2 + 2n')^2 + 4n''^2} \right)}$$

Avec la profondeur z , l'onde transmise s'atténuera donc en :

$$\exp\left(-\frac{z}{2\tau(\alpha)}\right)$$

Lorsque $\alpha < \alpha_c$, l'onde transmise se propage presque parallèlement à la surface et la profondeur de pénétration τ_c est la profondeur de pénétration minimale des RX :

$$\tau_c = \frac{\lambda}{4\pi\sqrt{-2n''}}$$

b) - Dispositifs expérimentaux

Les spectres de diffraction sont effectués dans trois laboratoires :

- Laboratoire de Cristallographie du CNRS à Grenoble ;
- Laboratoire de Cristallographie de l'ENSMSE ;
- Laboratoire de Physique de l'IRSID/Unieux .

Le principe des dispositifs (Figure 25) est le même dans chaque laboratoire. Une anode tournante en cuivre est utilisée au CNRS et à l'ENSMSE, alors qu'une anode en cobalt est utilisée à l'IRSID/Unieux. Le détecteur de RX se déplace et les spectres sont réalisés à angle incident α constant.

c) - Paramètres expérimentaux

Dans le cas du TA6V étudié ici, les angles critiques α_c et les profondeurs de pénétration (Figure 24b) sont calculés pour les deux rayonnements utilisés :

$$* \quad \lambda K\alpha \text{ Co} = 1,7893 \text{ \AA}$$

Angle critique : $\alpha_c \text{ Co} = 0,33^\circ$

Profondeur de pénétration pour $\alpha \leq \alpha_c \text{ Co}$: $\tau_c \text{ Co} = 7,5 \text{ nm}$

$$* \quad \lambda K\alpha \text{ Cu} = 1,5418 \text{ \AA}$$

Angle critique : $\alpha_c \text{ Cu} = 0,29^\circ$

Profondeur de pénétration pour $\alpha \leq \alpha_c \text{ Cu}$: $\tau_c \text{ Cu} = 8,5 \text{ nm}$

d) - Avantages et limitation de la technique

La diffraction des rayons X en incidence rasante permet de caractériser les structures formées à la surface des matériaux (à partir de 5 à 10 nm). Cette technique a l'avantage d'être non destructive. L'utilisation d'angles d'incidence croissant progressivement permet de caractériser l'évolution des structures en fonction de l'épaisseur.

Cependant, il est nécessaire de travailler avec des surfaces planes et polies pour que la diffraction sous incidence rasante ait une signification. De plus, nous avons pu noter que l'effet de l'écaillage produit par le polissage n'était pas sans influence à de tels angles d'incidence. Le protocole de polissage utilisé (Cf. § I.3.3) permet une intensité de diffraction significative dès les plus petits angles.

CHAPITRE II :

Comportement en fretting des matériaux non traités

Très souvent, l'environnement est un facteur déterminant en frottement. Comme nous l'avons vu, il en est de même en fretting. C'est pourquoi, dans cette partie de l'étude, concernant le comportement en fretting des matériaux non traités, nous commencerons par étudier le contact PMMA/TA6V sec à l'air ambiant. Nous comparerons ensuite nos résultats au fretting-corrosion en solution de Ringer. Nous mettrons en évidence les différents mécanismes de dégradation du PMMA et du TA6V à travers le comportement d'un contact cylindre sur plan, dont on fera varier de manière contrôlée l'aire et la pression de contact, puis plan sur plan, plus difficile à maîtriser, mais plus proche de la réalité.

Le cas du couple 316 L/PMMA sera finalement envisagé. Il nous permettra en particulier de montrer l'existence d'une transition entre frottement et fretting dans notre configuration.

II.1 - Contact polyméthacrylate de méthyle / alliage TA6V

Les expériences réalisées ont pour objectif de reproduire les dégradations par usure observées sur les tiges métalliques de prothèses de hanche, lors de descellements et de réinterventions chirurgicales. Il s'agit de simuler l'apparition des débris lors du fretting TA6V/PMMA, de suivre leur évolution dans le contact et de comprendre les mécanismes à l'origine de la dégradation.

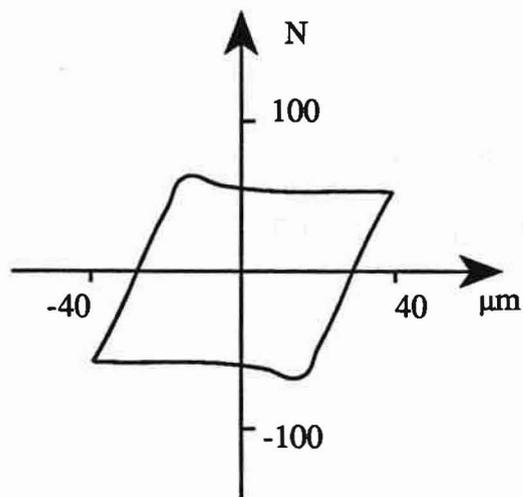
II.1.1 - Contact cylindre (PMMA) sur plan (TA6V) en fretting à sec

Les expériences à l'air ambiant ont été réalisées avec un contact cylindre (PMMA) sur plan (TA6V), d'abord à l'École des Mines, puis, de manière à visualiser le contact pendant l'essai, à l'École Centrale de Lyon.

a) - Essais réalisés à l'École des Mines

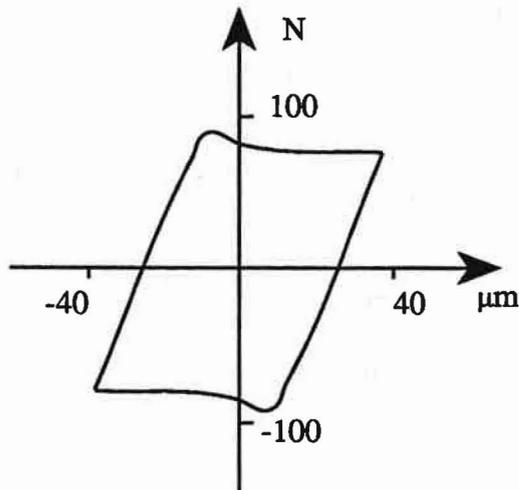
Conditions expérimentales :

Cylindre PMMA diamètre = 8 mm
 TA6V : plan
 Force normale : 100 N
 Déplacement : $\pm 40 \mu\text{m}$
 Fréquence : 1 Hz
 Longueur du contact : 14 mm

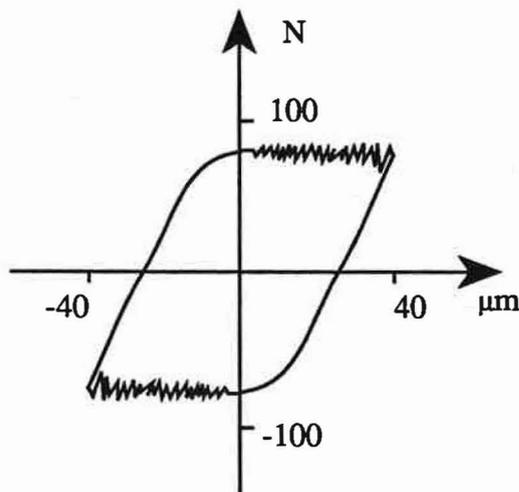


PMMA $\Phi = 8$ mm
 TA6V = plan
 Force normale = 100 N
 Déplacement = ± 40 μm
 Fréquence = 1 Hz

a) 100 cycles
 $\mu = 0,65$
 pente élastique : 20 μm



b) 1000 cycles
 $\mu = 0,95$
 pente élastique : 30 μm



c) 10 000 cycles
 $\mu = 0,8$
 pente élastique : 40 μm

Figure 26 - Evolution de la forme des courbes FD en fretting à sec
 Essais sur Tribomines

La configuration permet le calcul théorique de la largeur du contact entre le cylindre et le plan ainsi que de la pression maximale par les formules de Hertz (Cf. § I.2.2.). La largeur théorique du contact ainsi calculée est de 230 μm , et la pression maximale en son centre, de 45 MPa. Cependant, l'expérience montre que la largeur réelle du contact est toujours plus élevée (ici 300 μm), traduisant la limite du modèle élastique.

Nous avons réalisé trois essais successifs que nous avons arrêtés respectivement à 100, 1 000, et 10 000 cycles. Ils nous ont permis de vérifier la reproductibilité du début de l'essai et de visualiser ultérieurement au microscope électronique à balayage, l'évolution de la dégradation des surfaces.

Évolution de la forme des courbes force-déplacement (courbe FD) (Figure 26) :

De 0 à 100 cycles, la forme des courbes FD évolue peu. Elle est caractéristique d'un contact métal sur polymère et d'un glissement total des surfaces. En particulier, on observe un pic dans la force tangentielle au début du frottement. Comme nous l'avons déjà signalé, ce pic marque le caractère viscoélastique et l'adhésion du PMMA sur le TA6V. La pente élastique est d'environ 20 μm à 100 cycles et le coefficient de frottement est passé de 0,5 à 0,65.

Entre 100 et 1 000 cycles, la force tangentielle évolue rapidement et le coefficient de frottement atteint 0,95. Si la forme des cycles montre que le glissement est toujours total, la pente élastique augmente jusqu'à 35 μm .

De 1 000 à 10 000 cycles, on observe un arrondissement progressif des courbes FD, puis l'apparition dans la zone de glissement d'oscillations de la force tangentielle (vers 5 000 cycles), traduisant une évolution de l'accommodation du déplacement. Le coefficient de frottement se stabilise autour de 0,8.

Observation des surfaces de contact (Figure 27) :

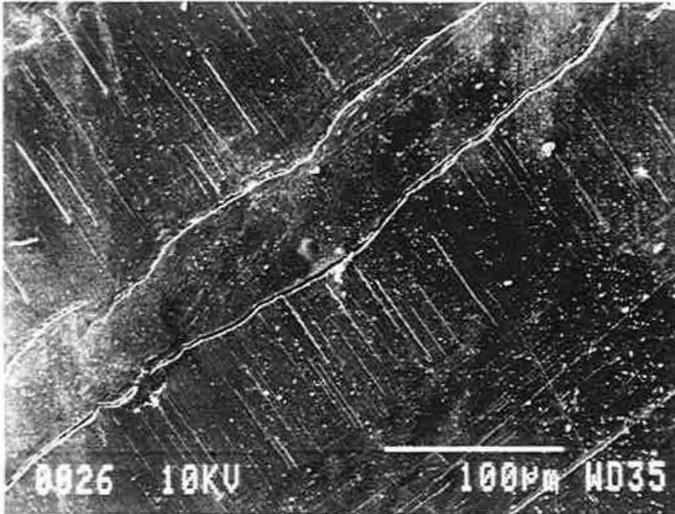
Avant 1 000 cycles, il n'est pas possible d'observer d'endommagements majeurs à la surface des matériaux. Cependant, quelques rayures (longueur 80 μm) sont visibles à la surface du TA6V. A 1 000 cycles, deux réseaux de fissures apparaissent à la surface du PMMA, encadrant le centre du contact et situés à environ 100 μm de la bordure du contact. Des rayures sont visibles sur le PMMA de part et d'autre de la zone centrale. L'endommagement de la surface du TA6V ne s'aggrave pas.

Après 10 000 cycles, les deux réseaux de fissures se sont renforcés en surface du PMMA. La zone centrale apparaît, elle aussi, micro fissurée, et une abrasion est visible en périphérie du contact. Un transfert important de PMMA est observé à la surface du TA6V, rendant son observation difficile au M.E.B. Cependant, ce transfert est surtout localisé en bordure du contact et, comme lors des essais à 100 et 1 000 cycles, seules quelques rayures sont observées sur le reste de la surface de frottement.

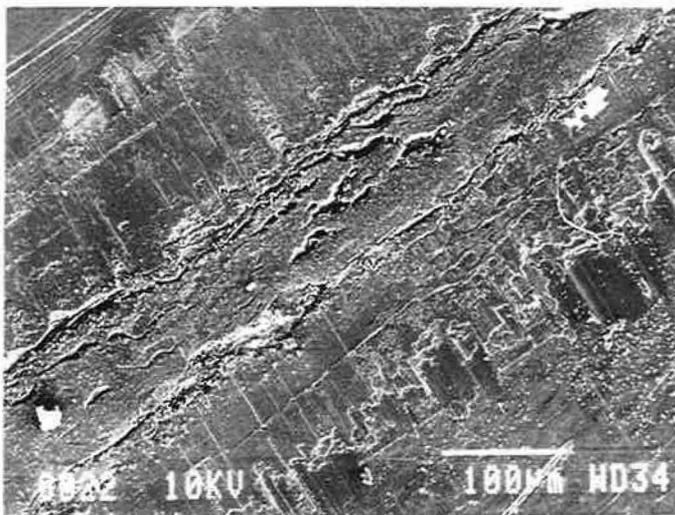
Corrélation entre les observations de surface et les courbes FD :

Durant la première centaine de cycles, le glissement est total et seules quelques rayures apparaissent à la surface du TA6V. Néanmoins, l'évolution du coefficient de frottement de 0,5 à 0,65 marque une augmentation de l'adhésion du PMMA sur le TA6V. Jusqu'à 1 000 cycles, cette évolution se poursuit et s'amplifie. Des fissures apparaissent alors dans le contact. On observe parallèlement un arrondissement progressif des cycles lié à l'accommodation d'une partie du déplacement par les fissures. Leur multiplication au centre du contact peut expliquer les oscillations de la force tangentielle observées à partir de 5 000 cycles.

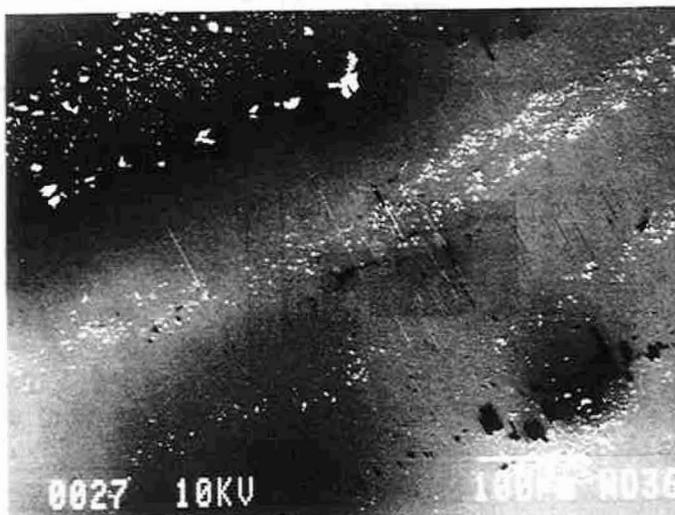
PMMA $\Phi = 8$ mm
 TA6V = plan
 Force normale = 100 N
 Déplacement = ± 40 μ m
 Fréquence = 1 Hz



a) Surface du cylindre (PMMA) après 1 000 cycles. Apparition de fissures de part et d'autre du centre du contact.



b) Surface du cylindre après 10 000 cycles. Renforcement du réseau de fissures. Abrasion du PMMA en bordure du contact.



c) Surface du plan (TA6V) après 10 000 cycles. Transfert du PMMA en bordure du contact. Quelques rayures.

Figure 27 - Observation des surfaces après fretting à sec.
 Essais réalisés sur Tribomines.

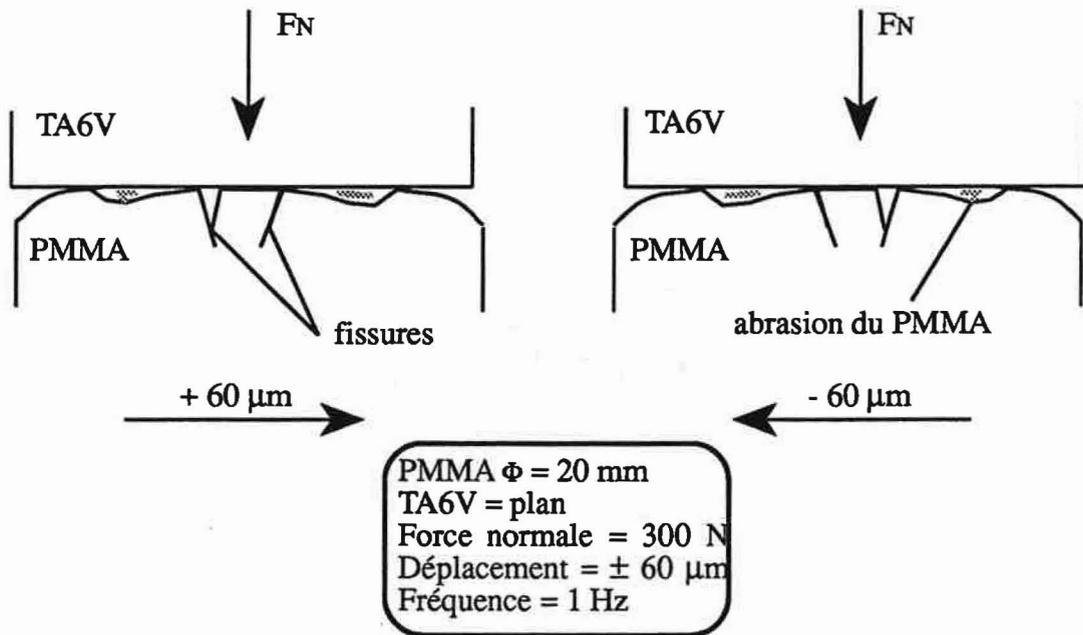
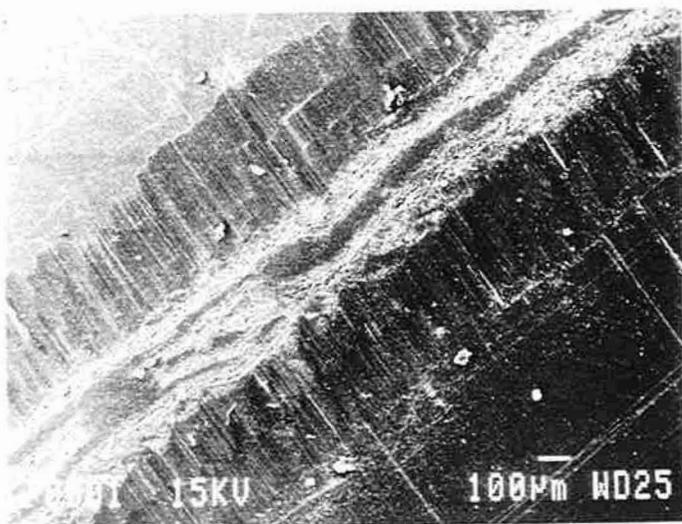
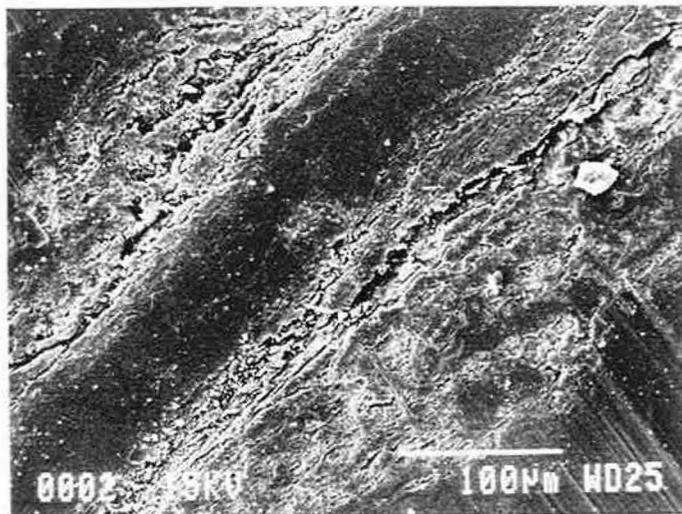


Figure 28 - Proposition de mécanisme d'ouverture et de fermeture des fissures dans le contact cylindre (PMMA) sur plan (TA6V) à sec observé pendant le fretting

PMMA $\Phi = 20$ mm
 TA6V = plan
 Force normale = 300 N
 Déplacement = ± 60 μ m
 Fréquence = 1 Hz



a) Surface du cylindre après 7 000 cycles. Vue d'ensemble des fissures de part et d'autre du centre du contact. Zone d'abrasion en périphérie.



Direction
 du frottement

b) Détail du cliché précédent. Réseau de microfissures au centre du contact.

Figure 29 - Observation de la surface du PMMA après fretting à sec.
 Essais réalisés à l'E.C.L.

b) - Essais réalisés à l'École Centrale de Lyon

Conditions expérimentales :

De manière à tenir compte des différences de conception des montages, nous avons modifié les conditions expérimentales tout en maintenant constante la pression maximale de Hertz (45 MPa) :

Cylindre PMMA, diamètre 20 mm
 Force normale : 300 N
 Déplacement : $\pm 60 \mu\text{m}$
 Fréquence : 1 Hz
 Longueur du contact : 14 mm

Pour des questions de fixation des échantillons, le diamètre du PMMA est de 20 mm. Une force normale de 300 N permet alors de conserver une pression maximale de Hertz égale à 45 MPa. La largeur théorique du contact est de $650 \mu\text{m}$. Après un premier essai préliminaire, l'amplitude a été fixée à $\pm 60 \mu\text{m}$ pour que les courbes FD aient une forme comparable aux précédentes. Deux essais similaires ont été réalisés avec observation du contact et enregistrement d'un film.

Observation du contact pendant le frottement :

Comme précédemment, la largeur expérimentale du contact est plus élevée que la largeur théorique. Elle est, dès la mise en contact, égale à $900 \mu\text{m}$ et évolue très peu au cours de l'essai ($920 \mu\text{m}$ à 7 000 cycles). On observe dès les premiers cycles de fretting qu'il existe un gradient dans le déplacement relatif des surfaces dans le contact : nous avons pu l'estimer à $\pm 30 \mu\text{m}$ au centre du contact pour arriver aux $\pm 60 \mu\text{m}$ imposés à la périphérie. L'existence d'un gradient de glissement dans le contact entre un cylindre et un plan est conforme au modèle de Mindlin et Poritsky (22) que nous avons exposé au § I.2.2. Un même gradient a également été observé dans un contact sphère (acier) / plan (polycarbonate) (38).

Autour de 1 000 cycles, deux réseaux de fissures apparaissent au centre du contact. On observe également un début d'abrasion du PMMA ainsi que l'éjection de particules du contact. Comme précédemment, le TA6V ne présente pas d'endommagement catastrophique. Vers 5 000 cycles, on observe nettement dans certaines zones de la partie centrale du contact qu'une partie de l'accommodation du déplacement est assurée par l'ouverture et la fermeture des fissures selon le mécanisme proposé figure 28.

Évolution des courbes FD - Observation des surfaces après frottement :

Les courbes force-déplacement présentent la même évolution que précédemment. Cependant, le coefficient de frottement reste plus faible ($\mu = 0,7$ au maximum). Les observations des surfaces au M.E.B. confirment la présence d'une zone centrale encadrée de réseaux de fissures (Figure 29). Par ailleurs, les dimensions des échantillons nous ont permis de réaliser des profils de rugosité du contact sur les deux antagonistes (Figure 30). Ces profils mettent en évidence deux zones d'abrasion du PMMA de part et d'autre du centre du contact (Figure 30a), auxquelles correspondent deux zones de transfert du PMMA sur le TA6V (Figure 30b). On remarquera également l'augmentation du volume de PMMA au centre du contact, attribuable à un relâchement des contraintes après l'ouverture du contact et/ou à un film de transfert formé par accumulation de débris au centre du contact.

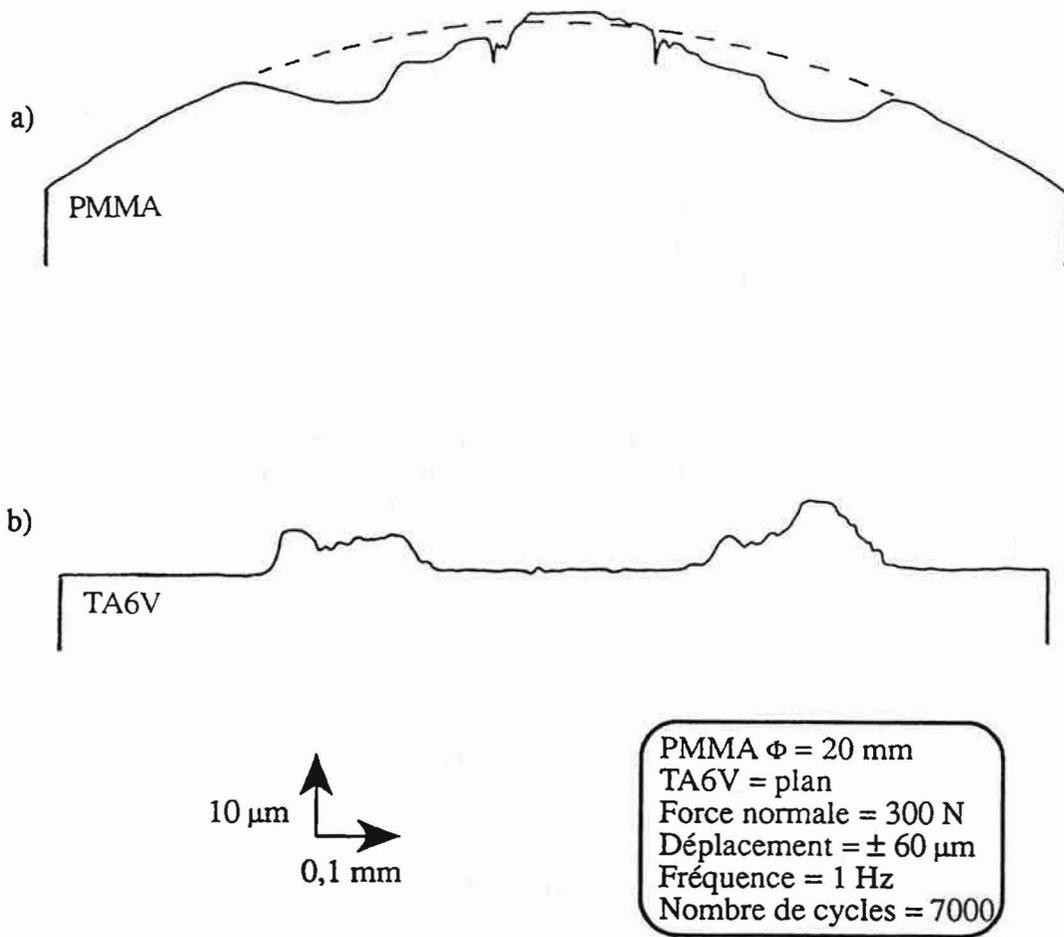


Figure 30 - Profils de rugosité après fretting
a) surface du cylindre (PMMA)
b) surface du plan (TA6V)

c) - Apparition des fissures au centre du contact - Recherche d'un mécanisme

Les essais précédents mettent en évidence l'apparition de fissures situées de part et d'autre du centre du contact à environ $60\ \mu\text{m}$ dans le cas du cylindre de $8\ \text{mm}$ de diamètre et $180\ \mu\text{m}$ pour le cylindre de diamètre $20\ \text{mm}$. Pour les deux séries d'expérimentations, le coefficient de frottement μ est égal, en début d'essai, à $0,5$.

Lors de notre approche mécanique du fretting (§ I.2.2.), nous avons vu que dans un contact entre deux cylindres, les contraintes de traction σ_x maximales se trouvaient en arrière du contact ($\mu = 0,5$; $\sigma_{x\text{max}} \approx 0,6 P_{\text{max}}$), qui était donc le lieu privilégié d'amorçage des fissures. Or, ici, les fissures apparaissent beaucoup plus à l'intérieur du contact.

Par contre, si nous considérons les lignes d'isocontraintes équivalentes de Von Mises σ_m (Figure 6), nous remarquons que lorsque le coefficient de frottement μ est égal à $0,5$, la contrainte maximale de Von Mises est également proche de $0,6 P_{\text{max}}$. Elle est située (point \mathcal{M}) en surface et à la distance x du centre du contact, telle que :

$$x = 0,4 b \quad \text{avec } b : \text{demi-largeur du contact.}$$

Considérons maintenant les deux contacts étudiés de demi-largeur $150\ \mu\text{m}$ (cylindre $\Phi = 8\ \text{mm}$) et $450\ \mu\text{m}$ (cylindre $\Phi = 20\ \text{mm}$). Pour un coefficient de frottement de $0,5$, les lieux où la plasticité débutera seront situés respectivement à $60\ \mu\text{m}$ et $180\ \mu\text{m}$.

Les observations au M.E.B. nous montrent qu'il s'agit des zones où, de chaque côté du centre du contact se sont formés les réseaux de fissures. Par ailleurs, nous avons vu que le PMMA se rompt pratiquement sans déformation plastique et qu'il existe un gradient de déplacement dans le contact. Il est donc probable que des fissures apparaissent rapidement dans les zones de contraintes équivalentes de Von Mises maximales.

L'apparition des fissures, superposée au gradient de déplacement explique l'augmentation de l'adhésion au début de l'essai, puis l'accommodation d'une partie du déplacement (arrondissement des cycles) selon le mécanisme proposé figure 28. Dans les zones périphériques du contact où le frottement est important, une abrasion du PMMA et l'émission de débris forment un troisième corps protecteur de la surface du TA6V.

d) - Conclusions sur le fretting à l'air ambiant

Le comportement tribologique du couple TA6V / PMMA à sec est caractérisé essentiellement par :

- un faible endommagement du TA6V. Les surfaces ne présentent après fretting, que quelques rayures superficielles, qui apparaissent lors des premières centaines de cycles de frottement.
- une émission importante de débris de PMMA de part et d'autre du centre du contact avec un transfert sur le TA6V.
- une zone centrale où l'accommodation du déplacement est en partie réalisée par des fissures dans le PMMA, perpendiculaires à la direction du frottement.

Les phénomènes de dégradation du TA6V mis en évidence sur les prothèses n'apparaissent pas ici. L'utilisation d'un milieu physiologique artificiel pour simuler de façon plus appropriée les phénomènes est nécessaire.

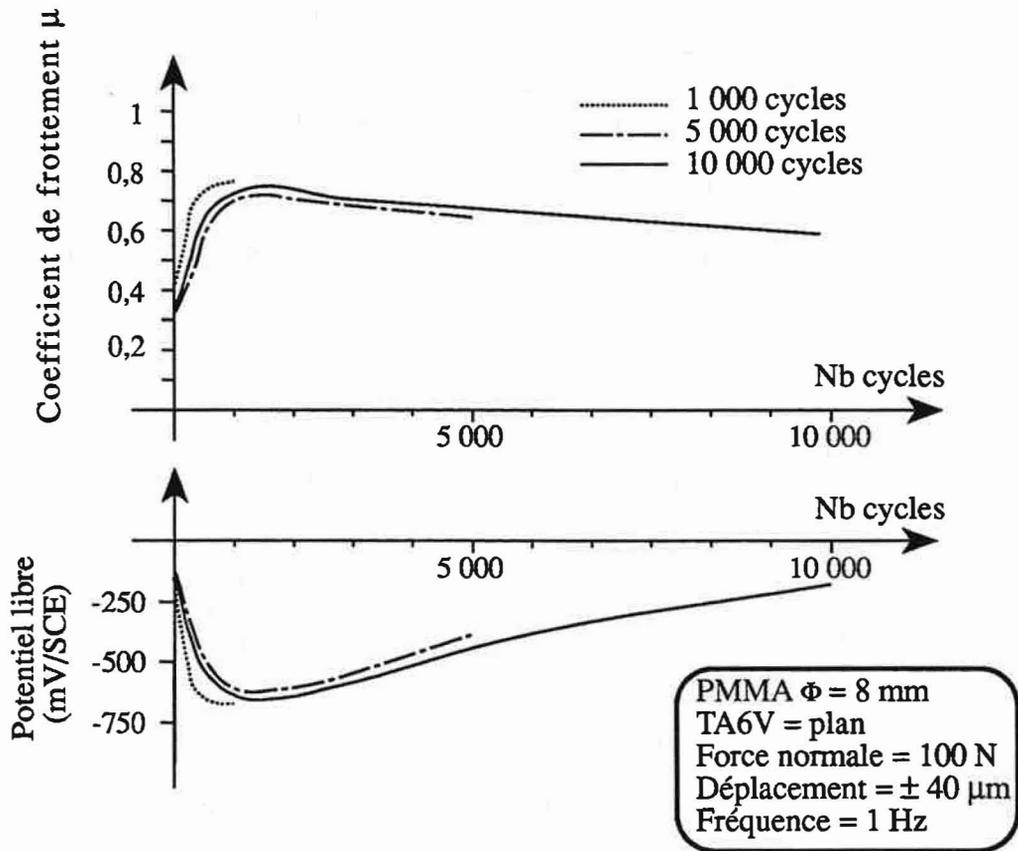


Figure 31 - Evolution du coefficient de frottement μ et du potentiel de corrosion E en fonction du nombre de cycles. Contact cylindre (PMMA) sur plan (TA6V) . Solution de Ringer. Pression maximale de Hertz de 45 MPa

II.1.2 - Contact cylindre (PMMA) sur plan (TA6V) en solution de Ringer Étude en fonction du nombre de cycles et de la pression maximale dans le contact

L'ensemble des résultats suivants proviennent d'expérimentations en solution de Ringer (Cf. § I.3.2) réalisées avec le dispositif Tribomines. Pendant chaque essai, la mesure du potentiel libre de corrosion E par rapport à une électrode de référence au calomel saturé (ECS) est réalisée. Une stabilisation du potentiel de 30 minutes précède la mise en frottement. Le potentiel libre du TA6V se stabilise alors entre -150 et -100 mV/ECS. L'amplitude du déplacement est fixée, pour tous les essais, à $\pm 40 \mu\text{m}$.

De manière à analyser la différence de comportement en fonction des contraintes générées dans le contact, nous ferons varier la pression. Pour tenter de nous rapprocher de la réalité des contraintes exercées sur les tiges de prothèses, nous étudierons successivement les contacts à pressions maximales de 45, 25, et 3 MPa. La surface du contact est un paramètre important pour les mesures de corrosion : pour conserver des largeurs de contact supérieures à $100 \mu\text{m}$, nous avons choisi d'augmenter le diamètre des cylindres pour les plus faibles pressions

Chaque condition de fretting fait l'objet d'une dizaine d'essais dans le but de vérifier la reproductibilité et d'arrêter l'expérience à différents stades d'endommagement des surfaces.

a) - Pression maximale dans le contact égale à 45 MPa

Conditions expérimentales :

Les conditions expérimentales sont identiques à celles des essais réalisés à sec sur le dispositif Tribomines :

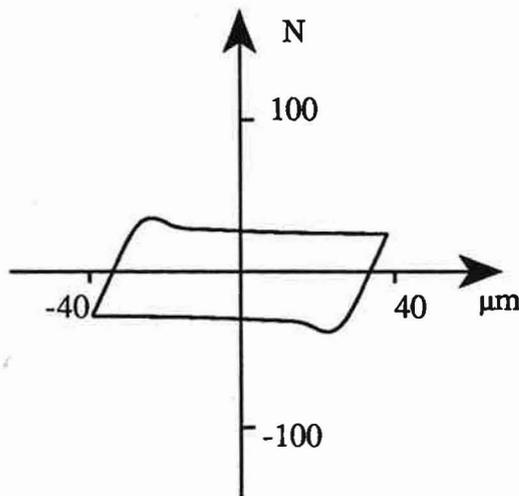
Cylindre PMMA, diamètre 8 mm
TA6V : plan
Force normale : 100 N
Déplacement : $\pm 40 \mu\text{m}$
Fréquence : 1 Hz
Longueur du contact : 13 mm

Comme précédemment, la largeur théorique du contact entre le cylindre et le plan est de $230 \mu\text{m}$, et la largeur expérimentale est plus élevée (environ $300 \mu\text{m}$ en début d'essais).

Évolution du comportement pendant le frottement :

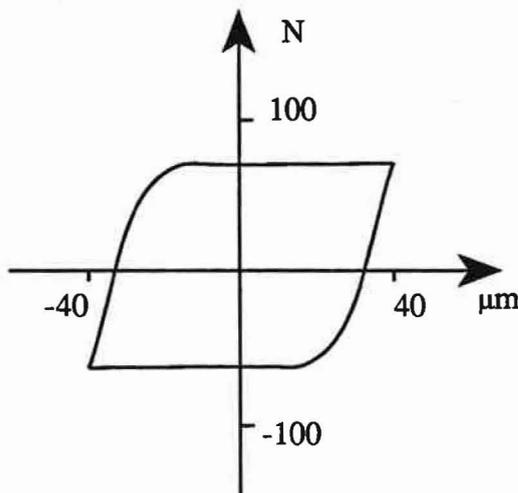
La figure 31 montre l'évolution du coefficient de frottement et du potentiel de corrosion pour trois essais interrompus à 1 000, 5 000, et 10 000 cycles. Dès le début du frottement et parallèlement à une augmentation du coefficient de frottement, une chute du potentiel libre de corrosion ($E = -600 \text{ mV/ECS}$) à 1 000 cycles est observée. Une stabilisation du coefficient de frottement intervient vers 1 200 cycles ($\mu = 0,7$), puis une légère décroissance s'amorce alors qu'une remontée très progressive du potentiel de corrosion est notée ($E = -200 \text{ mV/ECS}$ à 10 000 cycles). Cette observation sera interprétée après l'analyse des surfaces.

L'étude de l'évolution de la forme des courbes force-déplacement (Figure 32) met en évidence un léger phénomène d'adhésion et/ou de visco-élasticité au début du frottement. Le glissement est alors total. Vers 1 000 cycles, les courbes FD s'arrondissent pour atteindre une forme stable qu'elles conservent jusqu'à la fin de l'essai (10 000 cycles).

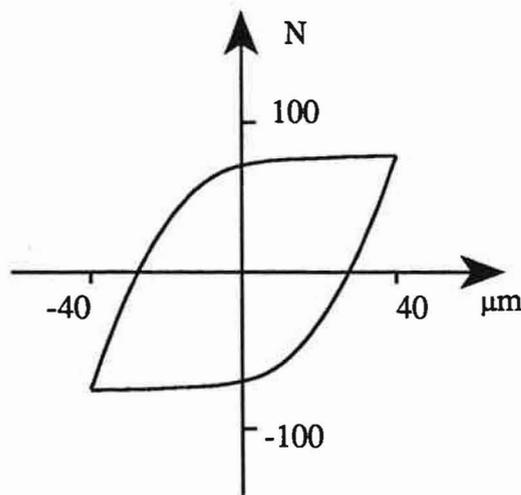


PMMA $\Phi = 8$ mm
 TA6V = plan
 Force normale = 100 N
 Déplacement = ± 40 μm
 Fréquence = 1 Hz

a) 100 cycles
 $\mu = 0,4$
 pente élastique : 15 μm
 $E = -400$ mV/ECS

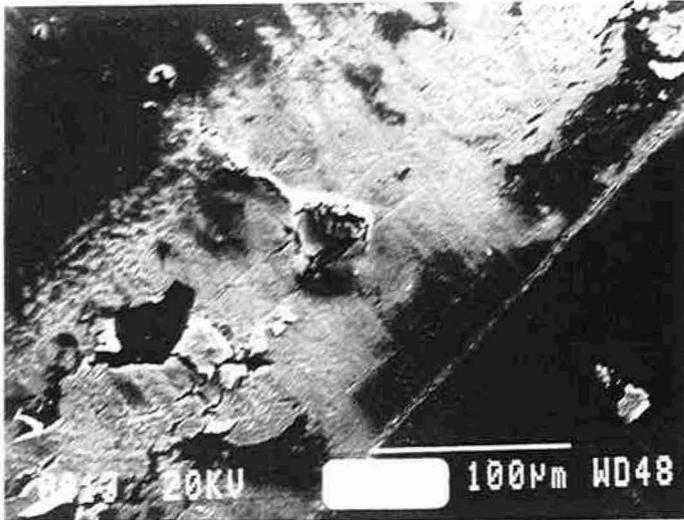


b) 1000 cycles
 $\mu = 0,7$
 pente élastique : 20 μm
 $E = -600$ mV/ECS



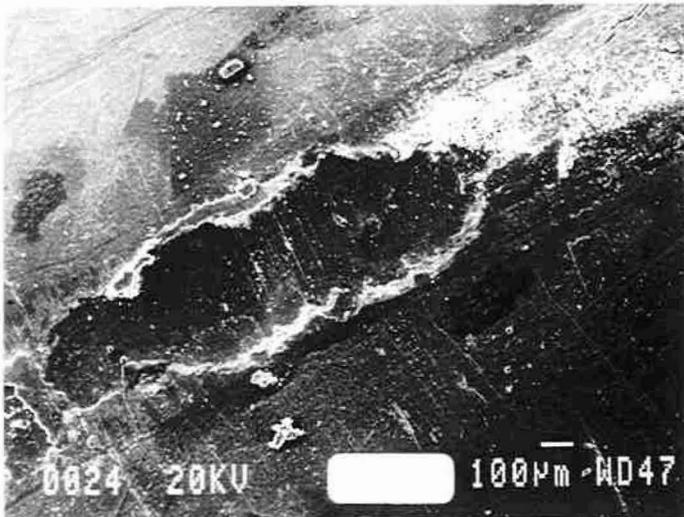
c) 10 000 cycles
 $\mu = 0,6$
 pente élastique : 40 μm
 $E = -200$ mV/ECS

Figure 32 - Evolution de la forme des courbes FD en solution de Ringer.
 Pression maximale de Hertz égale à 45 MPa

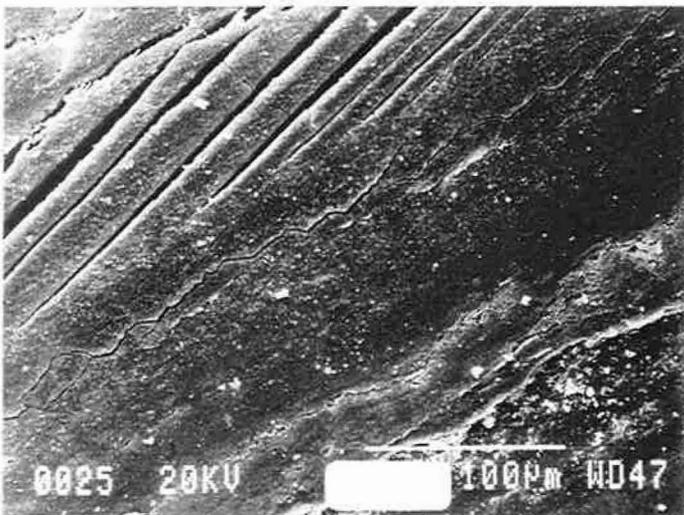


PMMA $\phi = 8$ mm
 TA6V = plan
 Force normale = 100 N
 Déplacement = ± 40 μm
 Fréquence = 1 Hz

a) Surface du cylindre après 250 cycles. Abrasion du PMMA
 Elargissement de la surface du contact.



b) Surface du cylindre après 10 000 cycles. Enlèvement de particules d'usure sur toute la largeur du contact.



c) Même cylindre que précédemment. Détail des fissures en bordure du contact avant enlèvement de particules.

Figure 33 - Observation des surfaces du PMMA après fretting en solution de Ringer. Pression maximale de Hertz égale à 45 MPa

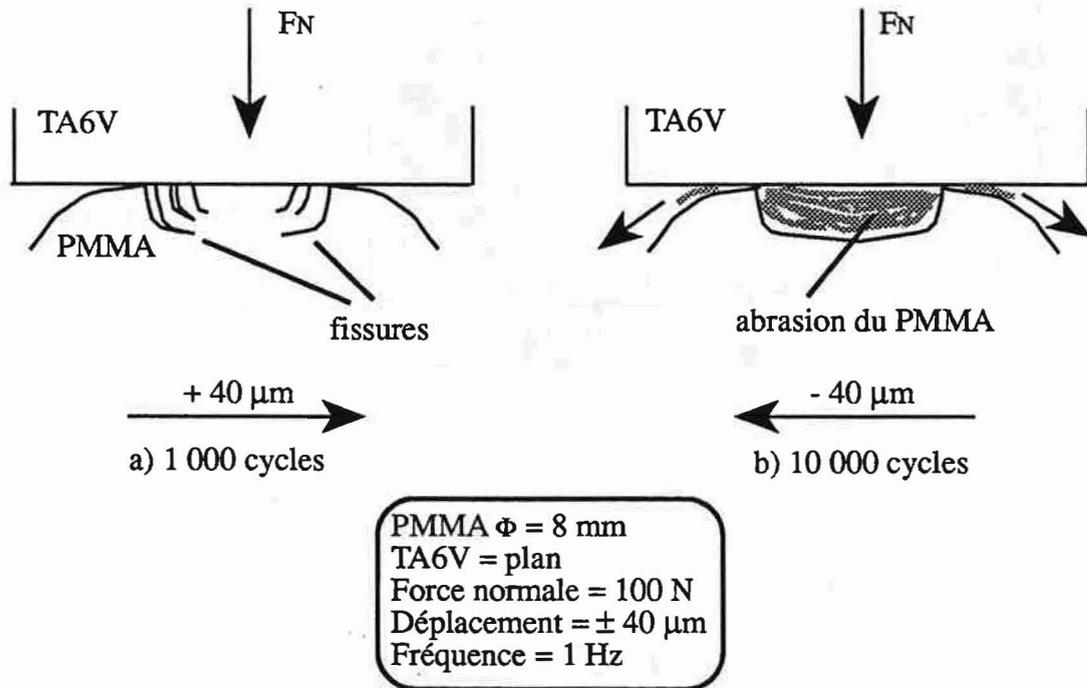
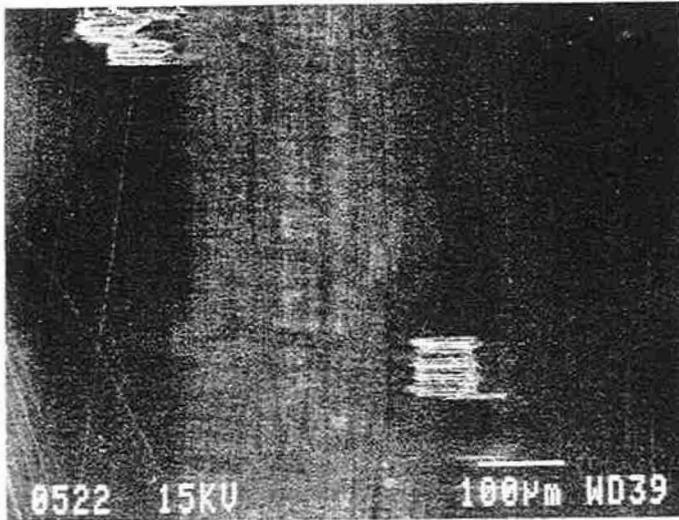


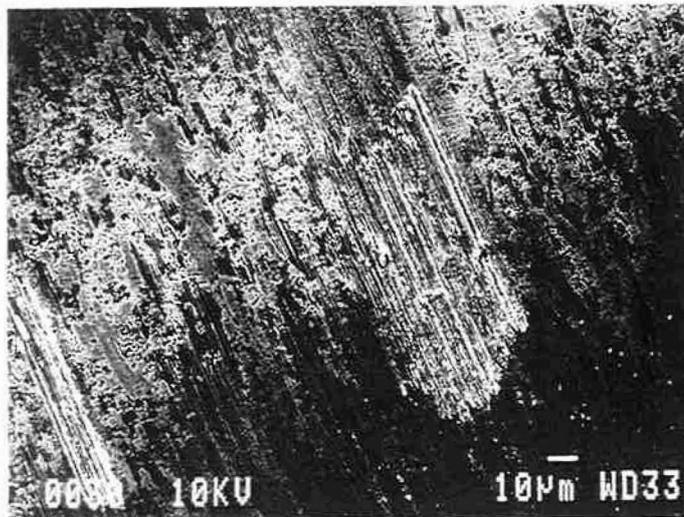
Figure 34 - Mécanisme d'amorçage des fissures puis d'enlèvement de particules dans le contact cylindre (PMMA) sur plan (TA6V) en solution de Ringer. Pression maximale de Hertz égale à 45 MPa

PMMA $\Phi = 8 \text{ mm}$
 TA6V = plan
 Force normale = 100 N
 Déplacement = $\pm 40 \text{ }\mu\text{m}$
 Fréquence = 1 Hz



← Direction
 → du frottement

a) Surface du plan après
 1 000 cycles. Plages de Rayures
 en bordure du contact.



↖ Direction
 ↗ du frottement

b) Surface du plan après
 10 000 cycles. Aspect
 de la bordure du contact
 avec recouvrement partiel
 par un transfert de PMMA

Figure 35 - Observation des surfaces en TA6V après fretting en solution de Ringer. Pression maximale de Hertz égale à 45 MPa.

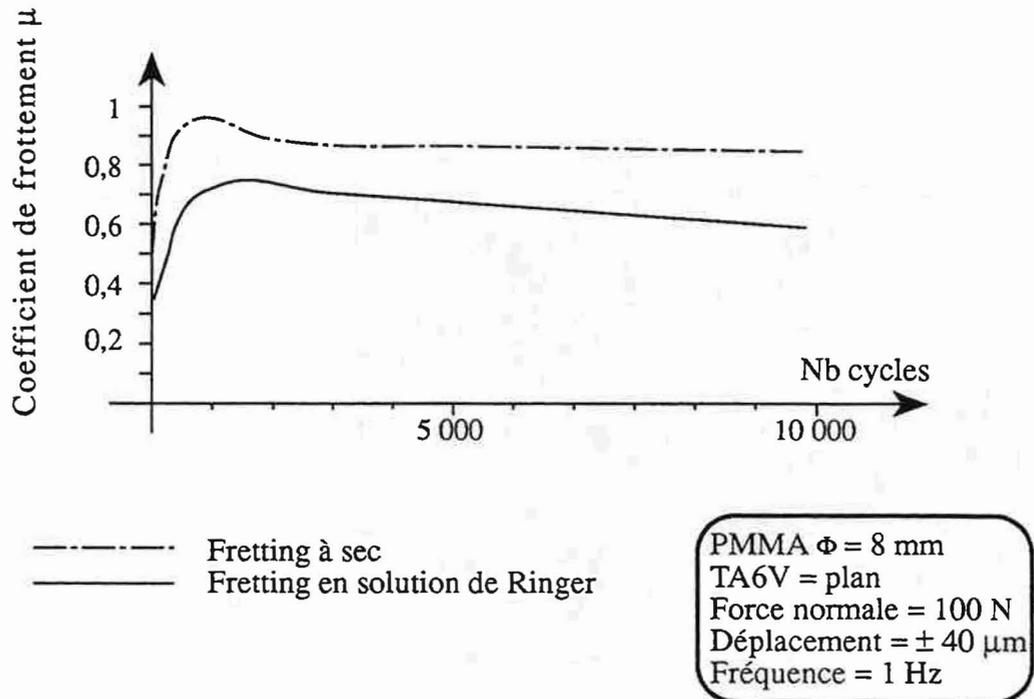


Figure 36 - Comparaison du coefficient de frottement sur 10 000 cycles à sec et en solution de Ringer

	Coeff. de frottement μ	Localisation des fissures	Localisation et valeur de la contrainte de traction σ_x maximale	Localisation et valeur de la contrainte de Von Mises σ_m maximale
Contact sec	0,5	Proche du centre du contact	Localisée en périphérie du contact $\sigma_x \max \approx 0,6 P_{\max}$	Localisée en surface à $x = 0,4b$ du centre du contact $\sigma_m \max \approx 0,6 P_{\max}$
Contact en solution de Ringer	0,35	A la périphérie du contact	Localisée en périphérie du contact $\sigma_x \max \approx 0,4 P_{\max}$	Localisée en profondeur dans le matériau à $z \approx 0,3b$ $\sigma_m \max \approx 0,36 P_{\max}$

Tableau III : Comparaison des contacts à sec et en solution de Ringer à partir des observations expérimentales et des modèles mécaniques

Observations des surfaces :

Les observations au microscope électronique à balayage (Figure 33) montrent dès les premières centaines de cycles une abrasion importante du PMMA qu'il faut relier à l'augmentation du coefficient de frottement. A partir d'environ 1000 cycles, une stabilisation de l'endommagement est observée (largeur du contact $\approx 500 \mu\text{m}$), puis des fissures apparaissent dans le PMMA (simultanément à l'arrondissement des cycles), en particulier en périphérie du contact. Cette configuration est représentée sur la figure 34a. Lors du cyclage, les fissures se développent et peuvent finir par se rejoindre. A 10 000 cycles, on observe dans certaines zones, l'enlèvement de particules d'usure sur toute la largeur du contact suivant le schéma de la figure 34b.

Les observations des surfaces en TA6V montrent relativement peu d'usure (Figure 35a). Cependant, quelques plages avec des rayures parallèles, de longueur $80 \mu\text{m}$ (valeur totale de l'amplitude du déplacement) sont visibles à 1 000 cycles, principalement localisées en périphérie du contact. A 10 000 cycles, la surface du TA6V présente des phénomènes de charge électrique lors des observations au MEB, attribuables à un transfert de PMMA formé de fines particules qui viennent recouvrir les zones endommagées du TA6V (Figure 35b). Ce transfert est confirmé par micro-analyse X dispersive en énergie.

Comparaison avec le contact sec- Recherche d'un mécanisme :

La comparaison avec des essais réalisés dans des conditions expérimentales équivalentes à l'air ambiant et en solution de Ringer, amène plusieurs constatations :

- le coefficient de frottement est moins élevé en solution de Ringer qu'à sec (Figure 36).
- une augmentation de la largeur du contact, suite à une abrasion du PMMA, est notée dès les premiers cycles de frottement en solution de Ringer, alors que la largeur du contact reste relativement stable, tout au long de l'essai à sec.
- une fissuration du PMMA apparaît dans les deux cas à partir d'environ 1 000 cycles. Pour le contact sec, les fissures sont localisées près du centre du contact. Pour les essais en solution de Ringer, les fissures sont localisées à la périphérie du contact. Leur apparition provoque un arrêt de l'élargissement du contact.
- la pente élastique des courbes FD est plus faible en solution de Ringer, en particulier en début d'essai, traduisant moins d'adhésion du polymère sur le métal.
- si l'usure du TA6V reste faible dans les deux environnements, elle est très dispersée pour le fretting à l'air ambiant (localisation aléatoire des rayures), alors qu'elle est localisée à la périphérie du contact en solution de Ringer sous forme de plages de rayures.

Il existe une évolution importante du comportement d'un milieu à l'autre, dès le début du frottement. La solution de Ringer se comporte comme un véritable lubrifiant, réduisant l'adhésion du polymère sur le métal et permettant une évacuation rapide des débris du contact. Les principales conséquences sont :

- une baisse du coefficient de frottement ;
- une augmentation du glissement relatif des surfaces ;
- une abrasion importante du PMMA en début d'essais.

Le déclenchement de l'usure du PMMA provoque une augmentation du coefficient de frottement. Cependant, en début d'essai, μ est inférieur ou égal à 0,35. En reprenant les modèles mécaniques théoriques (Tableau III), on constate que les zones de contraintes maximales équivalentes de Von Mises ($\sigma_m \text{max} \approx 0,36 P_{\text{max}}$), plus faibles qu'à sec (Figure 6), sont alors situées sous la surface du contact (23). Par contre, la contrainte de traction σ_x maximale (Figure 5) est toujours située à la périphérie du contact. Elle est légèrement supérieure à la contrainte maximale de Von Mises ($\sigma_x \text{max} \approx 0,4 P_{\text{max}}$). De plus, l'abaissement de la valeur du coefficient de frottement diminue le gradient de déplacement dans le contact. Il est donc normal que ce soit

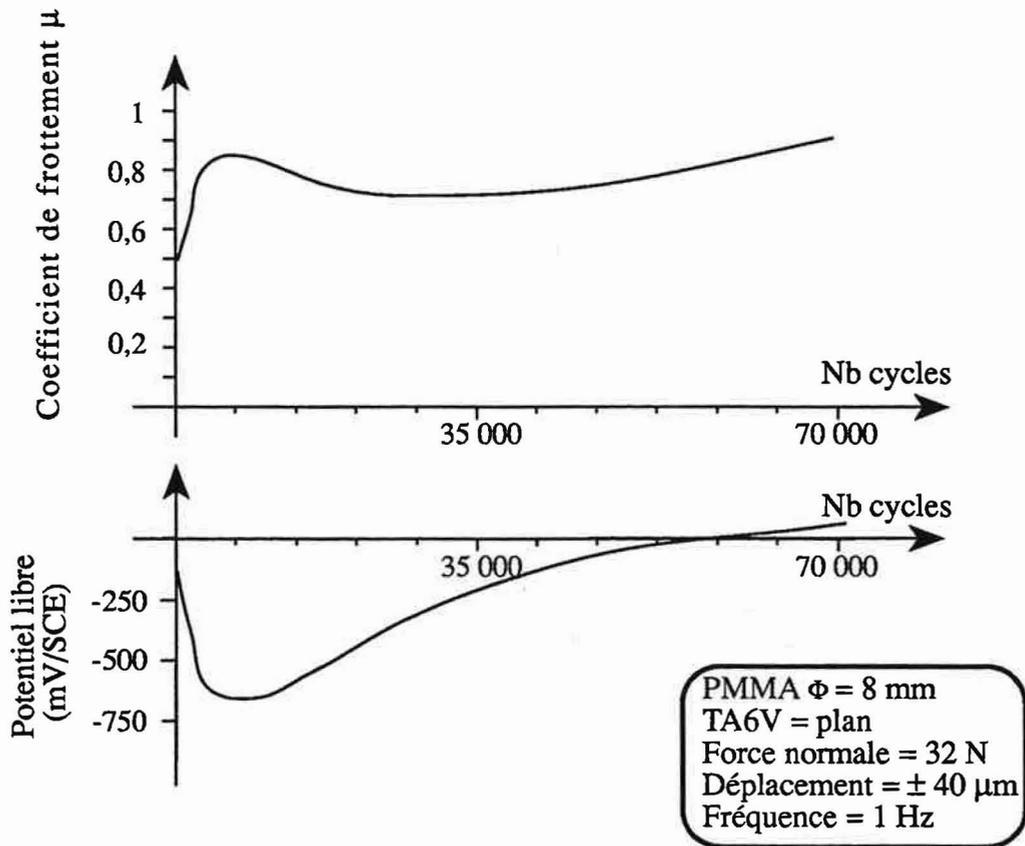


Figure 37 - Evolution du coefficient de frottement μ et du potentiel de corrosion E en fonction du nombre de cycles. Contact cylindre (PMMA) sur plan (TA6V). Solution de Ringer. Pression maximale de Hertz de 25 MPa

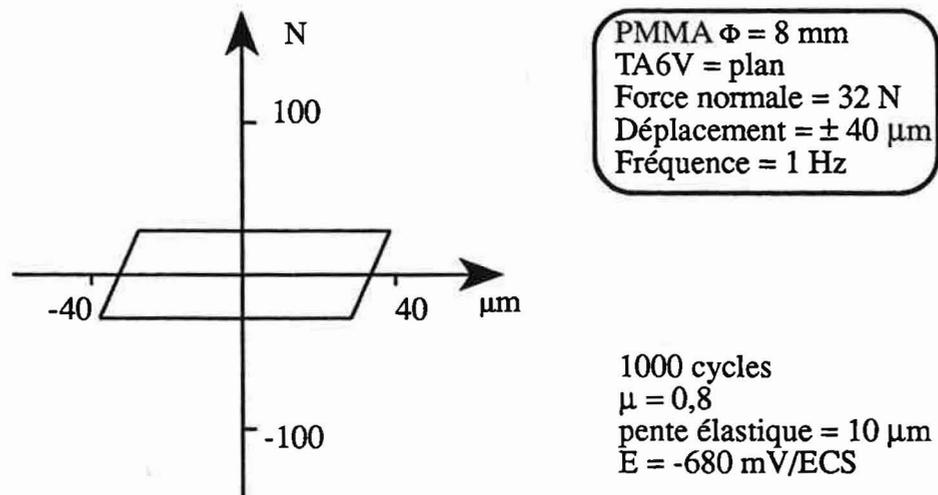


Figure 38 - Courbe FD à 1000 cycles pour le contact cylindre (PMMA) sur plan (TA6V). Solution de Ringer. Pression maximale de Hertz de 25 MPa

dans les zones de contraintes de traction σ_x maximales, en arrière du contact, qu'ait lieu l'amorçage de fissures constaté lors des observations de surfaces. Une fois l'amorçage déclenché, l'abrasion du PMMA diminue, et une partie de l'accommodation du déplacement est prise en compte par les fissures (arrondissement des cycles).

La dégradation des surfaces en TA6V reste faible. Cependant, la chute du potentiel libre au début de l'essai est caractéristique d'un endommagement de la surface métallique (52). L'observation des surfaces à 1 000 cycles ($E = -600$ mV/ECS) (Figure 35) montre que l'endommagement est localisé à la périphérie de l'échantillon. Les zones périphériques sont les zones les plus exposées à la solution lors du fretting, subissant l'effet combiné de la corrosion et du frottement. A 10 000 cycles, un beurrage des surfaces métalliques par des débris de PMMA forme un troisième corps protecteur expliquant la repassivation progressive des surfaces (remontée du potentiel de corrosion).

Conclusions :

Le milieu liquide chloruré (solution de Ringer) modifie considérablement le comportement du contact cylindre (PMMA) sur plan (TA6V) :

- abrasion importante du PMMA dans les premières centaines de cycles ;
 - fissuration du PMMA en périphérie du contact, après 1 000 cycles ;
 - usure faible localisée du TA6V dans les zones qui "voient" la solution de Ringer,
- puis, repassivation des surfaces après formation d'un troisième corps protecteur formé des débris de PMMA.

b) - Pression maximale dans le contact égale à 25 MPa

Conditions expérimentales :

Cylindre PMMA, diamètre 8 mm
 TA6V : plan
 Force normale : 32 N
 Déplacement : ± 40 μ m
 Fréquence : 1 Hz
 Longueur du contact : 13 mm

Avec la diminution de la pression de 45 à 25 MPa, la largeur théorique du contact passe de 230 μ m à 130 μ m.

Évolution du comportement pendant le frottement :

Les évolutions du coefficient de frottement et du potentiel de corrosion sont différentes à 45 MPa et à 25 MPa (Figure 37) :

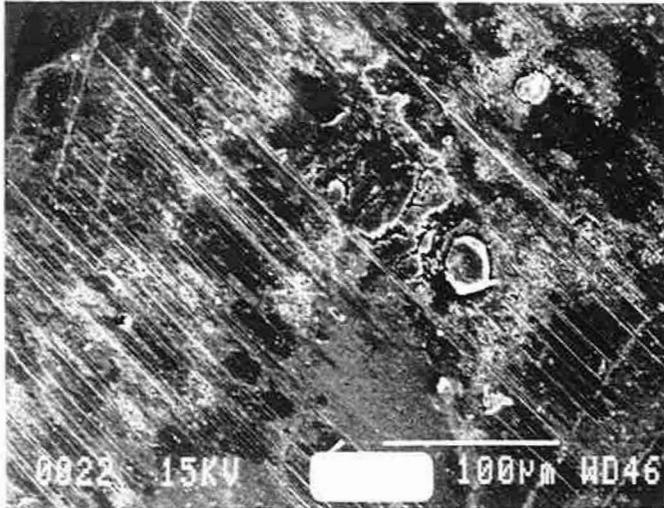
- l'augmentation du coefficient de frottement est plus brutale et rapide. Il se stabilise vers 300 cycles à environ 0,8. On observe ensuite une période de décroissance de 0,8 à 0,6 entre 1 000 et 10 000 cycles, puis une lente remontée jusqu'à $\mu = 0,9$ vers 70 000 cycles.

- le potentiel libre de corrosion du TA6V chute très brutalement en début d'essais (10 premiers cycles) jusqu'à - 700 mV/ECS. Il remonte ensuite progressivement, mais plus lentement qu'à la pression de 45 MPa. A 70 000 cycles, le potentiel de corrosion est positif traduisant une repassivation importante des surfaces.

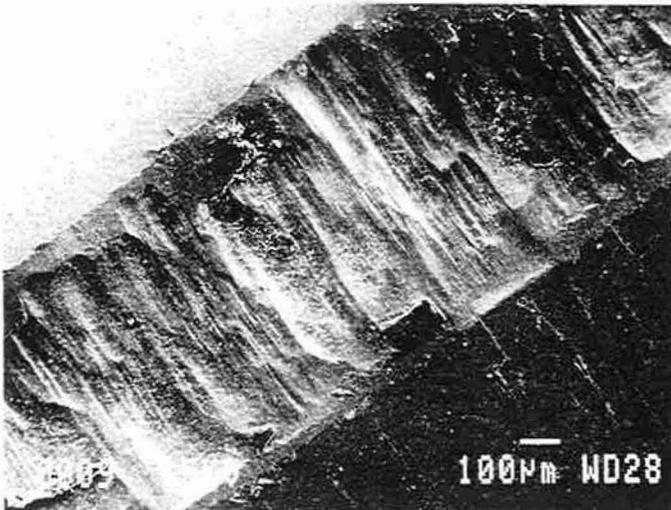
Nous interpréterons ces observations après l'analyse des surfaces.

Tout au long de l'essai, les courbes FD présentent le même aspect (Figure 38). Le glissement reste total et, seule la force tangentielle varie. L'adhésion du polymère sur le métal n'apparaît plus.

PMMA $\Phi = 8$ mm
 TA6V = plan
 Force normale = 32 N
 Déplacement = ± 40 μ m
 Fréquence = 1 Hz



a) Surface du cylindre après
 1 000 cycles de fretting.
 Abrasion du PMMA.
 Détachement
 de particules de 20 à 30 μ m de
 diamètre



b) Aspect de la surface
 du cylindre après 70 000 cycles
 de fretting.

Figure 39 - Surfaces du PMMA après fretting en solution de Ringer.
 Pression maximale de Hertz égale à 25 MPa

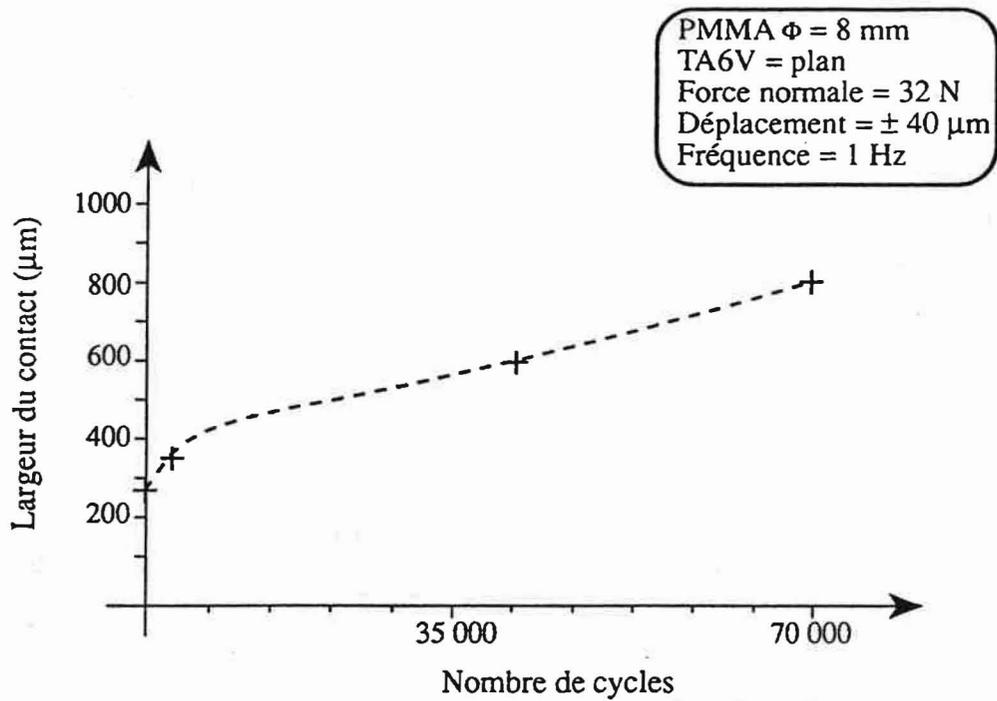


Figure 40 - Evolution de la largeur du contact en fonction du nombre de cycles d'après les observations des surfaces en PMMA par microscopie électronique

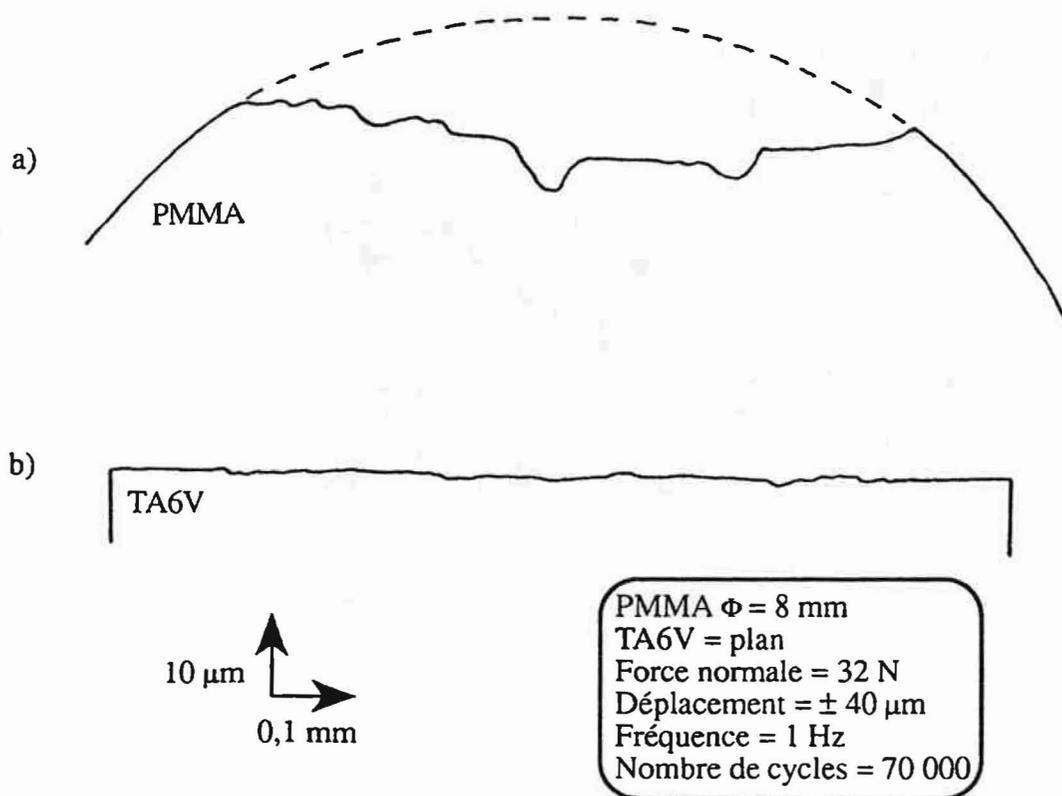
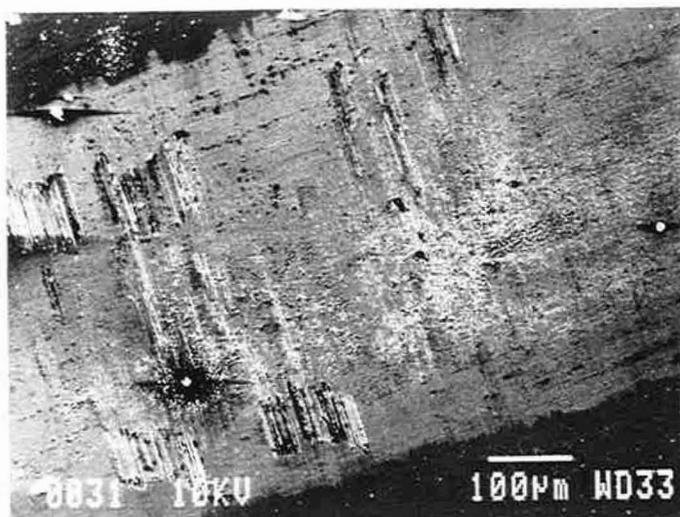
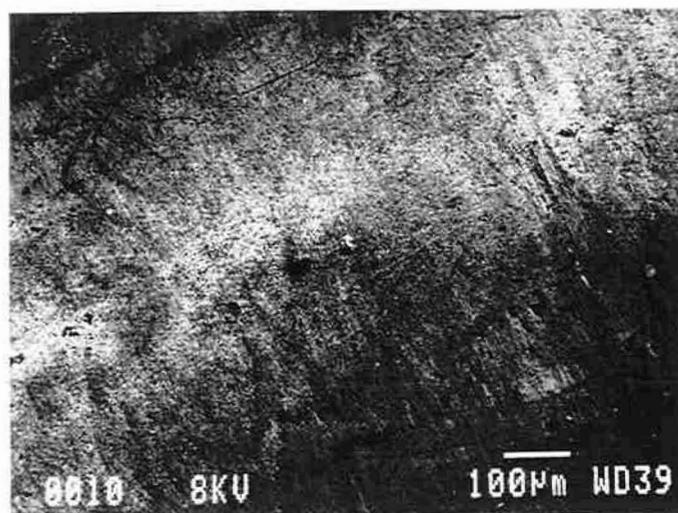


Figure 41 - Profils de rugosité après fretting en solution de Ringer
 a) surface du cylindre (PMMA)
 b) surface du plan (TA6V)

PMMA $\Phi = 8$ mm
 TA6V = plan
 Force normale = 32 N
 Déplacement = ± 40 μ m
 Fréquence = 1 Hz



a) Surface du plan après
 1 000 cycles de fretting.
 Plages de rayures superficielles.



b) Surface du plan après
 70 000 cycles de fretting.
 Transfert de PMMA

Figure 42 - Surfaces du TA6V après fretting en solution de Ringer.
 Pression maximale de Hertz égale à 25 MPa

Observations des surfaces :

Comme précédemment, l'augmentation rapide du coefficient de frottement est associée à une abrasion importante du PMMA. A 1 000 cycles, un détachement de particules d'environ 20 à 30 μm de diamètre et de faible épaisseur (quelques microns) est observé (Figure 39a). Ces particules sont ensuite broyées dans le contact et viennent former, ici encore, un troisième corps protecteur de la surface en TA6V. L'abrasion se poursuit tout au long de l'essai. Elle est bien visible à 70 000 cycles (Figure 39b). A ce stade, on remarque également à l'ouverture du contact une fine poudre blanche de PMMA qui s'échappe et tombe au fond du bac. Même si les débris restent en partie piégés dans le contact, l'abrasion du PMMA est constante, comme en témoignent l'évolution de la largeur du contact en fonction du nombre de cycles (Figure 40) et le maintien d'un coefficient de frottement élevé. La réalisation de profils de rugosité (Figure 41) confirme l'abrasion importante du PMMA.

L'aspect des surfaces en TA6V (Figure 42) est lui, semblable aux essais à plus forte pression de contact. A 1 000 cycles, des plages de rayures superficielles sont notés. Elles sont localisées plus à l'intérieur du contact, de part et d'autre du centre, car elles sont créées principalement au début du frottement alors que la largeur du contact est faible. Ces rayures sont cependant plus nombreuses que précédemment, expliquant ainsi la chute de potentiel de corrosion plus importante observée. A partir de quelques milliers de cycles, le recouvrement de la surface par de fins débris de PMMA entraîne la repassivation du TA6V et forme un troisième corps protecteur de la surface métallique. L'endommagement du TA6V reste très superficiel (Cf profil de rugosité figure 41).

Comparaison des contacts à $P_{max} = 25 \text{ MPa}$ et $P_{max} = 45 \text{ MPa}$ - Recherche d'un mécanisme :

Commençons notre analyse par rechercher les points communs entre les deux contacts (pressions maximales de 25 et 45 MPa) :

- dans les deux cas, l'usure du TA6V est faible. Une repassivation des surfaces intervient en cours de frottement.
- en début d'essai une abrasion du PMMA provoque, pour les deux pressions, un élargissement important de la largeur du contact.

Si nous nous intéressons maintenant aux principales différences, nous pouvons noter :

- qu'il n'y a pas d'évolution de la forme des cycles à 25 MPa ;
- qu'il n'apparaît pas de fissures importantes dans le PMMA à 25 MPa, et que l'usure par abrasion est très régulière. La largeur du contact continue d'augmenter après la phase initiale d'endommagement.
- que le potentiel de corrosion chute plus bas à 25 MPa qu'à 45 MPa, et que la repassivation de la surface métallique est plus longue lorsque la pression diminue dans le contact.

Dans les deux types de contact, l'usure du TA6V reste faible et le même mécanisme de dégradation superficielle peut être envisagé :

- pendant les premières centaines de cycles, le frottement du PMMA sur le TA6V provoque un début d'usure par frottement-corrosion. On observe alors une dépassivation des surfaces dans les deux contacts. Cependant, la dépassivation est d'autant plus forte que la pression est faible. En effet, l'adhésion du polymère sur le métal diminue lorsque la pression baisse. Le glissement relatif des surfaces et l'usure sont alors plus importants.

- l'abrasion du PMMA crée ensuite un troisième corps protecteur des surfaces métalliques, provoquant la repassivation progressive du TA6V, d'autant plus rapidement que la pression sera grande : plus faible endommagement initial du TA6V et/ou meilleure adhésion des débris du polymère.

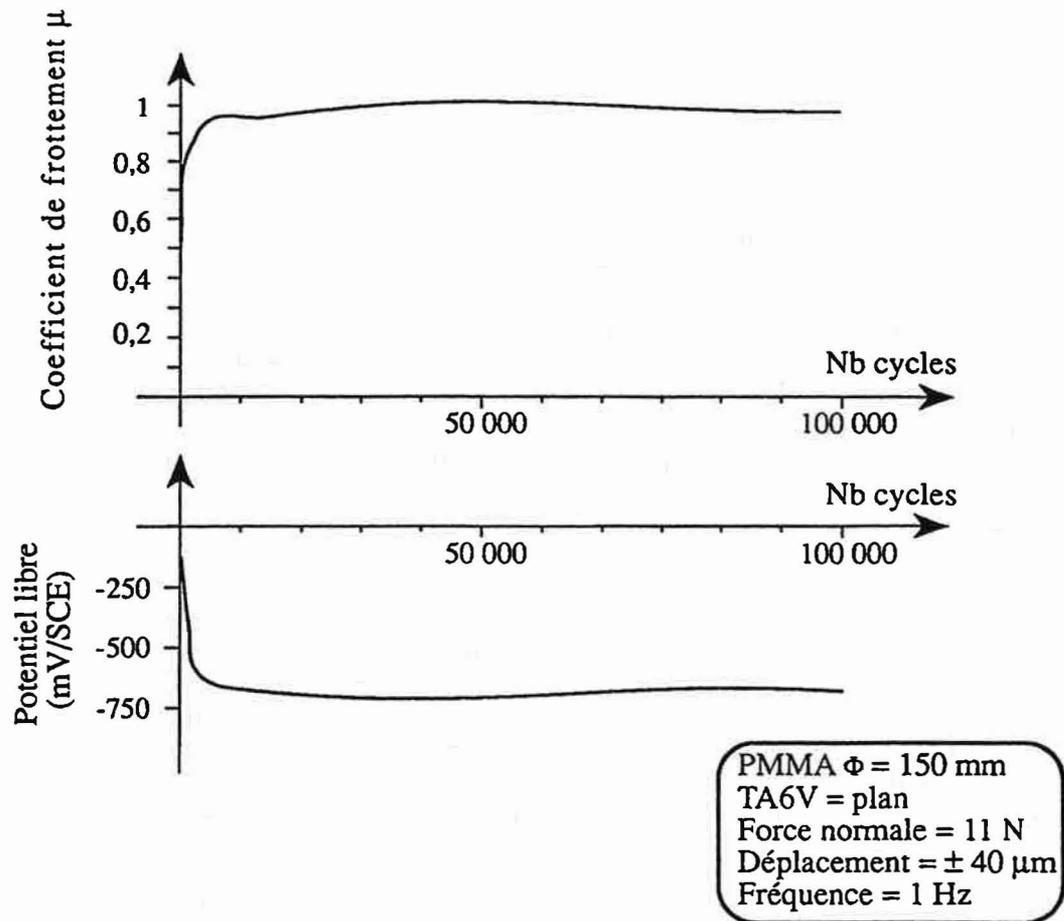


Figure 43 - Evolution du coefficient de frottement μ et du potentiel de corrosion E en fonction du nombre de cycles. Contact cylindre (PMMA) sur plan (TA6V). Solution de Ringer. Pression maximale de Hertz de 3 MPa

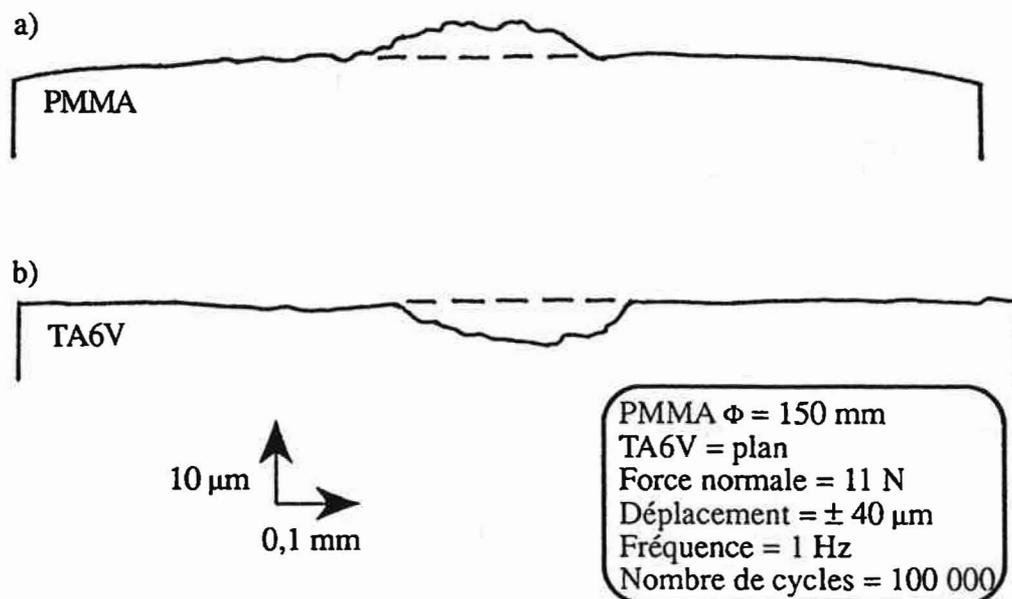


Figure 44 - Profils de rugosité après fretting en solution de Ringer
 a) surface du cylindre (PMMA)
 b) surface du plan (TA6V)

On note par contre un comportement du PMMA très différent d'un contact à l'autre. Nous observons tout au long de l'essai une abrasion continue à 25 MPa, alors qu'un changement de régime intervient à 45 MPa : abrasion du PMMA en début d'essai puis stabilisation de l'usure avec l'apparition des fissures. Les pressions locales ne semblent plus, à 25 MPa, être suffisantes pour provoquer la fissuration importante précédente. Elle reste cependant suffisante pour qu'un détachement continu de fines écailles de PMMA ait lieu (Figure 39a).

Conclusions :

La baisse de la pression dans le contact a provoqué une légère augmentation de la dégradation du TA6V (potentiel de corrosion plus bas, repassivation plus lente). L'endommagement du PMMA reste le phénomène majeur de l'usure mais sans fissuration importante dans le contact.

Au vu de ces premiers résultats, il nous est apparu intéressant de poursuivre les essais en baissant encore la pression dans le contact, de manière à tenter d'augmenter l'endommagement du TA6V.

c) - Pression maximale dans le contact égale à 3 MPa

Conditions expérimentales :

Nous avons choisi ici, d'augmenter le diamètre du cylindre de PMMA de manière à faire varier la pression dans le contact sans trop diminuer la force normale et sans modifier de façon importante la géométrie du contact.

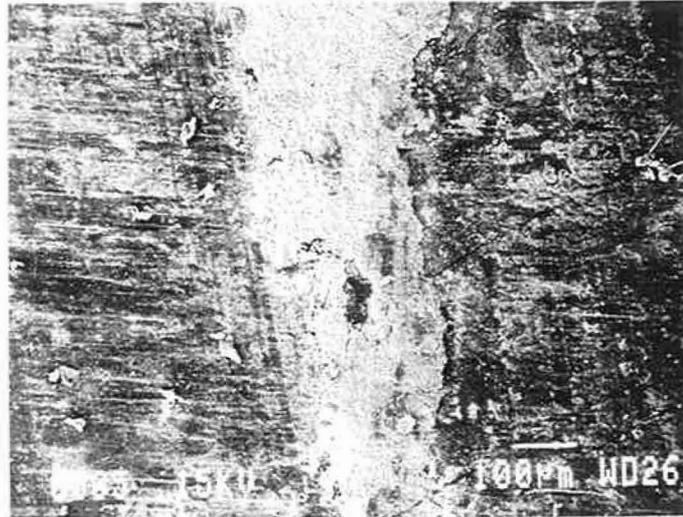
Cylindre PMMA, diamètre 150 mm
 TA6V : plan
 Force normale : 11 N
 Déplacement : $\pm 40 \mu\text{m}$
 Fréquence : 1 Hz
 Longueur du contact : 13 mm

La largeur théorique du contact entre le cylindre et le plan est de $340 \mu\text{m}$.

Évolution du comportement pendant le frottement :

Dès le début des essais, et comme précédemment, on observe une augmentation brutale du coefficient de frottement accompagnée d'une chute du potentiel libre de corrosion du TA6V (figure 43). Cependant, le coefficient de frottement se stabilise vers 1 000 cycles à $\mu \approx 0,9$. Il reste ensuite à cette valeur très élevée jusqu'à la fin des essais (100 000 cycles). De plus, le potentiel libre de corrosion se stabilise, en même temps que le coefficient de frottement, à un potentiel très bas d'environ - 700 mV/ECS. Il conserve également cette valeur jusqu'à la fin des essais. Les courbes force-déplacement présentent un aspect comparable aux essais à pression maximale égale à 25 MPa : le glissement est total (courbes quadrilatères), et la pente élastique faible ($\approx 6 \mu\text{m}$).

Lors de l'observation du contact pendant le frottement, on remarque un échappement de bulles de petits diamètres vers la surface libre de la solution de Ringer. Elles peuvent rester piégées sur la partie plane du mors métallique supérieur du dispositif de fretting comme il avait été observé lors de l'étude du contact céramique métal (1).



PMMA $\Phi = 150$ mm
TA6V = plan
Force normale = 11 N
Déplacement = ± 40 μm
Fréquence = 1 Hz

←
→ Direction
du frottement

Figure 45 - Surface du PMMA après 100 000 cycles de fretting en solution de Ringer. Pression maximale de Hertz égale à 3 MPa
Aspect du troisième corps, adhérent sur le cylindre et composé de débris de PMMA et de TA6V

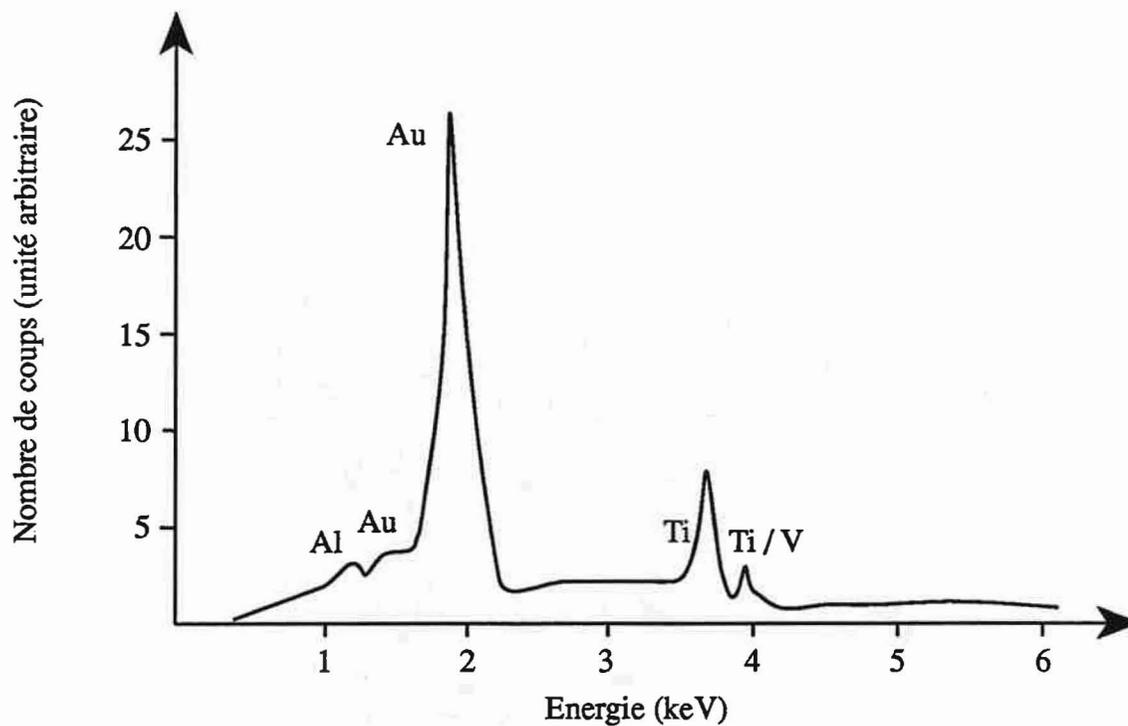


Figure 46 - Micro-analyse X dispersive en énergie de la zone de contact en relief sur le cylindre de PMMA mise en évidence de la présence de titane.
(le pic parasite de l'or est dû au dépôt réalisé pour l'observation au M.E.B.)

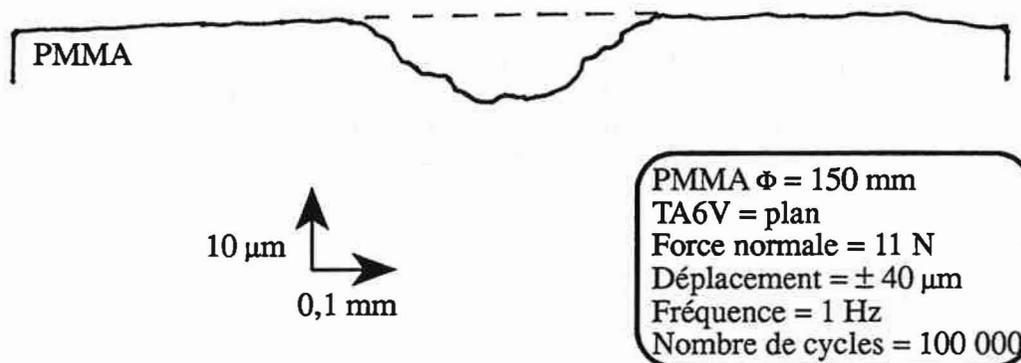
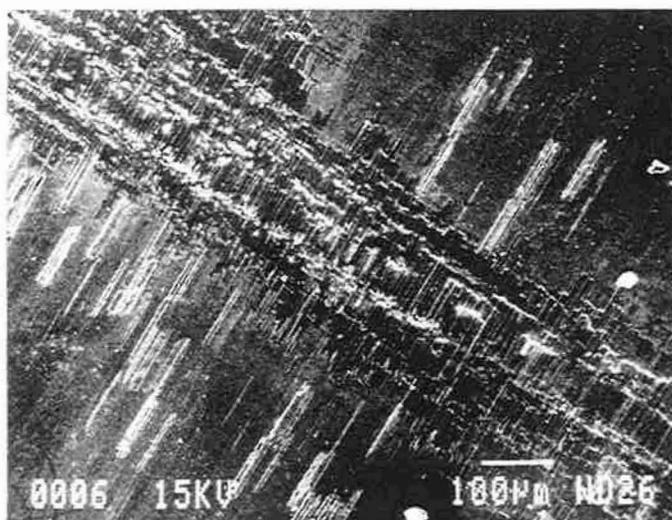


Figure 47 - Profil de rugosité du PMMA après fretting en solution de Ringer puis nettoyage à l'alcool méthylique dans un bac à ultra-sons.
Décollement du 3^e corps qui apparaissait en relief sur la figure 44a



PMMA $\phi = 150$ mm
TA6V = plan
Force normale = 11 N
Déplacement = ± 40 μ m
Fréquence = 1 Hz



Direction
du frottement

Figure 48 - Surface du TA6V après 100 000 cycles de fretting en solution de Ringer. Pression maximale de Hertz égale à 3 MPa
Aspect de la zone d'usure du TA6V. Le TA6V est endommagé sur toute la génératrice du contact.

Observations des surfaces :

L'endommagement des surfaces en PMMA n'est plus comparable à celui observé au cours des essais précédents. Dès 1 000 cycles de fretting, des rayures chargées d'oxydes noirs de titane apparaissent au centre du contact. A partir de 10 000 cycles et jusqu'à 100 000 cycles, la surface du contact est noire, de largeur environ 250 à 350 μm . Elle est en relief sur les profils de rugosité (Figure 44), mais également en microscopie électronique à balayage (Figure 45). La microanalyse X dispersive en énergie (Figure 46) révèle qu'il s'agit d'une zone riche en titane.

Le nettoyage d'un échantillon en PMMA à l'alcool méthylique dans un bac à ultra-sons a entraîné le décollement de la zone en relief laissant un creux bien visible sur les profils de rugosité (Figure 47). La zone noire en relief correspond donc à un troisième corps composé des débris mixtes de TA6V et de PMMA, piégés dans le contact et adhérant au PMMA.

Parallèlement, la surface antagoniste en TA6V présente des traces d'usure importantes (Figure 48). La zone de frottement est en creux (Figure 44). Elle correspond à la zone en relief observée sur le PMMA. Une partie des débris formés s'échappe du contact et entraîne l'apparition de rayures sur les deux antagonistes de part et d'autre des zones en relief (PMMA) ou en creux (TA6V). De part et d'autre de la zone de frottement, une irisation de la surface du TA6V révèle d'importants phénomènes de corrosion.

Conclusions :

Contrairement aux essais à plus forte pression dans le contact, on observe à 3 MPa un endommagement conjoint du TA6V et du PMMA. Cet endommagement est constant au cours de l'essai. Le troisième corps formé n'est plus protecteur du TA6V, mais semble au contraire être responsable de son endommagement. Il est composé de débris noirs, comparables aux débris observés sur les tiges de prothèses ou dans les débris de ciment PMMA.

Lors du fretting TA6V/PMMA, la pression dans le contact est donc un des principaux paramètres gouvernant l'endommagement du TA6V. Dans les paragraphes suivants, nous confirmerons l'influence de la pression, puis, à travers l'étude du contact plan/plan, nous rechercherons les mécanismes de l'endommagement du TA6V.

II.1.3 - Rappels et observations sur le dégagement de gaz

a) - Analyse de la composition du gaz (1)

Lors de l'étude (1) du contact céramique (Al_2O_3) / alliage de titane (TA6V), plan sur plot-plan (diamètre 3 mm) en solution de Ringer, un dégagement de gaz a été mis en évidence. Il est comparable à celui observé dans notre étude pour le contact cylindre PMMA (diamètre 150 mm) sur plan (TA6V) pour la pression maximale de Hertz de 3 MPa.

Les conditions expérimentales utilisées pour le contact céramique sur métal étaient :

- force normale : 100 N
- déplacement : $\pm 40 \mu\text{m}$
- fréquence : 15 Hz

Des essais de longue durée (10 h) ont permis de recueillir suffisamment de gaz et de réaliser des analyses par chromatographie concluant qu'un dégagement d'hydrogène se produit lors du frottement.

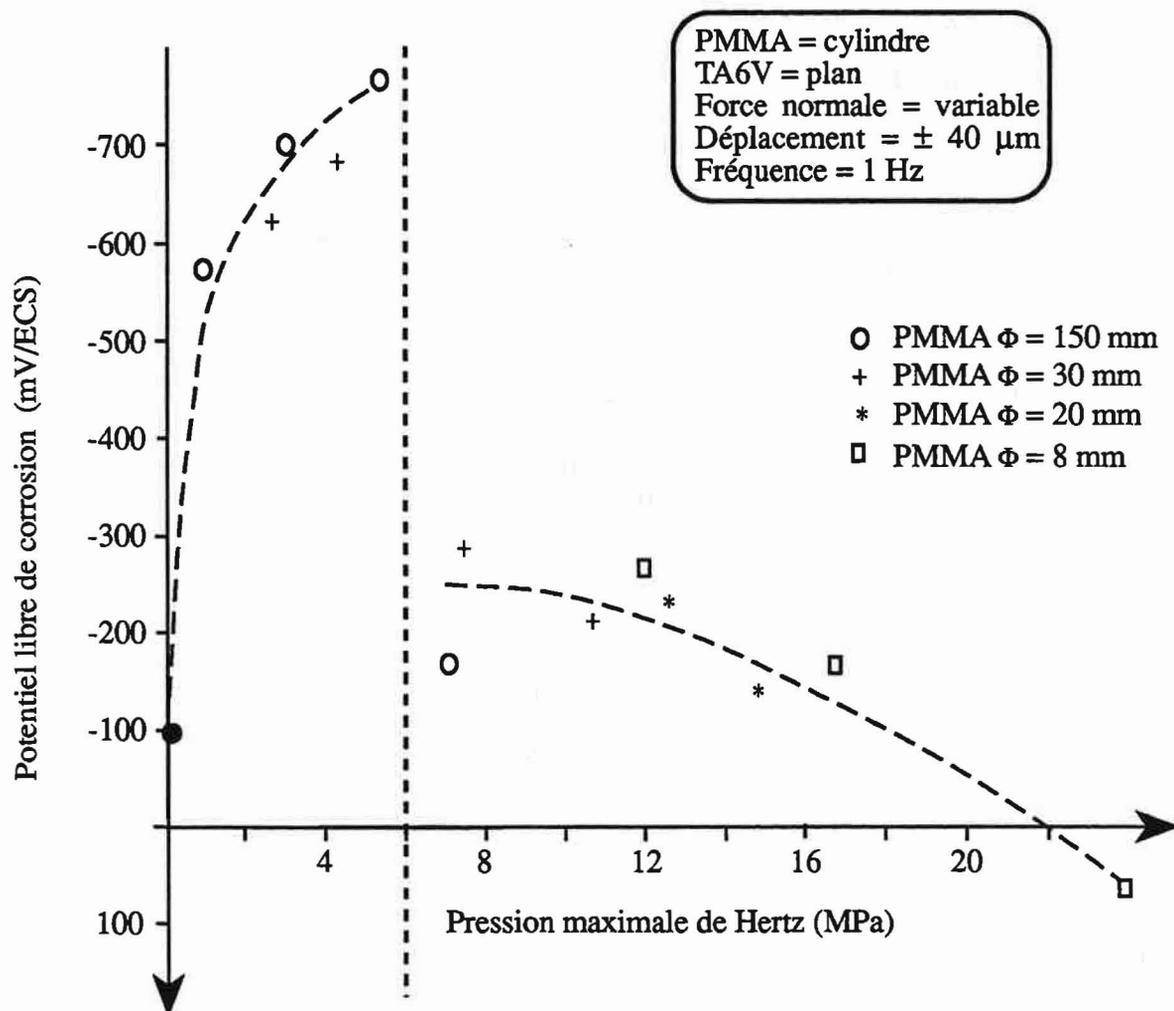


Figure 49 - Evolution du potentiel de corrosion à 100 000 cycles en fonction de la pression maximale dans le contact pour différents diamètres du cylindre en PMMA
 Solution de Ringer

b) - Origine du dégagement d'hydrogène

Le dégagement d'hydrogène provient de la réaction de réduction dans le contact. Soit la réaction de réduction de l'hydrogène :



Le potentiel par rapport à la solution est donné par :

$$E = E_0 + \left(\frac{RT}{nF}\right) \ln \frac{[\text{H}^+]}{(\text{pH}_2)^{1/2}}$$

E_0 , le potentiel standard de la réaction est égal à 0 mV/ENH (Électrode Normale à Hydrogène) et comme $\text{pH} = -\log [\text{H}^+]$, on obtient :

$$E = -0,059 \text{ pH}$$

Le pH de la solution de Ringer étant d'environ 7,8, le dégagement gazeux se produira en dessous d'un potentiel de - 460 mV/ENH soit - 700 mV/ECS à 25° C.

Comme observé expérimentalement, le dégagement d'hydrogène se produit lorsque les conditions de fretting entraînent une dépassivation telle que la surface métallique atteint un domaine de potentiel (inférieur à - 700 mV/ECS) où la réduction de l'hydrogène devient possible du point de vue thermodynamique.

II.1.4 - Variations du potentiel de corrosion du TA6V avec la pression

A partir des premières observations de l'évolution du comportement du couple cylindre (PMMA) sur plan (TA6V), nous avons montré qu'il existait deux types de comportement en corrosion des surfaces métalliques :

1 - Potentiel de corrosion stable (- 700 mV/ECS) après dépassivation des surfaces (pression maximale dans le contact égale à 3 MPa). Endommagement du TA6V - Dégagement gazeux.

2 - Repassivation progressive du TA6V au cours du fretting (pressions maximales dans le contact égales à 25 et 45 MPa). Peu d'endommagement du TA6V.

Ces deux comportements opposés mis en évidence, nous avons essayé à travers plusieurs séries d'essais de caractériser l'évolution du potentiel libre en fonction de la pression maximale dans le contact, pour plusieurs diamètres du cylindre en PMMA. Lors de ces expérimentations, seule la pression maximale varie, l'amplitude du déplacement étant maintenue à $\pm 40 \mu\text{m}$ et la fréquence à 1 Hz.

La figure 49 montre l'évolution du potentiel de corrosion en fonction de la pression maximale, la valeur du potentiel relevée étant celle obtenue après 100 000 cycles de fretting, c'est-à-dire après repassivation lorsque celle-ci a lieu. La valeur relevée à 0 MPa est la valeur du potentiel libre du TA6V sans fretting. Lorsque la pression augmente, on observe une chute progressive du potentiel de corrosion jusqu'à -780 mV/ECS. Cette chute correspond à une augmentation de la dépassivation du TA6V. Cependant, une transition apparaît autour 6 MPa. En effet, au delà de cette pression, une repassivation des surfaces intervient au cours des essais. La remontée du potentiel de corrosion sera d'autant plus importante que la pression sera plus élevée. Elle correspond à une émission importante de débris de PMMA générés dans le contact. Le troisième corps ainsi formé vient rapidement protéger le TA6V permettant sa repassivation.

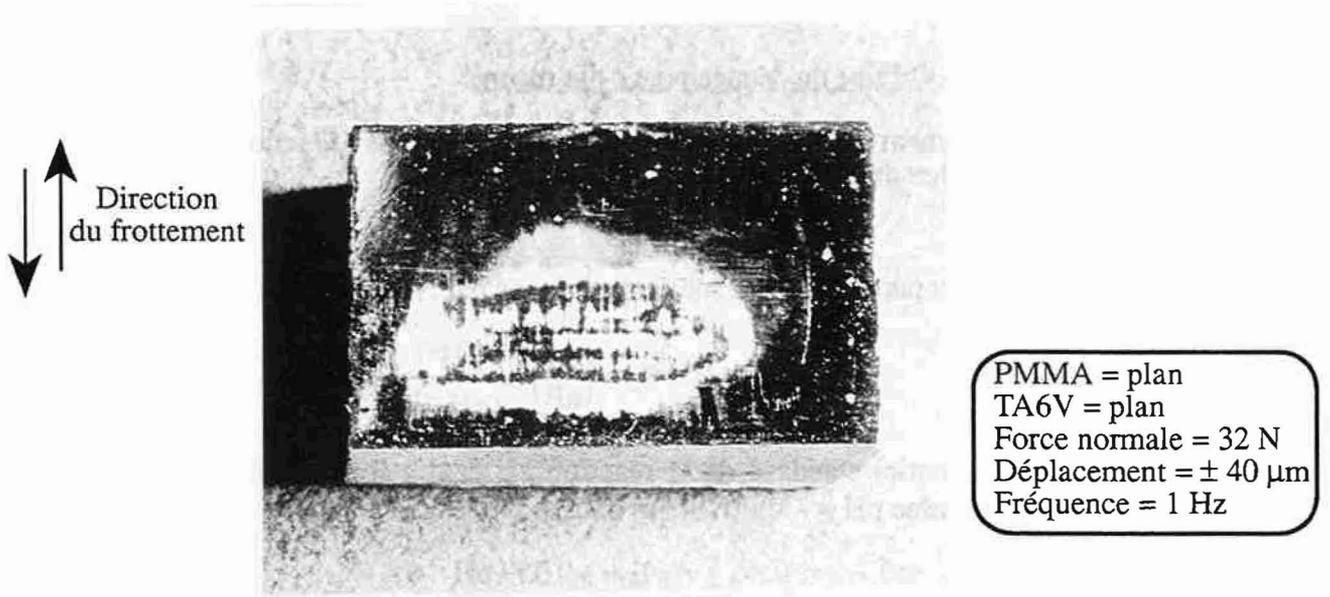


Figure 50 - Echantillon en TA6V après 10 000 cycles de fretting. Mise en évidence du contraste, entre les zones de frottement (blanches) et le reste de la surface (noire), utilisé pour le calcul de la surface réelle du contact par analyse d'image

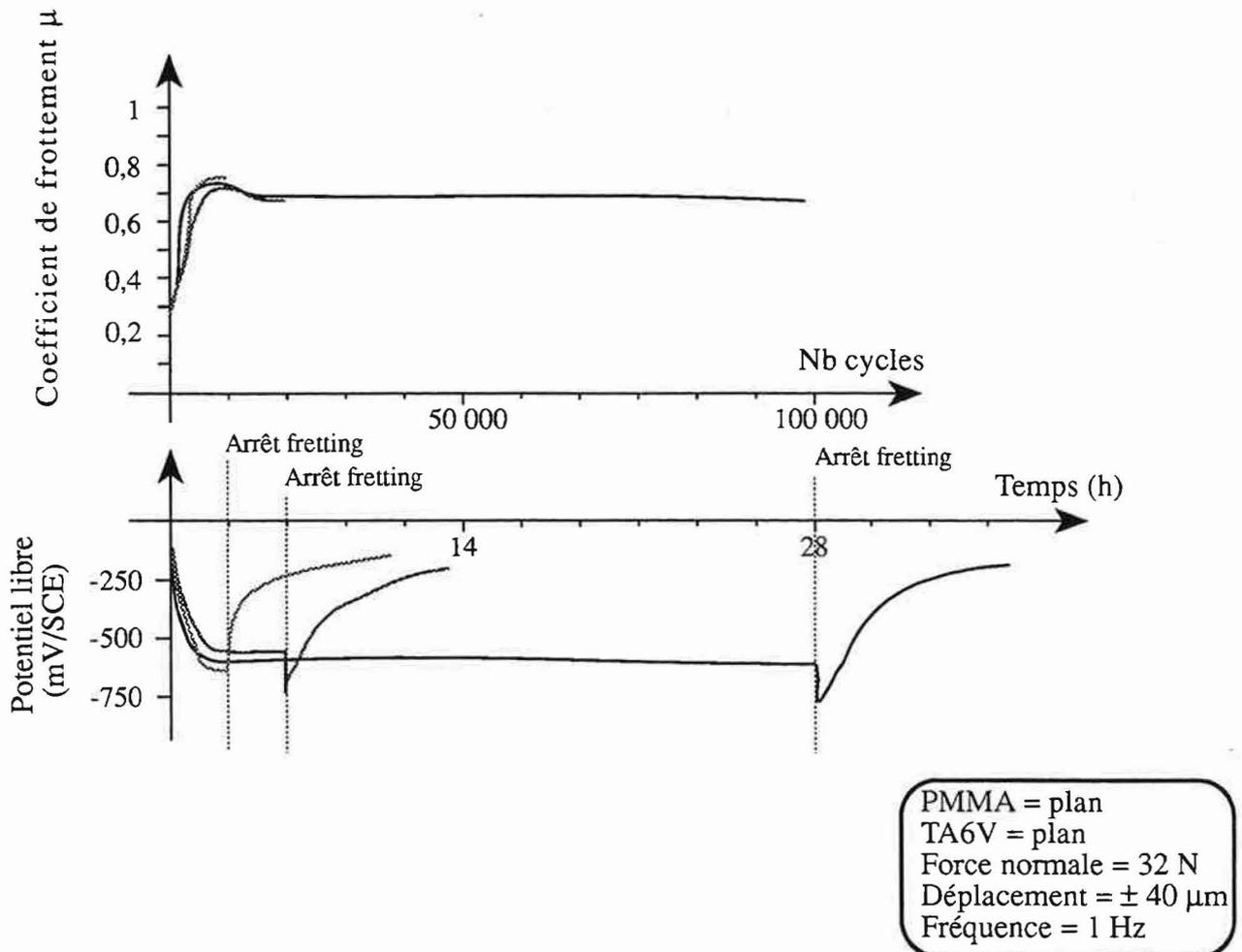


Figure 51 - Evolution du coefficient de frottement μ et du potentiel de corrosion E en fonction du nombre de cycles et du temps. Contact plan (PMMA) sur plan (TA6V). Solution de Ringer.

Nous n'avons trouvé, dans la littérature, aucune référence mettant en évidence une telle transition. Nous l'attribuons à la fragilité et à la dureté du PMMA : il existe pour notre configuration, une pression limite à partir de laquelle, quelle que soit la géométrie du contact, le PMMA forme des débris en quantité suffisante pour venir très rapidement protéger la surface du TA6V. Au delà de la pression limite, l'endommagement du PMMA, d'abord très superficiel devient de plus en plus profond, accélérant l'émission de débris par l'intermédiaire de fissures et parallèlement la protection de l'alliage de titane.

II.1.5 - Passage au contact plan/plan

Tous les résultats exposés précédemment, ainsi que leurs interprétations, sont relatifs au contact cylindre sur plan. Le passage au contact plan sur plan permet de se rapprocher des conditions réelles de contact rencontrées à l'interface métal-polymère ou métal-os des tiges de prothèses articulaires. En effet, la géométrie du contact joue un rôle important quant aux processus de dégradations et le contact plan sur plan, plus fermé que le contact cylindre sur plan, modifie le comportement du troisième corps en limitant l'évacuation des débris (30). Nous verrons que cette évolution accélère l'usure et modifie le comportement en fretting des matériaux en contact.

a) - Conditions expérimentales

Les conditions expérimentales utilisées pour l'étude du contact plan sur plan, sont choisies telles que la pression dans le contact soit inférieure à 6 MPa dans le but d'obtenir une dégradation du TA6V :

PMMA : plan
 TA6V : plan
 Force normale : 32 N
 Déplacement : $\pm 40 \mu\text{m}$
 Fréquence : 1 Hz

Tous les essais sont réalisés en solution de Ringer.

La surface réelle du contact ne peut être mesurée qu'après le fretting par analyse d'image, grâce au contraste existant sur l'ensemble de la surface de l'échantillon métallique entre les zones qui ont réellement frotté et les zones non endommagées (Exemple sur la figure 50). A partir de l'ensemble des essais réalisés, nous pouvons estimer la surface du contact à $25 \pm 5 \text{ mm}^2$ (surface totale de l'échantillon égale à 135 mm^2), ce qui donne une pression dans le contact d'environ 1,5 MPa.

b) - Évolution du comportement en fonction du nombre de cycles

Dès la mise en frottement, le coefficient de frottement évolue très rapidement (Figure 51) de 0,3 à 0,7, valeur à laquelle il se stabilise à partir de 1500 cycles. On observe également vers 15 000 cycles un léger arrondissement de la forme des courbes force-déplacement, qui n'était pas observé pour un contact cylindre sur plan soumis à des sollicitations équivalentes (Figure 52).

Parallèlement, le potentiel libre de corrosion du TA6V chute et se stabilise à $-600 \pm 10 \text{ mV/ECS}$. Cette valeur est proche de celle observée en cylindre sur plan sous une pression maximale de 1,5 MPa. Cependant, dès 20 000 cycles, l'arrêt des essais de fretting et l'ouverture du contact provoque une chute du potentiel de corrosion de -600 à -740 mV/ECS (Figure 51). L'ouverture provoque également l'échappement de bulles piégées dans le contact.

Pour le contact plan sur plan, la valeur de la pression nécessaire pour provoquer une dépassivation du TA6V supérieure ou égale à -700 mV/ECS et un dégagement gazeux est plus faible qu'en cylindre sur plan. D'autre part, il est également notable qu'au delà de 20 000 cycles,

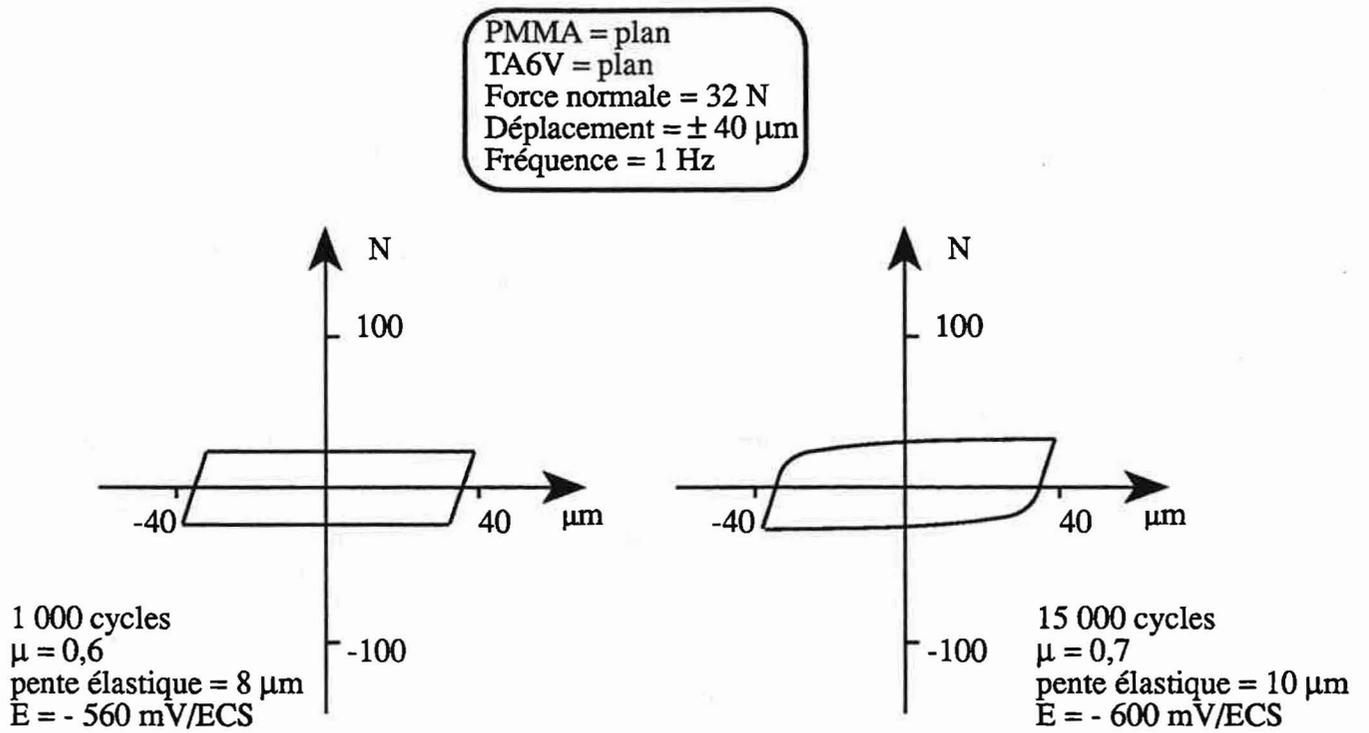
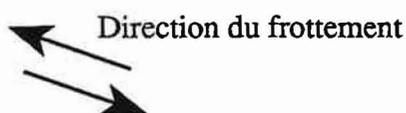
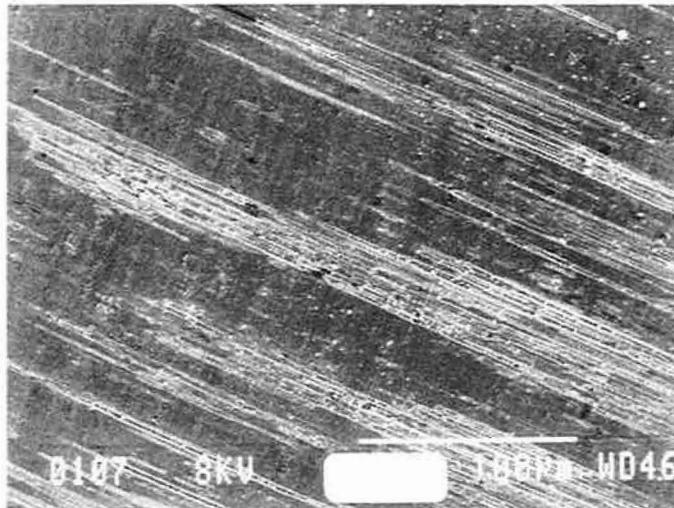


Figure 52 - Courbes FD à 1 000 et 15 000 cycles pour le contact plan (PMMA) sur plan (TA6V). Solution de Ringer



PMMA = plan
 TA6V = plan
 Force normale = 32 N
 Déplacement = $\pm 40 \mu\text{m}$
 Fréquence = 1 Hz

Figure 53 - Surface du TA6V après 10 000 cycles de fretting en solution de Ringer
 Contact plan sur plan. Apparition de rayures à la surface du TA6V

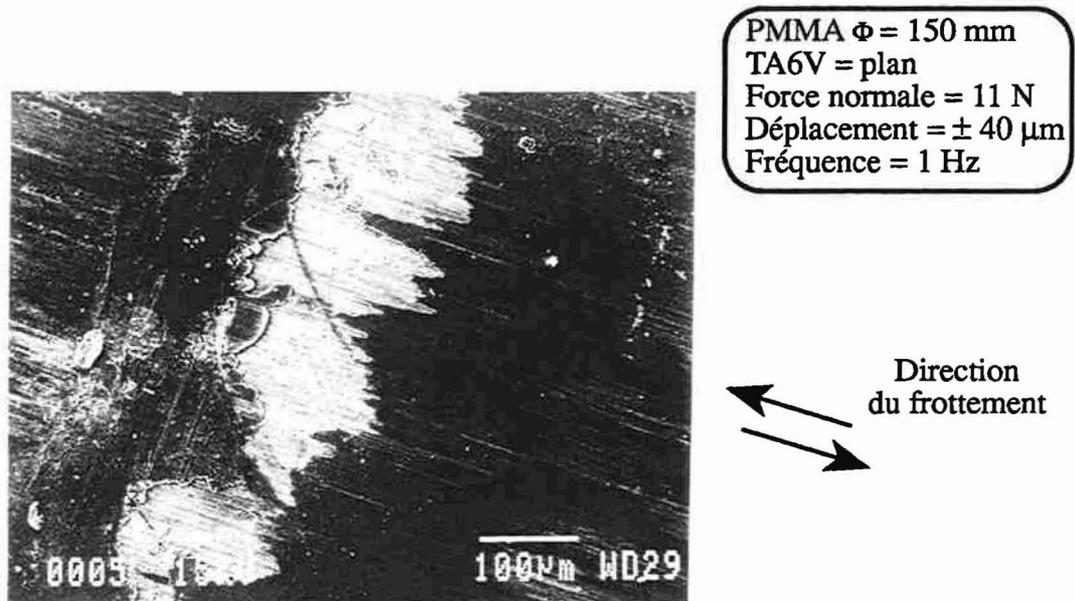


Figure 54 - Surface du PMMA après 10 000 cycles de fretting plan sur plan en solution de Ringer. Aspect du centre du contact avec décollement de particules de PMMA et début d'accumulation des débris

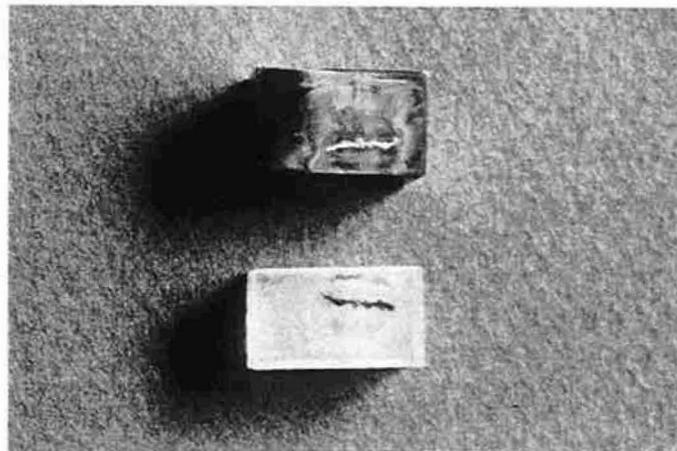


Figure 55 - Echantillons en TA6V et PMMA après 100 000 cycles de fretting plan sur plan en solution de Ringer.

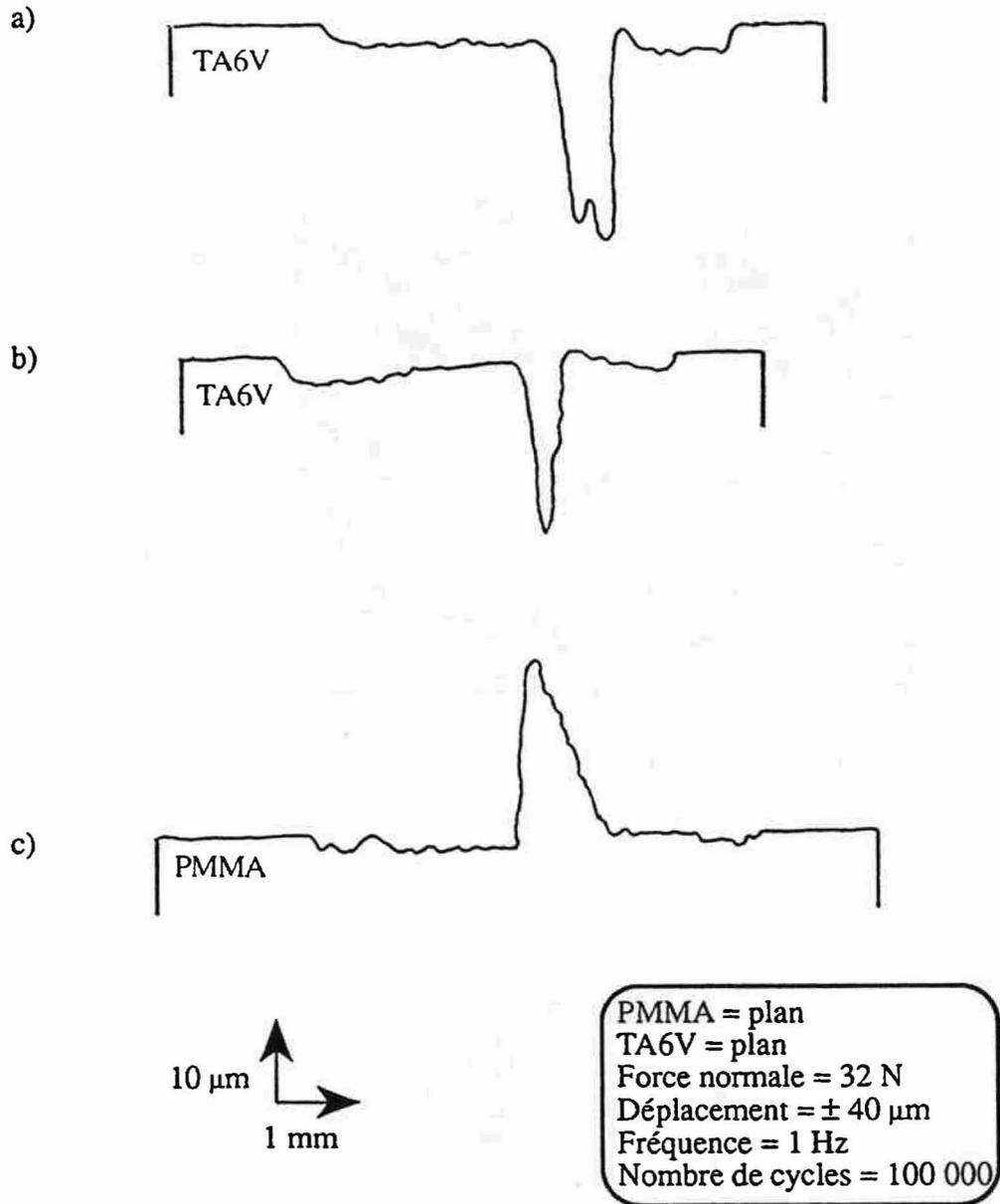
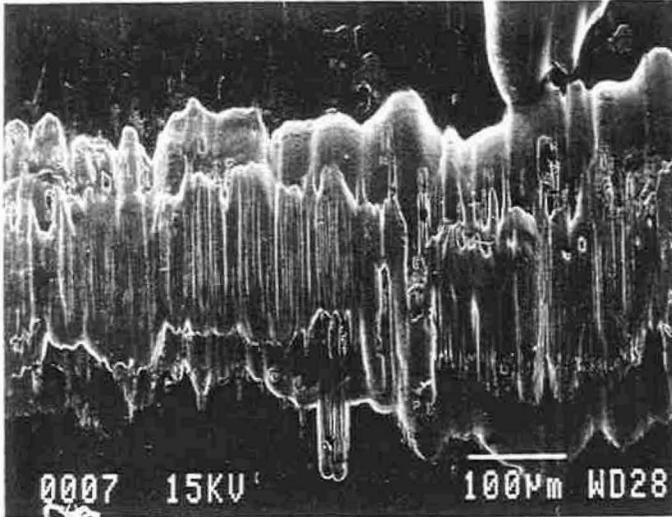


Figure 56 - Profils de rugosité après fretting en solution de Ringer
 a) surface du plan au milieu du contact (TA6V)
 b) surface du plan en bordure du contact (TA6V)
 c) Surface du plan au milieu du contact (PMMA)

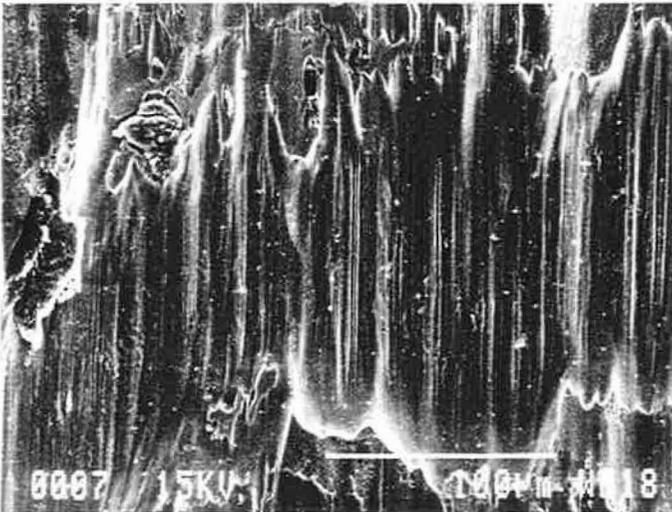
PMMA = plan
 TA6V = plan
 Force normale = 32 N
 Déplacement = $\pm 40 \mu\text{m}$
 Fréquence = 1 Hz



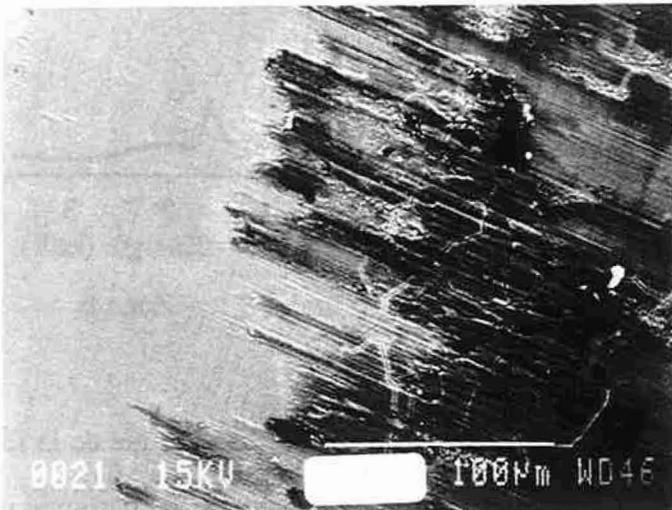
a) Aspect microscopique de la tranche formée au centre du contact



Direction du frottement



b) Détail du cliché précédent. Mise en évidence de particules arrachées au TA6V.



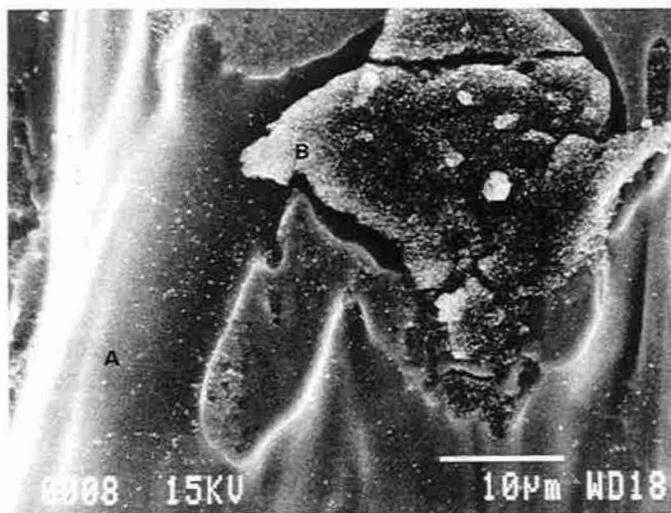
Direction du frottement

c) Débris à l'aspect craquelé en bordure de la zone de frottement.

Figure 57 - Observation des surfaces en TA6V après fretting plan sur plan en solution de Ringer.

Zone A

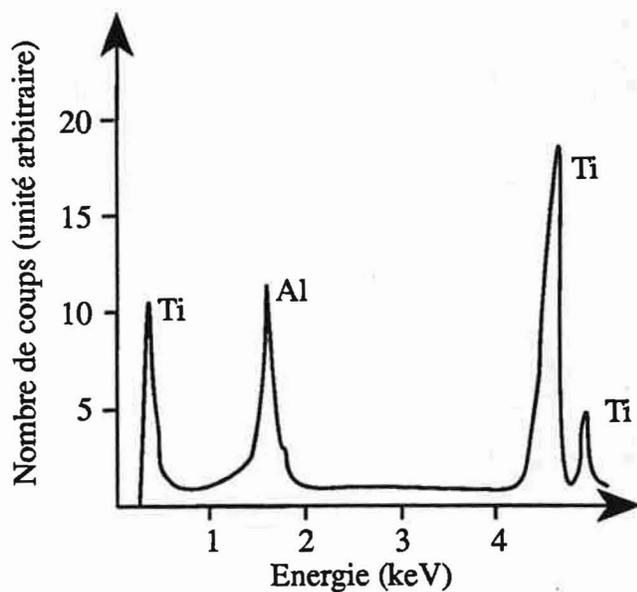
Zone B



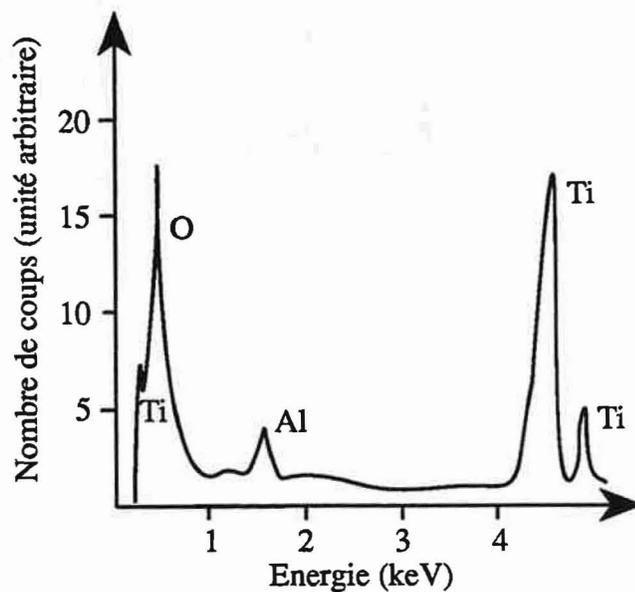
a)



PMMA = plan
TA6V = plan
Force normale = 32 N
Déplacement = $\pm 40 \mu\text{m}$
Fréquence = 1 Hz



Zone A



Zone B

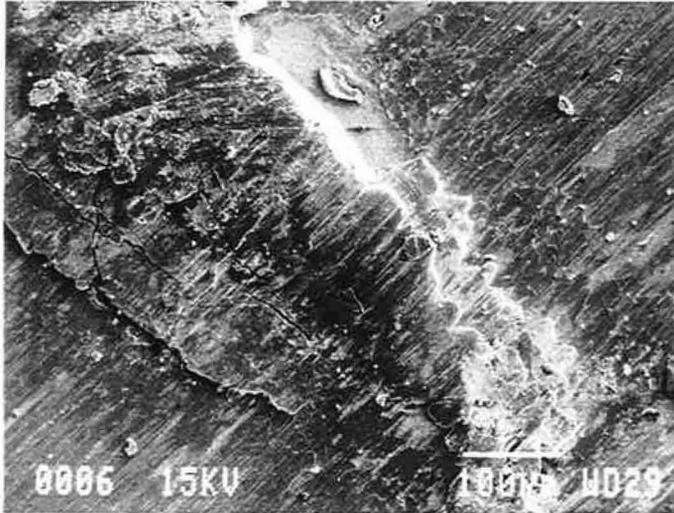
b)

Figure 58 - Mise en évidence par micro-analyse X dispersive en énergie de la formation de particules riches en oxygène dans la tranchée de l'échantillon en TA6V.

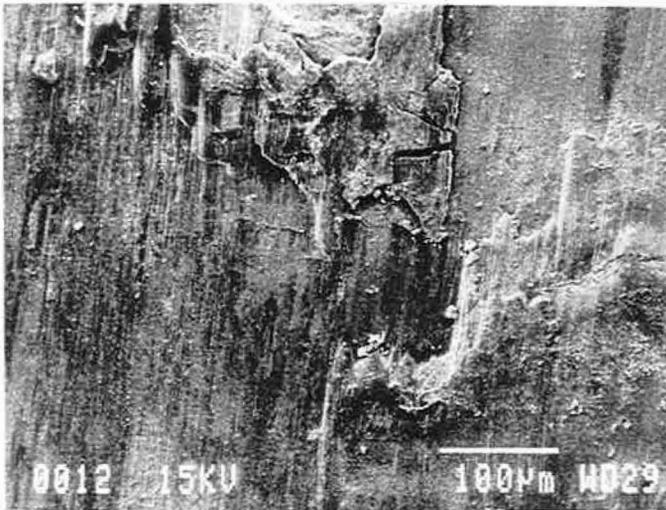
a) vue des zones analysées : zone A, surface non oxydée; zone B, particule d'oxydes
b) spectres relatifs à la zone A et à la zone B

PMMA = plan
 TA6V = plan
 Force normale = 32 N
 Déplacement = $\pm 40 \mu\text{m}$
 Fréquence = 1 Hz

↔ Direction
 du frottement

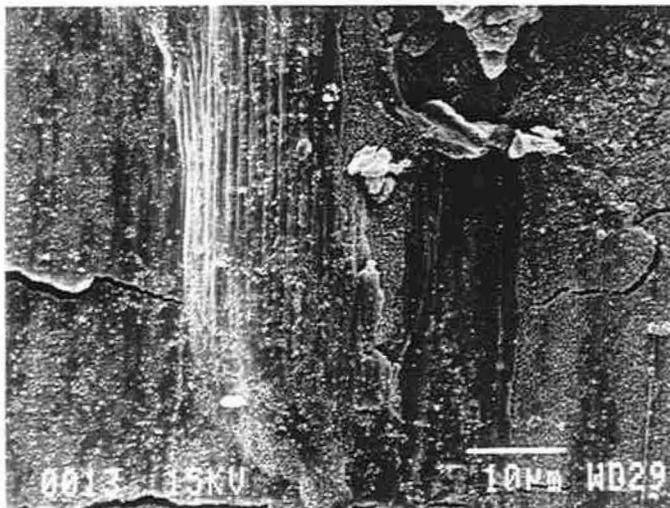


a) Centre de la zone de frottement "en relief".
 Zone riche en titane et oxygène.



b) Limite inférieure de la zone en relief. Transition avec le reste de la plage de frottement

↕ Direction
 du frottement



c) Détail du cliché précédent. Mise en évidence de microfissures perpendiculaires à la direction du déplacement.

Figure 59 - Observation des surfaces en PMMA après fretting plan sur plan en solution de Ringer.

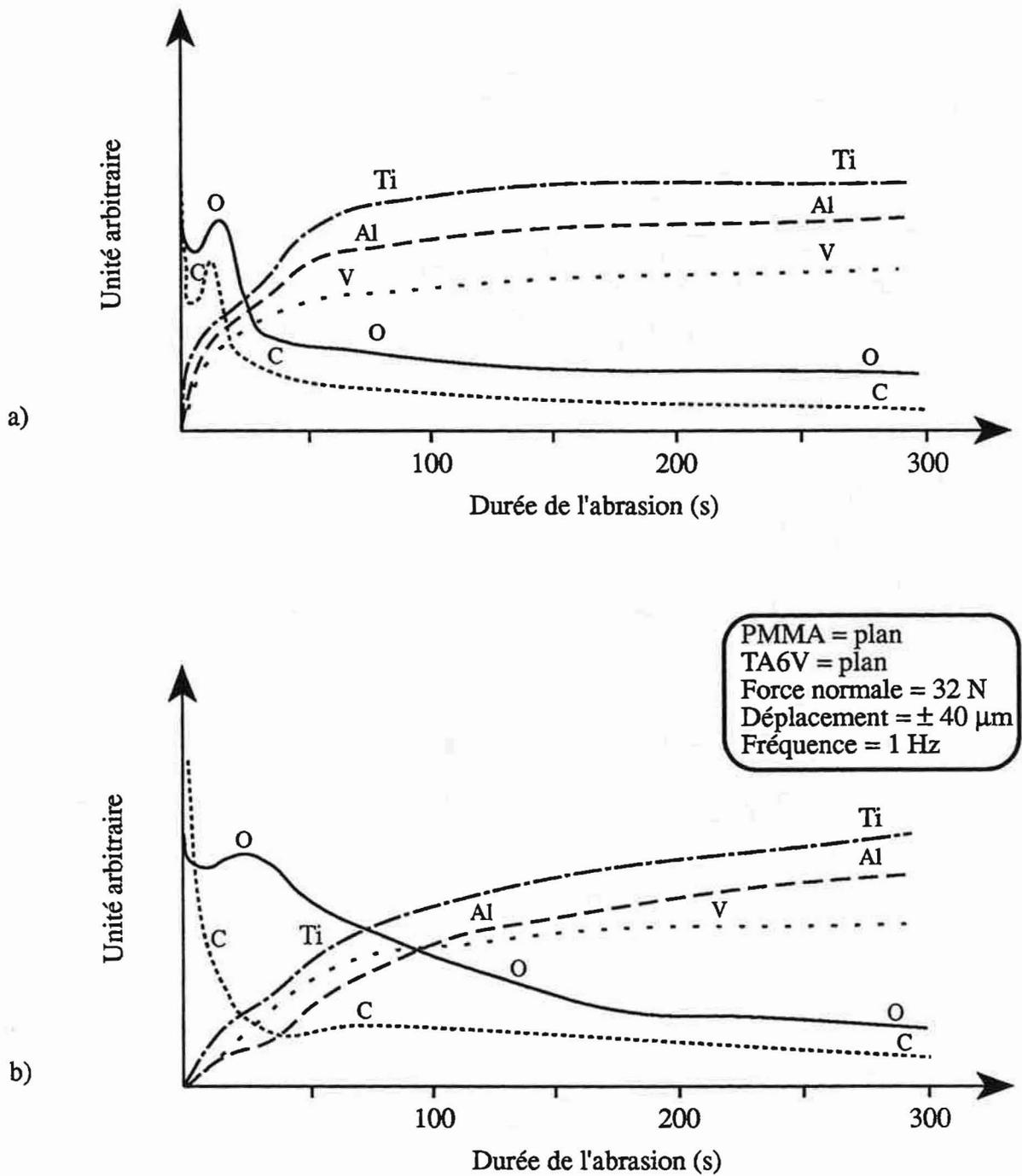


Figure 60 - Spectres SDL de la surface en TA6V. a) Echantillon témoin non frotté
b) Echantillon après 100 000 cycles de fretting plan sur plan. Solution de Ringer

la géométrie du contact provoque une modification du potentiel libre mesuré. Ce n'est plus le potentiel libre de la zone activée par le fretting. Il s'agit d'un potentiel mixte, lié à l'existence d'un couplage galvanique entre la zone active (générée par le fretting) et la zone passive (sans frottement) avec une forte chute ohmique. Le potentiel mesuré est en fait celui de la cathode pendant le frottement et celui de l'anode à l'ouverture du contact. Comme nous allons le voir dans les paragraphes suivants, l'ensemble de ces phénomènes est relié à une aggravation de l'endommagement des surfaces.

c) - Observation des surfaces après ouverture du contact

A 10 000 cycles, de fines rayures sont apparues à la surface du TA6V (Figures 50, 53). Par ailleurs, la surface du PMMA apparaît rayée avec, au centre du contact, une zone d'usure importante où l'on observe le décollement de particules et un début d'accumulation de débris piégés par le relief ainsi créé (Figure 54).

A 100 000 cycles, les deux surfaces sont fortement endommagées. Le centre du contact montre sur le TA6V une "tranchée" profonde visible à l'oeil nu (Figure 55) et confirmée par profilométrie (Figure 56). Tout autour des surfaces endommagées, on remarque une forte coloration (essentiellement bleue et violette). Par opposition, la surface du PMMA présente, toujours au centre du contact, une zone noire en relief (Figure 56), beaucoup plus importante que celle observée en contact cylindre sur plan sous 3 MPa (Figure 44).

Les observations en microscopie à balayage de la surface du TA6V sont particulièrement intéressantes. La figure 57a montre la tranchée creusée dans le TA6V. Elle présente un aspect très tourmenté avec de profondes rayures. Le détail du centre du contact met en évidence la présence de particules (Figure 57b). Les analyses par microsonde X dispersives en énergie montrent que ces particules sont riches en oxygène, alors que la surface endommagée environnante est du métal peu oxydé (Figure 58). Le reste de la zone de frottement présente de plus fines rayures et, en bordure, des débris à l'aspect craquelé composés essentiellement de titane, mais aussi de carbone (provenant du PMMA) et d'oxygène (Figure 57c).

Parallèlement, la zone en relief sur le PMMA présente un aspect craquelé (Figures 59a et b). L'analyse X dispersive en énergie révèle la présence de titane (spectre semblable à celui de la figure 46). De petites fissures apparaissent également en bordure de la zone centrale en relief (figure 59c), sans doute dues aux fortes pressions locales créées par l'accumulation de débris. Il est possible d'attribuer à l'apparition de ces fissures le léger arrondissement des courbes force-déplacement observé vers 15 000 cycles.

d) - Analyse des surfaces de frottement. Mise en évidence du 3^e corps et de son rôle

Les observations au MEB nous ont déjà montré que la surface du TA6V présente des traces d'oxydes de titane au centre du contact. De même, il y a du titane en quantité importante dans la zone noire en relief sur le PMMA. L'analyse par spectrométrie à décharge lumineuse de la zone de frottement confirme une importante oxydation de la surface du TA6V (Figure 60). La réalisation de spectres de diffraction par rayons X révèle la présence de TiO₂ (rutile) aussi bien sur le TA6V que sur le PMMA (Figure 61).

Le fretting provoque donc la formation d'un troisième corps composé de débris mixtes de polymère et d'oxydes de titane TiO₂. Or, les débris de TiO₂ formés sont plus durs que la surface de l'alliage de titane TA6V (84). Il est alors possible, à partir des observations microscopiques et de la mise en évidence de la composition du troisième corps, de proposer un mécanisme d'usure des surfaces (Figure 62) :

1 - Accommodation des surfaces : augmentation du coefficient de frottement, chute du potentiel, apparition des premières rayures.

2 - Arrachement de fines particules du PMMA au centre du contact, début du piégeage des débris d'usure.

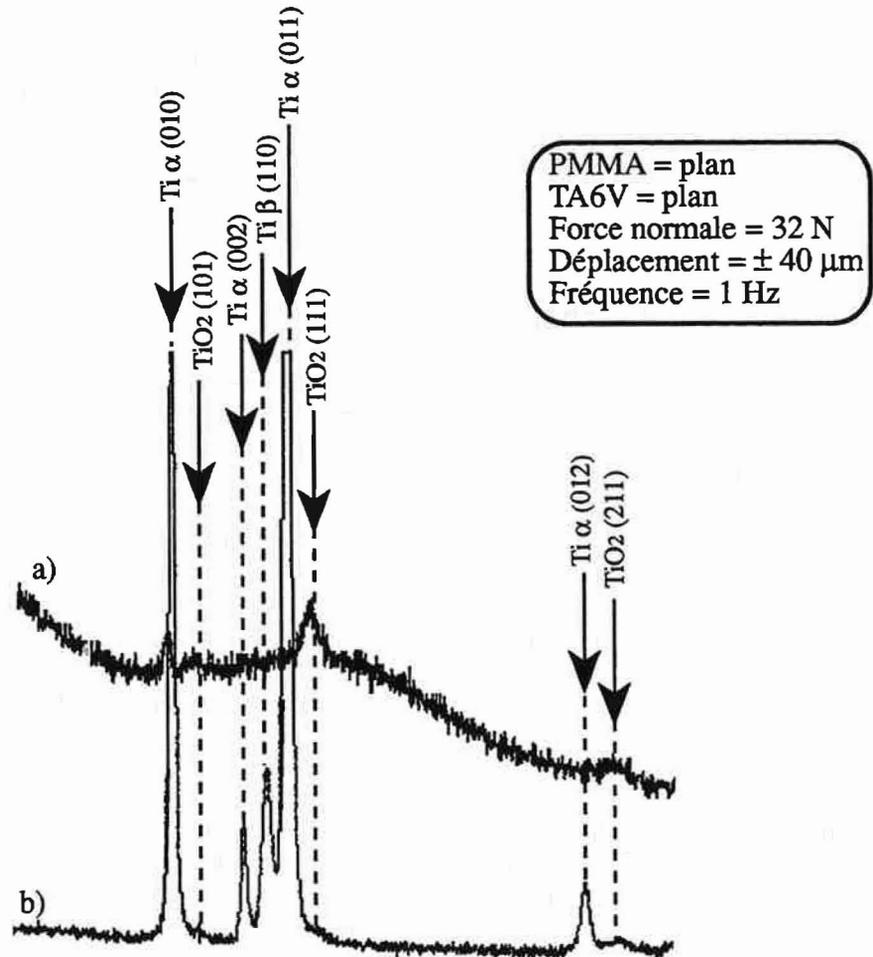


Figure 61 - Spectres de diffraction sur les échantillons en PMMA (a) et TA6V (b) dans le domaine angulaire $2\theta = 38$ à 68° ($\lambda = 1,7893 \text{ \AA}$, raie $K\alpha$ du Co), après 100 000 cycles de fretting en solution de Ringer.

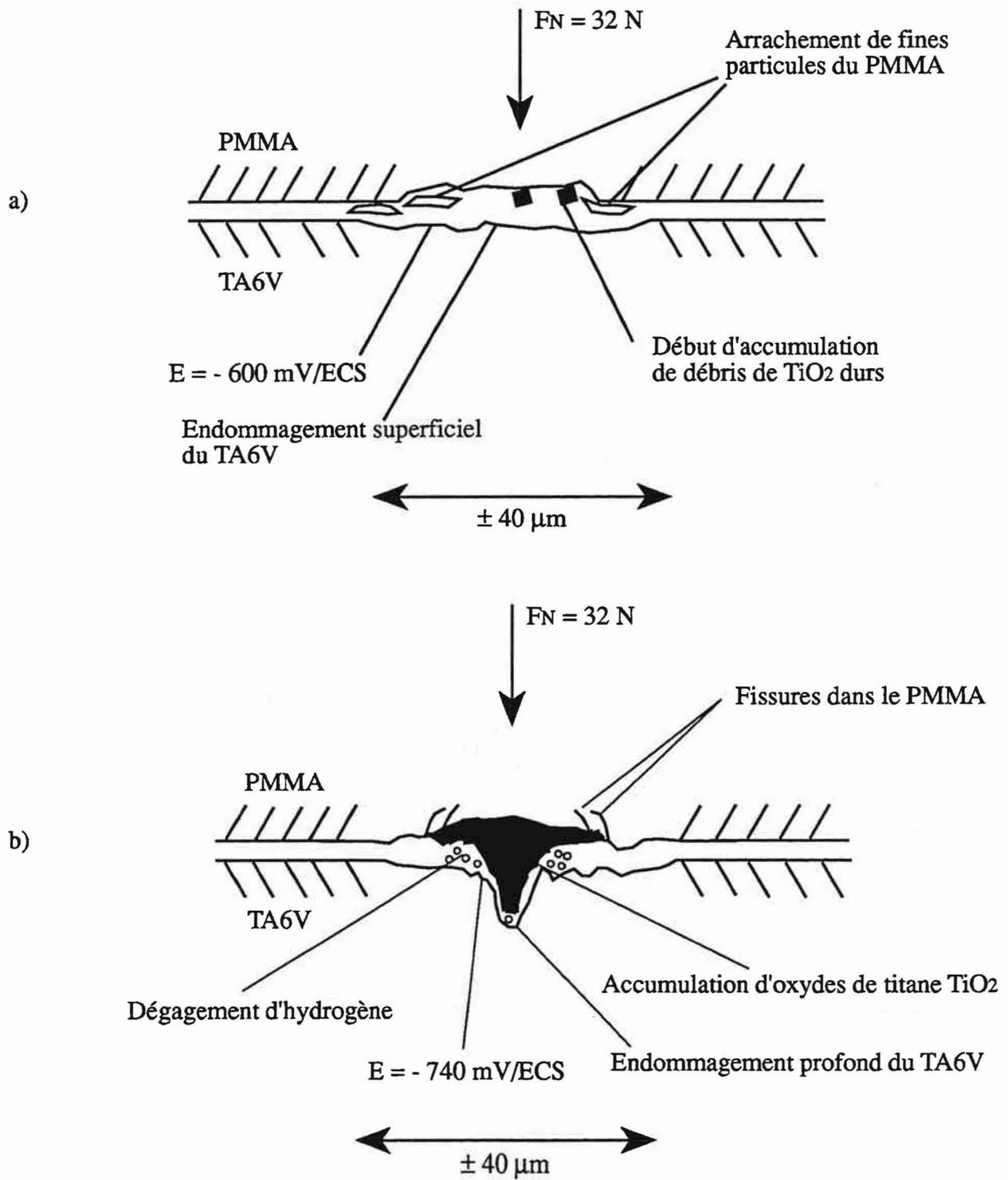


Figure 62 - Mécanisme de dégradation des surfaces dans un contact plan sur plan, TA6V / PMMA. a) Après 10 000 cycles de fretting. b) Après 100 000 cycles de fretting

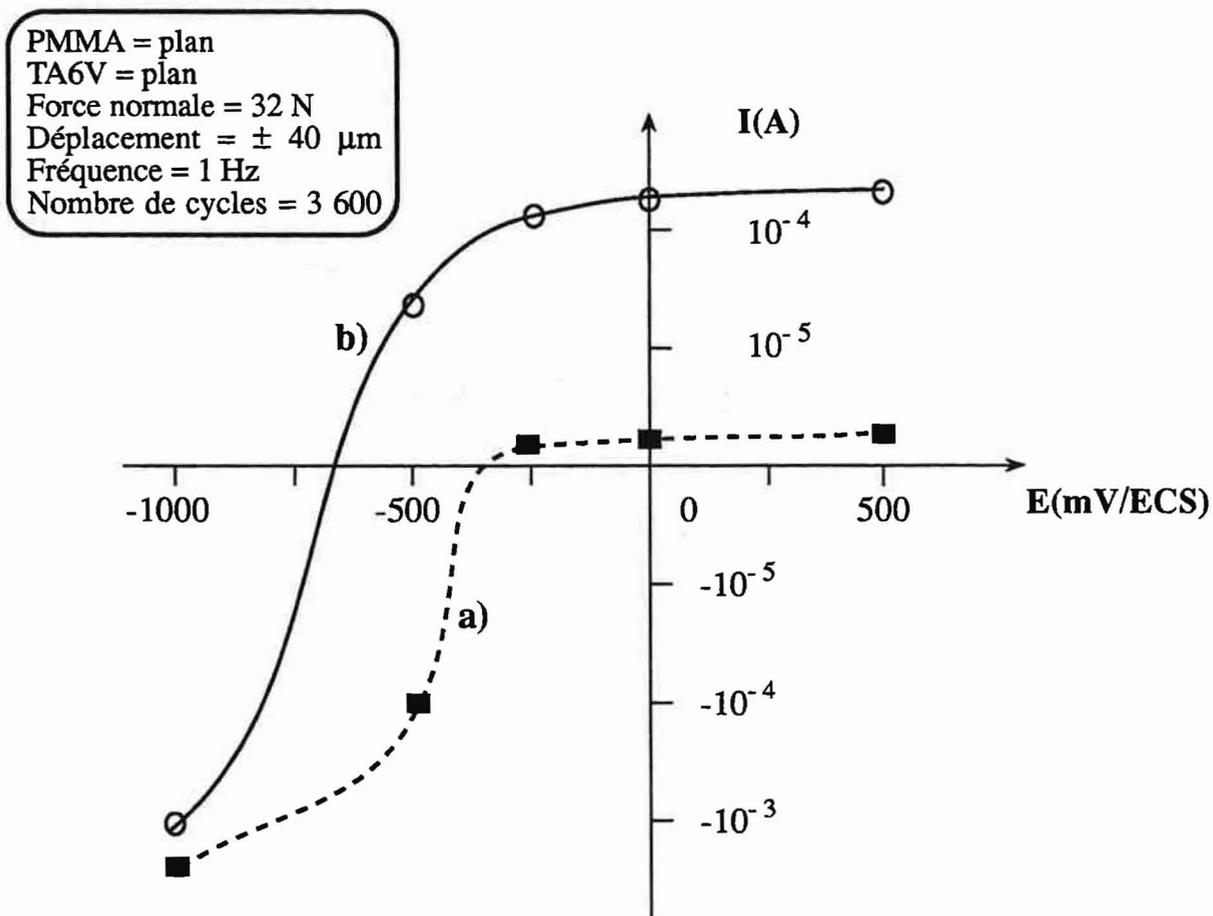


Figure 63 - Fretting à potentiel imposé. Evolution du courant de corrosion I en fonction du potentiel imposé E.
 a) Echantillon statique. b) Echantillon après une heure de fretting

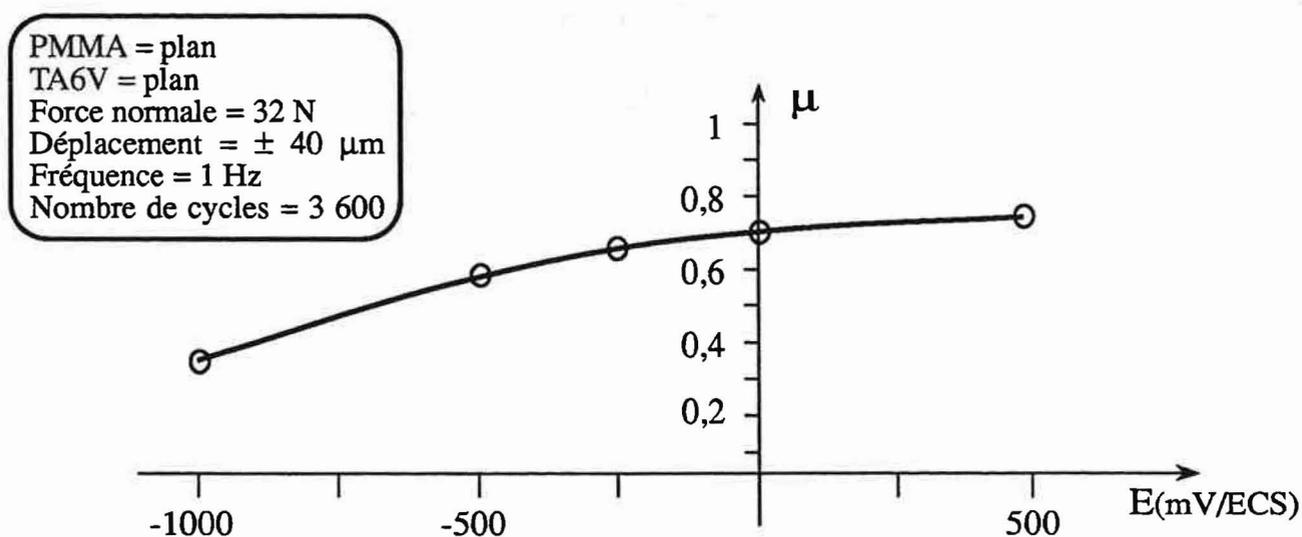


Figure 64 - Fretting à potentiel imposé. Evolution du coefficient de frottement en fonction du potentiel imposé après une heure de fretting

3 - Accumulation des débris au centre du contact : les débris durs de TiO_2 provoquent l'abrasion accélérée du TA6V avec une chute locale du potentiel de corrosion et un dégagement d'hydrogène. Quelques microfissures apparaissent dans le PMMA dues aux fortes pressions locales provoquées par le piégeage des débris.

L'apparition d'un liseré coloré autour de la surface du contact, ainsi que la formation importante de TiO_2 sont les signes que les phénomènes de corrosion du TA6V sont des phénomènes majeurs de la dégradation. C'est dans le but de mieux comprendre leur mécanisme et leur importance que nous nous proposons maintenant de réaliser une étude électrochimique du contact.

II.1.6 - Étude électrochimique du contact plan sur plan

Lors des essais plan sur plan en solution de Ringer, nous avons effectué la mesure systématique du potentiel libre de corrosion du TA6V. Il nous a permis de mettre en évidence l'endommagement de la surface métallique et l'apparition de phénomènes majeurs de corrosion. Avant d'envisager les mécanismes de la dégradation électrochimique du TA6V à potentiel libre, nous avons réalisé une étude du comportement en fretting à potentiel imposé. Les interprétations de ces essais restent délicates car le fait d'imposer un potentiel modifie les mécanismes du frottement corrosion. En effet, il est couramment admis que, lors du frottement à potentiel libre sur un échantillon métallique, la zone qui frotte effectivement se comporte comme une anode et la surface avoisinante comme une cathode. Un même potentiel imposé à ces deux surfaces ne peut reproduire de tels mécanismes. Cependant, ces essais permettent de mettre en évidence que le frottement provoque une diminution du potentiel de corrosion et une augmentation des courants de corrosion.

a) - Fretting à potentiel imposé (85)

Les essais à potentiel imposé variable (de - 1000 à 500 mV/ECS) sont réalisés dans les mêmes conditions de fretting qu'à potentiel libre :

PMMA : plan
 TA6V : plan
 Force normale : 32 N
 Déplacement : $\pm 40 \mu\text{m}$
 Fréquence : 1 Hz

Dès la mise en solution, un potentiel est imposé au TA6V par l'intermédiaire d'un potentiostat et d'une contre-électrode. Après stabilisation pendant 30 minutes et lecture du courant de corrosion I sans frottement (mesure statique), l'essai de fretting est démarré. On mesure alors le courant de corrosion et le coefficient de frottement après une heure de fretting. L'opération est renouvelée pour un autre potentiel, à l'aide de nouveaux échantillons. Les courbes du courant de corrosion ou du coefficient de frottement en fonction du potentiel imposé sont alors tracées point par point (Figures 63 et 64).

L'allure des courbes des figures 63 et 64 et leur comparaison avec l'observation des surfaces après fretting montre que :

- pour un potentiel imposé de - 1000 mV/ECS (réaction anodique de dissolution du métal ralentie), il n'y a pas d'usure de la surface du TA6V. Le coefficient de frottement reste faible et stable ($\mu = 0,4$) ;

- lorsque le potentiel imposé est plus élevé ($E = - 500 \text{ mV/ECS}$, dissolution du titane possible), le fretting favorise la dissolution du titane. Le courant de corrosion augmente fortement et devient positif, alors qu'il est encore négatif à l'état statique. Un endommagement de la surface du TA6V est noté. Il y a parallèlement une élévation du coefficient de frottement ($\mu = 0,6$) ;

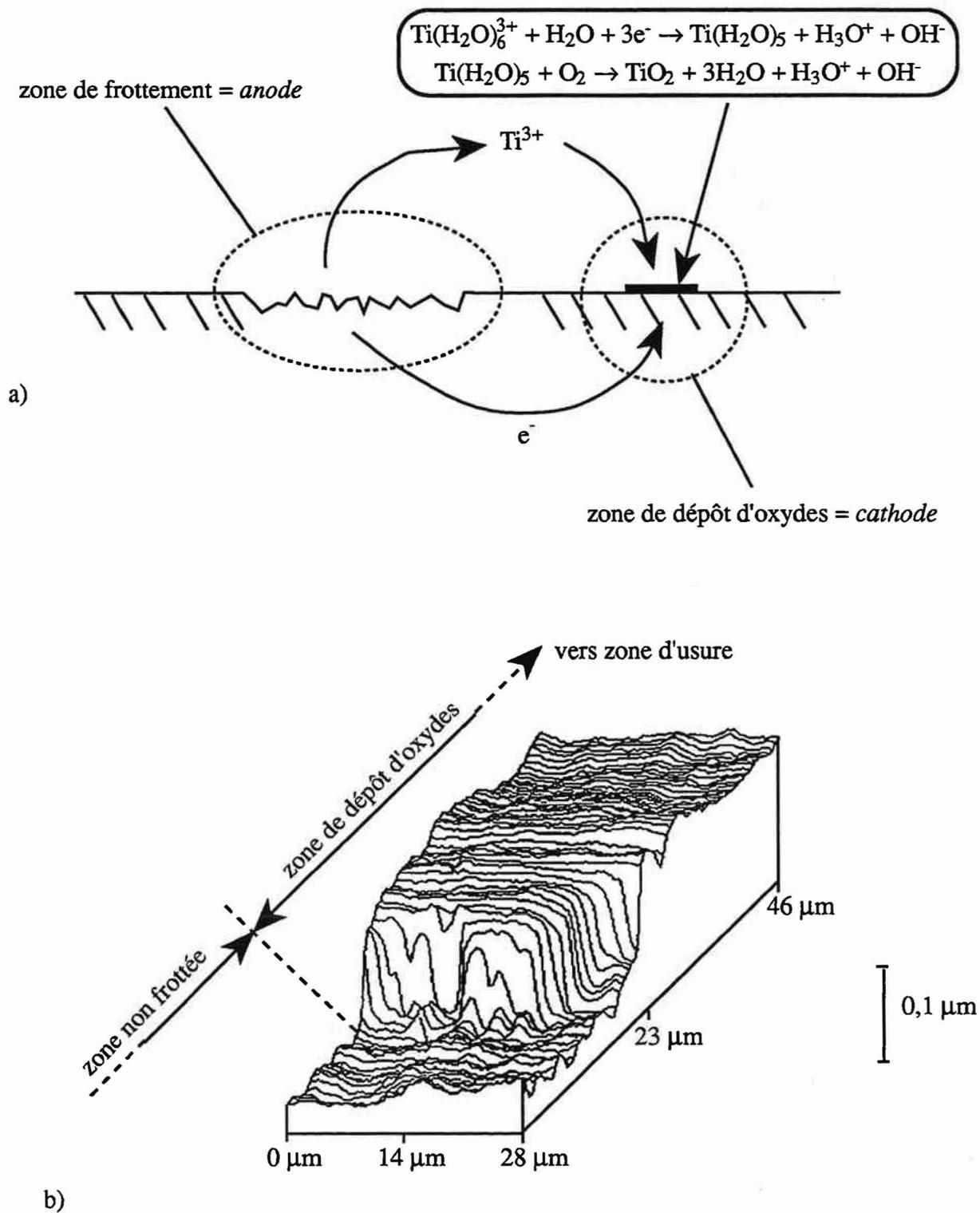


Figure 65 - Mécanisme du dépôt des oxydes métalliques en bordure de la zone de frottement. a) mécanisme électrochimique proposé. b) mise en évidence du dépôt par profilométrie optique

- au dessus de - 250 mV/ECS, un état stationnaire est atteint et le courant de corrosion est 100 fois plus grand lors de la mesure en fretting que lors de la mesure statique.

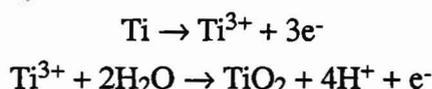
Remarque :

Le passage dans le domaine anodique du courant de corrosion en fretting se situe vers -700 mV/ECS corroborant les mesures réalisées à potentiel libre.

Ces phénomènes montrent que lorsque la surface de l'échantillon est protégée cathodiquement (dissolution du métal ralentie) et que les réactions d'oxydation du métal sont thermodynamiquement impossibles, l'usure du TA6V disparaît. Seul un endommagement très superficiel du PMMA subsiste. Inversement, un courant anodique provoque l'augmentation de la dissolution du titane ainsi qu'une élévation du coefficient de frottement. L'endommagement des surfaces est très semblable à celui observé en potentiel libre. L'activation de la corrosion par le fretting confirme l'importance de la contribution électrochimique lors de l'usure du TA6V, un blocage de ces phénomènes stoppant la dégradation.

b) - Proposition de mécanisme électrochimique de la dégradation du TA6V à potentiel libre

A potentiel libre, lorsque la surface du TA6V n'est pas protégée cathodiquement, l'élimination du film passif par le fretting provoque la dissolution anodique du métal et son oxydation suivant la séquence (84) :



La production de l'oxyde de titane dur et son piégeage dans le contact expliquent alors la poursuite de la dégradation du TA6V et la concentration de l'usure au centre du contact. Lorsque le potentiel de corrosion atteint un potentiel inférieur à - 700 mV/ECS, une partie des électrons produits par la réaction anodique est consommée par la réduction de l'eau dans le contact selon la réaction déjà mentionnée :



Cependant, une partie de la réaction cathodique a également lieu en dehors de la zone d'usure, à la surface libre et aérée du TA6V selon le mécanisme proposé sur la figure 65. En effet, les cations métalliques (Ti^{3+}) qui parviennent à s'échapper du contact précipitent autour de la zone d'usure et viennent former un dépôt d'oxydes colorés extrêmement mince (épaisseur $\approx 0,2 \mu\text{m}$) que nous avons pu mettre en évidence par profilométrie optique 3D [Cf. annexe 2 (72)] (Figure 65).

Il serait intéressant, à ce stade, de pouvoir étudier le pH réel de la solution dans le contact. En effet, une baisse du pH dans le contact doit accélérer la dissolution du métal (49, 53). Cependant, il est possible de penser que la consommation d'une partie des protons par la réaction de réduction (dégagement gazeux) permet d'éviter une acidification trop catastrophique de la solution dans le contact. Des mesures du pH réel seraient nécessaires pour confirmer cette hypothèse.

L'ensemble des phénomènes électrochimiques observés sont comparables pour les contacts plan sur plan et cylindre sur plan lorsque la pression dans le contact est inférieure à 6 MPa. Quelques différences sont cependant notées. C'est dans le but de les mettre en évidence que nous nous proposons maintenant de comparer brièvement les deux contacts qui présentent les comportements les plus proches.

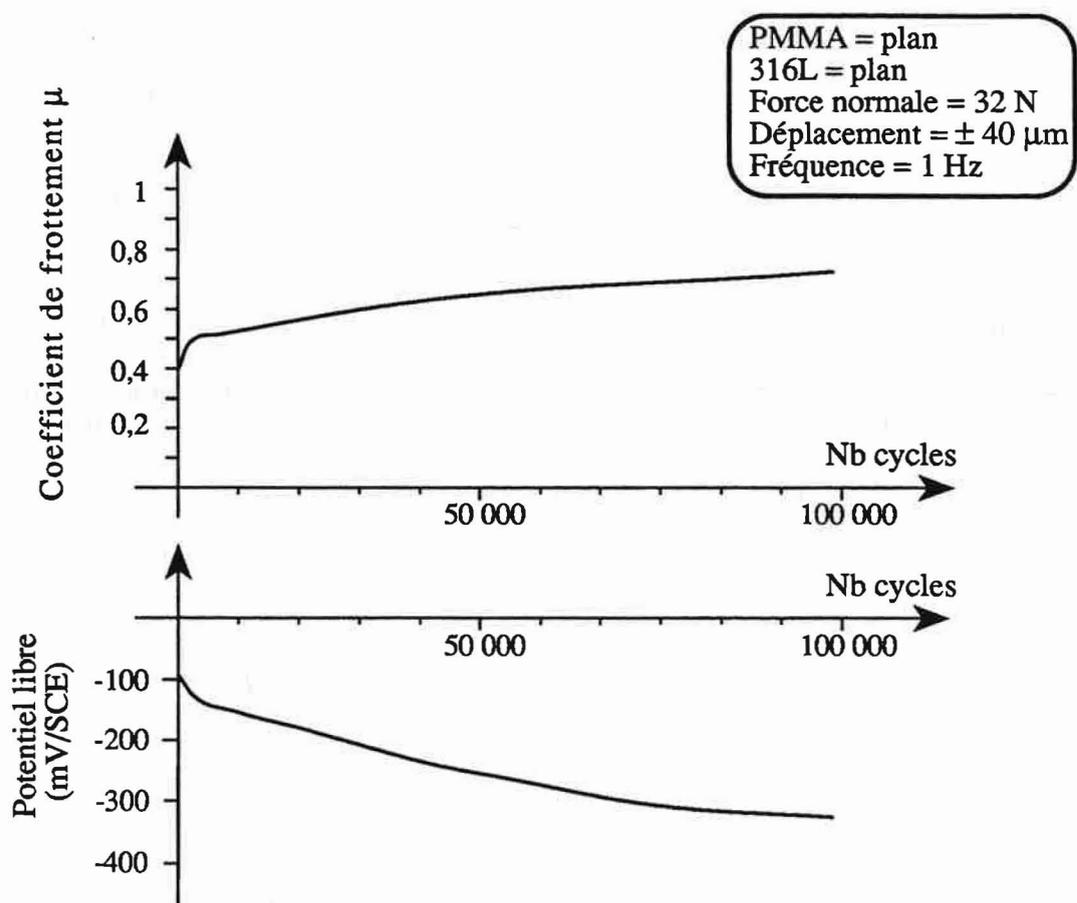


Figure 66 - Evolution du coefficient de frottement μ et du potentiel de corrosion E en fonction du nombre de cycles. Contact plan (PMMA) sur plan (316L). Solution de Ringer.

c) - Comparaison des comportements du contact plan sur plan et cylindre (PMMA) sur plan (TA6V) à faible pression de contact ($P_{max} = 3 \text{ MPa}$)

Les phénomènes de dégradation électrochimique du TA6V sont dans l'ensemble semblables pour les deux contacts. Cependant, bien que la pression soit plus forte, ils sont cependant moins marqués dans le cas cylindre sur plan et présentent quelques différences :

- piégeage des débris plus faibles;
- dégagement de l'hydrogène visible pendant le fretting;
- potentiel libre de corrosion de la zone activée par le fretting plus élevé.

L'évacuation même partielle des débris d'usure du contact cylindre sur plan ralentit l'endommagement. En effet, les fortes pressions locales engendrées par le piégeage n'apparaissent pas ici. Nous avons vu (Figure 47) que l'on pouvait facilement décoller le troisième corps formé sur le cylindre en PMMA. Ce n'est pas le cas dans le contact plan sur plan où le passage dans un bac à ultra-sons s'avère inefficace, montrant la forte adhésion du troisième corps sur le PMMA. L'augmentation des pressions locales dans le contact plan sur plan par l'intermédiaire des débris durs piégés provoque une accélération importante de la dégradation du TA6V. Cette accélération est mise en évidence par le potentiel de corrosion très bas à l'ouverture du contact ainsi que par la profondeur de l'endommagement du TA6V.

II.2 - Contact polyméthacrylate de méthyle / acier inoxydable 316 L

Nous venons de mettre en évidence l'endommagement par fretting de contacts TA6V sur PMMA. En effet, c'est essentiellement avec les alliages de titane que les problèmes de fretting ont été observés in-vivo par les chirurgiens orthopédistes. Cependant, les autres métaux et alliages utilisés en orthopédie peuvent également être sensibles au fretting corrosion. Par exemple des endommagements par fretting sont depuis longtemps mis en évidence au niveau d'assemblages vis-plaques en acier inoxydable. Le but de cette comparaison avec le contact PMMA sur 316 L est de mettre en évidence qu'il peut également y avoir un endommagement par fretting-corrosion dans un contact polymère/acier inoxydable et de comprendre pourquoi ces dégradations ne sont pas facilement visibles in-vivo. Nous verrons ensuite, à travers l'étude d'un contact cylindre (PMMA) sur plan (316 L) qu'il existe une transition entre le frottement de grande amplitude et le fretting.

II.2.1 - Contact plan sur plan

a) - Conditions expérimentales

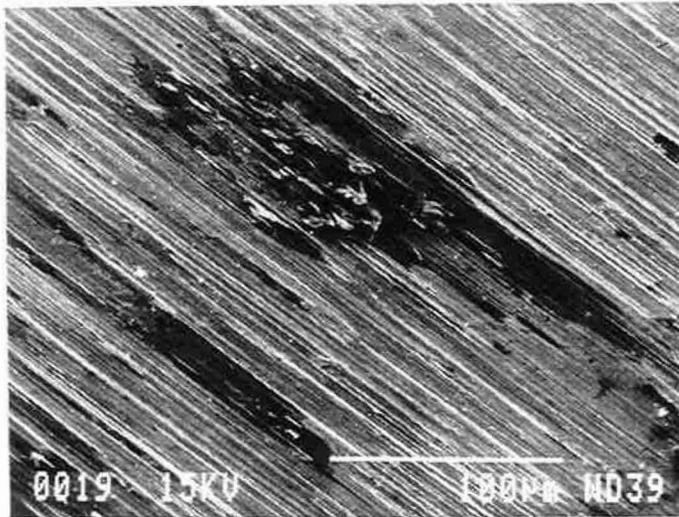
Les conditions expérimentales sont choisies équivalentes à celles du contact TA6V sur PMMA, plan sur plan étudié dans les paragraphes précédents :

316 L et PMMA : plans
 Force normale : 32 N
 Déplacement : $\pm 40 \mu\text{m}$
 Fréquence : 1 Hz

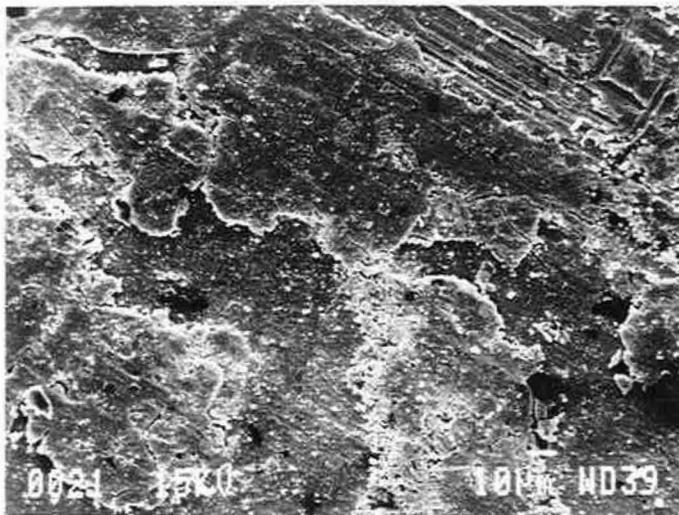
Les essais sont toujours réalisés en solution de Ringer et la surface réelle du contact mesurée par analyse d'image. Cette surface varie peu par rapport au contact TA6V/PMMA ($20 \pm 5 \text{ mn}^2$).

Une stabilisation du potentiel libre de 30 min précède l'essai de fretting. Le potentiel du 316L se stabilise alors autour de -100 mV/ECS

PMMA = plan
 316L = plan
 Force normale = 32 N
 Déplacement = $\pm 40 \mu\text{m}$
 Fréquence = 1 Hz



a) Surface du centre de la zone de frottement. Détachement de particules d'oxydes.



b) Surface du PMMA. Centre de la zone de frottement. Aspect du troisième corps.

Figure 67 - Surfaces du 316L et du PMMA après 100 000 cycles de fretting plan sur plan en solution de Ringer.

b) - Évolution du comportement en fonction du nombre de cycles

Dès la mise en fretting, le coefficient de frottement passe de 0,4 à 0,5 puis il augmente très progressivement au cours de l'essai jusqu'à $\mu = 0,7$ à 100 000 cycles (Figure 66). Parallèlement, le potentiel de corrosion chute lentement, passant de -100 à -300 mV/ECS en 70 000 cycles puis se stabilisant à moins de -300 mV/ECS. Lors de l'ouverture du contact, on n'observe pas de chute du potentiel de corrosion. La lecture réalisée pendant le fretting correspond bien à la valeur réelle du potentiel libre de la surface en frottement. D'autre part, en comparant avec le contact TA6V/PMMA soumis à des sollicitations identiques, on notera que l'évolution de l'endommagement est ici beaucoup plus progressive. Il n'y a pas de dépassivation brutale des surfaces. Cependant, la lente diminution du potentiel s'accompagne toujours d'une augmentation du coefficient de frottement.

Les courbes force-déplacement présentent tout au long de l'essai un aspect de quadrilatère très stable avec une pente élastique constante d'environ 10 μm , traduisant un glissement total des surfaces pendant toute la durée des essais.

c) - Observations et analyses des surfaces après ouverture du contact

Les deux échantillons présentent d'importants phénomènes d'endommagement des surfaces :

- zone d'usure du 316 L à l'aspect brillant et rayé, entourée d'un dépôt rougeâtre ;
- zone d'usure du PMMA chargée en particules grises et rougeâtres.

Les observations au M.E.B. ainsi que les analyses X dispersives en énergie des zones de frottement révèlent l'existence de débris composés essentiellement d'oxydes de fer et de chrome qui se détachent de la surface métallique et sont piégés dans le PMMA (Figures 67 et 68). Le dépôt rougeâtre est essentiellement composé d'oxydes de fer.

Le PMMA présente un amorçage d'usure semblable à celui observé lors des essais TA6V/PMMA. Cependant, nous n'observons pas ici d'accumulation centrale des débris, mais plutôt un étalement du 3^o corps formé à la surface du PMMA (Figure 67b).

d) - Recherche d'un mécanisme de dégradation des surfaces

L'aspect des surfaces en 316 L après fretting, le dépôt rougeâtre d'oxydes ainsi que la valeur du potentiel libre révèlent d'importants phénomènes de corrosion et d'oxydation des surfaces. Ces phénomènes sont comparables à ceux décrits dans la littérature (9, 49, 53) qui assimilent le fretting des aciers à un mécanisme de corrosion par crevasse activé par les micromouvements. Ce mécanisme a déjà été énoncé (Cf. § 1.2.5). L'apparition des phénomènes de corrosion provoque une augmentation progressive de la rugosité des surfaces, expliquant l'augmentation du coefficient de frottement.

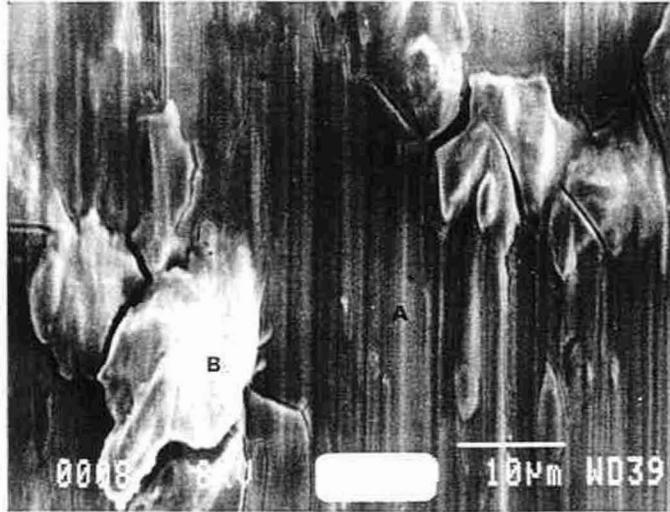
Comme précédemment, le PMMA est endommagé d'abord au centre du contact (détachement de particules d'usure) et les débris métalliques mélangés aux débris de polymère sont piégés dans le contact. Cependant, les oxydes de fer ne présentent pas l'aspect abrasif des oxydes de titane et le troisième corps formé par les débris s'étale sur les surfaces. Il contribue à l'endommagement mais ne l'accélère pas.

e) - Conclusions sur le fretting plan sur plan 316 L / PMMA

Le fretting plan sur plan, 316 L/PMMA, provoque un endommagement des deux surfaces. Le PMMA se comporte de façon comparable dans les contacts, 316 L/PMMA et TA6V/PMMA. Le 316 L présente des traces de corrosion assimilables à de la corrosion par crevasse activée par le fretting.

Zone A

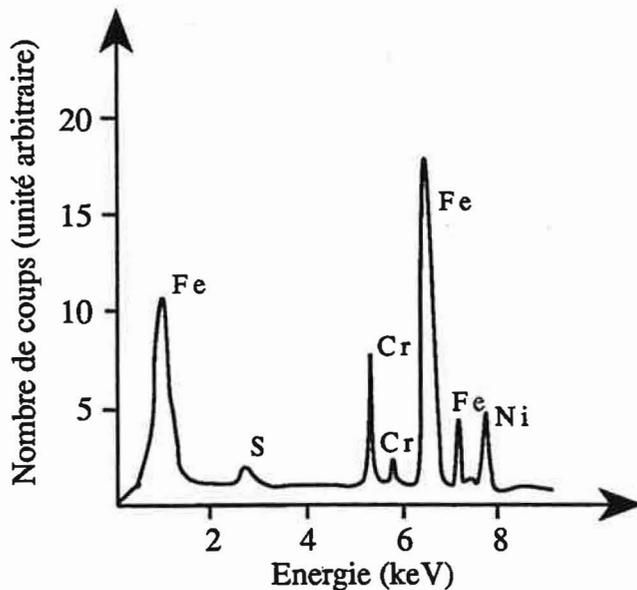
Zone B



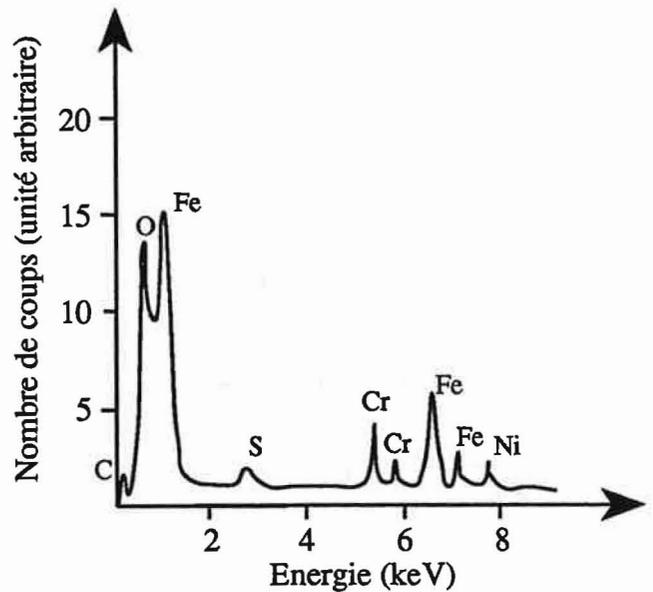
a)



PMMA = plan
 316L = plan
 Force normale = 32 N
 Déplacement = $\pm 40 \mu\text{m}$
 Fréquence = 1 Hz



Zone A



Zone B

b)

Figure 68 - Mise en évidence par micro-analyse X dispersive en énergie du détachement de particules riches en oxygène dans la zone de frottement du 316L.

a) vue des zones analysées : zone A, surface non oxydée; zone B, particule d'oxydes
 b) spectres relatifs à la zone A et à la zone B

Remarque :

Des essais comparables sont actuellement en cours de réalisation pour un contact plan/plan alliage base cobalt sur PMMA. L'alliage base cobalt utilisé pour ces essais est brut de coulée. Les premiers résultats de fretting montrent une usure catastrophique des deux antagonistes. On observe une chute progressive du potentiel de corrosion jusqu'à environ -500 mV/ECS. A 100 000 cycles le coefficient de frottement atteint des valeurs très élevées ($\mu=0,9$). Les débris et oxydes formés ont une couleur brun-rouge et les traces d'usure sur l'alliage base cobalt présentent un faciès très proche de celui observé sur le 316L.

Il est très important de noter que, pour l'acier inoxydable comme pour l'alliage base cobalt, les débris formés ont un aspect rougeâtre. Ils seront donc plus difficilement identifiables in-vivo lors des opérations chirurgicales que les oxydes noirs de titane. Par ailleurs, il est probable que, il y a quelques années, de tels débris aient été la cause de réactions inflammatoires (appelées métalloses). Ces débris métalliques étaient attribués uniquement à de la corrosion alors qu'un mécanisme d'usure en était certainement à l'origine.

II.2.2 - Étude d'une transition fretting - "frottement de grande amplitude" pour un contact polymère (PMMA) / métal (316 L) cylindre sur plan

La transposition des mécanismes de l'usure par frottement de grande amplitude à l'usure par "frottement sous micromouvements" (fretting) reste souvent difficile. Nous avons voulu ici, étudier cette frontière pour un contact cylindre (PMMA) sur plan (316 L) dans le but de comparer nos résultats à ceux obtenus en frottement pions (polyéthylène UHMWPE) - disque (316 L dans des conditions très proches des nôtres (86).

a) - Conditions expérimentales et essais préliminaires

Pour se rapprocher des expériences précédentes de frottement de grande amplitude, où la pression maximale dans le contact était de 5 MPa, les conditions expérimentales choisies sont les suivantes :

Cylindre PMMA, diamètre 150 mm
 316L : plan
 Force normale : 32 N
 Longueur du contact : 13 mm
 Largeur théorique de contact : 560 μm

Un premier essai est réalisé sur le dispositif de fretting avec une amplitude de $\pm 500 \mu\text{m}$ et une fréquence de 1 Hz. Après environ 10 000 cycles (distance relative totale parcourue par les échantillons égale à 9 m), les résultats obtenus sont globalement comparables à ceux observés au cours du frottement de grande amplitude. Dans le but de passer progressivement à un endommagement de type fretting, l'amplitude est diminuée. La distance relative de 9 m, parcourue par les échantillons est conservée. Parallèlement, la fréquence est augmentée de manière à maintenir la vitesse du déplacement constante (Tableau IV).

b) - Résultats et discussion

Pour chaque essai, les courbes de l'évolution du coefficient de frottement et du potentiel libre de corrosion sont tracées en fonction de la distance parcourue (Figure 69). Pour l'amplitude la plus grande ($\pm 500 \mu\text{m}$), le coefficient de frottement est le plus bas. Il augmente légèrement en début d'essais puis baisse très rapidement, pour se stabiliser autour de 0,5. L'évolution du potentiel de corrosion est caractéristique du frottement de grande amplitude : chute du potentiel de corrosion en début d'essai puis repassivation progressive des surfaces. Ce type de résultat est directement comparable à ceux obtenus en frottement pion/disque où l'endommagement du 316 L reste très superficiel (86). Dans les deux cas, seules quelques rayures superficielles du 316 L sont visibles à la surface.

N° Essai	Amplitude (μm)	Fréquence (Hz)
1	± 500	1
2	± 100	5
3	± 70	7,5
4	± 40	12,5
5	± 20	25

Tableau IV : Amplitudes et Fréquences des essais réalisés sur l'étude de la transition en fretting et frottement

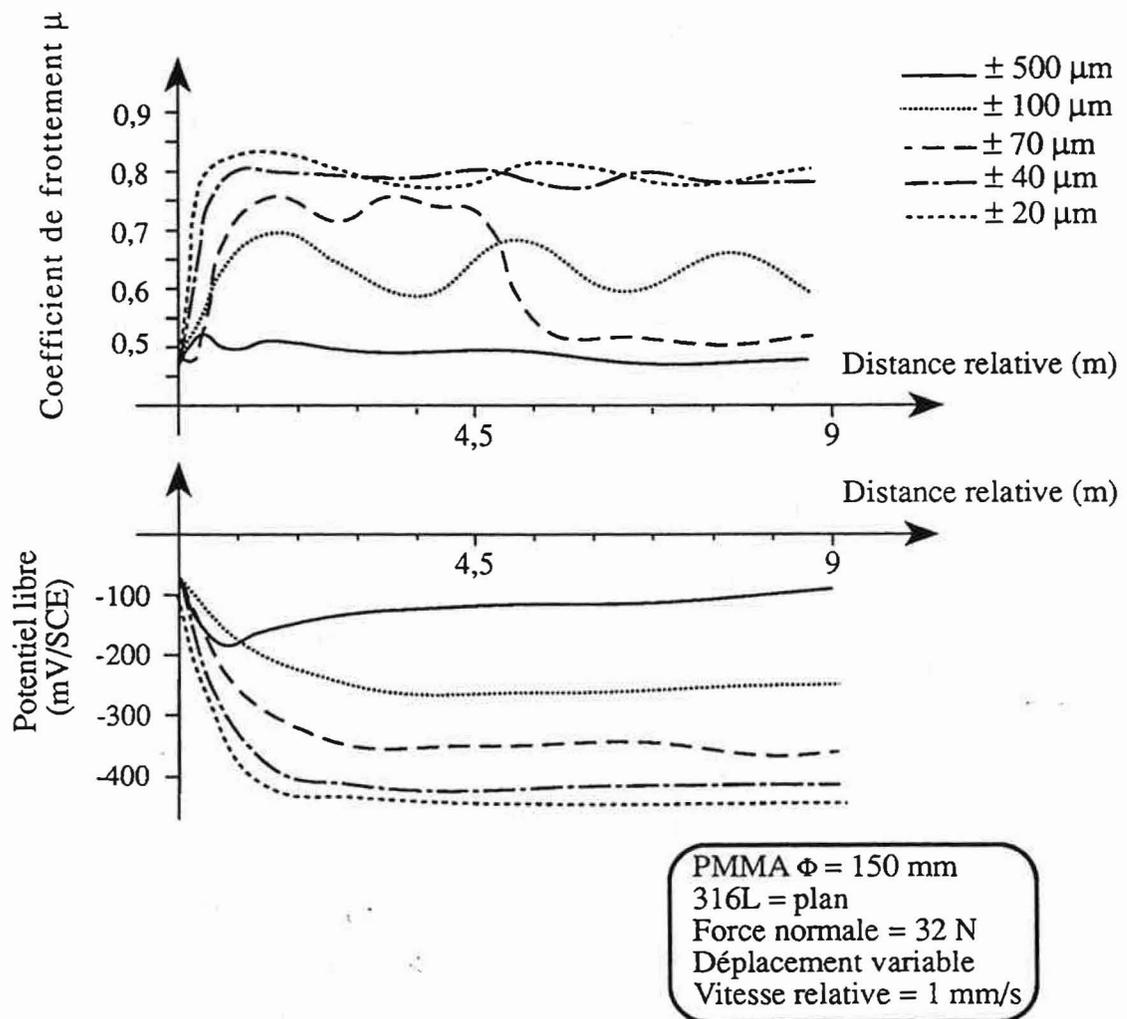


Figure 69 - Evolution du coefficient de frottement μ et du potentiel de corrosion E en fonction du nombre de cycles. Transition entre frottement de grande amplitude et fretting pour un contact cylindre (PMMA) sur plan (316L).
Solution de Ringer.

Le comportement du même contact pour les amplitudes de $\pm 20 \mu\text{m}$ et $\pm 40 \mu\text{m}$ est radicalement différent :

- coefficient de frottement plus élevé se stabilisant très progressivement après avoir augmenté brusquement en début d'essai ;
- potentiel libre de corrosion diminuant tout au long de l'essai, traduisant la dépassivation progressive, puis la dissolution du métal dans le contact (corrosion par crevasse activée par le fretting). Le potentiel libre est d'autant plus bas que l'amplitude est faible. L'observation des surfaces du 316 L après le fretting montre de profondes traces d'usures ainsi qu'un dépôt d'oxydes rougeâtres semblables aux observations réalisées en fretting pour le contact plan sur plan.

Entre ces deux types de frottement opposés, un comportement mixte est observé pour des amplitudes intermédiaires : (i) à $\pm 70 \mu\text{m}$, le coefficient de frottement présente, en début d'essai, les caractéristiques du fretting, puis vers la fin, celles du frottement de grande amplitude ; (ii) à $\pm 100 \mu\text{m}$, le coefficient de frottement est instable tout au long de l'essai, se rapprochant alternativement de l'une puis de l'autre forme de l'usure. Pour ces deux amplitudes, le potentiel libre de corrosion est, lui aussi, intermédiaire. Il existe donc une frontière entre le frottement de grande amplitude et le fretting. Pour le contact étudié cette frontière se situe autour de $\pm 50 \mu\text{m}$.

En résumé, au-dessous de $\pm 50 \mu\text{m}$, une accélération de l'usure apparaît : le coefficient de frottement est plus élevé. On observe une activation des phénomènes de corrosion. Au dessus de $\pm 50 \mu\text{m}$, un comportement intermédiaire est observé, puis un comportement en frottement comparable à celui observé en frottement pion sur disque.

II.3 - Récapitulation

Le comportement en fretting du contact PMMA sur TA6V est étroitement dépendant :

- de l'environnement;
- de la pression dans le contact;
- de la géométrie du contact.

En effet, lors du fretting cylindre (PMMA) sur plan (TA6V), le passage, d'un contact sec à un contact lubrifié (solution de Ringer), diminue considérablement l'adhésion du PMMA sur le TA6V. Le coefficient de frottement est fortement abaissé et la répartition des contraintes dans les matériaux modifiée. Ainsi, on observe, à la surface du PMMA, un amorçage de fissures proche du centre du contact en fretting à sec, alors qu'il a lieu en périphérie du contact en solution de Ringer.

La pression dans le contact cylindre (PMMA) sur plan (TA6V) joue également un rôle primordial. En solution de Ringer et pour des pressions maximales dans le contact supérieures à 6 MPa, l'endommagement est principalement pris en compte par le polymère qui forme un troisième corps protecteur des surfaces métalliques. Pour des pressions inférieures à 6 MPa, un endommagement conjoint des surfaces est observé. La dégradation du titane produit des débris d'oxydes de titane noirs, mélangés aux débris de polymère. Le potentiel de corrosion du TA6V atteint -700 mV/ECS et un dégagement d'hydrogène est observé pendant le fretting.

Lorsque le contact est fermé (plan sur plan), il se produit alors un piégeage des débris durs d'oxydes de titane qui accélère la dégradation du titane. Cette dégradation s'accompagne d'importants phénomènes électrochimiques que nous avons mis en évidence (dépôts d'oxydes de titane en dehors de la zone de frottement). Les débris noirs observés sont comparables à ceux mis en évidence sur les tiges de prothèses orthopédiques endommagées

Lors d'essais à potentiels imposés, la protection cathodique du TA6V ralentie fortement l'usure des surfaces. Inversement, la dégradation est accélérée pour les potentiels élevés, confirmant l'importance de la contribution de la corrosion lors de l'usure du TA6V.

La comparaison avec le contact 316 L / PMMA révèle que l'acier inoxydable est lui aussi dégradé par fretting-corrosion. Les phénomènes sont ici assimilables à de la corrosion par crevasse activée par le fretting. Des résultats comparables sont obtenus pour un alliage de cobalt au chrome.

Dans les deux cas, les débris formés ont un aspect rougeâtre qui rend difficile leur observation lors d'opérations chirurgicales.

Enfin, nous confirmons l'effet de confinement du contact qui accélère l'usure par une étude de la transition entre le fretting et le frottement. Des essais préliminaires ont permis d'obtenir des résultats à grande amplitude de débattement comparables à ceux obtenus en frottement pion sur disque. La diminution de l'amplitude du débattement montre alors que le frottement de grande amplitude est beaucoup moins sévère que le fretting.

CHAPITRE III :

Influence des traitements de surface sur le comportement en fretting du contact TA6V-PMMA

L'apparition de micromouvements dans un contact plan sur plan entre l'alliage TA6V et le polymère PMMA provoque une usure catastrophique des deux surfaces. Nous nous proposons maintenant, connaissant les mécanismes de cette dégradation, de traiter la surface du TA6V. En effet, nous avons vu précédemment que le blocage des phénomènes de corrosion par l'application d'un potentiel cathodique réduisait considérablement l'usure des deux antagonistes. Un traitement de surface efficace du TA6V devrait donc permettre également de limiter l'endommagement des deux matériaux. L'implantation et la nitruration ioniques que nous avons mises en oeuvre sont classiquement employées pour traiter les alliages de titane. Nous verrons néanmoins que leur application dans le but de réduire, voire d'empêcher les dégradations par fretting, nécessite une optimisation des paramètres de traitement.

III.1 - Choix d'un essai standard de fretting-corrosion

Bien que le contact plan sur plan ne soit pas facile à mettre en oeuvre, il s'agit du contact le plus proche de la réalité des prothèses de genou et de hanche. C'est également le contact qui conduit, dans notre configuration, à l'endommagement le plus proche de celui observé lors du retrait de certains implants : formation d'oxydes noirs de titane et piégeage des débris dans le contact.

L'essai standard de référence choisi est donc le contact plan sur plan. Les conditions de frottement sont identiques à celles utilisées pour les surfaces non traitées :

PMMA = plan
TA6V = plan
Force normale 32 N
Déplacement : ± 40 mm
Fréquence : 1 Hz

Cet essai standard nous permettra d'optimiser les conditions de traitement de surface. En particulier, nous essaierons de caractériser la résistance au fretting des surfaces traitées en fonction du nombre de cycles.

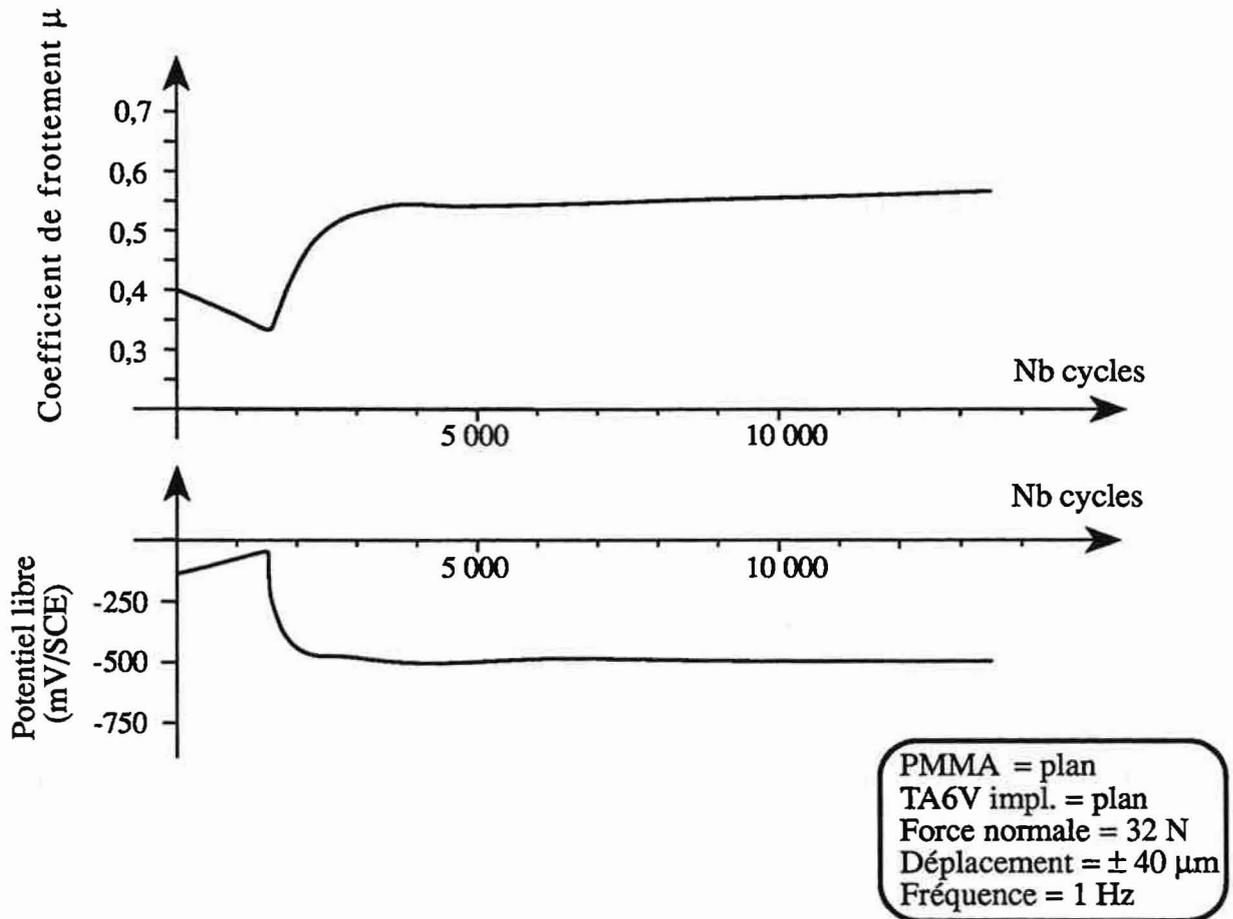


Figure 70 - Evolution du coefficient de frottement μ et du potentiel de corrosion E en fonction du nombre de cycles après implantation ionique "classique" d'azote (TA6V implanté 1.10^{17} at N/cm^2 , 80 keV).
Contact plan (PMMA) sur plan (TA6V impl.) .Solution de Ringer.

III.2 - Effet de l'implantation ionique d'azote sur le comportement en fretting du contact TA6V-PMMA

III.2.1 - Introduction et essais préliminaires

L'implantation ionique d'azote dans les alliages de titane est une technique parfaitement maîtrisée et bien adaptée pour résoudre les problèmes d'usure des couples de frottement alliages de titane-polyéthylène à très haut poids moléculaire (UHMWPE) rencontrés dans les prothèses articulaires (6, 7, 69, 84,86-88).

L'efficacité du traitement est reconnue et ses caractéristiques spécifiques (traitement à température ambiante, non modification de l'aspect de surface, pas de risque de décollement, conservation des caractéristiques mécaniques) le font sélectionner par de nombreux industriels du secteur biomédical.

Une étude complète a permis, à travers la compréhension des phénomènes tribologiques et la caractérisation des couches formées par implantation, de mettre en évidence les mécanismes conduisant à l'amélioration du comportement en frottement (86). Cependant, quelques essais préliminaires nous ont montré que les conditions de traitement applicables au frottement de grande amplitude TA6V sur UHMWPE n'étaient pas transposables au fretting TA6V sur PMMA : la rupture de la couche implantée intervient après quelques milliers de cycles seulement (Figure 70). On observe alors un comportement proche de celui des matériaux non traités.

Nous avons donc cherché à développer de nouvelles conditions de traitement permettant d'augmenter la résistance à l'usure des surfaces. Dans le cas des alliages de titane et, en particulier, du TA6V, l'augmentation de résistance est obtenue en favorisant l'accroissement de la dureté superficielle (89). Il est réalisé en augmentant les doses d'ions azote implantés, entraînant la précipitation progressive du nitrure de titane TiN.

Pour une même énergie, la dose d'ions implantés dépend essentiellement de deux paramètres étroitement liés :

- la fluence (nombre d'ions.cm⁻².s⁻¹ ou densité de courant du faisceau d'ions en $\mu\text{A}/\text{cm}^2$).
- la durée du traitement pour une fluence donnée.

Nous avons choisi, dans un premier temps, d'augmenter la durée du traitement en conservant des fluences de l'ordre de 5 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ classiquement utilisées. En effet, ces fluences, relativement faibles, limitent l'élévation de la température pendant le traitement. Au cours de nos travaux, nous avons également cherché à augmenter la fluence (jusqu'à 100 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$) pour diminuer la durée du traitement. On observe alors de fortes augmentations de température qui conduisent à la formation de nouveaux composés proches de ceux obtenus lors des nitrurations ioniques (67). Cependant, la reproductibilité de tels traitements de surface restant difficile (90), essentiellement pour des raisons technologiques, nous ne mentionnerons pas les premiers résultats obtenus dans ce mémoire.

A travers une étude bibliographique préliminaire, nous verrons quelles sont la nature et les propriétés des couches formées ainsi que leur évolution lors de l'implantation ionique d'azote à fortes doses et différentes énergies. Nous décrirons ensuite le mode d'implantation des échantillons et le comportement en fretting des couches obtenues. Enfin, à travers la caractérisation des surfaces implantées, nous essaierons de corréler la nature des phases formées et leurs propriétés physico-chimiques au comportement en fretting.

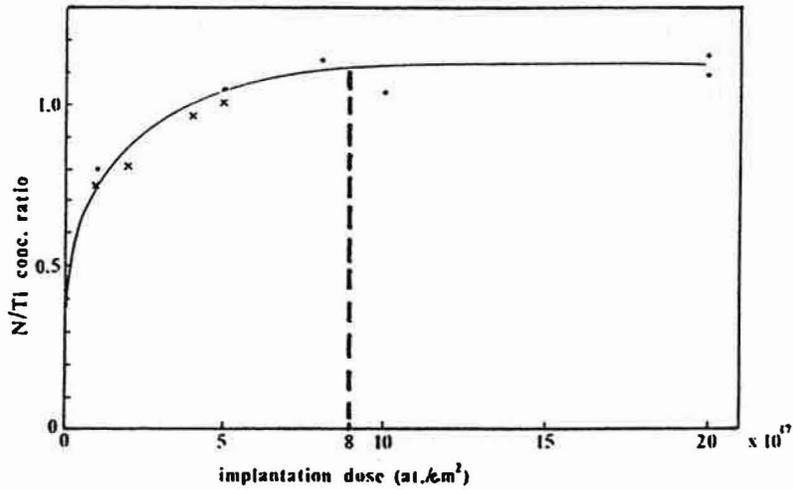


Figure 71 - Rapport de concentration N/Ti, en fonction de la dose implantée, obtenu par RBS. Implantations de N^+ et de N_2^+ à 80 keV. (91)

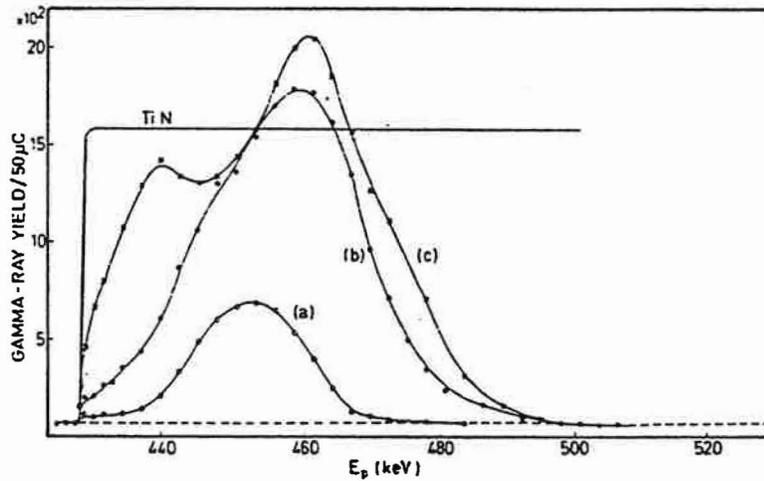


Figure 72 - Profils de concentration en azote obtenus par résonance de la réaction nucléaire $^{15}N(p, \alpha \gamma)^{12}C$ (mesure du taux de rayonnement γ émis). Les courbes (a), (b) et (c) correspondent respectivement aux doses de $3 \cdot 10^{16}$, $1,3 \cdot 10^{18}$ et $3 \cdot 10^{18}$ at. N/cm^2 (implantation de N_2^+ à 300 keV). Pour comparaison, le profil de concentration obtenu pour un dépôt PVD de TiN est également montré. (93)

III.2.2 - Étude bibliographique de l'implantation ionique d'azote dans les alliages de titane, pour des doses d'ions implantés supérieures à 5.10^{17} ions/cm²

L'étude de l'implantation ionique d'azote dans les alliages de titane date de tout début des années 80. L'optimisation des conditions de frottement (métal/polymère) et les améliorations de propriétés obtenues lors d'implantations à des doses inférieures à 5.10^{17} ions/cm² sont aujourd'hui largement connues. Plusieurs revues bibliographiques de ce large domaine d'implantation (étude des propriétés physiques et des structures formées par traitement des alliages de titane) existent déjà (86,89). Cependant, l'étude de l'implantation à de plus fortes doses fait l'objet de recherches importantes depuis quelques années. Notre but est de mettre en évidence les modifications de structure et de propriétés alors observées.

a) - Concentration maximale en azote des couches implantées

Au delà de certaines doses d'azote implanté dans le titane et ses alliages, une concentration maximale possible en azote C_M est atteinte (91-93) : la poursuite de l'implantation n'entraîne alors plus de modification de la concentration en azote de la couche implantée. Le même phénomène a été mesuré pour de nombreux métaux (93). La dose correspondant à C_M dépend essentiellement de l'énergie des ions. En effet, lorsque l'énergie est augmentée, la profondeur de pénétration des ions est plus importante, entraînant un aplatissement des gaussiennes de concentration en azote.

Dans le cas du titane et de ses alliages, les phénomènes observés, après implantation à des doses variant autour de C_M , peuvent être classés dans deux catégories en fonction de l'énergie :

◇ *Énergies inférieures à 100 keV.* Lors d'implantations à 80 keV (91), d'un mélange d'ions N^+ et N_2^+ , la concentration maximale est atteinte pour des doses de 8.10^{17} ions N/cm² (Figure 71). Pour de plus faibles énergies (implantation de N_2^+ à 100 keV équivalente à une implantation de N^+ à 50 keV), C_M est atteinte à partir de 7.10^{17} ions N/cm² (92). Une étude par RBS montre, ici, qu'autour de C_M , le pic de concentration en azote s'élargit rapidement vers la surface libre. Pour les auteurs, il s'agirait d'un important phénomène d'abrasion du matériau (et donc du pic d'azote implanté), conjoint à la poursuite de l'implantation. En effet, l'abrasion de la surface provoque un rapprochement de "la gaussienne initiale" vers la surface alors qu'une "nouvelle gaussienne" vient se superposer progressivement sous l'effet de l'implantation.

◇ *Énergies supérieures à 100 keV.* La concentration maximale C_M est précédée de la formation de micro-vides importants (bulles d'azote), visibles en surface par microscopie optique (93,94). En effet, les ions pénètrent plus profondément dans le matériau et la gaussienne résultante est plus étalée. Son abrasion sera en conséquence moins rapide qu'à plus faible énergie, permettant la génération des micro-vides observés dans les zones situées au sommet de la gaussienne d'azote. Par exemple, pour des implantations de N^+ à 150 keV (93), l'analyse des profils de concentration par réaction nucléaire résonnante montre qu'au-delà de $1,3.10^{18}$ N/cm², le sommet du pic d'azote dépasse la limite de concentration du TiN (Figure 72). C'est à ce moment que les bulles apparaissent. Leur apparition coïncide également avec l'élargissement progressif des pics d'azote vers la surface. Un phénomène comparable est observé lors de l'implantation de N^+ à un MeV dans du titane pur (94). L'apparition des bulles provoque un changement de rugosité des surfaces. L'augmentation de la dose d'ions au-delà de l'apparition des bulles provoque leur éclatement progressif et la poursuite de la saturation en azote de tout le réseau cristallin (93).

b) - Nouvelles phases formées - Augmentation de la précipitation

De nombreuses études (par microscopie électronique en transmission ou par diffraction des rayons X en incidence rasante) des structures formées par implantation d'azote dans le titane et ses alliages (92-100), montrent que l'accroissement de la dose d'ions implantés provoque successivement l'apparition des phases suivantes :

- solution solide d'azote dans le titane α ,
- début de précipitation du TiN,
- accroissement du nombre et de la taille des précipités de TiN,
- TiN devient la phase majeure de la couche implantée.

Lorsque l'alliage de titane est biphasé α et β (cas du TA6V), l'implantation d'azote provoque, parallèlement à la formation de solution solide d'azote dans la phase α , la réduction progressive de la phase β (86, 95, 98). Cet effet est attribué à la propriété alphasène de l'azote. La solubilité de l'azote dans le titane α est relativement élevée. Dans les conditions métastables de l'implantation, elle peut atteindre 5 à 10 at.% (98).

Les doses correspondant à l'apparition des premiers précipités de TiN varient en fonction de l'énergie d'implantation. En effet, l'augmentation de l'énergie, pour une même dose d'ions implantés, diminue la hauteur du pic de concentration en azote et provoque un étalement de la gaussienne en profondeur dans le matériau. La quantité d'ions nécessaires pour que la précipitation débute sera alors augmentée. Par exemple, les premiers précipités (50 nm de diamètre) apparaissent à $5 \cdot 10^{16}$ N⁺/cm² pour des implantations à 30 keV (96) alors qu'il faudra attendre $2 \cdot 10^{17}$ N⁺/cm² à 80 keV (97). L'augmentation des doses d'ions provoque ensuite une croissance de la taille des précipités [150 nm de diamètre pour les implantations de $1 \cdot 10^{18}$ N⁺/cm² à 30 keV (96)]. Le fait d'atteindre la concentration maximale C_M ne correspondrait pas à la fin de la précipitation du TiN (91, 93, 97). La formation de TiN continuerait jusqu'à l'apparition d'une couche homogène superficielle (92, 97). Pour les plus hautes énergies (supérieures à 100 keV) et lorsque la formation de bulles est notée, la poursuite de la précipitation du TiN s'accompagne de l'éclatement des bulles (93, 94).

La précipitation de Ti₂N n'est observée que dans des conditions d'implantation particulières. Généralement, seul le nitrure TiN est mis en évidence. Cependant, lors de l'implantation d'ions N⁺ à 80 keV, la phase ϵ Ti₂N apparaît au-delà de $2 \cdot 10^{18}$ N⁺/cm² (97). Un même phénomène est constaté à partir de $8 \cdot 10^{17}$ N⁺/cm² lors d'implantations réalisées à 30 keV (96). On observe également l'apparition de Ti₂N lors d'implantations à température supérieure à 300°C (86), ou après avoir effectué un recuit des échantillons implantés à 400°C (92). Deux hypothèses sont alors évoquées pour expliquer que la phase intermédiaire Ti₂N n'apparaît pas avant la phase TiN :

1°. La transformation de phase Ti α hexagonal compact (hc) en TiN cubique face centrée (cfc) serait plus facile que la transformation Ti α hc en Ti₂N tétragonal. Les ions azote en situation interstitielle dans le titane hexagonal tendraient à induire la formation de TiN cubique, accélérant la cinétique de croissance du TiN (92, 97, 98).

2°. L'amorphisation des composés à faible caractère ionique (cas du Ti₂N) est favorisée par le bombardement d'ions. La structure Ti₂N disparaîtrait donc au fur et à mesure de sa formation (98).

Deux facteurs vont dans le sens d'une combinaison des deux hypothèses : (i) l'élévation de la température pendant ou après l'implantation facilite l'apparition de la phase Ti₂N (86, 92) ; (ii) l'augmentation de la dose, et donc des possibles réarrangements atomiques, favorise la précipitation de Ti₂N (96, 98).

En conclusion, l'implantation ionique d'azote dans le titane et ses alliages à des doses supérieures à environ $5 \cdot 10^{17}$ at.N/cm² provoque la précipitation de TiN, jusqu'à l'obtention de

couches très fortement majoritaires en nitrure. La concentration maximale en azote de la couche ne correspond pas directement à la fin de la précipitation qui se poursuit au-delà. Pour des énergies supérieures à 100 keV et des doses variant autour de C_M , la précipitation de TiN s'accompagne de la formation de bulles.

c) - Pollutions induites par implantation dans le titane et ses alliages

L'implantation ionique d'azote provoque généralement une pollution en oxygène et carbone des surfaces implantées (86, 96, 101).

On notera, par exemple, que lors d'implantations à des énergies comprises entre 80 et 100 keV, de doses de $5 \cdot 10^{16}$ à $5 \cdot 10^{17}$ at.N/cm², une contamination superficielle en oxygène apparaît, en particulier lorsque la température d'implantation est élevée (de 300° à 600°C). Cette contamination augmente avec la dose (86). Elle conduit à la formation, en avant de la couche implantée d'oxydes TiO amorphes (101) ou mélangés aux précipités de TiN [formation d'oxynitrure de titane (86)].

Une pollution en carbone est aussi relevée (96). Lors d'implantations (énergie de 30 à 60 keV, densité de courant inférieure à $5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$) de doses allant de 10^{16} à $1,8 \cdot 10^{18}$ N⁺/cm², on observe un transport de carbone jusqu'à une profondeur de 50 à 80 nm. De nouvelles phases sont alors identifiées :

- Ti C_x N_y, à partir de $2 \cdot 10^{17}$ N⁺/cm² ;
- Ti C_x, à partir de $5 \cdot 10^{17}$ N⁺/cm².

Par ailleurs, lorsque la densité de courant est faible, limitant les échauffements au cours du traitement ($T < 50^\circ\text{C}$), et le vide poussé, on ne note pas d'oxydation des surfaces pendant le traitement (96).

d) - Propriétés des surfaces implantées à fortes doses

Dans la plupart des cas, l'augmentation de la dose a pour but d'augmenter la dureté et la résistance au frottement métal/métal des surfaces implantées. Cependant, si les structures formées sont aujourd'hui connues, peu d'études ont réellement analysé le comportement en frottement des couches implantées à fortes doses (doses supérieures à $8 \cdot 10^{17}$ N⁺/cm²).

Nous citerons en particulier deux publications :

- [91] : Implantation d'ions N₂⁺ dans le TA6V à 300 keV. Les doses implantées varient de $2 \cdot 10^{17}$ à $2 \cdot 10^{18}$ at. N/cm². Lors de tests de frottement sec d'une bille acier (\varnothing 5 mm) sur un disque en TA6V implanté (vitesse de déplacement 130 mm/s, force normale 1N), on observe une augmentation importante de la résistance à l'usure à partir de 10^{18} at. N/cm² (Figure 73). La précipitation du TiN est considérée comme le principal facteur de l'amélioration. Il est intéressant de noter que les plus faibles coefficients de frottement sont obtenus en début d'essai (avant abrasion des couches implantées) pour les doses comprises entre 2 et $5 \cdot 10^{17}$ N⁺/cm² ($\mu \leq 0,1$), alors qu'ils augmentent pour des doses plus élevées.

- [100] : Implantation de N⁺ à multi énergies (30, 100 et 190 keV) dans le TA6V. Les doses varient de $5 \cdot 10^{16}$ à $1,3 \cdot 10^{18}$ at. N/cm². Ici encore, seul le frottement sec est analysé : bille en acier (\varnothing 2 m) sur disque en TA6V implanté (vitesse de déplacement 14 mm/s, force normale 0,1 à 0,5 N). Le comportement tribologique des couches implantées semble étroitement lié aux structures produites au cours de l'implantation. Pour les faibles doses, la solution solide d'azote apparaît très réactive avec l'oxygène de l'air et le carbone de la bille en acier. Au début du

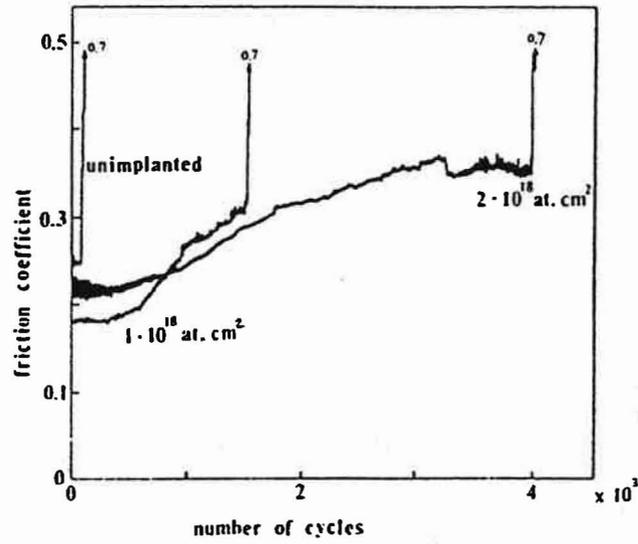


Figure 73 - Evolution du coefficient de frottement en fonction du nombre de cycles pour des surfaces non traitées et implantées à $1 \cdot 10^{18}$ et $2 \cdot 10^{18}$ at. N/cm² (implantation de N⁺ et N₂⁺ à 80 keV; frottement sec bille acier ($\Phi = 5$ mm) sur disque TA6V, 125 cycles/min \approx 130 mm/s, 1 N). (91)

frottement, il se forme un film d'oxydes qui vient protéger les surfaces et ralentir l'abrasion. L'augmentation des doses d'ions provoque la précipitation du TiN. On observe alors une augmentation de la dureté des surfaces. Pour les plus fortes doses, la dureté des couches formées confère une bonne résistance à l'abrasion. Cependant, l'émission de particules de TiN pendant la période de rodage entraîne l'usure progressive des couches implantées.

En résumé, tous les auteurs s'accordent pour relever une remarquable résistance à l'usure du TA6V implanté en azote entre 10^{17} et $5.10^{17} \text{N}^+/\text{cm}^2$ face au polyéthylène UHMWPE (6, 7, 69, 84, 86-89). Par contre, il apparaît nettement que lorsque les conditions de frottement deviennent plus sévères (contact métal-métal, fretting) les doses d'ions azote doivent être augmentées (91-101). Cependant, la détermination des conditions optimales d'implantation est encore loin d'être terminée. La mise au point de tels traitements sur le TA6V en vue d'améliorer le comportement en fretting-corrosion contre les polymères est entièrement à réaliser.

III.2.3 - Conditions expérimentales d'implantation dans cette étude

A partir des premiers résultats obtenus en fretting (Cf § III.2.1) et des informations relevées dans la littérature, les conditions de traitement choisies sont les suivantes :

- échantillons : ils sont plans et fixés sur un plateau refroidi immobile. Les échantillons voient le faisceau d'ions en continu. La direction du faisceau fait un angle de 90° par rapport à leur surface.

- espèce implantée : N^+ . Les paramètres d'extraction des faisceaux d'ions azote sont bien connus et reproductibles.

- énergie : 120 keV. Plus élevée que pour les applications classiques (exemple application au frottement TA6V/UHMWPE, implantations à 80 keV), cette énergie permet une profondeur de pénétration plus importante. En effet, la simulation TRIM (Cf § I.4.1) produit une répartition théorique des ions sur $0,40 \mu\text{m}$ en profondeur, avec un R_p égal à $0,25 \mu\text{m}$ et un ΔR_p égal à $0,1 \mu\text{m}$.

- fluence : inférieure ou égale à $5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Avec une telle densité de courant, la température des échantillons fixés sur le plateau refroidi ne s'élève pas au dessus de 180°C (Figure 74).

Quatre doses ont été sélectionnées : $3.10^{17} \text{N}^+/\text{cm}^2$, $8.10^{17} \text{N}^+/\text{cm}^2$, $1,5.10^{18} \text{N}^+/\text{cm}^2$, $2.10^{18} \text{N}^+/\text{cm}^2$. Ces implantations ont été répétées plusieurs fois, dans le but de vérifier la reproductibilité des traitements et leur efficacité pour lutter contre l'usure par fretting. A partir de $1,5.10^{18} \text{N}^+/\text{cm}^2$, la surface du TA6V apparaît légèrement jaune. Le poli miroir est légèrement voilé. Nous verrons au cours de l'étude du fretting et de la caractérisation des surfaces que cet effet peut être attribué à l'apparition de bulles d'azote dans le matériau.

III.2.4 - Comportement en fretting des surfaces en TA6V implanté

A partir des conditions expérimentales standard de fretting que nous avons définies au paragraphe III.1.2, les surfaces implantées sont testées en fretting-corrosion contre le PMMA. Pour chaque dose étudiée, 5 essais d'environ 100 000 cycles sont réalisés. Nous montrons une augmentation remarquable de la résistance à l'usure par fretting des surfaces en TA6V lorsque la dose d'ions implantés croît.

A $2.10^{18} \text{N}^+/\text{cm}^2$, la surface n'est pas usée en fin d'essai. Elle garde son poli initial. Pour trois échantillons traités à $2.10^{18} \text{N}^+/\text{cm}^2$, nous avons poursuivi l'essai au-delà de 300 000 cycles, sans observer d'endommagement des surfaces. Lors de ces essais de longue durée, des arrêts de quelques heures avec ouverture du contact n'ont pas modifié le comportement ultérieur en fretting. Nous avons résumé (Tableau V, Figures 75, 76) les différentes valeurs des paramètres de fretting à 100, 10 000, et 100 000 cycles. Il est possible, à partir de ces différents résultats, de classer les implantations en trois catégories :

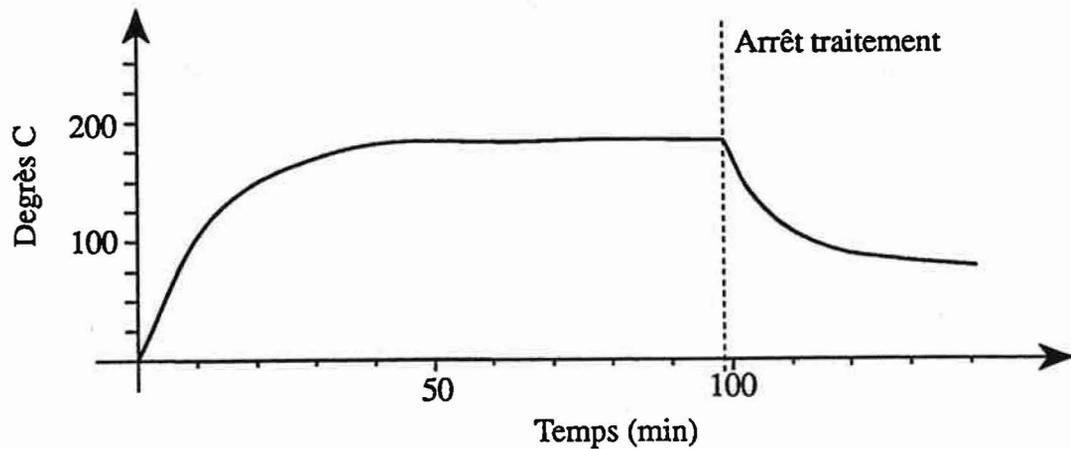


Figure 74 - Evolution de la température du TA6V pendant l'implantation d'ions N^+ à 120 keV et $5 \mu A/cm^2$. La température est mesurée à l'aide d'un thermocouple placé à 1mm de la surface implantée

Nombre de cycles	$3 \cdot 10^{17} N^+/cm^2$		$8 \cdot 10^{17} N^+/cm^2$		$1,5 \cdot 10^{18} N^+/cm^2$		$2 \cdot 10^{18} N^+/cm^2$	
	μ	E(mV)	μ	E(mV)	μ	E(mV)	μ	E(mV)
100	0,4	-50	0,4	-45	0,5	-150	0,5	-150
10 000	0,6	-500	0,65	-450	0,5	-70	0,45	+20
100 000	0,65	-550	0,7	-600	0,6	-300	0,4	+50

Tableau V : Evolution du coefficient de frottement μ et du potentiel de corrosion E pour les surfaces implantées à 100, 10 000 et 100 000 cycles

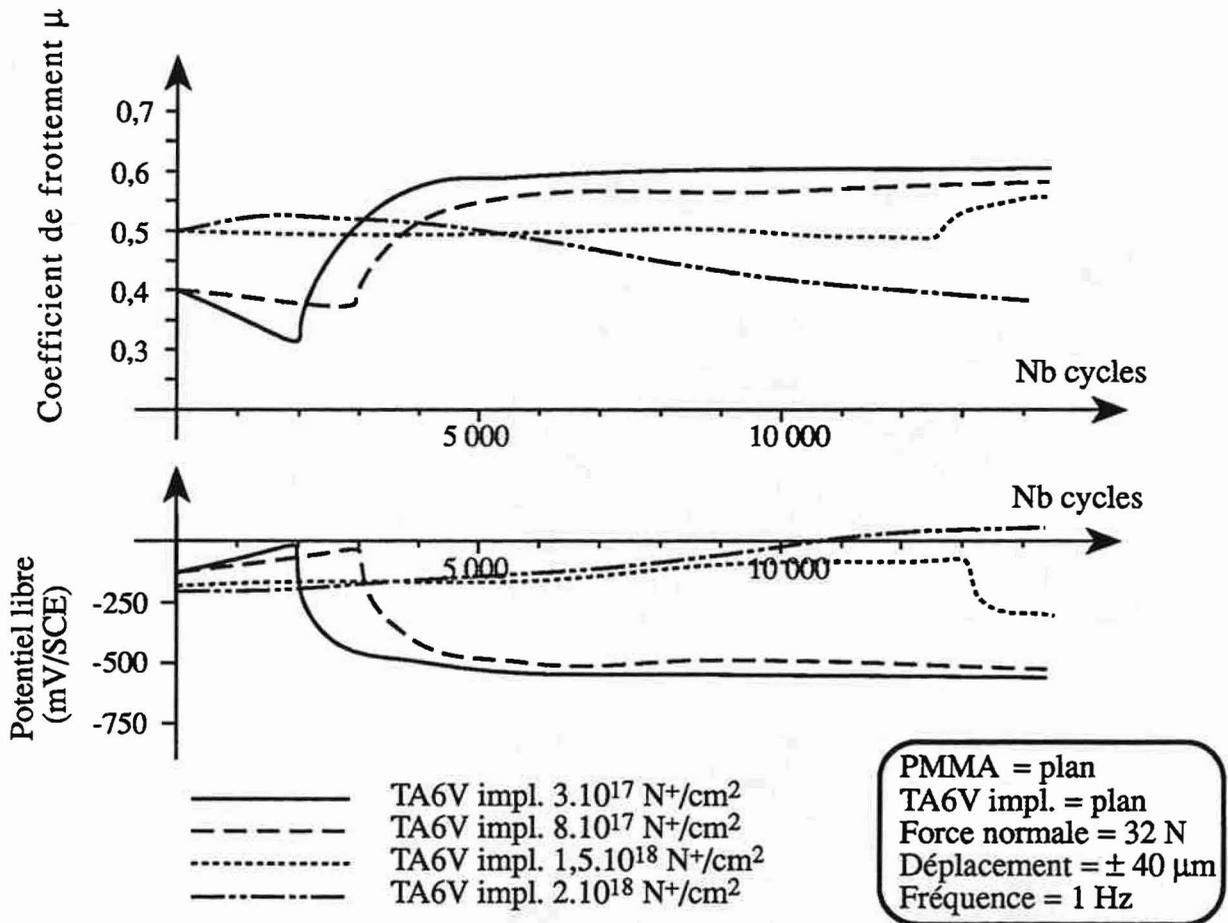


Figure 75 - Evolution du coefficient de frottement μ et du potentiel de corrosion E en fonction du nombre de cycles après implantation ionique d'azote à 3.10^{17} , 8.10^{17} , $1.5.10^{18}$ et 2.10^{18} N⁺/cm². Contact plan (PMMA) sur plan (TA6V impl.). Solution de Ringer.

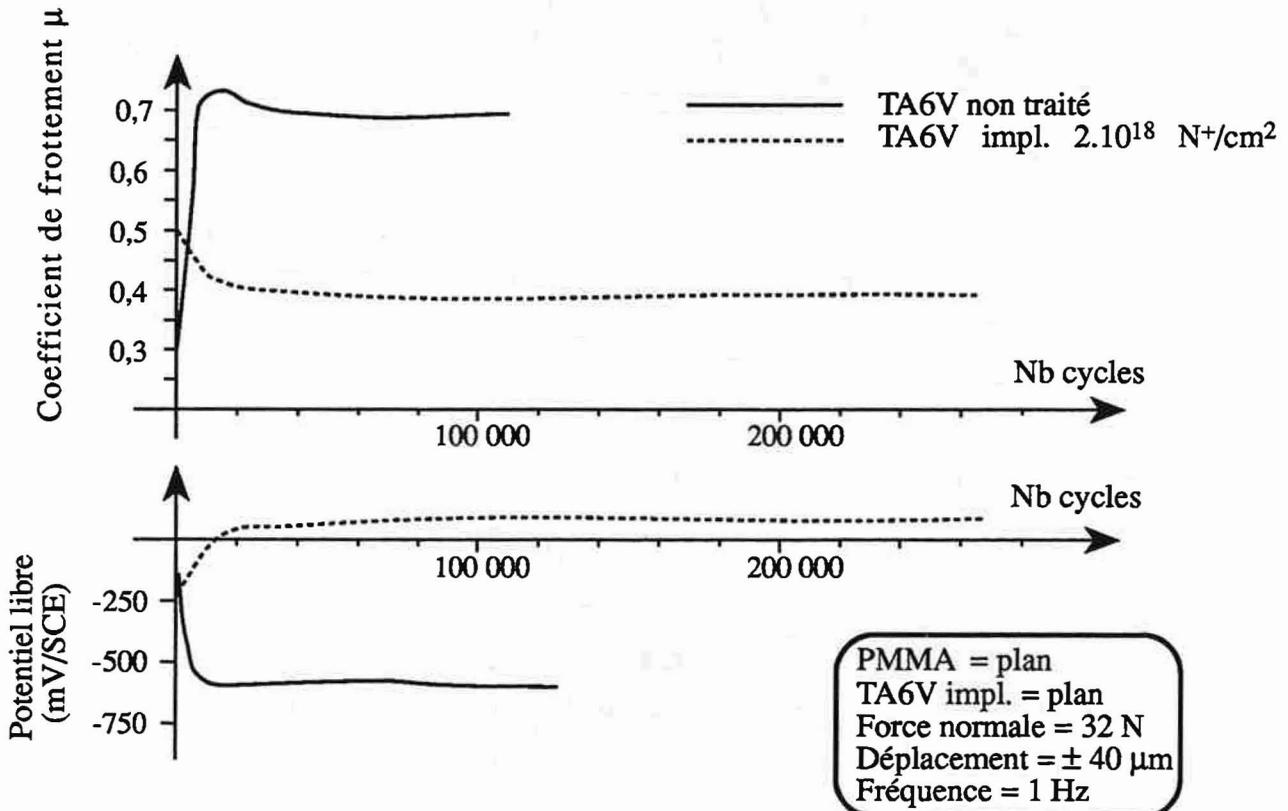
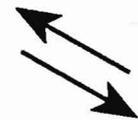
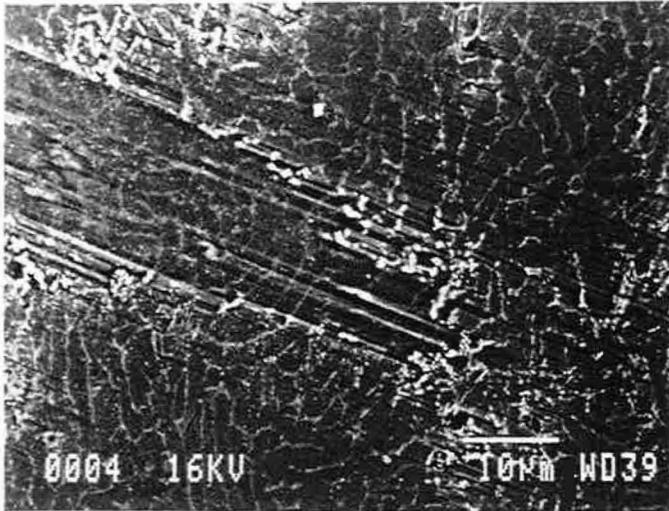


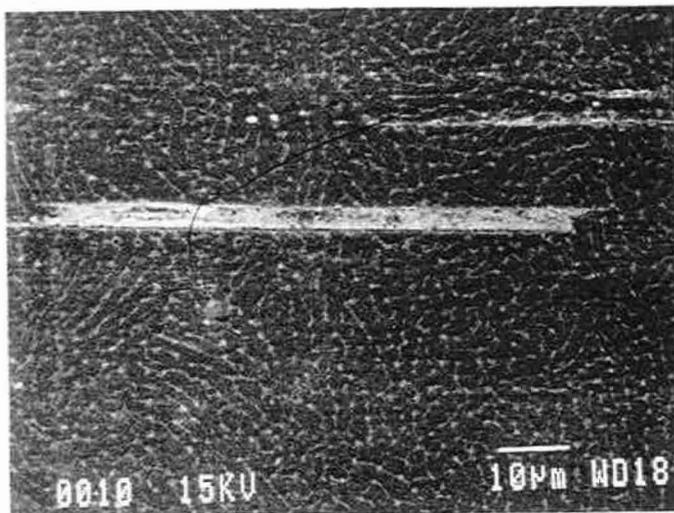
Figure 76 - Evolution du coefficient de frottement μ et du potentiel de corrosion E en fonction du nombre de cycles pour une surface en TA6V non traitée et implantée 2.10^{18} N⁺/cm². Contact plan (PMMA) sur plan (TA6V). Solution de Ringer.

PMMA = plan
 TA6V impl. = plan
 Force normale = 32 N
 Déplacement = $\pm 40 \mu\text{m}$
 Fréquence = 1 Hz

Direction
 du frottement

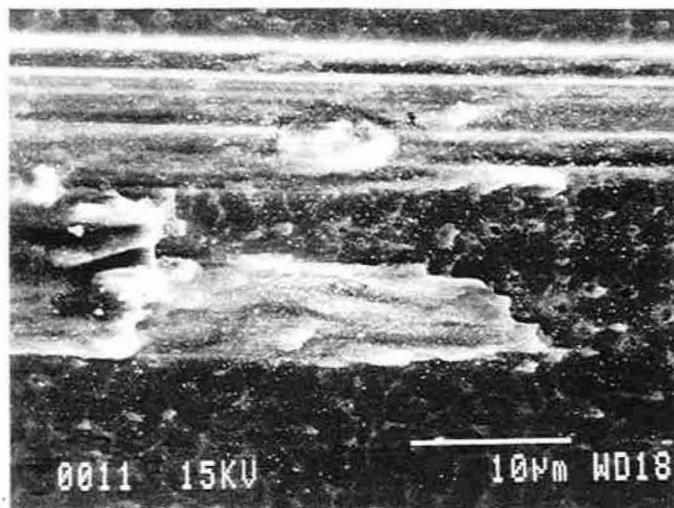



a) TA6V implanté $8.10^{17} \text{ N}^+/\text{cm}^2$.
 Endommagement de la surface
 après 4 000 cycles de fretting.



b) TA6V implanté $1,5.10^{18} \text{ N}^+/\text{cm}^2$
 Aspect de la surface à 100 000
 cycles. Rayures superficielles
 et locales des surfaces. Mise en
 évidence de bulles d'azote.

Direction
 du frottement



c) Détail du cliché précédent.
 Transfert de PMMA et abrasion
 du sommet des bulles d'azote.

Figure 77 - Aspect des surfaces implantées à $8.10^{17} \text{ N}^+/\text{cm}^2$
 et $1,5.10^{18} \text{ N}^+/\text{cm}^2$ après fretting en solution de Ringer

** Implantations à 3.10^{17} et 8.10^{17} N^+/cm^2*

Le potentiel de corrosion est relativement élevé en début d'essai (-50 et -45 mV/ECS) et le coefficient de frottement inférieur ou égal à 0,4. Jusqu'à 2 000 cycles (3.10^{17} N^+/cm^2) ou 3 000 cycles (8.10^{17} N^+/cm^2), le potentiel s'anoblit progressivement et on observe une légère baisse du coefficient de frottement. A 2 000 et 3 000 cycles, on observe successivement, pour les deux implantations un brusque changement de régime : augmentation de μ et chute du potentiel de corrosion.

Ce changement correspond à un début d'usure des surfaces implantées, mis en évidence par les observations au M.E.B. (exemple pour l'implantation à 8.10^{17} N^+/cm^2 , figure 77a). Une fois amorcé, l'endommagement se poursuit et les surfaces implantées se comportent de façon très comparable aux surfaces non traitées : localisation de l'usure vers le centre du contact, accumulation de débris piégés.

** Implantations à $1,5.10^{18}$ N^+/cm^2*

A l'augmentation de la dose d'ions correspond en début d'essais un coefficient de frottement μ plus élevé ($\mu = 0,5$) et un potentiel de corrosion moins noble que précédemment (-150 mV/ECS). Cependant, jusqu'à environ 12 000 cycles, μ reste stable et le potentiel augmente progressivement. Au-delà, on note une légère augmentation du coefficient de frottement associée à une chute du potentiel de corrosion, l'un et l'autre se stabilisant rapidement vers $\mu = 0,6$ et $E = -300$ mV/ECS.

L'observation des surfaces à 100 000 cycles montre un endommagement très localisé (Figures 77b et c). On remarque également l'apparition de défauts de 2 à 3 μm de diamètre qui paraissent semblables aux bulles d'azote décrites dans la littérature et que nous étudierons lors de la caractérisation des couches implantées. Au niveau des zones endommagées, une abrasion du sommet des bulles est bien visible. On observe également un transfert de PMMA.

La résistance à l'usure est donc bien observée ici. Cependant, un léger endommagement subsiste. Il correspond à une usure localisée des couches implantées et entraîne une augmentation du coefficient de frottement et une chute du potentiel de corrosion. La poursuite d'essais au-delà de 100 000 cycles montre une généralisation progressive de l'endommagement à toute la surface du contact.

** Implantations à 2.10^{18} N^+/cm^2*

Le comportement initial des surfaces implantées à 2.10^{18} N^+/cm^2 est proche de celles traitées à $1,5.10^{18}$ N^+/cm^2 . Cependant, une augmentation du potentiel de corrosion plus rapide est notée. A 10 000 cycles, le potentiel est positif (+ 20 mV/ECS). Il le restera jusqu'à la fin des essais. Parallèlement, le coefficient de frottement diminue. Il se stabilise autour de $\mu = 0,4$. Comme le traduisent les mesures des paramètres du frottement, aucune usure n'est observée ici. La surface du TA6V implanté à 2.10^{18} N^+/cm^2 résiste au fretting corrosion contre le PMMA.

En conclusion, il apparaît donc que l'augmentation de la dose d'ions azote implantée permet de protéger les surfaces en TA6V contre l'usure par fretting. Dans le but de comprendre les mécanismes de l'amélioration obtenue et leur origine, nous nous proposons maintenant de caractériser les couches obtenues.

Remarque : Sur la figure 75, on note une remarquable corrélation entre le potentiel et le coefficient de frottement. Toute chute du potentiel correspond à une augmentation du coefficient μ et vice-versa. L'observation des surfaces juste après la chute du potentiel met en évidence un début d'usure. Le suivi du potentiel ou du coefficient μ permet donc de déterminer précisément le moment où l'usure du TA6V débute.

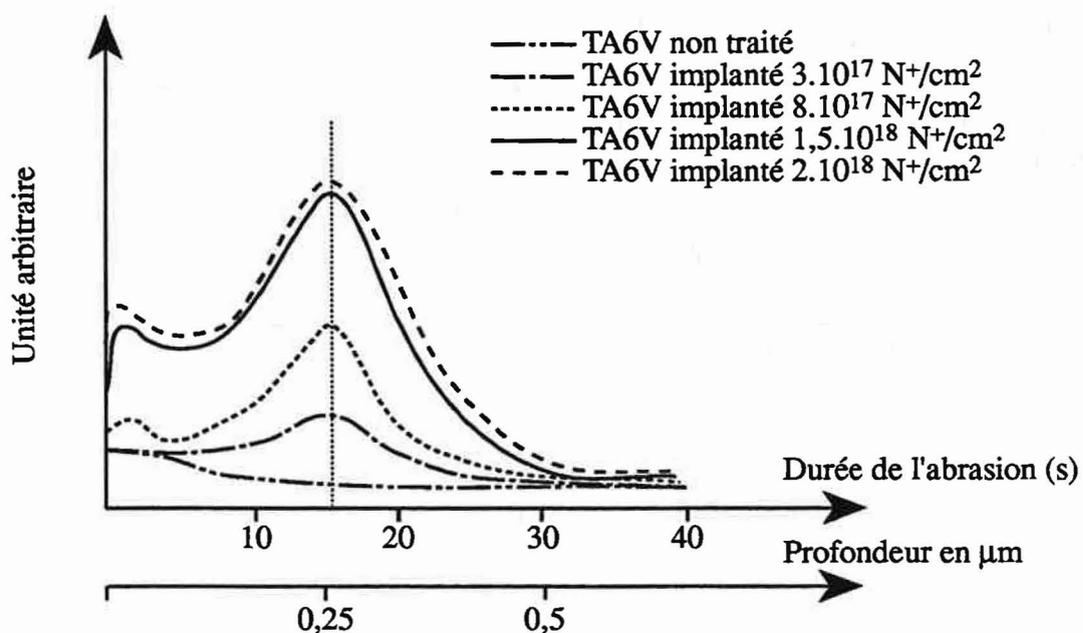


Figure 78 - Spectres SDL de la répartition en profondeur de l'azote implanté à 120 keV dans du TA6V pour les différentes doses étudiées.

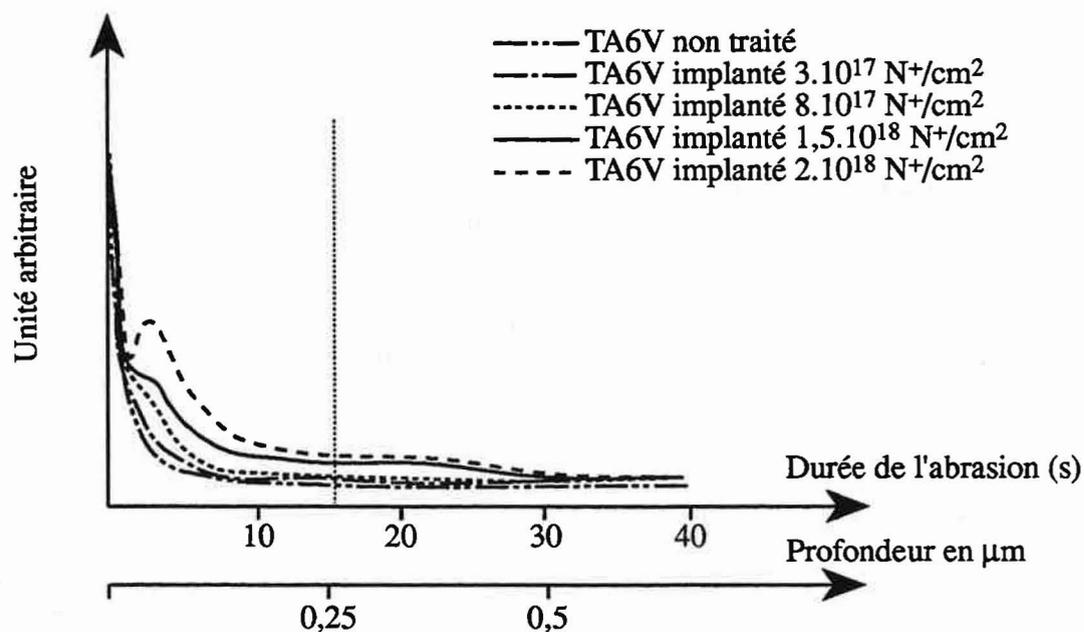


Figure 79 - Spectres SDL de la répartition en profondeur du carbone de pollution après implantaion d'aote à 120 keV dans du TA6V pour les différentes doses étudiées.

III.2.5. Caractérisation des surfaces implantées - Corrélation avec le comportement en fretting

La caractérisation des surfaces implantées est réalisée à l'aide de techniques d'analyse présentées dans le chapitre I (SDL., diffraction des rayons X rasants, SIMS). Nous utiliserons également des techniques complémentaires (microdureté Knoop, analyse X dispersive en énergie, M.E.B.). Notre démarche consiste à mettre en évidence l'évolution des structures formées et des propriétés des surfaces implantées avec l'augmentation de la dose. Nous essaierons parallèlement de relier les changements observés à l'amélioration du comportement en fretting.

a) Analyses par SDL - Concentration maximale en azote

Les spectres de la figure 78 représentent la répartition en profondeur de l'azote implanté. L'azote se distribue sous forme de gaussiennes, centrées vers 16 s. d'abrasion, soit environ 0,25 μm de profondeur. La vitesse d'abrasion pendant l'analyse est considérée comme égale à celle du TA6V non traité, de l'ordre de 1 $\mu\text{m}/\text{min}$. (valeur mesurée au rugosimètre).

En avant de la gaussienne un deuxième pic d'azote, croissant fortement avec la dose, est noté. L'apparition de ce pic externe coïncide avec une pollution et une implantation recul de carbone, bien visible à partir de $1,5 \cdot 10^{18} \text{ N}^+/\text{cm}^2$ (Figure 79). Par contre, nous n'observons pas de pollution superficielle en oxygène. Les contaminations sont en fait très sensibles aux conditions d'implantation. L'utilisation de pompes cryogéniques permettant un vide d'environ 10^{-4} Pa , permet de minimiser la pollution des surfaces. Cependant, lorsque les implantations sont prolongées (16 heures de traitement pour $2 \cdot 10^{18} \text{ N}^+/\text{cm}^2$), les probabilités de contamination et d'implantation recul des éléments de contamination (ici principalement le carbone) sont plus élevées. Nous vérifierons lors des analyses SIMS que le carbone est bien présent dans toute la couche implantée à forte dose.

La mesure de l'aire totale des surfaces sous les pics d'azote permet de tracer l'évolution de la concentration en fonction de la dose (Figure 80). La concentration est mesurée à partir de l'intensité lumineuse des spectres en V/s. Comme observé dans la littérature (pour d'autres énergies et doses d'ions), on remarque qu'une concentration maximale en azote est atteinte à partir de $1,5 \cdot 10^{18} \text{ N}^+/\text{cm}^2$. En effet, au-delà de cette dose, la poursuite de l'implantation d'azote ne provoque qu'une faible augmentation de sa concentration. A ce stade, il est intéressant de noter que la résistance maximale des surfaces en TA6V au fretting contre le PMMA est obtenu au-delà de la dose de concentration maximale.

b) - Observation des surfaces implantées

Les observations en microscopie électronique à balayage faites avant et après implantation ne montrent pas d'évolution de l'aspect des surfaces après une implantation de $8 \cdot 10^{17} \text{ N}^+/\text{cm}^2$ (Figures 81 a et b). Le polissage révèle légèrement la structure α , β du TA6V (grains α entourés de phase β). Par contre, comme nous l'avons déjà signalé, à partir de $1,5 \cdot 10^{18} \text{ N}^+/\text{cm}^2$, on observe l'apparition de défauts à la surface (Figure 81c). Il s'agit de défauts circulaires de 2 à 3 μm de diamètre.

D'après la littérature, pour des doses et des énergies proches des nôtres (93), les défauts observés correspondraient à des bulles d'azote en sursaturation locale dans le matériau. Ici, $1,5 \cdot 10^{18} \text{ N}^+/\text{cm}^2$ est effectivement la dose de concentration maximale (SDL). La surface analysée par SDL étant de 4 mm de diamètre, il est tout-à-fait possible qu'il y ait des concentrations locales en azote encore plus élevées dans les bulles, mais impossibles à détecter lors de l'analyse.

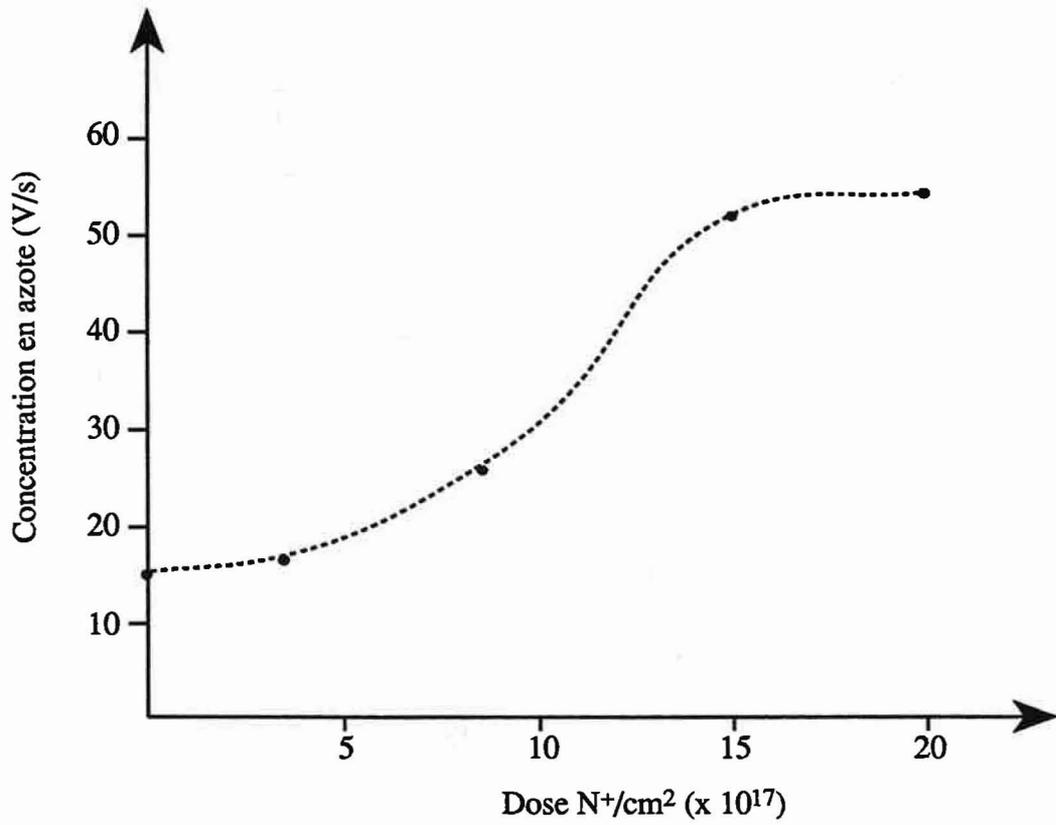
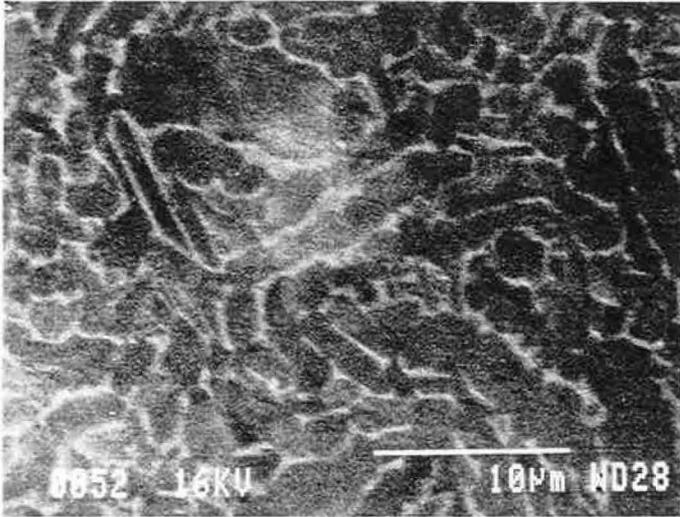
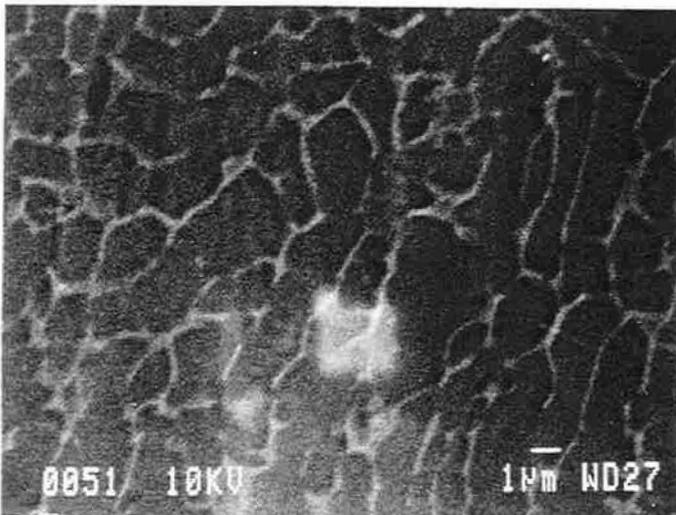


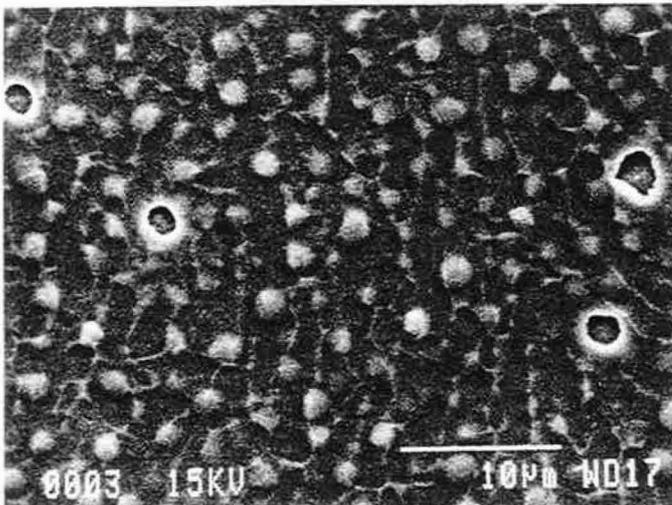
Figure 80 - Concentration en azote en fonction de la dose d'ions implantés (mesure de l'aire sous les pics SDL d'azote en V/s).
Mise en évidence de la saturation en azote de la couche implantée.



a) TA6V non traité.
Mise en évidence de la
structure α, β



b) TA6V implanté $8.10^{17} \text{ N}^+/\text{cm}^2$
Aspect de la surface comparable
au TA6V non traité.



c) TA6V implanté $1,5.10^{18} \text{ N}^+/\text{cm}^2$.
Apparition de bulles d'azote situées
principalement aux joints de grains.
quelques bulles semblent avoir éclaté

Figure 81 - Aspect des surfaces en TA6V, non traitées
et implantées à $8.10^{17} \text{ N}^+/\text{cm}^2$ et $1,5.10^{18} \text{ N}^+/\text{cm}^2$.

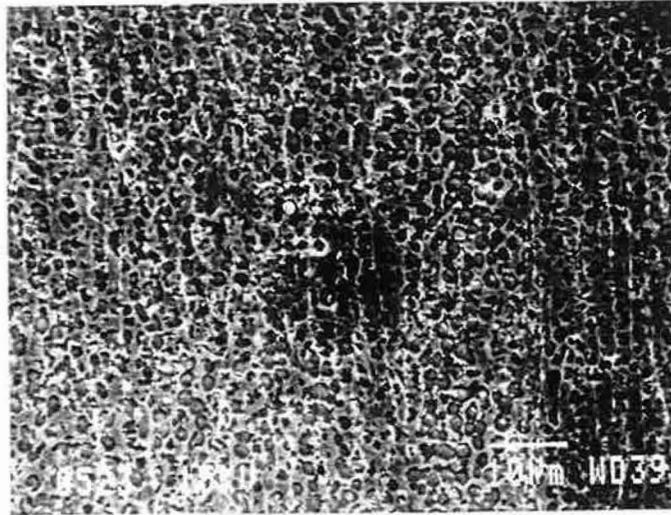


Figure 82 - Aspect de la surface du TA6V implanté $1,5 \cdot 10^{18} \text{ N}^+/\text{cm}^2$ après 5 min d'attaque chimique. Abrasion du sommet des bulles.

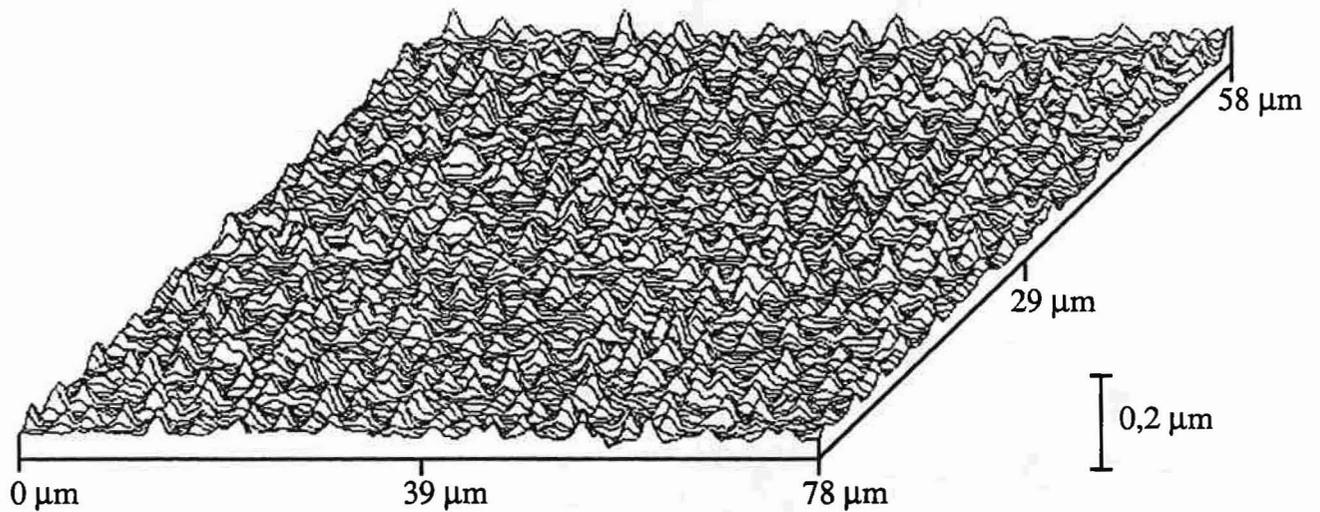


Figure 83 - Micro-relief 3D par profilométrie optique de la surface du TA6V implanté $1,5 \cdot 10^{18} \text{ N}^+/\text{cm}^2$. Le sommet des bulles est situé à environ $0,03 \mu\text{m}$ de la surface.

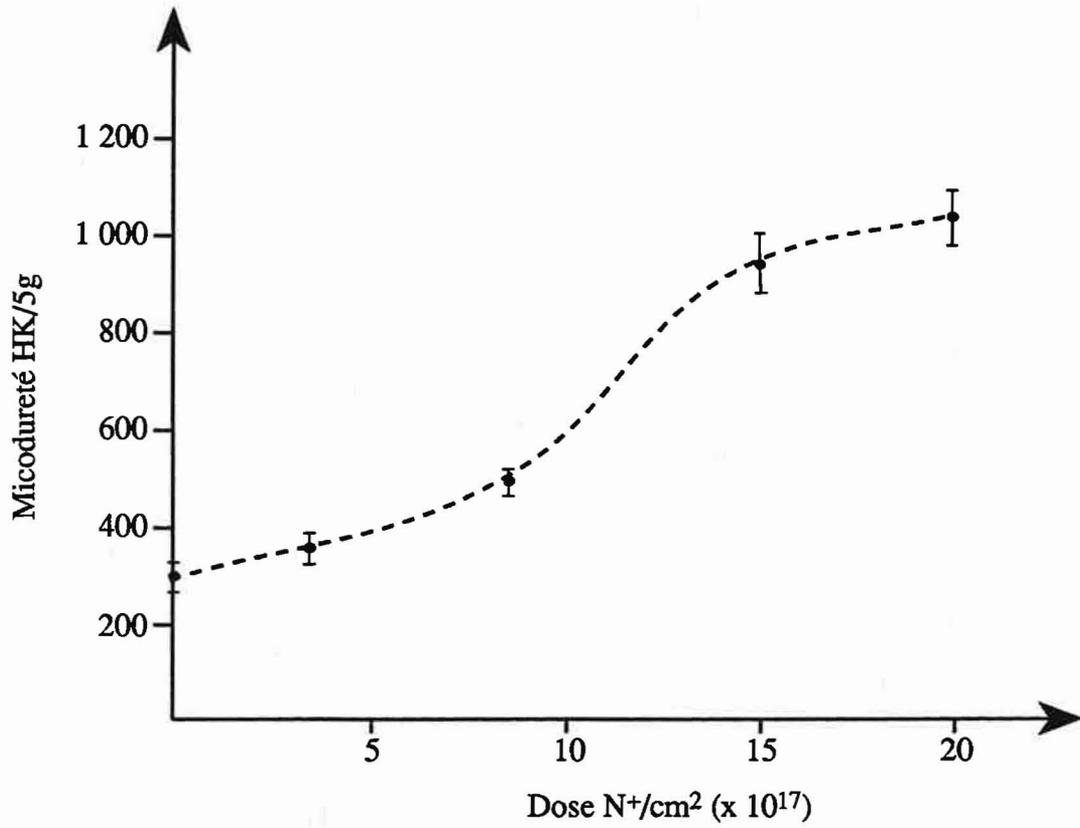


Figure 84 - Evolution de la microdureté Knoop sous 5 g du TA6V en fonction de la dose d'ions azote implantés.
La dureté des surfaces implantées $2 \cdot 10^{18}$ N⁺/cm² dépasse les 1 000 HK/5g

Certaines bulles semblent avoir éclaté, laissant à la surface un cratère. On remarque que les bulles ont l'air de se développer préférentiellement aux joints de grains. Entre $1,5 \cdot 10^{18} \text{ N}^+/\text{cm}^2$ et $2 \cdot 10^{18} \text{ N}^+/\text{cm}^2$, l'aspect des surfaces évolue peu. La taille des bulles ne semble pas varier. Seul le nombre de bulles éclatées augmente légèrement. Des essais d'implantation complémentaires nous ont permis de déterminer que la dose approximative, à partir de laquelle les bulles se forment dans nos conditions, est d'environ $1,4 \cdot 10^{18} \text{ N}^+/\text{cm}^2$.

Par ailleurs, une attaque acide (acide lactique 50 ml, acide fluorhydrique 0,5 ml, eau 20 ml) de 5 min réalisée sur un échantillon implanté $1,5 \cdot 10^{18} \text{ N}^+/\text{cm}^2$ entraîne l'abrasion du sommet des bulles (Figure 82). La surface paraît alors couverte de nombreux petits cratères et la microstructure est difficile à mettre en évidence.

Enfin, la réalisation de profils 3D par profilométrie optique (Cf annexe 2) révèle que les bulles forment un micro-relief à la surface du matériau (Figure 83). Le sommet des bulles est situé à environ $0,03 \mu\text{m}$ de la surface, expliquant la très légère modification du R_a des surfaces après implantation à $1,5 \cdot 10^{18} \text{ N}^+/\text{cm}^2$ et au-delà (R_a de la surface non traitée = $0,015 \mu\text{m}$; R_a de la surface implantée $1,5 \cdot 10^{18} \text{ N}^+/\text{cm}^2$ = $0,03 \mu\text{m}$). La modification de rugosité des surfaces observée explique en partie l'augmentation du coefficient de frottement au début des essais de fretting.

c) - Augmentation de la dureté superficielle des échantillons implantés

Les mesures de microduretés Knoop sous 5g (Figure 84) sont réalisées à l'aide d'un ultra microduromètre, Micromètre II Buehler. Jusqu'à $8 \cdot 10^{17} \text{ N}^+/\text{cm}^2$, la dureté des surfaces évolue linéairement avec la dose, passant de $300 \pm 20 \text{ HK}/5\text{g}$ à $516 \pm 16 \text{ HK}/5\text{g}$. Entre $8 \cdot 10^{17} \text{ N}^+/\text{cm}^2$ et $1,5 \cdot 10^{18} \text{ N}^+/\text{cm}^2$, la dureté est pratiquement multipliée par deux. Au-delà de $1,5 \cdot 10^{18} \text{ N}^+/\text{cm}^2$, l'augmentation de la dureté est ralentie.

On note donc qu'à l'augmentation de la résistance à l'usure par fretting, correspond une nette augmentation de la dureté superficielle du TA6V implanté. L'élévation de la dureté est également liée à l'apparition des bulles dans le matériau. Cependant, elle continue à augmenter au-delà de la concentration maximale en azote des surfaces implantées, indiquant que la modification des surfaces se poursuit.

Remarque : Les analyses par SDL, les observations au MEB, ainsi que les mesures de microdureté mettent en évidence plusieurs phénomènes :

- concentration maximale en azote des couches implantées à fortes doses ;
- apparition de défauts (considérés comme des bulles d'azote en sursaturation), principalement aux joints de grains pour les doses supérieures à $1,4 \cdot 10^{18} \text{ N}^+/\text{cm}^2$;
- forte augmentation de la dureté jusqu'aux doses de saturation. La dureté continue à augmenter au-delà de la concentration maximale.

Les résultats obtenus amènent également plusieurs questions :

- les défauts correspondent-ils bien à des bulles d'azote ?
- la croissance des bulles est-elle bien située sur les joints de grains ? Pourquoi ?
- la structure de la couche implantée continue-t-elle à évoluer au-delà de $1,5 \cdot 10^{18} \text{ N}^+/\text{cm}^2$? Quelle est la nature de l'évolution observée et quel est son rapport avec l'amélioration du comportement en fretting-corrosion ?

Dans le but d'apporter des éléments de réponse aux questions posées, nous nous proposons maintenant d'entreprendre des caractérisations par diffraction des rayons X rasants, analyse X dispersive en énergie et SIMS.

d) - Analyses des structures formées par diffraction des rayons X sous incidence rasante

L'augmentation des doses d'ions implantés dans le TA6V provoque la modification des propriétés et de la morphologie des surfaces. Les évolutions observées s'accompagnent de la formation de nouvelles structures que nous nous proposons maintenant d'identifier. Les figures 85 à 89 présentent les spectres obtenus pour un domaine angulaire de $2\theta = 33^\circ$ à $2\theta = 46^\circ$ et une longueur d'onde $\lambda_{K\alpha} \text{ Cu} = 1,5418 \text{ \AA}$. Trois angles d'incidences sont utilisés, $\alpha = 0,3^\circ$, $\alpha = 0,8^\circ$ et $\alpha = 1,5^\circ$ qui correspondent respectivement à des profondeurs de pénétration dans le TA6V de 20, 130 et 350 nm.

TA6V non traité (Figure 85)

Les spectres montrent que la structure biphasée α , β évolue peu en surface. La phase α est toujours majoritaire. On note cependant une légère diminution du pic $\text{Ti}\beta$ à $0,3^\circ$. La phase $\text{Ti}\beta$ étant métastable, elle peut être facilement déstabilisée lors du polissage mécanique. L'utilisation du protocole de polissage mis au point lors de notre étude (Cf § I.3.3) minimise de façon significative cet effet.

TA6V implanté $3.10^{17} \text{ N}^+/\text{cm}^2$ (Figure 86)

Le traitement provoque un élargissement systématique de la base du pic $\text{Ti}\alpha$ vers les petits angles. Pour les incidences $\alpha = 0,8^\circ$ et $\alpha = 1,5^\circ$, on observe même un dédoublement des pics $\text{Ti}\alpha$. L'augmentation des dimensions de la maille du $\text{Ti}\alpha$ traduit la mise en insertion de l'azote. Le dédoublement des pics indique la formation d'une phase intermédiaire, $\alpha\text{TiN}_{0,3}$ hexagonale compacte (fichier JCPDS 40-1276), dans la zone de distribution maximale de l'azote en profondeur. L'effet alphasène de l'azote provoque la disparition de la phase β du titane.

TA6V implanté $8.10^{17} \text{ N}^+/\text{cm}^2$ (Figure 87)

Deux nouveaux pics apparaissent, centrés sur les angles $2\theta = 56,8^\circ$ et $2\theta = 42,7^\circ$, ils correspondent aux pics (111) et (200) de la phase cubique TiN. La base relativement large des nouveaux pics est significative d'un début de précipitation. Par ailleurs, on note toujours un élargissement de la base des pics $\text{Ti}\alpha$ vers les petits angles ainsi que la présence, pour les trois incidences, de la phase intermédiaire $\alpha\text{TiN}_{0,3}$. Une diminution de l'intensité des pics $\text{Ti}\alpha$ (002) est également notée. Elle peut traduire la création d'une texture à la surface par le traitement. Une orientation préférentielle de la structure $\text{Ti}\alpha$ après implantation a déjà été signalée dans la littérature (86, 95). Elle est attribuée à la mise en compression de la surface.

TA6V implanté $1,5.10^{18} \text{ N}^+/\text{cm}^2$ (Figure 88)

Il n'y a pas d'apparition de nouvelles phases, mais on observe une nette augmentation de l'intensité des pics (111) et (200) du TiN, en particulier en surface. En effet, pour l'incidence $\alpha = 0,3^\circ$, l'intensité du pic TiN (200) est pratiquement égale à celle du pic $\text{Ti}\alpha$ (010). Les pics du TiN sont bien centrés sur leurs positions théoriques (fichier JCPDS 6-0642), traduisant une précipitation importante et sans ambiguïté de cette phase. Nous la confirmerons lors de l'étude ultérieure par SIMS.

TA6V implanté $2.10^{18} \text{ N}^+/\text{cm}^2$ (Figure 89)

Nous observons sur les spectres que la précipitation du TiN se poursuit au-delà de la concentration maximale en azote et de l'apparition de bulles à $1,5.10^{18} \text{ N}^+/\text{cm}^2$. En effet, à $2.10^{18} \text{ N}^+/\text{cm}^2$, le TiN est la phase majeure en surface ($\alpha = 0,3^\circ$) : on observe la disparition presque totale du $\text{Ti}\alpha$, dont les pics sont très décalés vers les petits angles, traduisant un fort enrichissement en azote.

Sur la figure 90, nous proposons un schéma récapitulatif de la répartition en profondeur des structures formées dans le TA6V implanté en azote à doses croissantes.

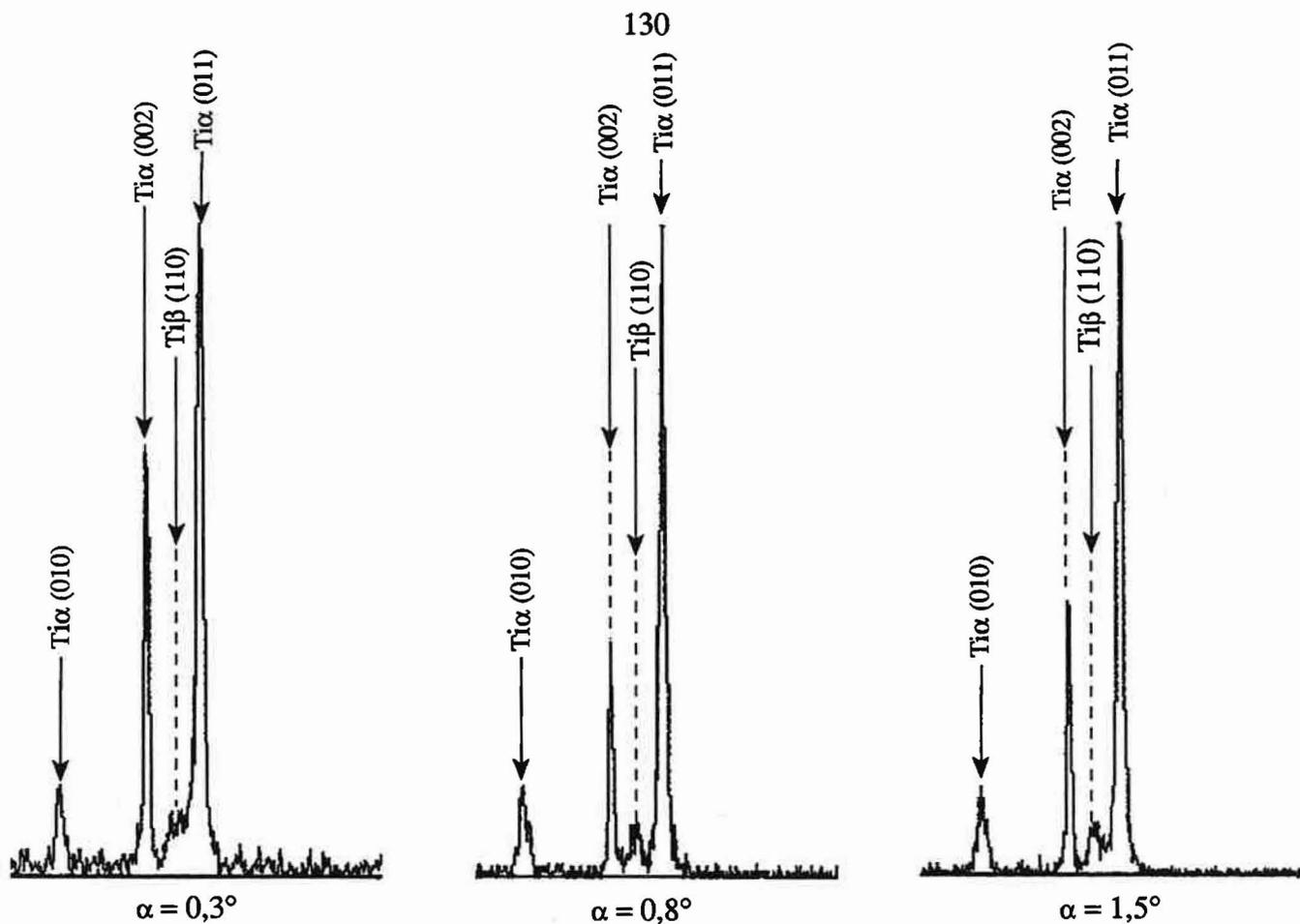


Figure 85 - Spectres de diffraction des rayons X en incidence rasante d'une surface en TA6V non traité. Domaine angulaire de $2\theta = 33^\circ$ à $2\theta = 46^\circ$; $\lambda K\alpha Cu = 1,5418 \text{ \AA}$; incidences $\alpha = 0,3^\circ$, $\alpha = 0,8^\circ$, $\alpha = 1,5^\circ$

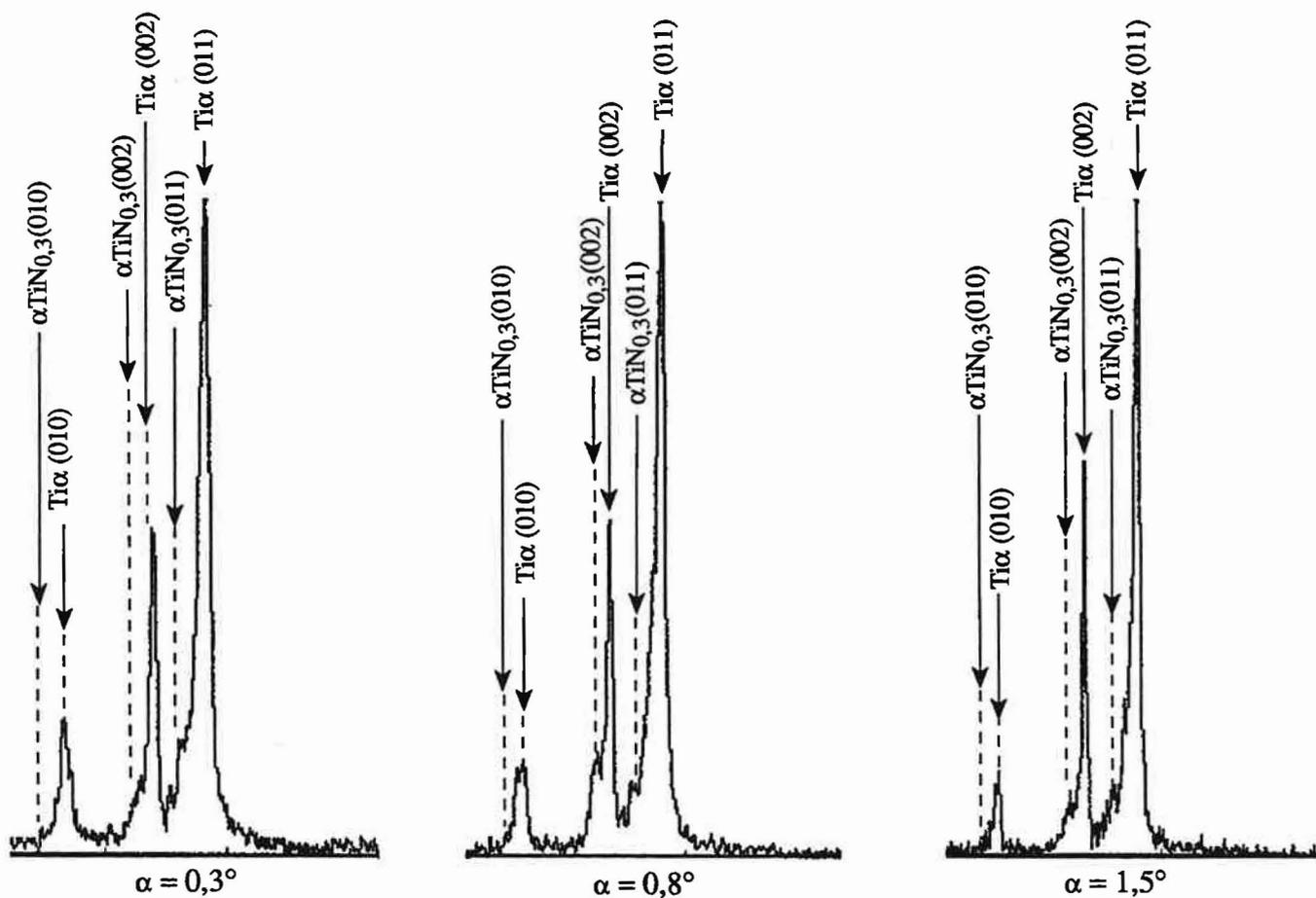


Figure 86 - Spectres de diffraction des rayons X en incidence rasante d'une surface en TA6V implanté $3 \cdot 10^{17} \text{ N}^+/\text{cm}^2$. Domaine angulaire de $2\theta = 33^\circ$ à $2\theta = 46^\circ$; $\lambda K\alpha Cu = 1,5418 \text{ \AA}$; incidences $\alpha = 0,3^\circ$, $\alpha = 0,8^\circ$, $\alpha = 1,5^\circ$

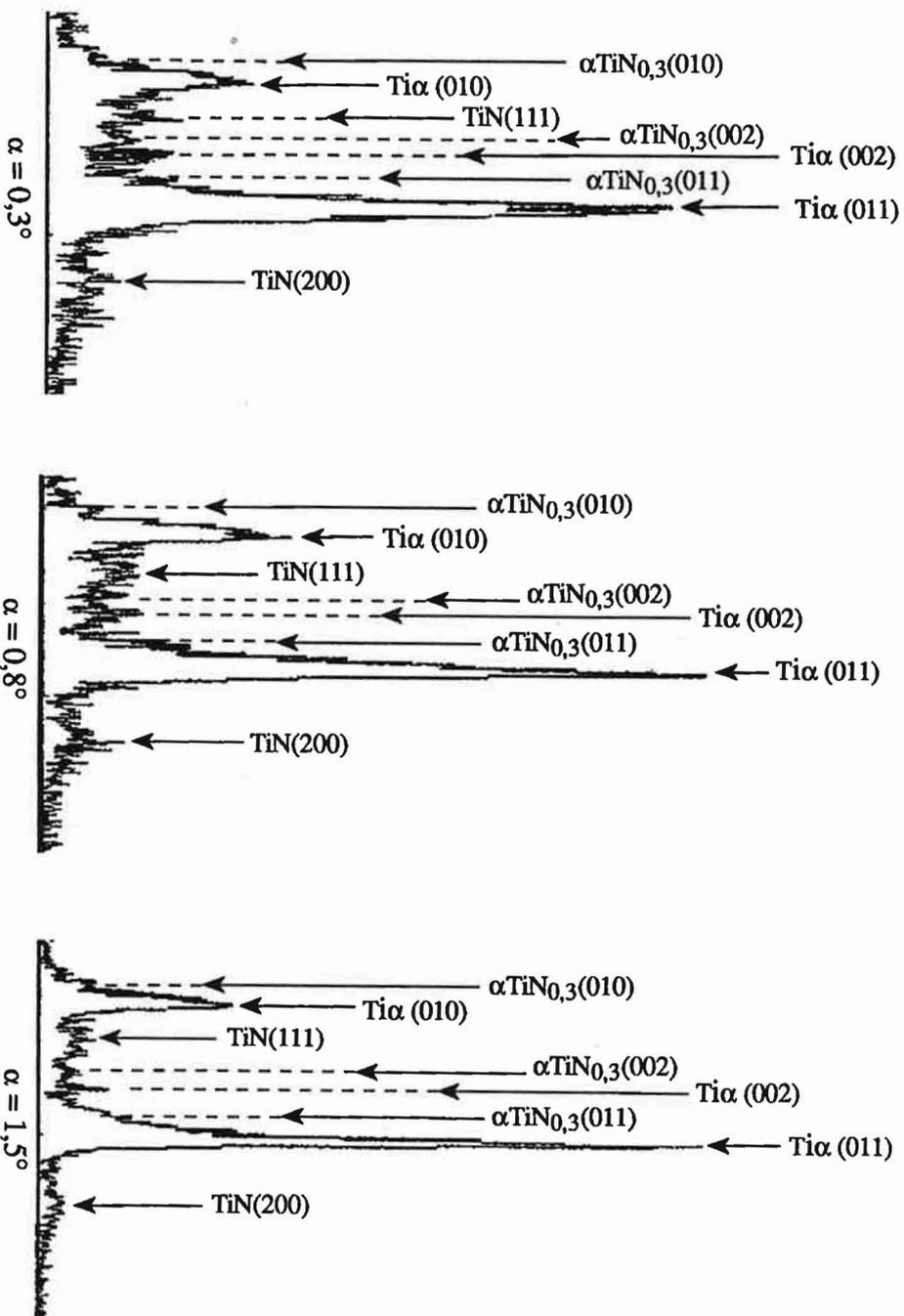


Figure 87 - Spectres de diffraction des rayons X en incidence rasante d'une surface en TA6V implanté $8.10^{17} \text{ N}^+/\text{cm}^2$. Domaine angulaire de $2\theta = 33^\circ$ à $2\theta = 46^\circ$; $\lambda\text{K}\alpha \text{ Cu} = 1,5418 \text{ \AA}$; incidences $\alpha = 0,3^\circ$, $\alpha = 0,8^\circ$, $\alpha = 1,5^\circ$

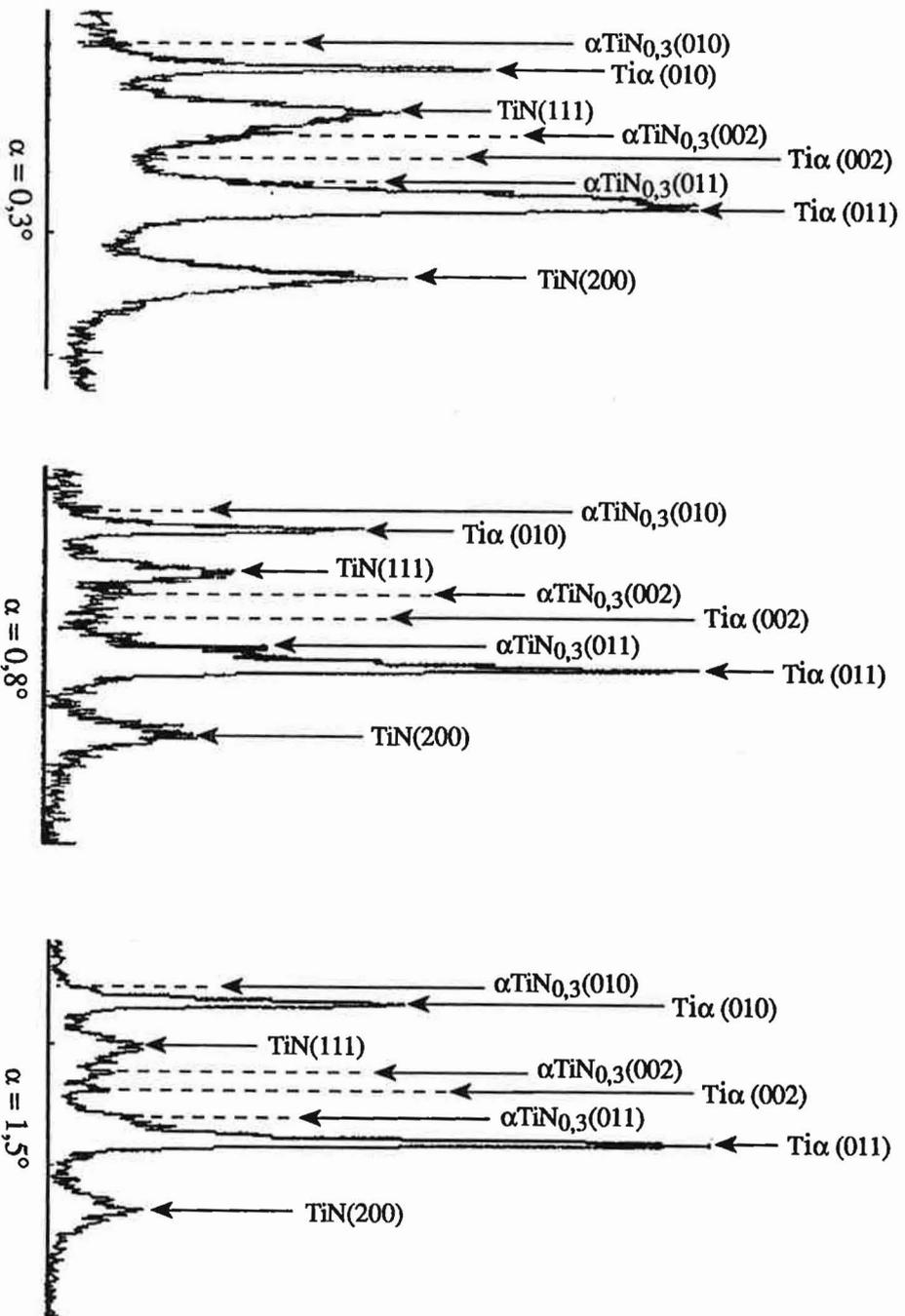


Figure 88 - Spectres de diffraction des rayons X en incidence rasante d'une surface en TA6V implanté $1,5.10^{18} \text{ N}^+/\text{cm}^2$. Domaine angulaire de $2\theta = 33^\circ$ à $2\theta = 46^\circ$; $\lambda\text{K}\alpha \text{ Cu} = 1,5418 \text{ \AA}$; incidences $\alpha = 0,3^\circ$, $\alpha = 0,8^\circ$, $\alpha = 1,5^\circ$

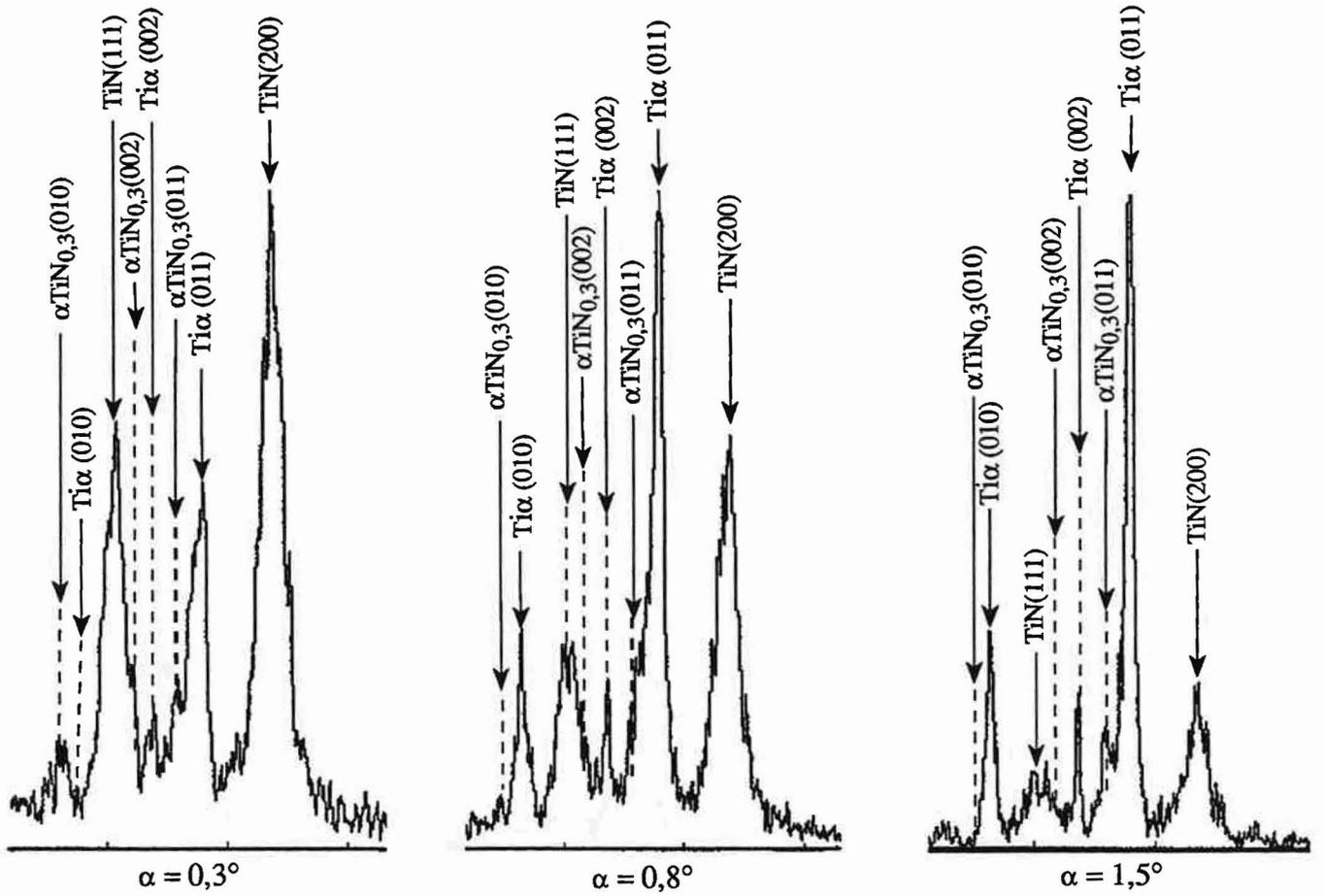


Figure 89 - Spectres de diffraction des rayons X en incidence rasante d'une surface en TA6V implanté $2.10^{18} \text{ N}^+/\text{cm}^2$. Domaine angulaire de $2\theta = 33^\circ$ à $2\theta = 46^\circ$; $\lambda K\alpha \text{ Cu} = 1,5418 \text{ \AA}$; incidences $\alpha = 0,3^\circ$, $\alpha = 0,8^\circ$, $\alpha = 1,5^\circ$

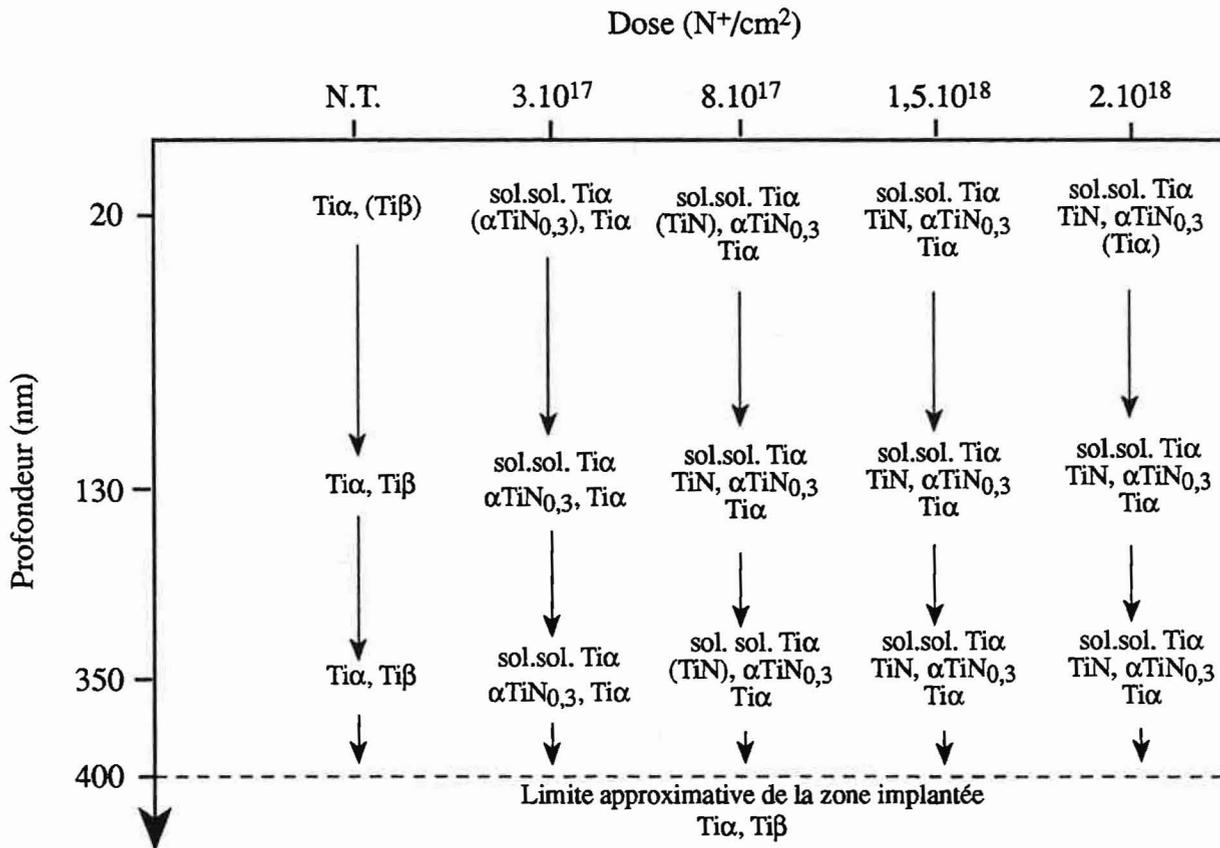


Figure 90 - Modèle de répartition en profondeur des structures formées. Les phases entre parenthèse sont des phases dont les intensités de diffraction sont très petites devant les phases majoritaires.

Contrairement aux études menées sur du TA6V implanté en N^+ et N_2^+ à $300^\circ C$ et 80 keV sous un vide de 5.10^{-2} Pa (86), on n'observe pas ici la formation d'un oxynitride de titane en surface. En effet, comme nous l'avons vu lors des analyses par SDL, les conditions de traitement, utilisées ici ($180^\circ C$, 10^{-4} Pa), n'entraînent pas de pollution importante en oxygène. Dès les faibles doses et immédiatement en surface, l'azote se met en insertion dans la phase $Ti\alpha$. Il se forme, parallèlement, une phase intermédiaire $\alpha TiN_{0,3}$ dont les pics sont visibles dès $3.10^{17}\text{ N}^+/\text{cm}^2$. En raison de l'effet alphagène de l'azote, la phase $Ti\beta$ disparaît de la couche implantée dès les faibles doses.

A partir de $8.10^{17}\text{ N}^+/\text{cm}^2$, le TiN commence à précipiter, sans qu'il y ait de formation intermédiaire de nitrure tétragonal Ti_2N , accréditant l'hypothèse que la transformation $Ti\alpha$ hc en TiN cc soit plus facile. On observe également un effet de texture sur le $Ti\alpha$ qui peut être interprété par la mise en compression des surfaces.

Lorsque la dose atteint $1,5.10^{18}\text{ N}^+/\text{cm}^2$, le TiN présente des pics de diffractions bien marqués, traduisant une forte précipitation du nitrure, en particulier vers la surface. Cet effet est à relier à l'élargissement vers la surface des pics d'azote observés en SDL. Bien que la concentration maximale en azote soit atteinte, la transformation du $Ti\alpha$ en TiN se poursuit. A $2.10^{18}\text{ N}^+/\text{cm}^2$, le TiN est la phase majeure en surface. Il est possible de relier ce phénomène à l'augmentation de la dureté superficielle observée précédemment.

Remarque : On observe une nette résistance à l'usure par fretting à partir de $1,5.10^{18}\text{ N}^+/\text{cm}^2$, c'est-à-dire lorsqu'il s'est formé des précipités de TiN en quantité importante. Lorsque le TiN est la phase majeure en surface (TA6V implanté $2.10^{18}\text{ N}^+/\text{cm}^2$) l'endommagement des surfaces disparaît. L'amélioration du comportement en fretting du TA6V implanté en azote est donc lié à la formation de TiN pendant le traitement. L'apparition des bulles, conjointe à celle du TiN, ne semble pas influencer de façon importante le comportement en fretting. Seule, la très légère augmentation de la rugosité entraînerait un accroissement du coefficient de frottement, en particulier en début d'essai.

e) - Analyses par microsonde X dispersive en énergie

Les analyses suivantes sont réalisées dans le but de confirmer une présence d'azote en concentration plus importante dans les bulles visibles en microscopie électronique à balayage sur un échantillon implanté $1,5.10^{18}\text{ N}^+/\text{cm}^2$. L'analyse quantitative est effectuée sur les bulles, au fond des cratères des bulles "éclatées" et en dehors des bulles (signal de référence).

L'utilisation d'un microscope électronique à balayage, muni d'une diode à éléments légers (IRSID/Saint-Germain) a permis de réaliser les analyses dans les conditions suivantes :

- sonde électronique fixe ;
- énergie 15 keV ; courant $0,4.10^{-10}\text{ A}$ (volume analysé de l'ordre du μm^3) ;
- analyse quantitative sur les raies $K\alpha$ du titane, de l'aluminium et de l'azote ;
- acquisition sur 100 secondes (comptage du nombre de coups pour chaque raies $K\alpha$).

Remarque : La raie $K\alpha$ de l'azote est perturbée par une raie $L\alpha$ du titane. Pour tenter de s'affranchir en partie de l'interférence, la fenêtre énergétique d'acquisition a été réduite.

Pour les trois types de zones analysées, environ 10 comptages successifs sont réalisés en différentes zones de la surface. Les moyennes des rapports du nombre de coups Ti/Al et N/Ti sont présentées dans le tableau VI.

Même si les résultats sont à prendre avec beaucoup de précautions, ils montrent que la concentration en azote au niveau des bulles est plus importante qu'en dehors des bulles. L'analyse

	Bulles	Hors bulles	Bulles éclatées
$M_{N/Ti}$ ($\times 10^{-2}$)	$19,2 \pm 1,9$	$15,8 \pm 0,8$	$10,4 \pm 0,7$
$M_{Ti/Al}$	$6,1 \pm 0,8$	$5,9 \pm 0,5$	$5,9 \pm 0,5$

Tableau VI : Moyenne des rapports de nombre de coups pour les raies $K\alpha$ du titane, de l'aluminium et de l'azote en analyse X dispersive en énergie

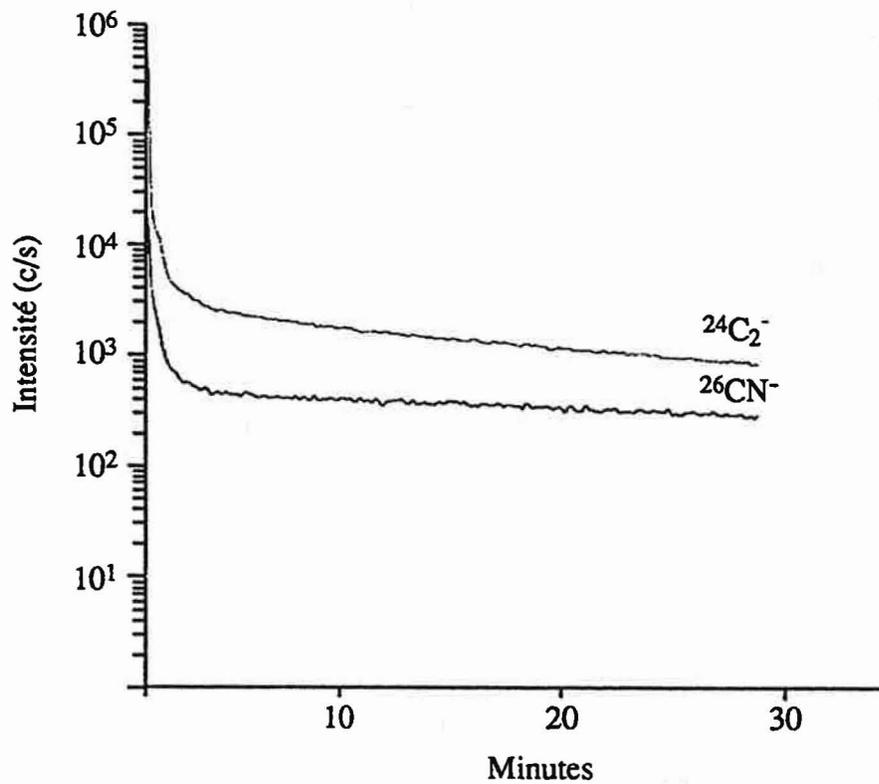


Figure 91 - Profils des ions $^{24}C_2^-$ et $^{26}CN^-$ sur un échantillon en TA6V non traité. (source Ar^+ , mode négatif, intensité du faisceau d'ions primaires $i_p = 430$ nA, diamètre du champ analysé $I_f = 150$ μm)

des zones à bulles éclatées met en évidence une valeur plus faible de la concentration en azote d'un facteur presque égal à 2 par rapport aux zones à bulles. Le volume analysé étant de l'ordre du μm^3 et dans l'hypothèse où l'azote serait contenu dans les défauts, le fond de la bulle éclatée correspondrait à la décroissance du pic d'azote implanté, expliquant la baisse de concentration observée.

Les analyses SIMS que nous allons maintenant entreprendre ont pour but de confirmer les hypothèses avancées et les observations réalisées à ce stade de la caractérisation :

- il y a une précipitation importante du TiN à partir de $1,5 \cdot 10^{18} \text{ N}^+/\text{cm}^2$. Tout en confirmant ce résultat, nous chercherons à connaître la localisation et la taille des précipités;
- il se forme des bulles d'azote aux joints de grains dans le matériau. Nous essaierons de localiser effectivement les bulles et d'y confirmer la présence d'azote.

f) - Spectrométrie de masse des ions secondaires (SIMS)
Étude de la formation des précipités de TiN et des bulles d'azote

Lors des analyses SIMS, les 3 surfaces permettant de cibler au mieux les réponses aux hypothèses formulées, ont été analysées : TA6V non traité (surface de référence) ; TA6V implanté $8 \cdot 10^{17} \text{ N}^+/\text{cm}^2$ (implantation intermédiaire) ; TA6V implanté $1,5 \cdot 10^{18} \text{ N}^+/\text{cm}^2$ (surface avec des bulles). Les différents modes d'analyses SIMS (microscope ionique, microsonde ionique, profils ioniques en profondeur) sont utilisés avec deux sources d'ions (Argon et Césium).

TA6V non traité

1° - Profils ioniques en profondeur - (Source d'ions Ar^+ , mode négatif) :

Comme nous le verrons lors des analyses d'échantillons implantés, les ions $^{26}\text{CN}^-$ sont représentatifs du profil d'implantation et les ions $^{24}\text{C}_2^-$ du carbone de pollution. Sur le TA6V non traité, le profil des deux ions montre une pollution de surface classique, de faible amplitude et de faible profondeur (Figure 91).

2° - Images en mode microscope ionique - (Source d'ions Ar^+ , mode négatif) :

Les images en mode microscope ionique des ions CN^- et C_2^- montrent, en plus d'un fond continu de pollution, la présence d'un ou deux précipités de carbures (carbures de titane ?) de quelques microns de diamètre par plage de $150 \mu\text{m}$ de diamètre. Ces précipités, que l'on retrouvera sur les échantillons implantés, peuvent être attribués, soit à des résidus de polissage, soit à des carbures existants dans le matériau.

TA6V implanté $8 \cdot 10^{17} \text{ N}^+/\text{cm}^2$

1° - Spectres de masse des ions secondaires - (Source d'ions Cs^+ en mode négatif) :

Les spectres de masse réalisés sous la surface (après quelques minutes de pulvérisation) montrent de nombreux ions moléculaires contenant Ti, Al, N, C. Quelques ions moléculaires contenant du chlore, de l'oxygène et du carbone sont également identifiés. Ils peuvent être attribués à la pollution des surfaces.

A partir de l'analyse des spectres, des ions moléculaires à base d'azote sont choisis pour suivre les profils et les images ioniques : $^{62}\text{TiN}^-$, $^{41}\text{AlN}^-$, $^{89}\text{TiAlN}^-$ et $^{26}\text{CN}^-$. Le fait que l'ion CN^- soit un traceur de l'implantation ionique confirme la pollution en carbone de la couche implantée déjà mise en évidence par SDL.

2° - Profils ioniques en profondeur - (Source d'ions Cs^+ et Ar^+ en mode négatif) :

Les profils réalisés avec la source Ar^+ (Figure 92) ont un aspect typique (gaussienne) de l'implantation ionique pour les masses $^{41}\text{AlN}^-$, $^{62}\text{TiN}^-$ et $^{26}\text{CN}^-$. Le suivi des mêmes ions et d'ions supplémentaires à l'aide de la source Cs^+ dilate les profils, mettant en évidence une différence d'aspect en fonction des ions (Figure 93) :

- les profils $^{62}\text{TiN}^-$ et $^{89}\text{TiAlN}^-$ (de même que $^{65}\text{VN}^-$ sur d'autres spectres) ont des sommets plats, traduisant une sursaturation du réseau cristallin et un début de précipitation;

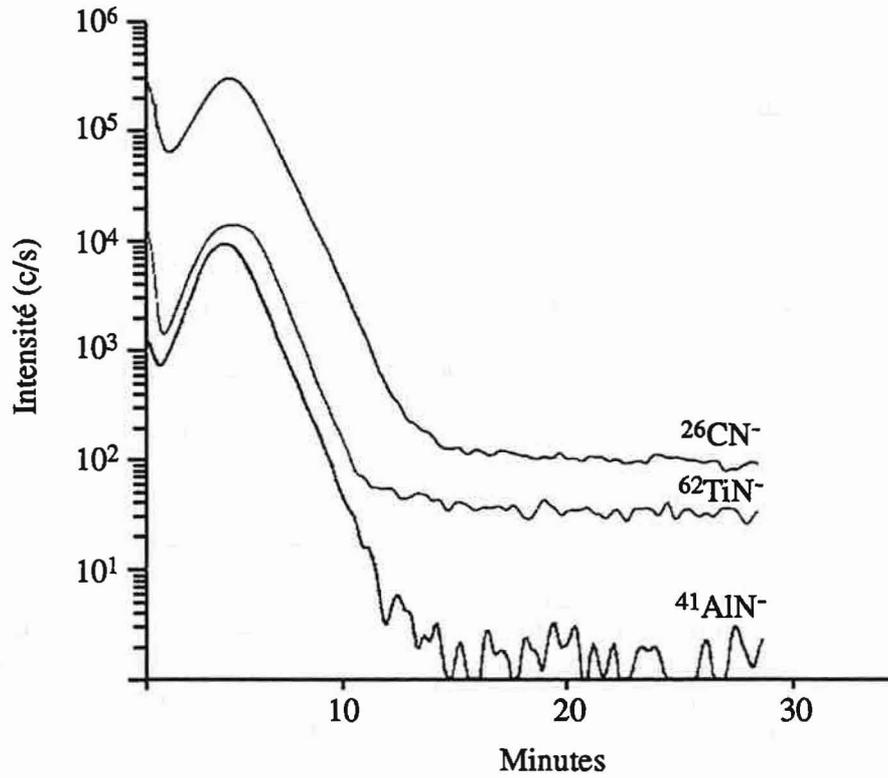


Figure 92 - Profils des ions $^{26}\text{CN}^-$, $^{41}\text{AlN}^-$ et $^{62}\text{TiN}^-$ sur un échantillon en TA6V implanté $8 \cdot 10^{17} \text{ N}^+/\text{cm}^2$.
(source Ar^+ , mode négatif, intensité du faisceau d'ions primaires $i_p = 420 \text{ nA}$, diamètre du champ analysé $I_f = 150 \mu\text{m}$)

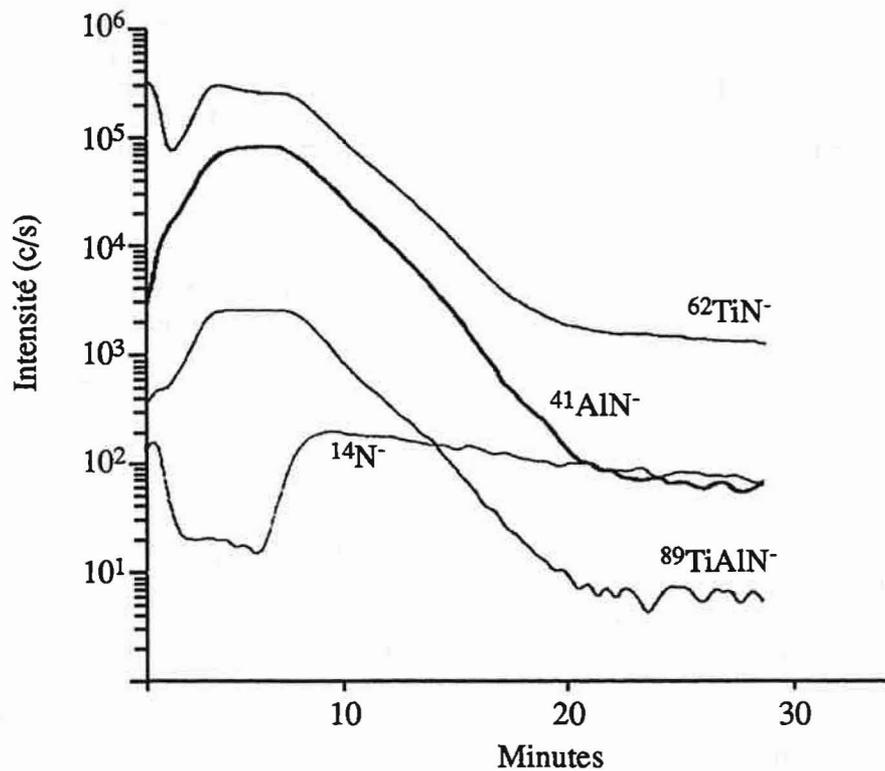


Figure 93 - Profils des ions $^{14}\text{N}^-$, $^{41}\text{AlN}^-$, $^{62}\text{TiN}^-$ et $^{89}\text{TiAlN}^-$ sur un échantillon en TA6V implanté $8 \cdot 10^{17} \text{ N}^+/\text{cm}^2$.
(source Cs^+ , mode négatif, intensité du faisceau d'ions primaires $i_p = 250 \text{ nA}$, diamètre du champ analysé $I_f = 250 \mu\text{m}$)

- le profil $^{41}\text{AlN}^-$ est plus rond, ce qui correspondrait à moins de saturation dans les zones riches en aluminium.

La différence d'aspect des profils peut être reliée à une distribution hétérogène de l'azote implanté. En effet, nous savons que les zones riches en vanadium sont situées, pour le TA6V dans la phase β , alors que l'aluminium est essentiellement présent dans la phase α . Il semblerait donc que, comme le montrent les profils plats de l'ion $^{62}\text{TiN}^-$ et de l'ion $^{65}\text{VN}^-$, la saturation du réseau en azote ait d'abord lieu aux joints de grains dans l'ancienne phase β . Le fait que les profils $^{65}\text{VN}^-$ et $^{62}\text{TiN}^-$ soient comparables, peut également traduire une incorporation du vanadium dans les précipités.

Par ailleurs, les profils ne sont pas toujours très reproductibles d'une plage à l'autre, en particulier lorsque l'on réduit le diamètre de la plage étudiée, confirmant la probable distribution spatiale hétérogène des ions analysés.

A travers les premiers résultats obtenus et compte tenu des observations précédentes (début de précipitation du TiN visible en diffraction des rayons X, apparition des défauts aux joints de grains à plus forte dose), il est possible de penser que la précipitation du TiN débute aux joints de grains, dans l'ancienne phase β du TA6V, siège de transformations de phases importantes.

Remarque :

Il est difficile de savoir si les ions $^{14}\text{N}^-$ sont issus du matériau ou de la pollution de l'enceinte d'analyse. Cependant, les ions $^{14}\text{N}^-$ présentent un profil inversé (Figure 93) par rapport aux autres ions avec une remontée brutale qui correspond toujours au milieu des plateaux $^{62}\text{TiN}^-$ et $^{89}\text{TiAlN}^-$. Cet effet reste inexpliqué, mais correspond à un phénomène qui existe dans le matériau : l'ion $^{14}\text{N}^-$ traduit son environnement.

3° - Images en mode microscope ionique - (Source d'ions Ar^+ en mode négatif) :

Comme pour l'échantillon non traité, une contamination en extrême surface (ions $^{26}\text{CN}^-$, $^{16}\text{O}^-$ et $^{24}\text{C}_2^-$) est visible. Le fond continu de l'image ionique en $^{26}\text{CN}^-$ correspond au profil d'implantation avec une intensité maximale à 4 minutes d'abrasion (sommet du pic d'implantation). A ce stade, l'image ionique en $^{26}\text{CN}^-$ semble décrire la structure du TA6V avec des précipités de très petites tailles et un maximum d'intensité sur les joints de grains traduisant l'hétérogénéité de la distribution de l'azote implanté. Les observations réalisées ici concordent globalement avec les analyses précédentes (diffraction des rayons X et M.E.B.).

4° - Images ioniques en sonde à balayage - (Source d'ions Cs^+ en mode négatif) :

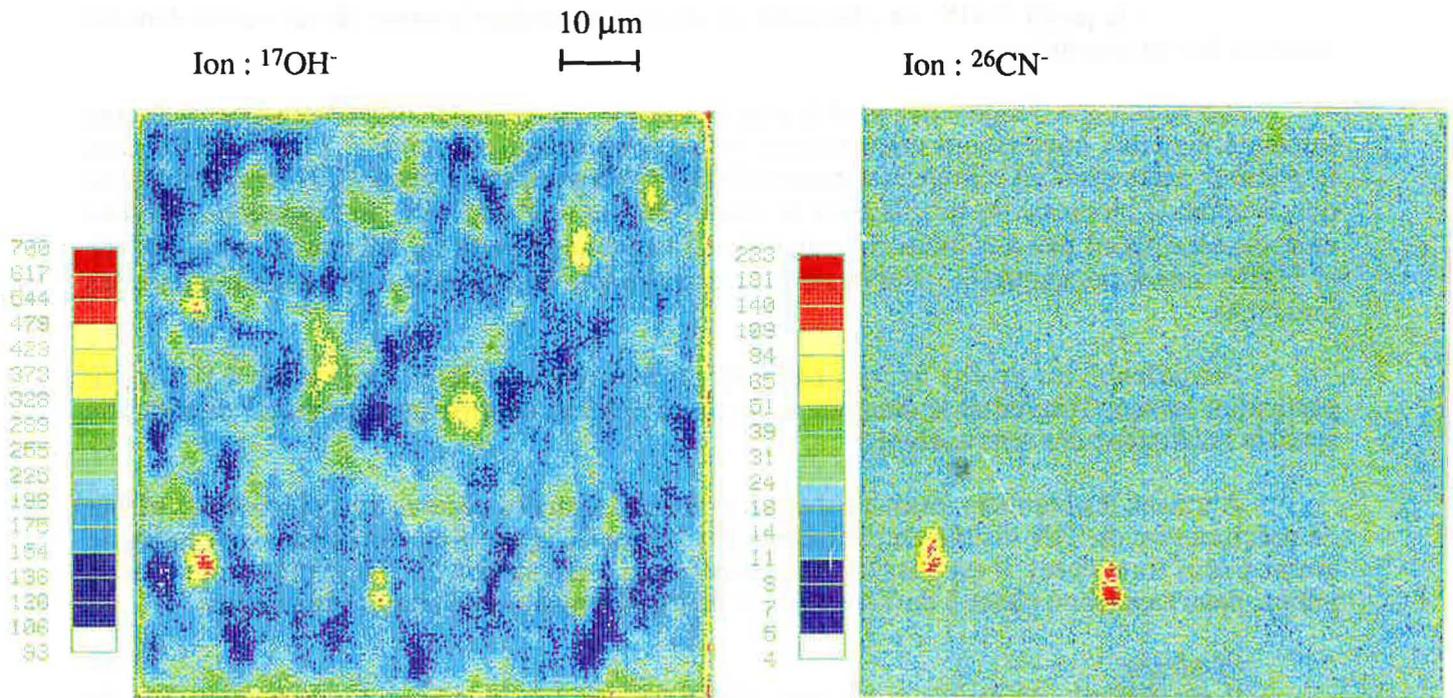
Comme nous l'avons vu lors de l'étude des techniques d'analyses (Cf. § I.5.2), l'utilisation d'une sonde d'ions Cs^+ et un balayage de la surface par la sonde permet d'améliorer la résolution spatiale (ici 200 nm). Pour certains ions, les images obtenues mettent en évidence la structure. C'est le cas, ici, de l'ion $^{17}\text{OH}^-$ (Figure 94a) qui décrit la structure du TA6V. Par contre, les images en $^{26}\text{CN}^-$ ne montrent qu'une légère hétérogénéité, difficile à analyser. En particulier, il n'est observé que peu de précipités contenant de l'azote, confirmant ainsi que la précipitation ne fait que commencer.

Conclusions partielles sur l'implantation à $8.10^{17} \text{ N}^+/\text{cm}^2$:

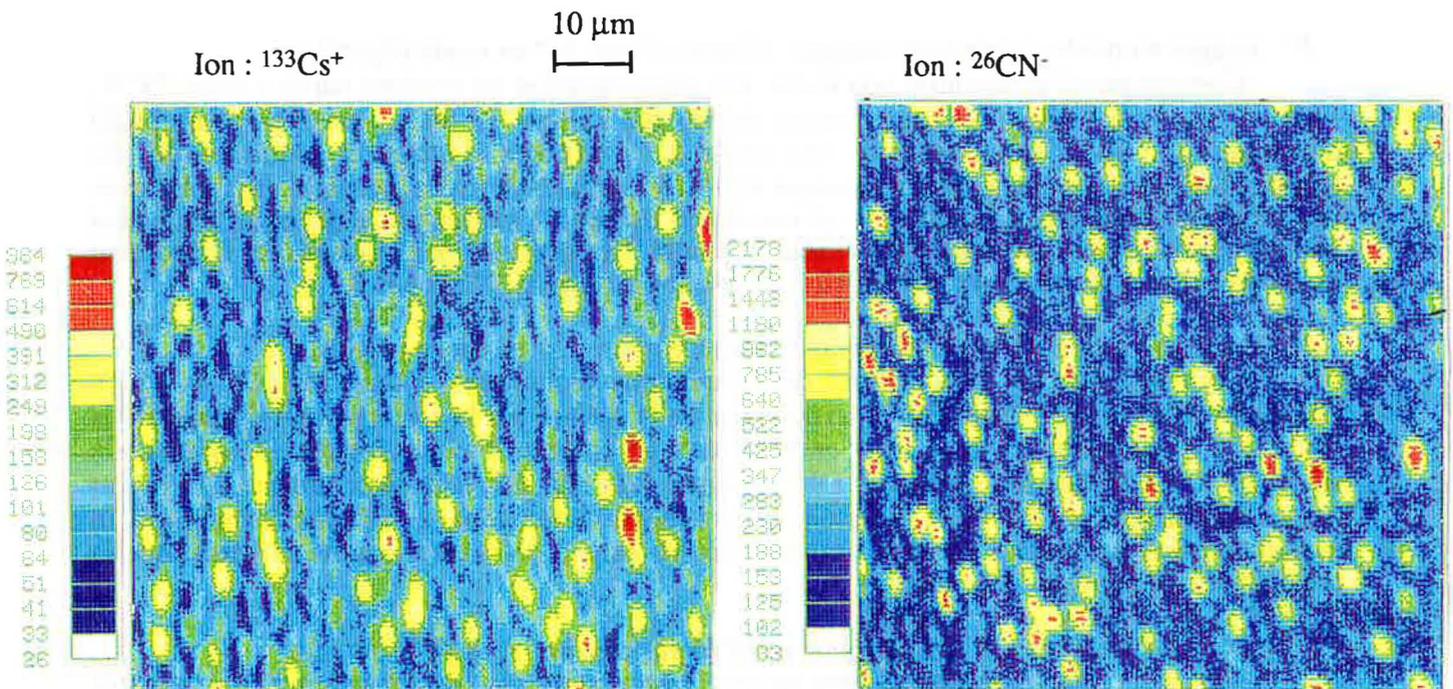
-Une saturation du réseau en azote apparaît avec, sans doute, un début de précipitation très fine de TiN. L'évolution comparable des profils TiN^- et VN^- peut traduire une incorporation de vanadium dans les petits précipités obtenus qui seraient alors essentiellement localisés aux joints de grains.

-Le profil plus rond de l'ion AlN^- peut également traduire qu'il y a moins de précipitation dans la phase α qu'aux joints de grains.

-L'imagerie à l'aide des modes microscope ou microsonde confirme les résultats précédents (SDL, diffraction des rayons X). Cependant, les précipités sont peu nombreux et très fins.

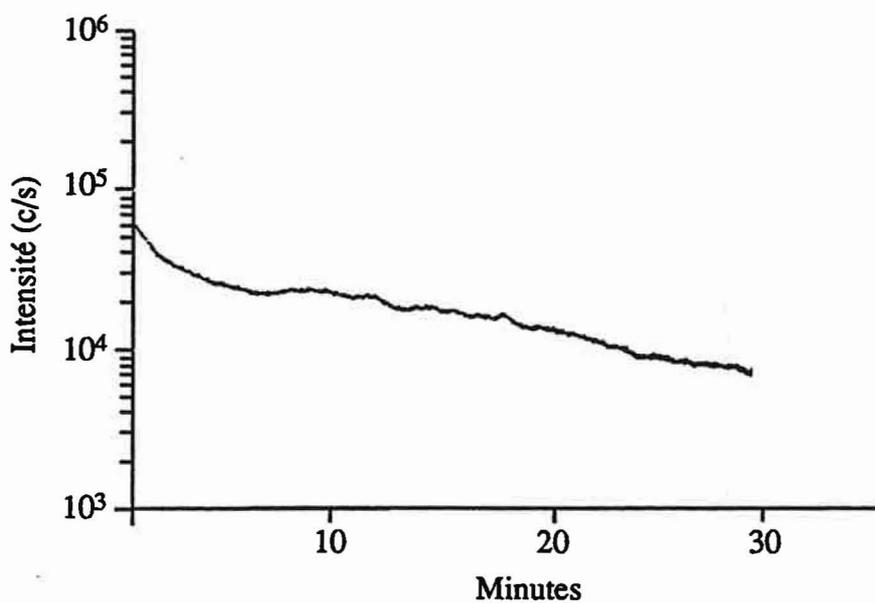


(a) Images ioniques de l'échantillon implanté $8.10^{17} \text{ N}^+/\text{cm}^2$
l'ion OH^- décrit la structure. (intensité de la sonde ionique : $i_p = 26 \text{ pA}$)

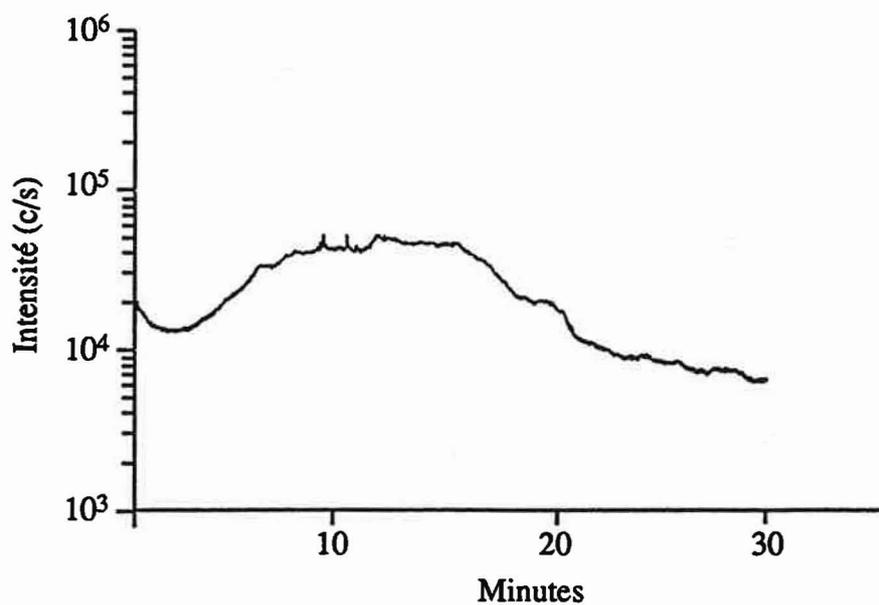


(b) Images ioniques de l'échantillon implanté $1,5.10^{18} \text{ N}^+/\text{cm}^2$
L'ion Cs^+ décrit la structure. Mise en évidence de nombreux précipités
(intensité de la sonde ionique : $i_p = 4 \text{ pA}$ [ion Cs^+] et $i_p = 26 \text{ pA}$ [ion CN^-])

Figure 94 - Images ioniques en sonde à balayage (source Cs^+ , modes positif et négatif)



(a) Profil local de l'ion $^{26}\text{CN}^-$ sur une zone en surintensité.



(b) Profil local de l'ion $^{26}\text{CN}^-$ sur une zone "moins intense".

Figure 95 - Profils locaux en ions $^{26}\text{CN}^-$ réalisés avec la micro-sonde Cs^+ (a) sur une bulle éclatée et (b) sur une zone repérée comme bulle d'azote.

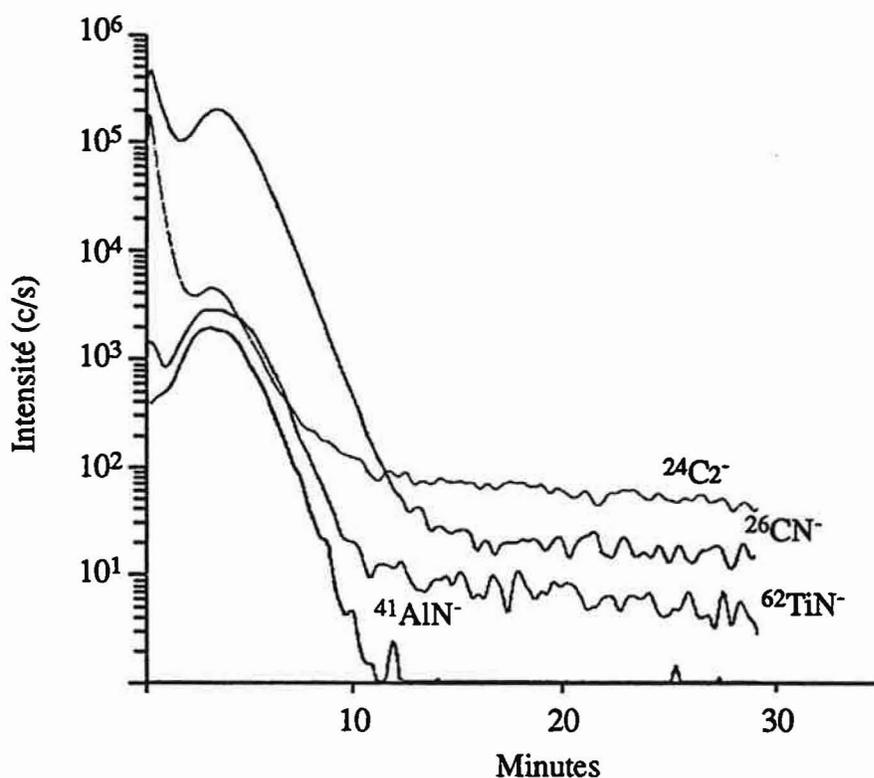


Figure 96 - Profils des ions $^{24}\text{C}_2^-$, $^{26}\text{CN}^-$, $^{41}\text{AlN}^-$ et $^{62}\text{TiN}^-$ sur un échantillon en TA6V implanté $1,5 \cdot 10^{18} \text{ N}^+/\text{cm}^2$. (source Ar^+ , mode négatif, intensité du faisceau d'ions primaires $i_p = 420 \text{ nA}$, diamètre du champ analysé $I_f = 150 \mu\text{m}$)

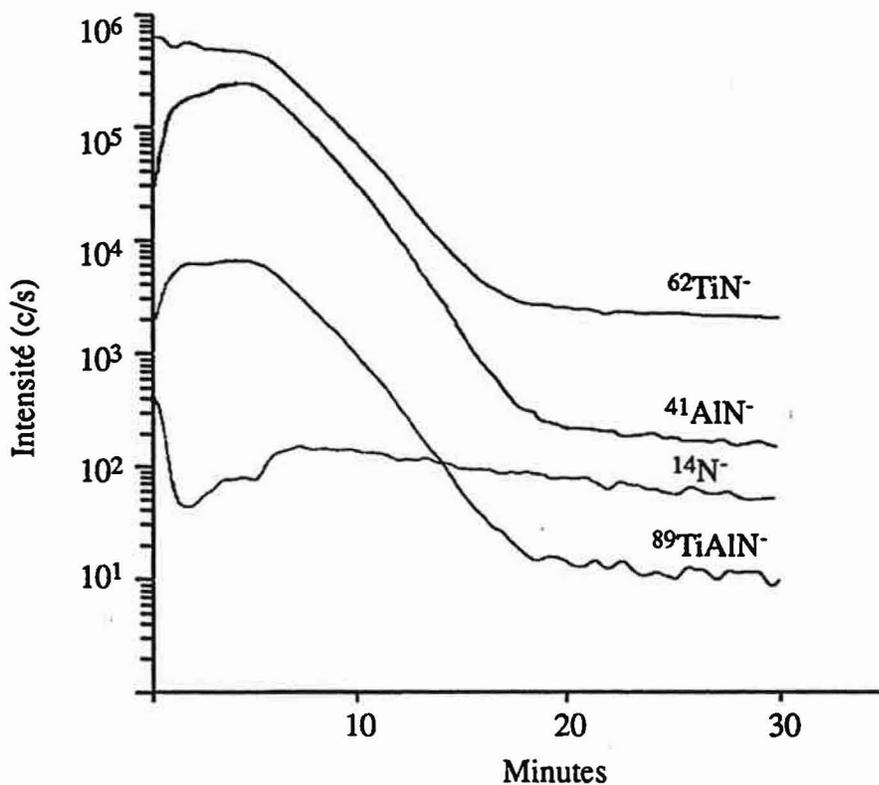


Figure 97 - Profils des ions $^{14}\text{N}^-$, $^{41}\text{AlN}^-$, $^{62}\text{TiN}^-$ et $^{89}\text{TiAlN}^-$ sur un échantillon en TA6V implanté $1,5 \cdot 10^{18} \text{ N}^+/\text{cm}^2$. (source Cs^+ , mode négatif, intensité du faisceau d'ions primaires $i_p = 250 \text{ nA}$, diamètre du champ analysé $I_f = 250 \mu\text{m}$)

TA6V implanté $1,5 \cdot 10^{18} \text{ N}^+/\text{cm}^2$

1° - Images ioniques en sonde à balayage - (Source Cs^+ en mode négatif ou positif) :

Comme précédemment pour les ions OH^- , l'image en sonde à balayage des ions $^{133}\text{Cs}^+$ (ions primaires réémis par l'échantillon) traduit la différence de nature des phases formées. Les images obtenues (Figure 94b) dessinent très nettement une structure avec de nombreux précipités de 2 à 3 μm de diamètre. Elle ressemble à celle du TA6V observée en microscopie électronique à balayage pour l'échantillon implanté $1,5 \cdot 10^{18} \text{ N}^+/\text{cm}^2$. Les zones en surintensité peuvent correspondre à des précipités de TiN ou à des bulles d'azote. Des images, en ions $^{48}\text{Ti}^+$, $^{27}\text{Al}^+$, $^{51}\text{V}^+$ et $^{26}\text{CN}^-$ décrivent une structure semblable à $^{133}\text{Cs}^+$. Cependant, les zones en surintensité ne sont pas exactement les mêmes pour les ions $^{26}\text{CN}^-$ (Figure 94b) et pour les ions $^{133}\text{Cs}^+$ (phénomène dû à la présence de bulles en surface ?).

Dans le but de tracer des profils de masse localisés, l'identification des zones, à bulles et à bulles éclatées a été tentée. Il est possible de penser que les zones à bulles pourraient présenter une plus faible intensité en $^{26}\text{CN}^-$ que les zones à bulles éclatées. En effet, le fond des bulles éclatées, se situerait au début de la décroissance du pic d'azote implanté, près du sommet (surintensité en $^{26}\text{CN}^-$), alors que sur les bulles non éclatées, on se situerait en avant de la gaussienne d'azote (intensité en $^{26}\text{CN}^-$ plus faible). Les profils en profondeur de $^{26}\text{CN}^-$ réalisés avec la sonde Cs^+ sur les deux zones sont présentés sur la figure 95 :

- figure 95a : profil sur une zone en surintensité (bulle éclatée?);
- figure 95b : profil sur une zone "moins intense" (bulle?).

Sur la zone en surintensité, il semble bien que l'on se retrouve au niveau décroissance du pic d'implantation. La comparaison avec le pic d'azote observé sur l'autre zone confirme cette hypothèse. En effet, le pic obtenu sur la zone moins intense est caractéristique de l'azote implanté. Quelques instabilités sur le profil pourraient traduire une éventuelle libération d'azote lors de l'abrasion de la bulle. Il s'agit d'une hypothèse qui reste à confirmer, mais les analyses locales réalisées ici, vont dans le sens de la présence d'azote dans les défauts observés en surface du matériau.

2° - Profils ioniques en profondeur - (Sources d'ions Ar^+ et Cs^+ en mode négatif) :

Sur les profils réalisés avec la source Ar^+ , on note un élargissement des pics vers la surface par rapport à l'échantillon implanté $8 \cdot 10^{17} \text{ N}^+/\text{cm}^2$ (Figure 96), avec en particulier, une présence d'azote et de carbone importante en surface confirmant l'importance de la pollution en carbone lors des implantations à forte dose. On remarque également un net aplatissement du pic $^{41}\text{AlN}^-$ qui présente ici un aspect semblable au pic $^{62}\text{TiN}^-$, traduisant une sursaturation de tout le réseau en azote et la précipitation de TiN.

Les profils réalisés avec la source Cs^+ confirment les résultats précédents. On note en particulier une très nette remontée vers la surface du pic $^{62}\text{TiN}^-$ (Figure 97) qu'il faut relier à la forte précipitation en surface du TiN mise en évidence par diffraction des rayons X rasants.

3° - Images en mode microscope ionique - (Sources d'ions Ar^+ en mode négatif ou positif) :

La distribution en $^{26}\text{CN}^-$ est très différente de celle observée à $8 \cdot 10^{17} \text{ N}^+/\text{cm}^2$. On note la présence de nombreux précipités dès le début de l'érosion. A 4 minutes (sommet du pic d'implantation), le fond continu et les précipités observés en $^{26}\text{CN}^-$ dessinent la structure du TA6V confirmant ainsi la distribution hétérogène de l'azote implanté et sa forte concentration au niveau des joints de grains. On remarque également une bonne correspondance entre la localisation des ions V^+ et CN^- qui traduirait une concentration plus importante de l'azote aux joints de grains.

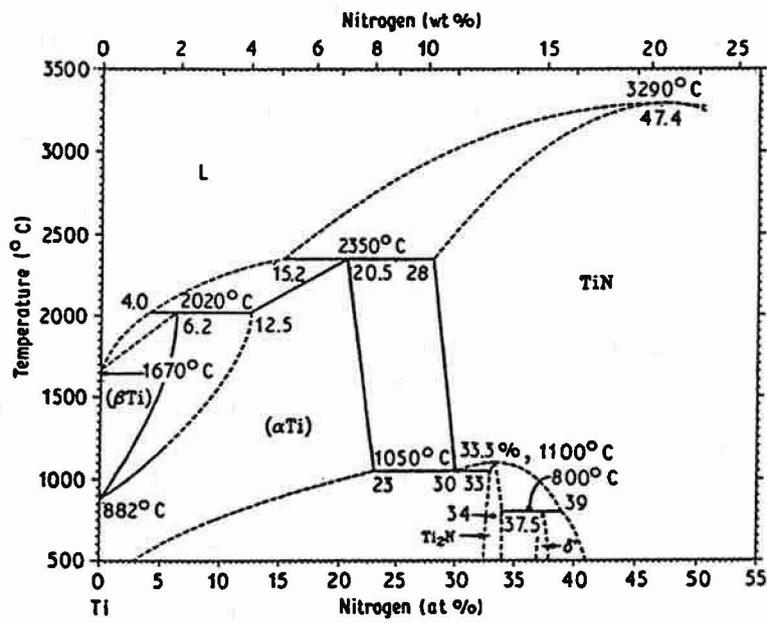


Figure 99 - Diagramme de phase Ti-N (102)

Conclusions sur les analyses SIMS :

Les analyses SIMS ont surtout permis de confirmer, ou d'aller dans le sens des hypothèses émises précédemment :

- la précipitation du TiN n'intervient vraiment que pour les fortes doses. A $1,5 \cdot 10^{18}$ N⁺/cm², les précipités ont environ 2 µm de diamètre, répartis sur toute la surface de l'échantillon.
- à ces fortes doses, la structure du TA6V est bien décrite par les ions ²⁶CN⁻ qui sont des traceurs de l'implantation ionique. La distribution de l'azote après implantation serait donc hétérogène.
- nous avons pu réaliser un profil localisé en ²⁶CN⁻ sur ce qui paraît être une bulle éclatée. Le profil obtenu correspond à la décroissance du pic d'implantation ionique, confirmant ainsi nos hypothèses.
- il est, par contre, difficile de confirmer la présence effective d'azote gazeux dans les bulles et des analyses complémentaires par d'autres techniques sont nécessaires pour la vérifier.

En résumé, nous confirmons que l'amélioration du comportement en fretting du TA6V implanté est essentiellement due à la précipitation importante du TiN. Il apparaît également que la précipitation est, dans un premier temps, localisée à la périphérie des grains de Ti α . Elle n'intervient que lorsque l'azote est présent en quantité très importante dans le réseau. Dans le but d'obtenir plus facilement une couche homogène de TiN nous nous proposons maintenant d'étudier la nitruration du TA6V.

III.3 - Effet de la nitruration ionique sur le comportement en fretting du contact TA6V-PMMA

Étudiée depuis une dizaine d'années, la nitruration ionique des alliages de titane permet d'obtenir en surface des nitrures améliorant considérablement les caractéristiques tribologiques. Cependant, les températures de traitement élevées provoquant d'importants changements de structures (et donc de propriétés mécaniques) ainsi que les difficultés rencontrées pour obtenir des couches suffisamment épaisses, ont souvent freiné l'expansion de ces traitements. En effet, s'ils sont facilement adaptables industriellement, ils nécessitent néanmoins de grandes précautions d'applications, en particulier pour obtenir une bonne reproductibilité des surfaces traitées.

A travers une étude bibliographique, nous verrons quels sont les résultats métallurgiques de la nitruration ionique des alliages de titane en fonction des paramètres du traitement. Après la description succincte du mode de traitement du TA6V et la caractérisation des surfaces, nous testerons les échantillons traités en fretting-corrosion

III.3.1 - Application de la nitruration ionique aux alliages de titane de type $\alpha + \beta$

a) - Diagramme de phases Ti-N et coefficients de diffusion de l'azote

Le diagramme de phases Ti-N est présenté sur la figure 99. Il met en évidence que l'augmentation de concentration en azote, aux températures de nitruration (500-1200°C), stabilise dans un premier temps la phase α du titane. Puis apparaissent successivement la phase ϵ Ti₂N d'abord mélangée à la phase α puis seule vers 34 at. N%. Au delà de 40 at. N%, c'est le domaine de la phase δ TiN. Il est intéressant de noter que dans le domaine de température de la nitruration ionique, la phase Ti₂N stable apparaît mélangée à la phase α pour des concentrations en azote relativement faibles.

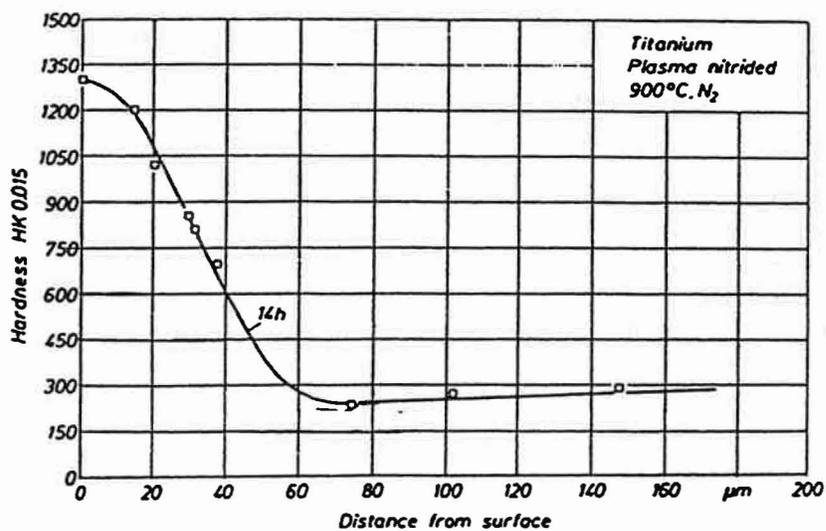


Figure 100 - Microduretés Knoop sous 15 g en fonction de la distance par rapport à la surface. Titane nitruré à 900°C pendant 14 H (105).

L'importance des coefficients de diffusion doit être ici soulignée. En effet, si les coefficients de diffusion de l'azote dans la phase α ou la phase $\epsilon\text{Ti}_2\text{N}$ sont relativement comparables, il est environ 10 fois plus petit dans le TiN (75). Or, lors de la nitruration et conformément aux lois de la diffusion, la couche de TiN se forme en surface, limitant alors la diffusion de l'azote dans le titane et l'épaisseur des couches nitrurées. Dans le cas du TA6V biphasé $\alpha + \beta$ et recuit à 750° C, la température de nitruration ne pourra cependant pas dépasser certaines limites sans risquer de modifier complètement la structure et les propriétés mécaniques massiques du TA6V. Ce comportement explique pourquoi l'épaisseur des couches de nitrure est nécessairement limitée.

b) - Structure et composition des couches formées lors de la nitruration ionique

L'intérêt industriel des alliages de titane biphasé $\alpha + \beta$ a conduit de nombreux laboratoires à entreprendre des études détaillées des couches formées par nitruration ionique (75, 102-110). Toutes s'accordent sur la distribution des phases alors observées :

- en surface, une couche formée de nitrures, avec en extrême surface la phase δTiN suivie de la phase $\epsilon\text{Ti}_2\text{N}$;
- une zone d'interface avec de nombreux précipités de Ti_2N dans la phase α ;
- une couche de diffusion composée essentiellement de phase α stabilisée par l'azote.

Deux études par microdiffractométrie des rayons X sur des coupes de TA6V nitrurées (103, 104) confirment la distribution des phases observées. Elles mettent également bien en évidence l'élargissement des pics du $\text{Ti}\alpha$ de la couche de diffusion vers les petits angles, traduisant la mise en insertion de l'azote dans la phase α .

L'épaisseur des couches nitrurées est de quelques microns. Elle ne croît que légèrement avec la température : 1 à 4 μm pour des températures de traitement de 700 à 800°C, 4 à 8 μm pour des températures supérieures.

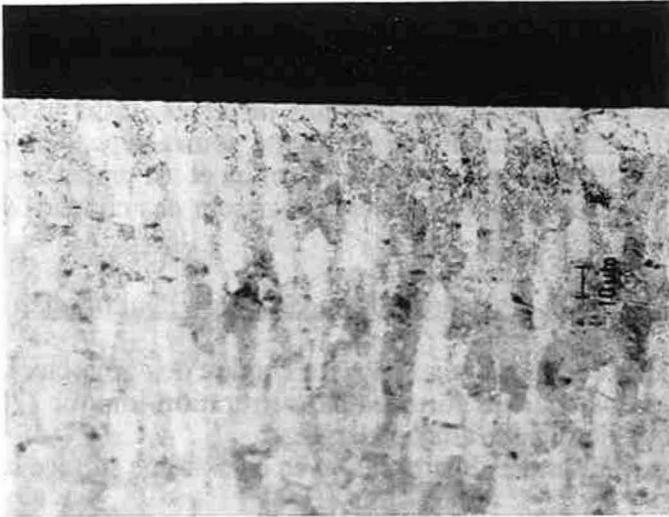
La transition entre la couche de nitrures et la couche de diffusion est très nette pour des températures comprises entre 900 et 1200°C. Par contre, entre 700 et 800°C, l'imbrication de la phase α dans la couche de nitrures rend l'interface plus floue (105).

Une étude complète de la couche de diffusion (104) par diffraction des rayons X et microdiffractométrie met en évidence une orientation préférentielle de la phase α (nitruration à 1000° C) suivant les plans (011) et (002) en fonction de la concentration en azote de la phase : on observe une décroissance de l'intensité des pics correspondants avec la profondeur. Par ailleurs, des profils de dureté en profondeur montrent une diminution de la dureté de la couche de nitrures, puis de diffusion qu'il est possible de relier directement à la concentration en azote de la phase α (105, 106) (Figure 100). Les mêmes études confirment la dureté superficielle élevée de la couche de nitrures par rapport à la matrice.

Un rejet des éléments d'alliage, et particulièrement de l'aluminium, dans la couche de diffusion est également noté. Le rejet de l'aluminium contribuerait à stabiliser la phase α en bordure de la couche de TiN, Ti_2N (75).

L'effet du plasma sur la composition et la structure des couches formées reste, aujourd'hui encore, controversé (105, 107, 108). La diffusion apparaît comme le principal mécanisme de croissance des couches. Néanmoins, il est remarqué que l'accélération sur la surface de molécules chargées augmente la réaction d'absorption de l'azote par les cristaux de la matière et ainsi la croissance des différentes couches (105).

En résumé, la nitruration ionique des alliages de titane permet d'obtenir une couche homogène de nitrures de titane en surface du matériau. Contrairement à l'implantation ionique, cette couche est composée successivement des deux nitrures TiN et Ti_2N . L'épaisseur de la couche



a) TA6V nitruré à 620°C.
Couche de diffusion très fine,
microstructure allongée
(peu d'influence du traitement)



b) TA6V nitruré à 740°C.
Couche de nitrures visible,
couche de diffusion sans phase β .
Les grains de la matrice ont un
aspect moins allongé.



c) TA6V nitruré à 780°C.
Couche de nitrures plus épaisse,
couche de diffusion et matrice
semblables au cliché précédent.

Figure 101 - Modification de la microstructure et aspect des couches de nitrures et de diffusion en microscopie optique (vue en coupe).

de nitrures est seulement de quelques microns car le TiN formé superficiellement a un effet de barrière de diffusion. La couche de nitrures est suivie d'une couche de diffusion formée essentiellement de $Ti\alpha$ stabilisé par l'azote, mais aussi l'aluminium rejeté vers la matrice. Des filiations en profondeur montrent que la dureté de cette solution solide est essentiellement liée à sa concentration en azote.

III.3.2 - Conditions de traitement du TA6V

Trois températures de nitruration ionique ont été choisies : 620°C, 740°C et 780°C. En effet, il a été observé que, lors des premiers essais d'implantations à faibles doses, la solution solide d'azote dans le $Ti\alpha$ avait un bon comportement en fretting en début d'essai (Figure 70). L'idée est donc dans un premier temps d'obtenir, à faible température (620°C) une couche de diffusion plus épaisse ayant un comportement comparable aux implantations à faibles doses sur de plus longues durées. L'augmentation de la température (740°C) doit ensuite permettre d'obtenir une couche homogène de nitrures de titane en surface. L'essai à 780°C est réalisé pour augmenter l'épaisseur de la couche de nitrures.

Pour les trois conditions, la durée du maintien en température est de 12 heures et le refroidissement des échantillons est réalisé sous vide. La mesure de température se fait par l'intermédiaire d'un thermocouple placé dans un échantillon en TA6V témoin.

III.3.3 - Analyses des surfaces traitées

Après les traitements, les échantillons présentent une coloration jaune : jaune foncé à 620°C, jaune doré à 740° et 780°C. Un effet de bord, dû au plasma, est observé à la périphérie des surfaces planes.

a) - Observations microscopiques des coupes transversales

Les coupes transversales sont réalisées par tronçonnage perpendiculaire à la surface à l'aide d'un fil diamanté lubrifié. Les coupes sont ensuite polies (protocole de polissage du TA6V §I.3.3) puis attaquées pendant 1 minute (acide lactique 50 ml, acide fluorhydrique 0,5 ml, eau 20 ml).

Microscopie optique (Figure 101) :

Le TA6V non traité présente une structure biphasée $\alpha + \beta$ dans laquelle les grains α sont légèrement allongés dans la direction de la coupe transversale (direction du laminage). Les modifications de microstructure par nitruration font essentiellement ressortir un grossissement des grains α qui présentent un aspect de moins en moins allongé avec l'augmentation de la température. En surface, on distingue nettement la couche de nitrures suivie de la couche de diffusion monophasée (phase α) pour les températures de traitement de 740°C et 780°C. Nous en mesurerons les épaisseurs ultérieurement en microscopie électronique à balayage. L'échantillon nitruré à 620°C ne présente pas de couche de nitrures visible. La couche de diffusion est très faible, traduisant un effet très léger du traitement, difficilement analysable en microscopie optique, mais aussi électronique. Nous verrons ultérieurement que cette très fine couche est composée de phase α mélangée à des précipités de nitrures. Son épaisseur est d'environ 1 μm .

Microscopie électronique à balayage (Figure 102) :

Les observations des échantillons nitrurés à 740°C (Figure 102 a) et 780°C (Figure 102 b) montrent successivement depuis la surface :

- une couche formée de petits cristaux attribuable aux nitrures TiN , Ti_2N . A 740°C, l'épaisseur des nitrures est d'environ 1 à 1,5 μm . Elle atteint 3 μm à 780°C,
- une couche de diffusion d'environ 4 à 5 μm pour les deux températures. Dans la couche de diffusion, il n'y a plus de phase β .
- la matrice biphasée α - β .

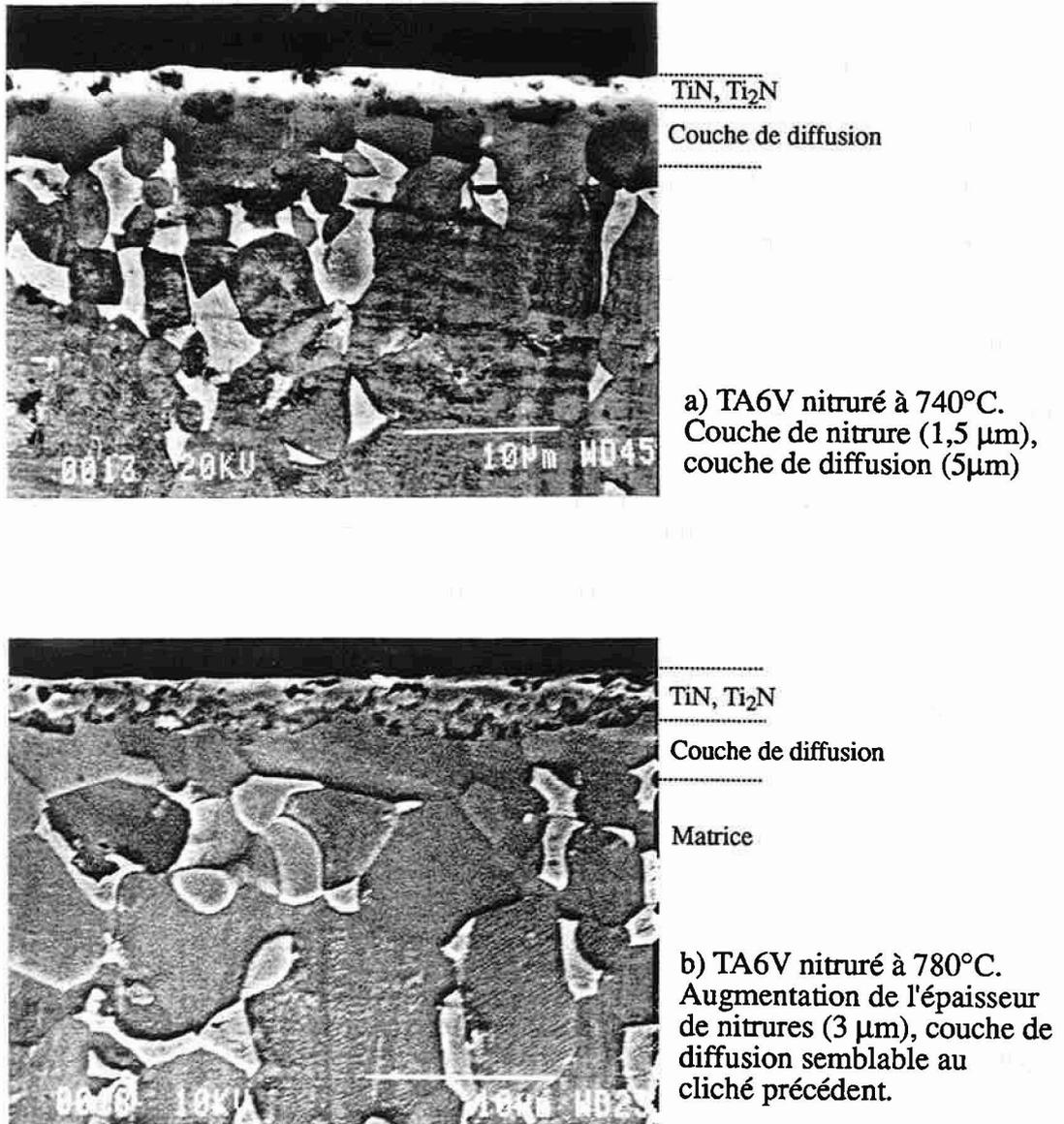


Figure 102 - Observation en coupe du TA6V nituré à 740° et 780°C
 (Microscopie électronique à balayage)

La réalisation d'images X confirme les observations précédentes. En effet, elles permettent d'identifier facilement les grains β riches en vanadium. L'image X de l'aluminium montre également un rejet de cet élément vers l'intérieur du matériau, que nous confirmerons ultérieurement en SDL.

b) - Spectrométrie à décharge lumineuse (SDL)

Les profils élémentaires réalisés par spectrométrie à décharge lumineuse sont présentés sur la figure 103. Ces analyses complètent les observations réalisées précédemment en microscopie :

- TA6V nitruré à 620°C : on observe une très faible couche de nitrures, directement suivie d'une couche de diffusion. Dès 620°C, un rejet de l'aluminium dans la couche de diffusion de l'azote est visible : dans les zones de concentration maximale en azote, la concentration en aluminium est pratiquement nulle : ce phénomène est encore plus accentué à 740° et 780°C. Le vanadium est également présent en plus faible concentration dans la couche traitée que dans la matrice.

- TA6V nitruré à 740 et 780°C : les deux séries de profils sont comparables. L'épaisseur de nitrures et les concentrations superficielles en azote sont, comme prévu, plus importantes qu'à 620°C et croissent avec la température. La zone de transition entre les nitrures et la couche de diffusion enrichie en aluminium est par contre pratiquement identique aux deux températures. Comme pour le traitement à 620°, le vanadium est moins concentré dans les couches de nitrures et de diffusion que dans la matrice. Cependant, on ne note pas d'effet de rejet vers la matrice comme pour l'aluminium. Des analyses complémentaires seraient nécessaires pour comprendre l'origine de la baisse de concentration en vanadium ainsi que sa localisation après le traitement. On observe néanmoins une corrélation entre la baisse de concentration en vanadium et la disparition de la phase β dans les couches traitées.

c) - Analyse par diffraction des rayons X (Figure 104)

Les épaisseurs des couches nitrurées étant supérieures ou égales à 1 μm , il est possible de les analyser par diffraction des rayons X classiques pour identifier les structures formées. La figure 104 présente les spectres de diffraction des surfaces traitées pour un domaine angulaire de $2\theta = 38^\circ$ à $2\theta = 54^\circ$ et une longueur d'onde $\lambda K\alpha \text{ Co} = 1,7893 \text{ \AA}$.

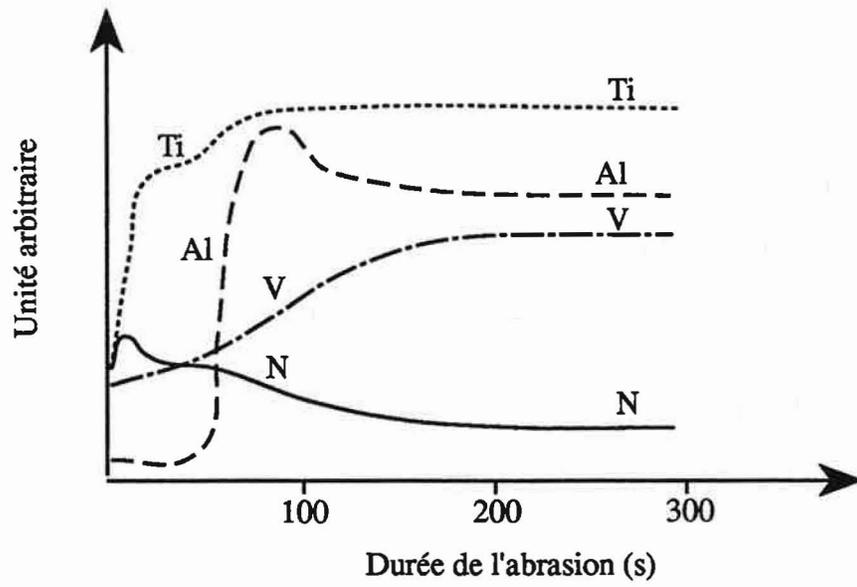
Trois phases sont clairement identifiées dès 620°C (Figure 104a) : $\text{Ti}\alpha$, $\epsilon\text{Ti}_2\text{N}$, δTiN . Cependant, les pics du TiN ne sont pas très bien définis. Par contre, les pics du Ti_2N sont relativement importants et bien centrés sur leurs positions théoriques (fichier JCPDS 17-0386). Une orientation préférentielle du Ti_2N suivant la direction (111), est également notée.

A partir du spectre obtenu et des observations réalisées en microscopie, on peut estimer que la surface des échantillons nitrurés à 620°C est composée en extrême surface d'un mélange de précipités des deux phases TiN, Ti_2N et de la phase α , suivi d'une couche de diffusion de très faible épaisseur. Contrairement au résultat recherché, il n'a pas été ici possible de former une couche de diffusion suffisamment épaisse sans former également en surface quelques précipités de nitrures.

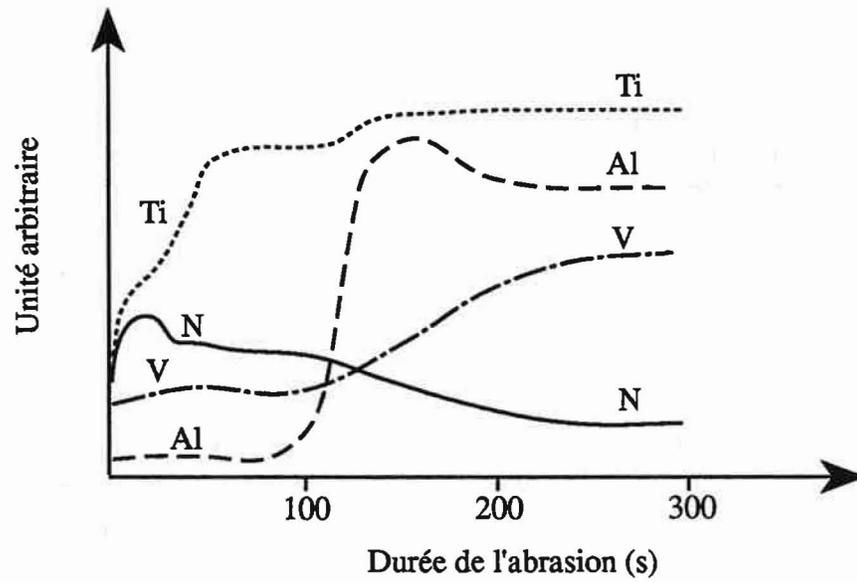
Lorsque la température augmente, on observe une croissance des pics du TiN alors que ceux du Ti_2N disparaissent progressivement (Figures 104 b et c). Le TiN formé n'est pas texturé. Les pics sont centrés sur leurs positions théoriques (fichier JCPDS 38-1420). Les pics $\text{Ti}\alpha$ présentent une base élargie vers les petits angles, traduisant la présence de solution solide d'azote dans la couche de diffusion.

L'augmentation des pics de TiN avec la température confirme les observations réalisées en microscopie. A partir de 740°C, une couche de TiN est bien formée en surface. L'augmentation de la température entraîne une augmentation de son épaisseur.

(a) 620°C



(b) 740°C



(c) 780°C

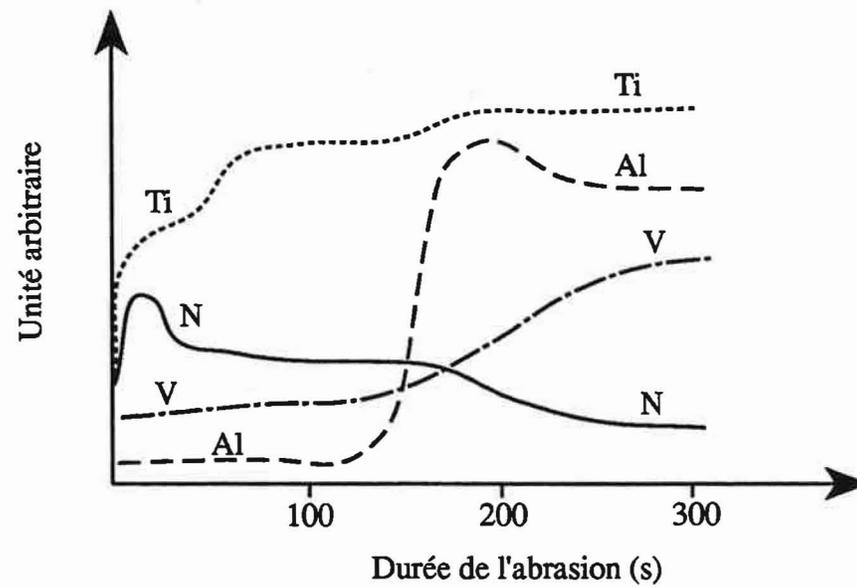


Figure 103 - Spectres SDL du TA6V nitruré - (a) 620°C; (b) 740°C; (c) 780°C

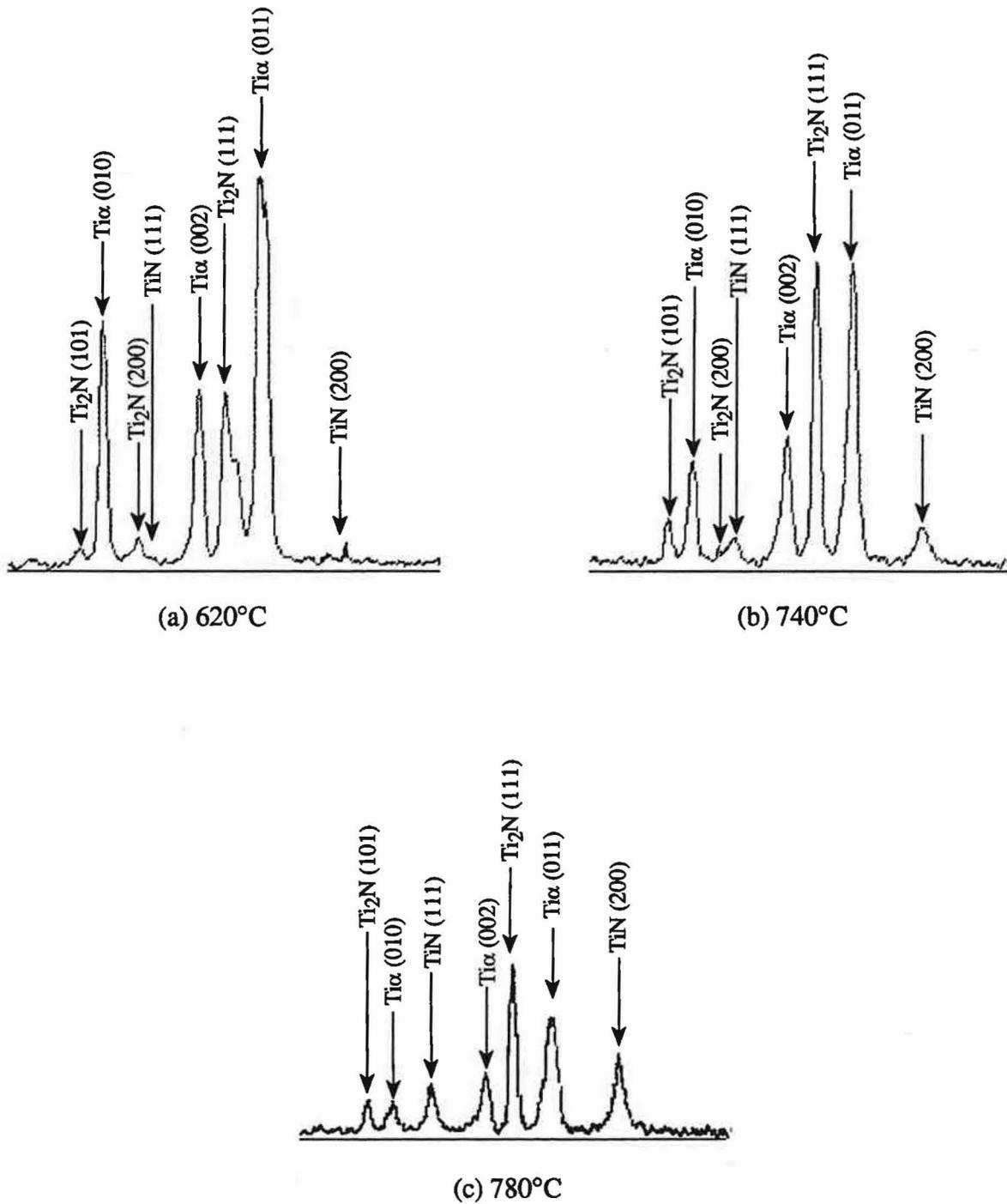


Figure 104 - Spectres de diffraction des rayons X des surfaces en TA6V nitruré :
 (a) 620°C; (b) 740°C; (c) 780°C.

Domaine angulaire de $2\theta = 38^\circ$ à $2\theta = 54^\circ$; $\lambda K\alpha Co = 1,7893 \text{ \AA}$;

	HV/5g	HV/10g	HV/25g	HV/50g
Non traité	268 ± 9	284 ± 1	291 ± 7	324 ± 5
Nitruration 620°C	496 ± 21	472 ± 19	432 ± 4	415 ± 20
Nitruration 740°C	1019 ± 40	943 ± 12	663 ± 30	556 ± 6
Nitruration 780°C	2578 ± 188	1149 ± 13	1013 ± 38	883 ± 25

TABLEAU VII - Microduretés Vickers des surfaces en TA6V non traité et nitruré à 620°, 740° et 780°C

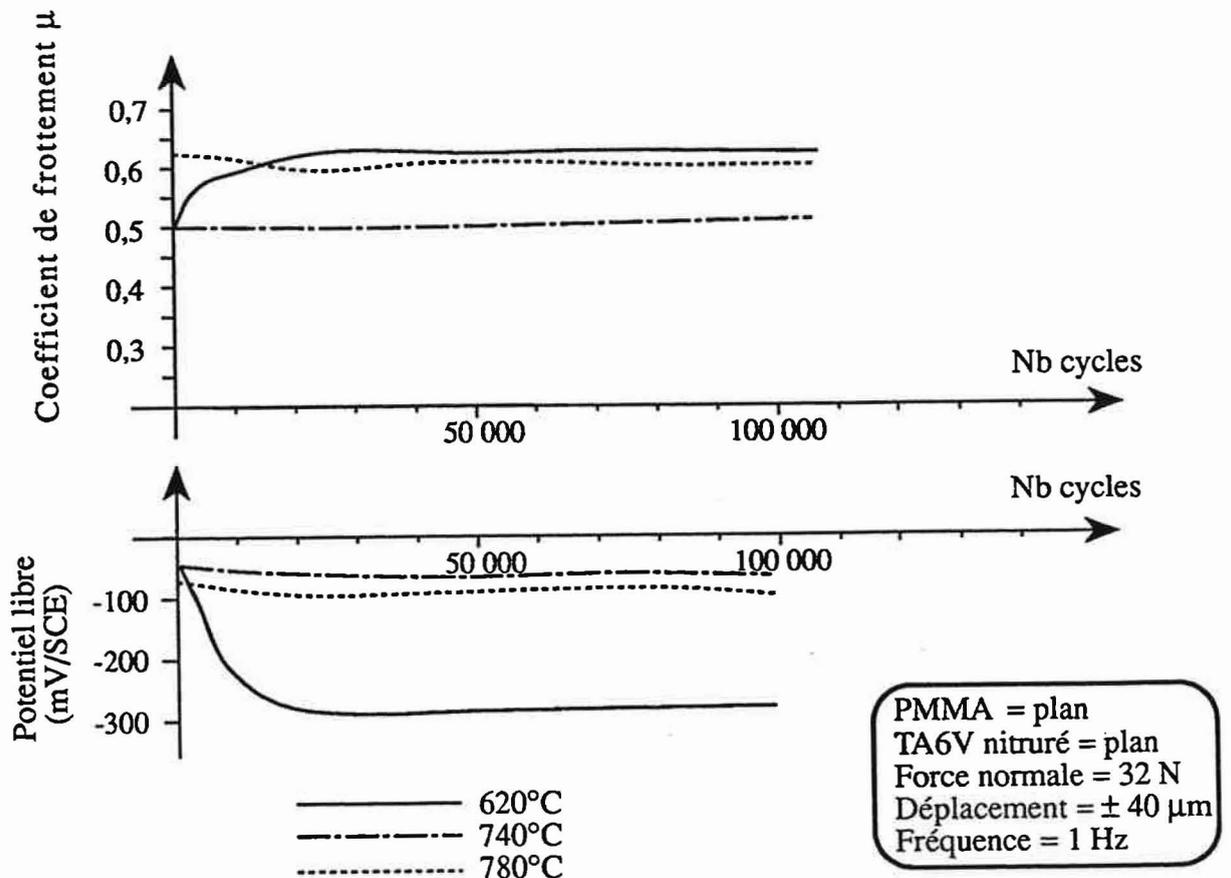


Figure 105 - Evolution du coefficient de frottement μ et du potentiel de corrosion E en fonction du nombre de cycles après nitruration du TA6V à 620°, 740°, et 780°C. Contact plan (PMMA) sur plan (TA6V impl.) .Solution de Ringer.

Remarque :

Dès 620°C, on observe la formation des deux nitrures de titane, TiN et Ti₂N, alors que seul TiN apparaissait après implantation ionique. Nous confirmons donc ici que la température est un facteur important pour la formation de la phase ϵ Ti₂N.

d) - Microduretés superficielles

Les résultats de microduretés en Vickers superficielles de 5 à 50 g sont présentés dans le tableau VII. On note une augmentation remarquable de la dureté avec la température et donc avec l'épaisseur de TiN formé.

Dès 620°C, la dureté HV/5g est pratiquement multipliée par deux. A 780°C, elle est multipliée par dix. On note également que la dureté augmente de façon importante entre 740°C et 780°C. En effet, l'épaisseur de la couche de nitrures augmentant, l'influence du substrat, plus mou, se fait moins sentir.

En conclusion, la nitruration ionique du TA6V a permis d'obtenir, après traitement à 740° et 780°C des couches de nitrures d'épaisseurs égales à 1,5 et 3 μ m, composées essentiellement de TiN et Ti₂N. Avec l'augmentation de la température, la proportion de TiN augmente alors que celle de Ti₂N diminue. La dureté superficielle augmente également avec la température et la quantité de TiN présente en surface.

III.3.4 - Comportement en fretting des surfaces en TA6V nitrurées

Les surfaces nitrurées sont testées en fretting-corrosion selon les conditions expérimentales standard définies au § III.1.2 (contact plan sur plan, figure 105). Il s'agit, ici, de confirmer les résultats obtenus précédemment par implantation ionique lorsque le TiN est la phase majeure en surface.

a) - TA6V nitruré à 620°C

Dès les premiers cycles, on observe une chute du potentiel de corrosion de -50 mV/ECS (valeur du potentiel libre après 30 mn d'exposition de la surface dans la solution de Ringer) à -300 mV/ECS (Figure 105). Parallèlement, le coefficient de frottement μ passe de 0,5 en début d'essai à 0,6. Un état stationnaire est atteint à 10 000 cycles ($\mu \approx 0,6$; $E = -300$ mV/ECS). A l'ouverture du contact (100 000 cycles), on observe sur le TA6V de fines rayures, avec disparition de la coloration jaune foncé initiale, ainsi que des traces d'oxydes métalliques sur le PMMA. Au MEB (Figure 106), la surface du TA6V montre un endommagement (plages de rayures) sur toute la surface du contact sous forme de fines rayures de longueur à peu près égale à 80 μ m (amplitude du déplacement). Un léger transfert de PMMA est observé en bordure du contact.

Ces résultats confirment les analyses réalisées précédemment. En effet, la couche de diffusion formée à 620°C est de très faible épaisseur. De plus, il se forme très superficiellement des précipités de TiN et Ti₂N très durs dont l'endommagement est susceptible de produire des débris abrasifs pour les deux surfaces.

b) - TA6V nitruré à 740° et 780°C

Pour les deux surfaces traitées à 740° et 780°C, on observe un comportement comparable : coefficient de frottement et potentiel de corrosion très stables tout au long des essais (Figure 105), traduisant une résistance à l'usure par fretting remarquable des surfaces nitrurées. Le coefficient de frottement est cependant plus élevé pour les surfaces nitrurées à 780°C ($\mu = 0,65$) qu'à 740°C ($\mu = 0,5$). Ce phénomène peut être attribué à l'augmentation de rugosité avec la température (Tableau VIII). De même, un endommagement superficiel du PMMA (transfert de PMMA) est visible avec

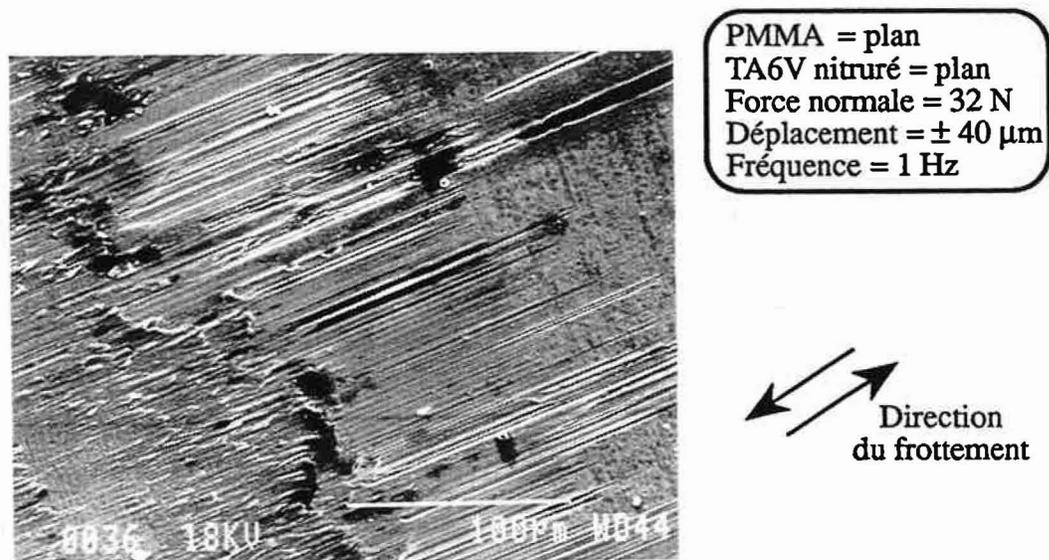


Figure 106 - Aspect de la surface du TA6V nitruré à 620°C après 100 000 cycles de fretting en solution de Ringer. Rayures et transfert de PMMA.

	Ra (μm)
Non traité	0,015
Nitruration 620°C	0,035
Nitruration 740°C	0,11
Nitruration 780°C	0.23

TABLEAU VIII - Mesures de la rugosité des surfaces en TA6V non traité et nitruré à 620°, 740° et 780°C

les surfaces nitrurées à 780°C en microscopie optique, et également attribuable à la rugosité des surfaces traitées. Un transfert beaucoup moins important est observé au MEB sur les surfaces traitées à 740°C.

En résumé, la nitruration à 740° et 780°C produit en surface une couche de nitrures TiN suivie immédiatement d'une couche de Ti₂N. Pour les deux surfaces, on observe une résistance à l'usure par fretting corrosion contre le PMMA. L'élévation de la rugosité avec la température modifie néanmoins le comportement des surfaces. Les surfaces traitées à 780°C présentent ainsi un coefficient de frottement plus élevé, et entraînent une abrasion superficielle du PMMA.

Il est donc confirmé ici, que, comme lors de l'implantation ionique, l'obtention d'une couche de nitrures de titane à la surface du TA6V permet une amélioration de la résistance à l'usure par fretting du métal dans notre configuration. Cependant, la couche de diffusion superficielle espérée après nitruration ionique à 620°C n'a pas pu être obtenue. Il n'a donc pas été possible de reproduire l'effet bénéfique observé avec de telles couches en implantation ionique. Il serait intéressant de poursuivre les recherches dans ce sens, de manière à diminuer sensiblement le coefficient de frottement et l'endommagement du PMMA.

Conclusion

L'apparition en service de micromouvements à l'interface os ou ciment polymère (PMMA)/métal des tiges de prothèses de hanche ou de genou provoque l'émission de débris d'usure par fretting-corrosion. Dans le cas de l'alliage de titane TA6V, ces débris sont composés d'oxydes de titane noirs et abrasifs. Pour les autres matériaux métalliques utilisés dans les implants orthopédiques (acier inoxydable 316L et alliage de cobalt au chrome), les endommagements observés ne sont en général attribués qu'à de simples phénomènes de corrosion.

L'étude réalisée ici avait pour but de simuler en laboratoire les micromouvements et de comprendre les mécanismes d'usure par fretting du couple TA6V/PMMA, mais aussi de mettre en évidence l'apparition d'endommagements par fretting corrosion des couples 316L/PMMA et CoCr/PMMA. Enfin, la recherche de solution pour réduire l'usure TA6V/PMMA par des traitements de surface du TA6V était l'objectif final de ce travail.

L'analyse de l'usure par fretting du couple TA6V/PMMA a été réalisée à l'aide de deux contacts : cylindre (PMMA) sur plan (TA6V) et plan sur plan.

Le comportement en fretting du contact cylindre sur plan a été étudié à sec puis en solution de Ringer. Pour des pressions maximales de contact d'environ 45 MPa, le coefficient de frottement est élevé lors du fretting à sec. On observe, sur le cylindre en PMMA, l'apparition de fissures proches du centre du contact dans les zones où la contrainte de Von Mises est maximale. En solution de Ringer et pour des conditions de fretting identiques, le coefficient de frottement est beaucoup plus faible et les fissures qui se développent à la surface du PMMA sont situées à la périphérie du contact dans les zones de contrainte de traction maximale. Dans les deux environnements et pour la pression maximale de 45 MPa, l'endommagement du PMMA reste le mécanisme majeur de la dégradation. On n'observe pas ici les dégradations du TA6V mises en évidence sur les prothèses articulaires.

Par contre, lors de la poursuite de l'étude du comportement en solution de Ringer, la diminution de la pression dans le contact entraîne l'apparition du type d'endommagement recherché. En effet, lorsque la pression maximale dans le contact est égale à 3 MPa, le potentiel atteint -700 mV/ECS et un dégagement d'hydrogène dans le contact apparaît. On observe parallèlement la formation d'oxydes noirs de titane. Plusieurs séries d'essais montrent alors que lorsque la pression dans le contact croît de 0 à 6 MPa, le potentiel de corrosion chute progressivement. Au delà de 6 MPa, une abrasion importante du PMMA est mise en évidence avec pour les plus fortes pressions des phénomènes de fissuration du polymère. Les débris de PMMA forment rapidement un troisième corps protecteur des surfaces métalliques dont l'endommagement est fortement ralenti.

Le passage au contact plan sur plan montre une aggravation de l'usure par fretting par rapport au contact cylindre sur plan (pression dans le contact inférieure à 6 MPa). On observe une accumulation de débris au centre du contact. Les oxydes de titane noirs formés sont adhérents au PMMA et le TA6V est endommagé sur plusieurs dizaines de μm . Le potentiel de corrosion du TA6V est en partie masqué par le contact : lors de son ouverture, on observe une chute du potentiel de -500 mV/ECS à -740 mV/ECS ainsi qu'un dégagement de bulles d'hydrogène également piégées dans le contact. Une étude électrochimique complémentaire a permis de montrer que la corrosion du TA6V est ici une des contributions majeures de l'endommagement.

La comparaison avec le contact plan sur plan 316L/PMMA mais aussi CoCr/PMMA montre qu'un endommagement par fretting apparaît également avec ces matériaux. Il est assimilable à de la corrosion par crevasse activée par les micromouvements. Les débris produits sont de couleur rougeâtre, plus difficilement observables in vivo.

La recherche de traitements de surface du TA6V a ensuite été réalisée. Des essais préliminaires ont montré que les conditions d'implantation ionique d'azote appliquée au frottement de grande amplitude TA6V/UHMWPE ne sont pas transposables au fretting TA6V/PMMA. Il a alors été choisi d'augmenter la dose et l'énergie d'implantation. Une amélioration remarquable de la résistance à l'usure par fretting avec l'accroissement de la dose est alors montrée. Lors des analyses de surface, on observe que l'on atteint une concentration maximale en azote à $1,5 \cdot 10^{18} \text{ N}^+/\text{cm}^2$. A cette dose, on observe également la formation de défauts aux joints de grains du $\text{Ti}\alpha$ (ancienne phase β) qu'il est possible d'attribuer à des bulles d'azote en sur-concentration locale. Les analyses SIMS réalisées vont dans le sens de cette hypothèse. Les bulles ($2 \mu\text{m}$ de diamètre) ne semblent pas influencer le comportement en fretting. Seule, la très légère modification de rugosité provoquée par leur apparition peut être à l'origine de l'augmentation du coefficient de frottement en début d'essai.

Par ailleurs, les analyses par diffraction des rayons X rasants et par SDL, les microduretés superficielles, mais aussi les essais de fretting, montrent que la structure de la couche implantée continue à évoluer au delà de $1,5 \cdot 10^{18} \text{ N}^+/\text{cm}^2$. A $2 \cdot 10^{18} \text{ N}^+/\text{cm}^2$, la dureté est très élevée et le TiN forme la phase majeure en surface. La surface implantée ne présente pas d'endommagements après plus de 300 000 cycles de fretting.

La réalisation de tels traitements reste néanmoins difficile industriellement. Pour obtenir plus facilement des surfaces en TA6V avec une couche homogène superficielle de TiN, un autre traitement a été choisi, la nitruration ionique. Ce traitement a été préféré aux dépôts PVD de TiN. En effet, l'expérience du laboratoire a montré que, si les dépôts de TiN, réalisés sur des sphères en TA6V, présentaient une bonne résistance au frottement de grande amplitude contre du polyéthylène (UHMWPE), leur sollicitation par fretting contre ce même polyéthylène entraînait leur décollement. Il serait donc nécessaire d'optimiser ces traitements et en particulier l'accrochage du dépôt avant de pouvoir envisager leur utilisation.

Les traitements par nitruration ionique sont effectués à température élevée (740° et 780°C). Ils entraînent la formation, à la surface du TA6V, de couches homogènes de nitrures TiN et Ti_2N . Une résistance remarquable au fretting dans notre configuration est observée. Par contre, les traitements à plus basse température (620°C) n'ont pas permis d'obtenir les couches homogènes de solution solide d'azote attendues. Des précipités de nitrures se sont formés en surface. Leur abrasion semble alors accélérer les phénomènes d'usure. Il serait néanmoins intéressant de poursuivre les recherches dans ce sens. En effet, la solution solide, formée lors des implantations d'azote à faibles doses, présente, au début des essais de fretting, un excellent comportement : faible coefficient de frottement et potentiel de corrosion stable. Cependant, l'épaisseur traitée par implantation est trop faible. Son abrasion lors du fretting intervient après quelques milliers de cycles. Il serait donc intéressant d'obtenir des couches comparables sur quelques microns

De nombreuses autres perspectives de recherches sont également dégagées par ce travail. En particulier :

- poursuivre la recherche de solutions par traitements de surface du 316L et de l'alliage CoCr. Quelques essais préliminaires d'implantations ioniques d'azote semblent donner de bons résultats dans des conditions de traitement plus classiques que pour le TA6V;
- modifier le dispositif Tribomines pour pouvoir observer les surfaces en frottement lors du fretting en solution de Ringer;
- parallèlement essayer de développer un modèle de déformation élasto-plastique du contact qui rende mieux compte de la mécanique des contacts réels que les modèles de déformation élastique utilisés dans ce mémoire;
- étudier l'influence de l'oxygène dissout sur le comportement électrochimique du titane lors du fretting et essayer de connaître la composition et le pH de la solution dans le contact.
- poursuivre les analyses du TA6V implanté à forte dose et apporter une réponse définitive à la présence d'azote dans les bulles formées en surface;
- comparer l'implantation d'azote avec l'implantation d'autres éléments et en particulier avec le carbone et l'oxygène de manière à mettre en évidence l'effet des éléments de pollution et/ou l'influence de la couche passive naturelle sur le comportement en fretting.
- reprendre les recherches sur l'implantation ionique à forte dose et haute température : trouver un moyen de bien reproduire les traitements et analyser les surfaces obtenues.

ANNEXES :

Annexe 1 : Chaîne d'acquisition de données
du dispositif Tribomines.

Annexe 2 : Profilométrie 3D par interférométrie
optique.

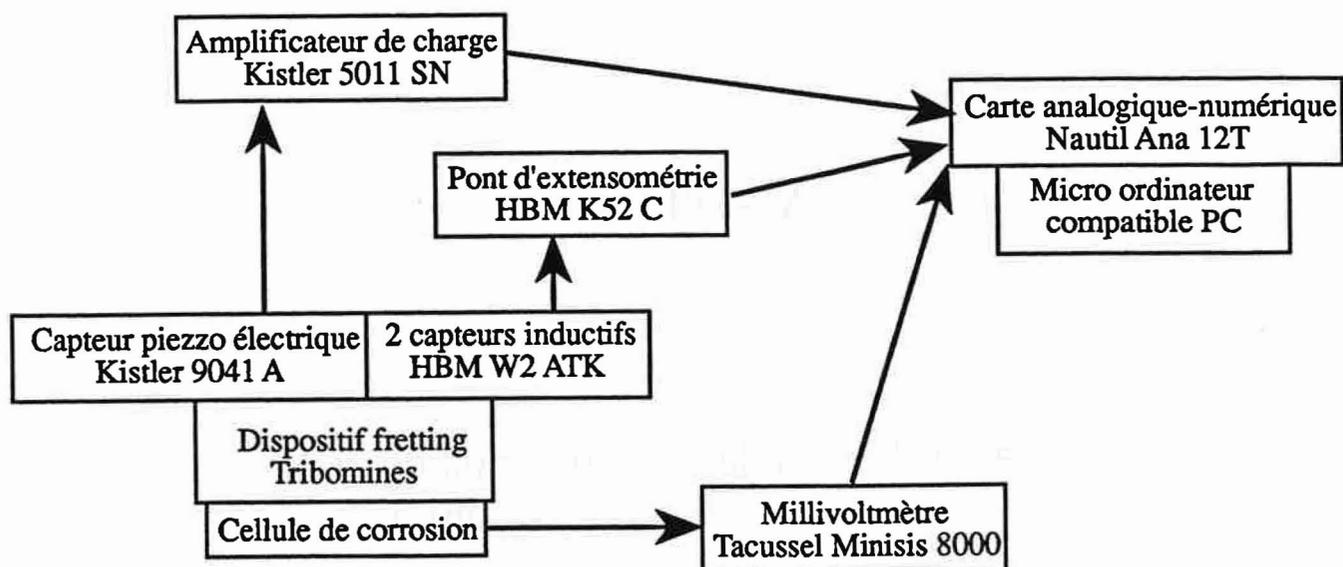
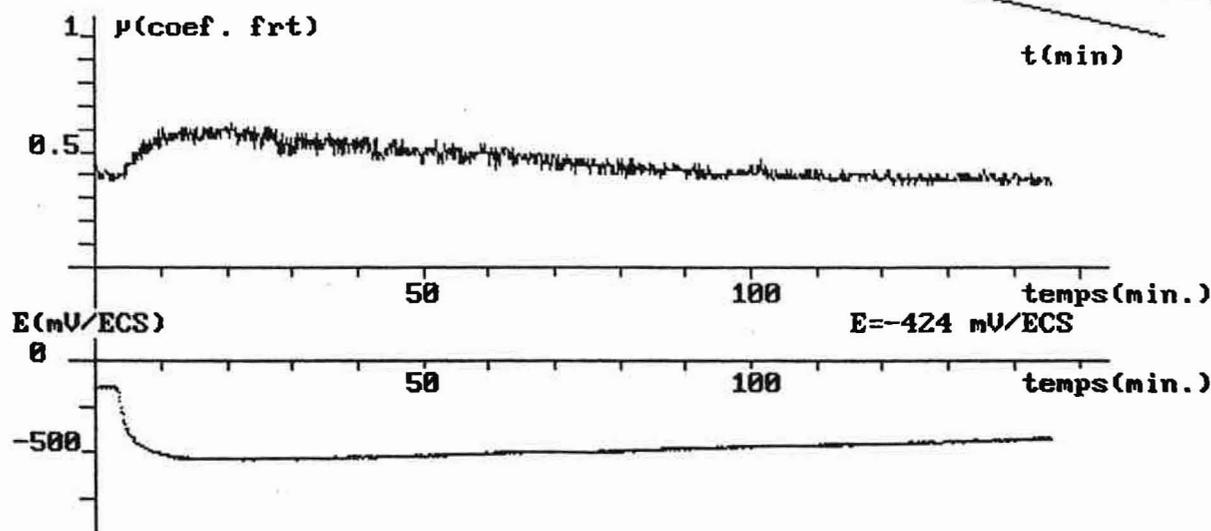


Schéma de principe de la chaîne d'acquisition de donnée du dispositif Tribomines

ESSAI N°131
 Durée manip = 145 min
 Amplitude réelle = 81 μm
 pente élastiq. = 5 μmm
 d.gliss = 76 μm
 Force normale: 32 N



Courbes et cycles FD typiques obtenus

Annexe 1: Chaine d'acquisition de données du dispositif Tribomines

1) Le matériel

- Capteur piezzo-électrique Kistler 9041A et son amplificateur de charge Kistler 5011SN
- 2 capteurs inductifs HBM W2ATK couplés et le pont d'extensométrie HBM K52C
- Millivoltmètre Tacussel MINISIS 8000
- Ordinateur compatible PC muni d'une carte analogique-numérique Nautil Ana 12T

2) Principe de fonctionnement

Après mise en place des échantillons sur Tribomines et s'il y a lieu stabilisation du potentiel libre de corrosion, le déclenchement simultané du fretting et du programme d'acquisition "TRIBO" permet :

- La mise en mémoire des cycles frottement-déplacement FD;
- La mise en mémoire du potentiel de corrosion correspondant;
- Le calcul du coefficient de frottement;
- Le stockage des mesures dans un fichier de résultats
- La visualisation à l'écran du cycle FD, du potentiel de corrosion, et du coefficient de frottement.

Le programme "TRIBO" est écrit en Turbobasic version 4.0 de Microsoft. Il permet la lecture des valeurs numérisées par la carte Ana 12T et leur traitement.

3) Organigramme et listing du programme d'acquisition "TRIBO"

Chaine de caractères :

Fich\$: nom du fichier de résultat

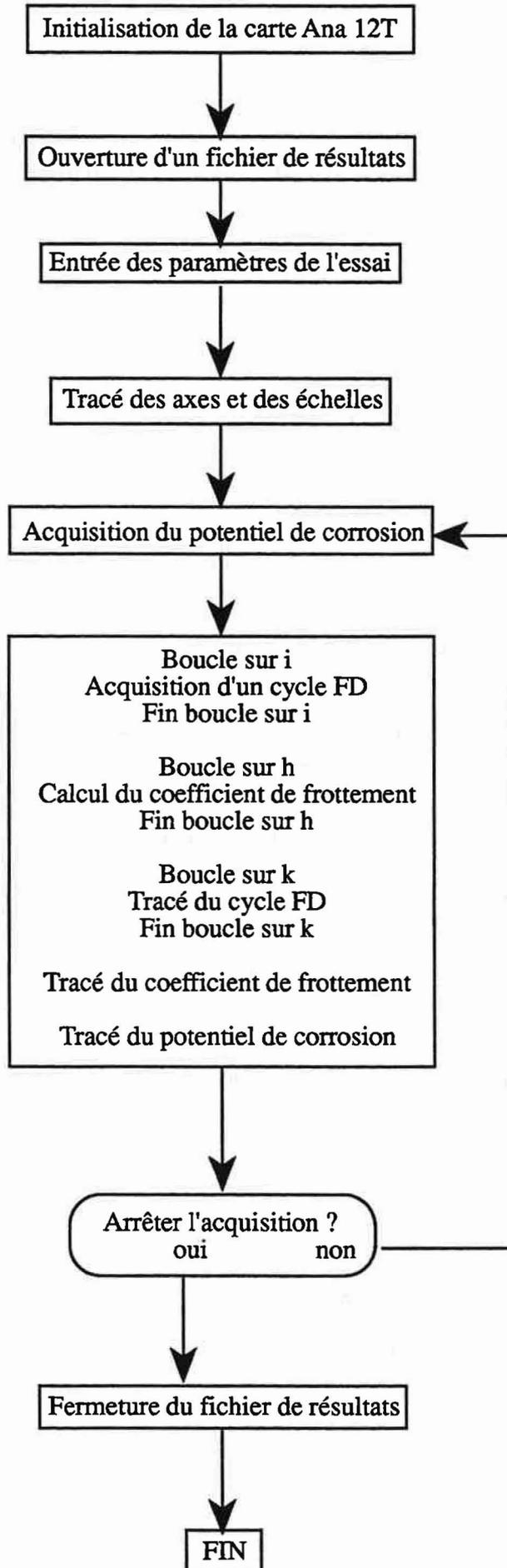
a\$: caractère permettant l'arrêt du programme

Procédures :

Parametres : permet de rentrer les paramètres de l'essai

TraceAxes : tracé des axes sur l'écran (coefficient de frottement et potentiel de corrosion)

Axcycle : tracé des axes FDN sur l'écran

Organigramme simplifié du programme "TRIBO"

```

#####
'#      Programme TRIBO : acquisition de données      #
'#      sur dispositif de fretting Tribomines        #
#####
'auteur : L.M. RABBE  le 3/01/92

SCREEN 9
COLOR 8,63
WINDOW (0,0)-(2500,800)
CLS

'constantes et tableaux
r=0
DIM x%(600),y%(600),y1%(600),xx(600),yy(600),d%(600),Ft(10000) 'Tableaux
DIM E%(10000),u(10000),max(100),q(10000),x(600),y(600)
h=800

print"          *****"
print"          * Essais fretting TRIBOMINES *"
print"          *          prog freq1Hz          *"
print"          *****"
print " "
print "      Pour sauver vos résultats, rentrez un nom de fichier"
input"      Nom du fichier de résultats";fich$
open"o",#1,fich$
cls
'appel des procédures paramètres et tracé des axes
      CALL parametres (F)
      CALL TraceAxes (ep1,ep2,eu1,eu2,eu3)
      CALL axcycle
color 8,63
imax=600

'Initialisation de la carte
      reg 1,0          'initialisation
      call interrupt &H60
      reg 1,1          'déclanchement interne
      reg 2,0
      call interrupt &H60
      reg 1,8          'timer interne
      call interrupt &H60
      reg 1,2          'mode bipolaire
      reg 2,1
      call interrupt &H60
      reg 1,5          'mode simple
      reg 2,1
      call interrupt &H60
      reg 1,6          'gain de 1
      reg 2,1
      call interrupt &H60

' Acquisition déplacement-force ==>calcul du coef.frt
qql=timer      'heure précise du début de l'acquisition
5 goto 90
6 tpcycle=9
10 a$=inkey$
      if a$="s" then goto 150

```

```

Xmax=0:xxx=10000:dmax=-1000:Xmin=10000
Ymax=0:Ymin=10000
r=r+1
'recherche début de cycle
15   for t= 1 to imax
      reg 1,3           'acquisition voie 1
      reg 2,1
      call interrupt &H60
      reg 1,4
      call interrupt &H60
      xx(t)=reg(2)
      reg 1,3           'acquisition voie 2
      reg 2,2
      call interrupt &H60
      reg 1,4
      call interrupt &H60
      yy(t)=reg(2)
      if (xx(t)>2070) and (yy(t)<2030) then goto 17
16   Next t
'reacquisition du cycle
17   for i=1 to imax
      reg 1,3           'acquisition voie 1
      reg 2,1
      call interrupt &H60
      reg 1,4
      call interrupt &H60
      x%(i)=reg(2)
      reg 1,3           'acquisition voie 2
      reg 2,2
      call interrupt &H60
      reg 1,4
      call interrupt &H60
      y1%(i)=reg(2)
      next i
      for i=1 to imax
        if x%(i)<2010 goto 18
      Next i
18   z=i

' Acquisition potentiel libre de corrosion

      reg 1,3           'acquisition voie 3
      reg 2,3
      call interrupt &H60
      reg 1,4
      call interrupt &H60
      E%(r)=(reg(2)*0.00243-4.975)*ep1 +ep2   'conversion-conformité graph écr
      EV%=(reg(2)*0.00243-4.975)*1000        'valeur potentiel en mV

'reconversion y(i) force tangentielle en N
      for i= 1 to imax
        y%(i)=(y1%(i)*0.00243-4.98)*eu1+eu2
      next i

' calcul et affichage amplitude - affichage potentiel de corrosion
      for i=1 to (imax)
        if x%(i)>Xmax then Xmax=x%(i)
        if x%(i)<Xmin then Xmin=x%(i)
      next i
      Xmax=(Xmax*0.00243-4.98)*200
      Xmin=(Xmin*0.00243-4.98)*200
      Amp=int(Xmax-Xmin)   ' amplitude réelle
      locate 3,1
      print"Amplitude réelle =";Amp;"µm"
      locate 18,50

```

```

print"E=";EV%;"mV/ECS"

'correction déplacement en y
for i=1 to (imax)
  if y%(i)>Ymax then Ymax=y%(i)
  if (y%(i)<Ymin) and (x%(i)>2047) then Ymin=y%(i)
next i
AFmax=((Ymax-Ymin)/2)+300
AF=AFmax-Ymax

'Impression à l'écran d'un demi cycle témoin d'acquisition
24 'point cycle
for i=1 to imax
  pset ((x%(i)-1000),(y%(i)/2+450)),13
next i
pset ((x%(1)-1000),(y%(1)/2+450)),15
25 for i=2 to 400 'portion de cycle
  line -((x%(i)-1000),(y%(i)/2+450)),8
next i

'Recherche du coef. de frottement
30 aa=y%(z)-y%(1)
bb=x%(1)-x%(z)
cc=y%(1)*x%(z)-x%(1)*y%(z)
if sqr(aa*aa+bb*bb)=0 then goto 55
for i=1 to z
  d%(i)=(aa*x%(i)+bb*y%(i)+cc)/SQR(aa*aa+bb*bb)
  if d%(i)>dmax then dmax=d%(i)
next i
for i=1 to z
  if d%(i)=dmax then hh=i
next i

'mise en mémoire du coef frt. + tracé coef.
40 qq2=timer 'calcul durée manip
if qq1=0 then goto 60
tps=qq2-qq1
if tps<0 then qq1=0
if qq1=0 then goto 60
tt=tps
42 q(r)=150+((tps/60)*12) 'calcul de la durée conf. écran
pset (q(r),E%(r)),12 'impression graph potentiel de corrosio
Ft(r)=100*((y%(hh)+AF-300)/100) 'calcul de la force tangentielle en N
u(r)=(Ft(r)/F)*eu3+eu2 'calcul coef frt.
if u(r)<eu2 then u(r)=eu2
if r=1 then goto 80 'impression cycle FD toutes les 5 min
if v=r then goto 80

'impresion graphique du coef. frt
44 xp=x%(hh)
xp=int((xp*0.00243-4.98)*200)
pe=int(Xmax-xp)
locate 4,1
print "pente élastiq.=";pe;"µm"
locate 5,1
print "d.gliss=";int((Xmax-Xmin)-pe);"µm"
if r=1 then goto 45
line (q(r-1),u(r-1))-(q(r),u(r)),2
45 line ((x%(hh)-990),(y%(hh)/2+450))-((x%(hh)-1010),(y%(hh)/2+450)),10
delay 1

'effacement portion de cycle témoin d'acquisition
50
tp%=int(tps/60)
if tp%= tpcycle then goto 95
53 if tp%>0 then goto 54 else goto 55

```

```

54 locate 2,1
   print "Durée manip =";tp%;"min"
55 pset((x%(1)-1000),(y%(1)/2+450))
   for i=1 to z
     line -((x%(i)-1000),(y%(i)/2+450)),63
   next i
   for i=1 to imax
     pset ((x%(i)-1000),(y%(i)/2+450)),63
   next i
   line ((x%(hh)-990),(y%(hh)/2+450))-((x%(hh)-1010),(y%(hh)/2+450)),63
   goto 10      '====> retour à l'acquisition

'calcul temps après minuit (timer=0)
60 tps=qq2+tt  'calcul temps après minuit (timer=0)
goto 42

'fermeture fichier résultats et FIN
70 locate 1,30
   color 4,63
   print"Nb de valeur du tableau(r) sauvées: r=";vv
   close#1
   end

' tracé des cycles FDN
80  v=r+5
   print #1,q(r),E%(r),u(r),r
   vv=vv+1
   goto 44
90 tpcycle=0
95 h=h-60
   ymax=0:ymin=10000:AF=0
   if h=0 then goto 150
     'corection déplacement y
       for t=1 to 500
         reg 1,3          'acquisition voie 1
         reg 2,1
         call interrupt &H60
         reg 1,4
         call interrupt &H60
         xx(t)=reg(2)
         reg 1,3          'acquisition voie 2
         reg 2,2
         call interrupt &H60
         reg 1,4
         call interrupt &H60
         yy(t)=reg(2)
       next t
     for t=1 to 500
       if yy(t)>ymax then ymax=yy(t)
       if (yy(t)<ymin) and (xx(t)>2047) then ymin=yy(t)
     next t
     AFmax=(ymax-ymin)/2
     ymax1=ymax-2047
     AF=AFmax-ymax1
100 for i=1 to 600      ' acquisition du cycle
     reg 1,3          'acquisition voie 1
     reg 2,1
     call interrupt &H60
     reg 1,4
     call interrupt &H60
     x(i)=reg(2)
     reg 1,3          'acquisition voie 2
     reg 2,2
     call interrupt &H60
     reg 1,4

```

```

                call interrupt &H60
                y(i)=reg(2)
    next i
110 for i=1 to 600      'correction en y(i)
    y(i)=y(i)+AF
    next i
120 for i=1 to 600      'impression du cycle
    x(i)=x(i)-h
    y(i)=y(i)*0.2+215+h/8
    if i=1 then goto 130
    line(x(i-1),y(i-1))-(x(i),y(i)),5
130 next i
if tpcycle=0 then goto 6
tpcycle=tpcycle+9
goto 53 'retour progr. acq. coef frt

' fin prog' fin programme acquisition du dernier cycle
150 if h>0 then h=h-60
    ymax=0:ymin=10000:AF=0
155   for i=1 to 600
        reg 1,3                'acquisition voie 1
        reg 2,1
        call interrupt &H60
        reg 1,4
        call interrupt &H60
        x(i)=reg(2)
        reg 1,3                'acquisition voie 2
        reg 2,2
        call interrupt &H60
        reg 1,4
        call interrupt &H60
        y(i)=reg(2)

    next i
    for i=1 to 600
        if y(i)>ymax then ymax=y(i)
        if (y(i)<ymin) and (x(i)>2047) then ymin=y(i)
    next i
    AFmax=(ymax-ymin)/2
    ymax1=ymax-2047
    AF=AFmax-ymax1
    for i=1 to 600
        y(i)=y(i)+AF
    next i
    for i=1 to 600
        x(i)=x(i)-h
        y(i)=y(i)*0.2+215+h/8
        if i=1 then goto 160
        line(x(i-1),y(i-1))-(x(i),y(i)),5
160 next i
call axcycle
170 goto 70

'Sous program tracé des axes

SUB TraceAxes (ep1,ep2,eu1,eu2,eu3)
    line (100,300)-(2000,300),6      '==>axe des x ,y=0 force
    line (100,200)-(2000,200),1      '***** ,y=0 potentiel
'Echelles et correspondance des axes des x (temps)
f=150                                'echelle des x
for j=1 to 15
    f=f+120
    line (f,300)-(f,290),6          'axe des x coef frt
    line (f,200)-(f,190),1         'axe des x potentiel lbre
next j
f2=150
for j=1 to 3

```

```

f2=f2+600
line (f2,300)-(f2,280),6 'axe des x coef frt
line (f2,200)-(f2,180),1 'axes de x potentiel libre
next j
color 6,63 'affichages valeurs de l'echelle
locate 17,60
print "temps(min.)"
locate 17,24
print"50"
locate 17,43
print"100"
color 1,63
locate 20,60
print "temps(min.)"
locate 20,24
print"50"
locate 20,43
print"100"

line (150,250)-(150,570),6 '==>axe des y
line (150,10)-(150,250),1
'Echelles et valeurs axes des y (potentiel de corrosion +  $\mu$  frt.)
g=50 'echelle des potentiels
line (150,50)-(120,50),1
for j=1 to 3
g=g+50
line (150,g)-(120,g),1
next j
color 1,63 'affichage des valeurs axes potentiels
locate 18,1
print "E(mV/ECS)"
locate 19,2
print"0"
locate 22,1
print"-500"
g=300 'echelle du coef frt
for j=1 to 10
g=g+25
line (150,g)-(120,g),6
next j
color 6,63 'affichage des valeurs axes coef.frt.
locate 8,7
print" $\mu$ (coef. frt)"
locate 12,2
print"0.5"
locate 8,4
print"1"

'constantes d'écran
ep1=200 'conversion du potentiel :250mV/ECS=50 unité "d'écran"
ep2=200 'obtention du 0 en y :0mV/ECS=150
eu1=100 'conversion force en cV pour affichage 1/2 cycle
eu2=300 'positionnement à 0 sur axe des y coef frt
eu3=250 'conversion coef frt unité d'écran

END SUB

SUB parametres (F) 'rentrée des paramètres de l'essai

print" *****"
print" * Essais de fretting prg. TRIBO *"
print" *****"

locate 7,1
'input"Date";a$
'input"Matériau métallique";b$

```

```
'input"Traitement de surface";c$
'input"Matériau polymère";d$
input"Charge appliquée (en kg)";p
input"Durée manip (en minutes)";temps
input"N°essai";N
F=int(((0.3*9.81*p)/0.208)+4.7) '4.7 est la force normale due au barreau
cls
locate 1,1
color 4,63
print "      ESSAI N°";N

locate 6,1
color 8,63
print"Force normale:";F;"N"
```

```
END SUB
```

```
SUB axcycle 'tracé des axes FDN
  line (1100,680)-(1600,680),8
  line (1100,680)-(1100,770),8
  line (1100,680)-(2100,550),8
  color 8,63
  locate 3,58
  print "Amp."
  locate 2,33
  print "Ft"
  locate 9,60
  print "t(min)"
```

```
END SUB
```

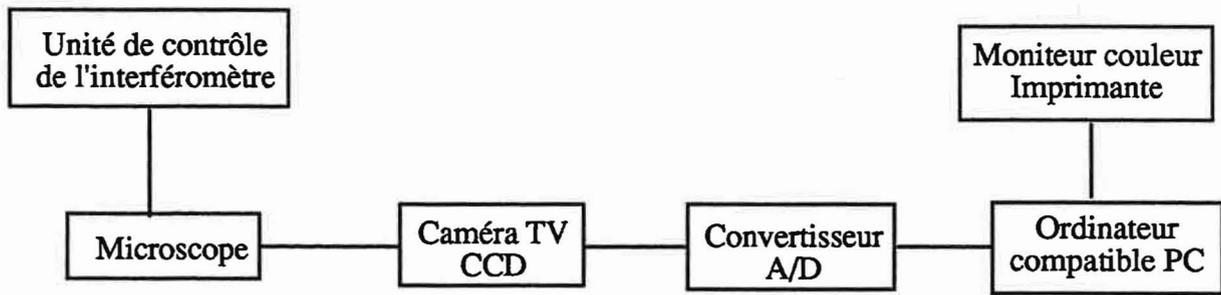
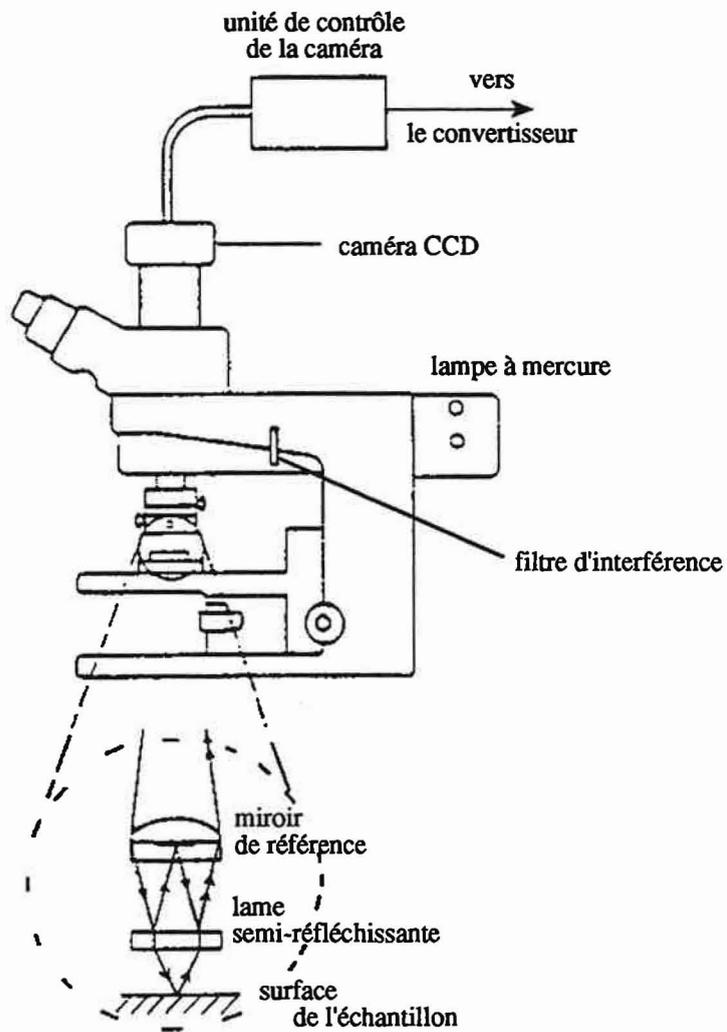


Schéma de principe du dispositif de profilométrie par interférométrie optique



Représentation schématique du microscope par interférométrie optique

Annexe 2 :
Profilométrie 3D par interférométrie optique
(Laboratoire d'Optique P.M. Duffieux -
Université de Franche-Comté - BESANCON)

1) Introduction

L'interférométrie optique est basée sur l'utilisation de la nature ondulatoire de la lumière. La technique possède un pouvoir de résolution remarquable, permettant de mettre en évidence des aspérités de moins de 1 nanomètre de hauteur. La durée de la mesure est inférieure à 1 seconde pour des surfaces analysées d'environ 0,5 mm². Il n'y a aucun contact physique avec les surfaces à étudier.

Depuis une dizaine d'années, l'interférométrie optique est couramment utilisée dans l'industrie, notamment pour des contrôles de surfaces de films photographiques ou de bandes magnétiques.

Le dispositif utilisé lors de cette étude a été complètement développé au Laboratoire d'Optique de l'Université de BESANCON.

2) Principe de la mesure et appareillage (72)

L'appareil est constitué d'un microscope métallographique éclairé par une lampe à mercure dont le rayon vert ($\lambda = 546,1$ nm) est extrait par un filtre d'interférence. Un mini interféromètre Mireau est installé sur le microscope. Il comporte une lame semi-réfléchissante qui divise un faisceau parallèle monochromatique en deux faisceaux. Un des faisceaux est réfléchi par un miroir de référence et l'autre par la surface de l'échantillon étudié. Les deux faisceaux se rejoignent après une seconde traversée de la lame semi-réfléchissante. Selon la hauteur de la zone qui réfléchit le faisceau à la surface de l'échantillon, la distance parcourue par la lumière varie, entraînant un déphasage des deux ondes lumineuses. L'ensemble des déphasages entre les ondes réfléchies sur le miroir de référence et la surface de l'échantillon donne une information détaillée sur la topographie. L'image de l'interférogramme ainsi produit est enregistré par une caméra CCD. Le signal est numérisé par un convertisseur à une fréquence vidéo puis stocké dans quatre mémoires dynamiques d'un ordinateur compatible PC.

Il est possible de tourner, d'incliner ou d'inverser les images 3D obtenues. De même, on peut exagérer le relief vertical de l'image ou ajouter des couleurs pour faire ressortir des détails topographiques et simuler des vues latérales.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- (1) A. LOPEZ, "Etude des phénomènes physico-chimiques d'un contact céramique-métal soumis à des sollicitations mécaniques en environnement corrosif" - Thèse Ecole des Mines de SAINT-ETIENNE et de PARIS, n° 63TD, (1992).
- (2) R. THULL, M. SCHALDACH, "Corrosion of Highly Stressed Orthopaedic joint replacements" - Edited by Schaldach and Hohmann, Springer - Verlag Berlin - Heidelberg N. YORK, (1976), 242-256.
- (3) H. Mac KELLOPH, "Wear of Artificial Joint Materials", Eng. Med., 3, (1981), 123-136.
- (4) J.R. CAHOON, C.T.F. CHEUNG, "The Susceptibility of Metal Materials to Crevice Corrosion", Canadian Metallurgical Quarterly, 21, (3), (1982), 289-292.
- (5) R.M. ROSE, E.L. RADIN, "Wear of Polyethylene in the Total Hip Prosthesis", Clinic. Ortho. Relat. Res., 170, (1982), 107-115.
- (6) J. RIEU, A. PICHAT, L.M. RABBE, C. CHABROL, M. ROBELET, "Deterioration Mechanisms of Joint Prostheses Materials. Several Solutions by Ion Implantation Surface Treatments", Biomaterials, 11, (1990), 51-54.
- (7) R. MARTINELLA, S. GIOVANARDI, G. CHEVALLARD, M. VILLANI, A. MOLINARI, C. TOSELLO, "Wear Behaviour of Nitrogen implanted and Nitrided Ti-6Al-4V Alloy", Mat. Sc. Eng., 69, (1985), 247-252.
- (8) S.D. COOK, G.J. GIANOLI, A.J. CLEMOW, R. J. HADDAD, "Fretting Corrosion in Orthopaedic Alloys", Biomat. Med. Dev. Art. Org., 11, n° 4, (1984), 281-292.
- (9) B.C. SYRETT, S.S. WING, "An Electrochemical Investigation of Fretting-Corrosion of Surgical Implant Materials", Corrosion - N.A.C.E., Vol. 34, n° 11, (1978), 379-386.
- (10) R.B. WATERHOUSE, "Fretting Corrosion", Int. Series of Monog. on Mat. Sc. Eng., Pergamon Press, Vol. 10, (1972).
- (11) R. HUISKES, "The Current State and Future of Cemented and Noncemented Total Hip Replacement", Post Graduate Lectures of the 1st Europ. Congres of Orthopaedics, Ed. E.F.O.R.T. Masson-Paris, n° 1, (1993), 52-64.
- (12) L.T. TOPOLESKI, P. DUCHEYNE, J. CUCKLER, "A Fractographic Analysis of in Vivo Polymethylmethacrylate Bone Cement Failure Mechanisms", Journal of Biomed. Mat. Res., Vol. 24, (1990), 135-154.
- (13) H. CARREROT, J. RIEU, G. BOUSQUET, A. RAMBERT, "Alumina Plasma Spray Coatings on Stainless Steels and Titanium Alloys for Prosthesis Anchorage", Bioceramics, Edited by G. HEIMKE, German Ceramic Soc. Pub., Vol. 2, (1990), 211-218.
- (14) P.S. WALKER, D. SCHNEEWEISS, S. MURPHY, P. NELSON, "Strains and micromotions of Press-Fit Femoral Stem Prostheses", J. Biomechanics, Vol. 20, n° 7, (1987), 693-702.

- (15) E. SMETHURST, R.B. WATERHOUSE, "Causes of Failure in Total Hip Prostheses", *J. of Mat. Sc.* 12, (1977), 1781-1792.
- (16) R.B. WATERHOUSE, M. LAMB, "Fretting Corrosion of Orthopaedic Implant Materials by Bone Cement", *Wear*, 60, (1980), 357-368.
- (17) H. AGINS, N. ALCOCK, M. BANSAL, E. SALVATI, P. WILSON, P. PELLICCI, P. BULLOUGH, "Metallic Wear in Failed Titanium-Alloy Total Hip Replacements", *J.B.J.S. (A)*, Vol. 70, n° 3, (1988), 347-356.
- (18) J. WITT, M. SWANN, "Metal Wear and Tissue Response in Failed Titanium Alloy Total Hip Replacements", *J.B.J.S. (B)*, Vol. 73, n° 4, (1991), 559-563.
- (19) R. B. WATERHOUSE, "Fretting-Wear", *Wear*, 100, (1984), 107-118.
- (20) Y. BERTHIER, L. VINCENT, M. GODET, "Fretting Fatigue and Fretting Wear", *Tribology International*, Vol. 22, n° 4, (1989), 235-242.
- (21) C. COLOMBIE, "Usure induite sous petits débattements, Identification des phénomènes" Thèse Ecole Centrale de LYON, n° ECL 86-11, (1986).
- (22) H. PORITSKY, "Stresses and Deflections of Cylindrical Bodies in Contact with Application to Contact of Gears and of locomotive Wheels", *J. of Appl. Mechanics*, 17, (1950), 191-201.
- (23) G.M. HAMILTON, L.E. GOODMAN, "The Stress Field created by a Circular Sliding Contact", *J. of Appl. Mechanics*, 33, (1966), 371-376.
- (24) J.J. O'CONNOR, "The Role of Elastic Stress Analysis in the Interpretation of Fretting Fatigue Failures", *Fretting Fatigue*, Edited by R.B. WATERHOUSE, Applied Science, (1981), 23-66.
- (25) S.J. SHARP, M.F. ASHBY, N.A. FLECK, "Material Response under Static and Sliding Indentation Loads", *Acta Metall. mater*, Vol. 41, n° 3, (1993), 685-692.
- (26) T.C. CHIVERS, S.G. GORDELIER, "Fretting Fatigue Palliatives : Some Comparative Experiments", *Wear*, 96, (1984), 153-175.
- (27) J. BEARD, "The Avoidance of Fretting", *Mat. Design*, Vol. 9, n° 4, (1988), 220-227.
- (28) J. SATO, "Fundamental Problems of Fretting Wear", *JSME Int. Journal*, series III, Vol. 31, n° 3, (1988), 487-493.
- (29) J. SATO, M. SHIMA, M. TAKEUCHI, "Fretting-Wear in Sea-Water", *Wear*, 110, (1986), 227-237.
- (30) U. BRYGGMAN, S. SÖDERBERG, "Contact Conditions in Fretting", *Wear*, 110, (1986), 1-17.
- (31) V. PELLERIN, "Etude du comportement en usure induite sous petits battements d'alliages d'aluminium et de titane", Thèse Ecole Centrale de LYON, n° ECL 90-01, (1990).
- (32) R.E. PENDLEBURY, "Formation, Readhesion, and Escap of Wear Particles in Fretting and Sliding Wear in Inert and Oxidizing Environments", *Wear*, 125, (1988), 3-23.

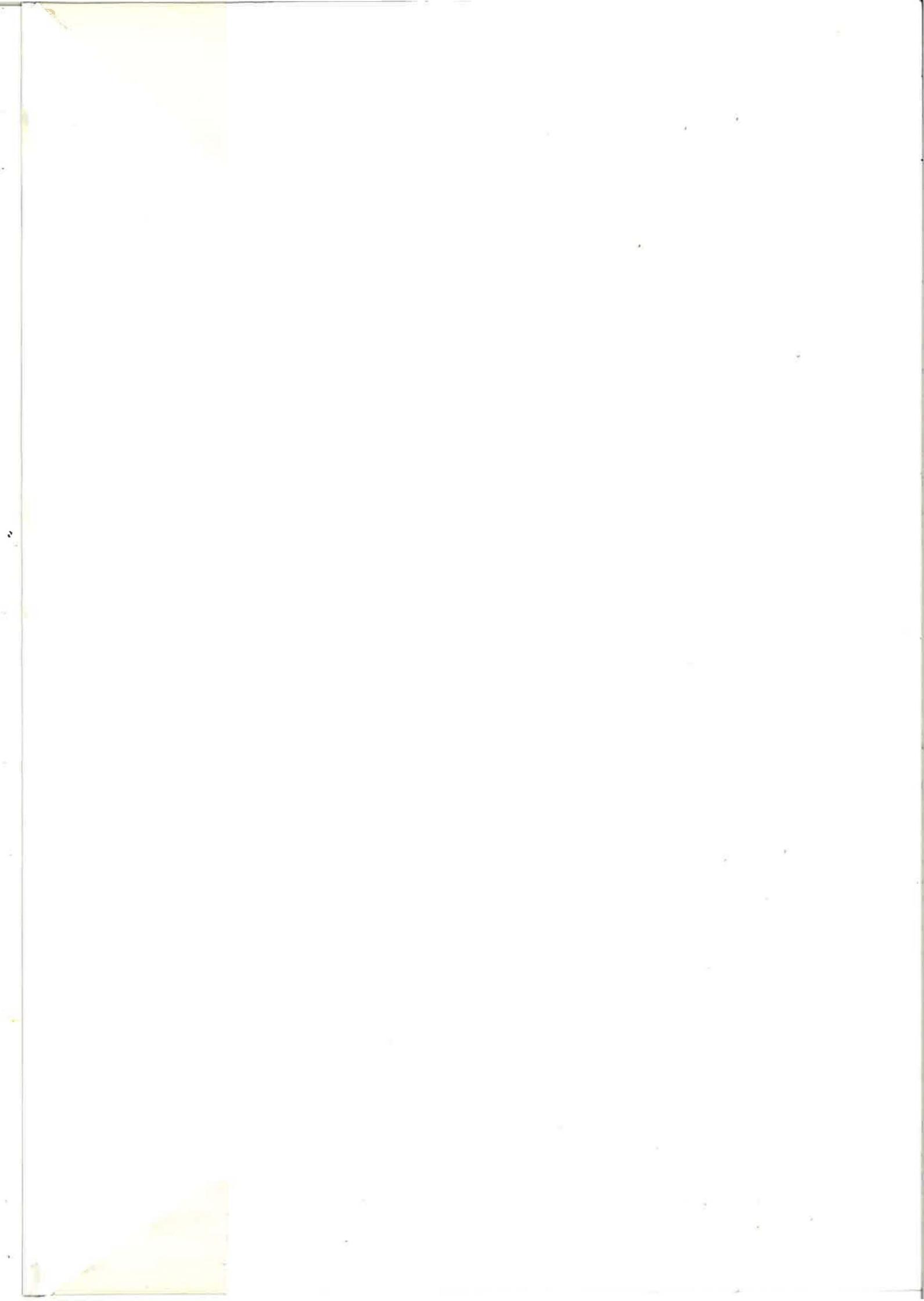
- (33) P. BLANCHARD, C. COLOMBIE, V. PELLERIN, S. FAYEULLE, L. VINCENT, "Materials Effects in Fretting Wear : Application to Iron, Titanium and Aluminium Alloys, *Met. Transac. A*, Vol. 22A, (1991), 1535-1543.
- (34) M. GODET, "Third Bodies in Tribology", *Wear*, 136, (1990), 29-45.
- (35) Y. BERTHIER, M. GODET, M. BRENDLE, "Velocity Accommodation in Friction", *Trib. Trans*, n° 32, (1989), 490-496.
- (36) M. K. OMAR, A.G. ATKINS, J.K. LANCASTER, "The Role of Crack Resistance Parameters in Polymer Wear", *J. Phys. D : Appl. Phys.*, 19, (1986), 177-1995.
- (37) V. VAZIRI, F. H. STOTT, R.T. SPURR, "Studies of the Friction of Polymeric Materials, *Wear*, 122, (1988), 313-327.
- (38) N. DAHMANI, "Etude du comportement de l'interface métal/polymère en usure induite sous petits battements", Thèse de l'Ecole Centrale de LYON, n° ECL 90-09, (1990).
- (39) H. WADA, "Determination of Dynamic Fracture Toughness for PMMA", *Eng. Fract. Mech.*, Vol. 41, n° 6, (1992), 821-831.
- (40) P.A. HIGHAM, F.H. STOTT, B. BETHUNE, "Mechanisms of Wear of the Metal Surface during Fretting Corrosion of Steel on Polymers", *Corrosion Science*, Vol. 18, (1978), 3-13.
- (41) D.A. MILLER, R.D. AINSWORTH, J.H. DUMBLETON, D. PAGE, E.H. MILLER, C. SHEN, "A Comparative Evaluation of the Wear of TA6V Abraded by PE", *Wear*, 28, (1974), 207-216.
- (42) S. MALKIN, D.P. MAJORS, T.H. COURTNBY, "Surface Effects During Fretting-Fatigue of TA6V", *Wear*, 22, (1972), 235-244.
- (43) R.B. WATERHOUSE, "The Role of Adhesion and Delamination in the Fretting-Wear of Metallic Materials", *Wear*, 48, (1977), 355-364.
- (44) S. SARITAS, R.P.M. PROCTER, W.A. GRANT, "Effects of Ion Implantation of Fatigue, Fretting, Fretting-Corrosion of TA6V", *Mat. Sc. and Ing.*, A 115, (1989), 307-314.
- (45) D.J. LIGTERINK, G.J. VERKERKE, A.W.S. de GEE, "Friction of Teflon S. Coated TA6V Under Oscillatory Relative Motion", *Tribology International*, Vol. 23, n° 5, (1990), 346-350.
- (46) H. GOTO, M. ASHIDA, "Friction and Wear of 60/40 Brass During Fretting Corrosion Under Various environmental Conditions", *Tribology International*, Vol. 21, n° 4, (1988), 183-190.
- (47) H. GOTO, M. ASHIDA, "The Influence of Oxygen and Water Vapour on the Friction and Wear of an Al Alloy Under Fretting Conditions", *Wear*, 110, (1986), 208-216.
- (48) M. IMAI, H. TERAMOTO, Y. SHIMAUCHI, E. TONEGAWA, "Effect of Oil Supply on Fretting-Wear", *Wear*, 110, (1986), 217-225.
- (49) B. R. PEARSON, P.A. BROOK, R. W. WATERHOUSE, "Fretting in Aqueous Media, Particularly of Roping Steel in Sea Water", *Wear*, 106, (1985), 225-260.

- (50) S.A. BROWN, K. MERRIT, "Fretting-Corrosion in Saline and Serum", *J. Biomed. Mater. Res.*, 15, (1981), 479-488.
- (51) M.P. SHERWIN, D.E. TAYLOR, R.B. WATERHOUSE, "An Electrochemical Investigation of Fretting Corrosion in Stainless Steel", *Corrosion Science*, Vol. 11, (1971), 419-429.
- (52) D.E. TAYLOR and R.B. WATERHOUSE, "An Electrochemical Investigation of Fretting Corrosion of Pure Metals in 0,5 M Sodium Chloride", *Corrosion Science*, Vol. 14, (1974), 111-122.
- (53) A. DESESTRET, 'Corrosion localisée des aciers inoxydables dans l'eau de mer', *Mat. et Techniques*, (Juillet-Août 1986), 317-324.
- (54) P. BEAUMONT, R. YOUNG, "Slow Crack Growth in Acrylic Bone Cement", *J. Biomed. Mater. Res.*, 9, (1975), 423-439.
- (55) Y. IMAI, I.M. WARD, "A Study of Craze Deformation in the Fatigue Fracture of PMMA", *J. Mat. Sc.*, 20, (1985), 3842-3852.
- (56) J. LINDHARD, M. SCHARFF, H.E. SCHIOT, "Range Concepts and Heavy Ion Ranges", *Mat. Phys. Medd. Dan. Vid. Selsk*, 33, n° 14, (1963), 3-42.
- (57) D.G. ARMOUR, "Ion Implantation", *Vacuum*, Vol. 37, n° 5/6, (1987), 423-427.
- (58) T. PICRAUX, P. PEERCY, "L'implantation d'ions dans les surfaces", *Pour la Science*, Mai 1985, 12-20.
- (59) M.W. GUINAN, J.H. KINNEY, "Molecular Dynamic Calculations of Energetic Displacement Cascades", *J. Nucl. Mat.*, 103/104, (1981), 1319-1324.
- (60) P. SIGMUND, "Theory of Sputtering", *Physical Review*, Vol. 184, n° 2, (1969), 383-416.
- (61) M.A. EL KHAKANI, "Contribution à l'étude de l'implantation d'ions (Ti, C, N, Ni) dans le fer et dans des aciers (M2, 304 L)", Thèse Université Claude Bernard, Lyon I, n° 252-90, (1990).
- (62) O.F. GOKTEPE, "Multiple-energy Ion Implantation Effects on Distribution Profiles : A Monte-Carlo Case Study", *Mat. Sc. Eng.*, 69, (1985), 13-20.
- (63) J. TOUSSET, "L'implantation ionique", *Traitement Thermique*, 231, (1989), 11-16.
- (64) E.M. SCHULSON, "The Ordering and Disordering of Solid Solutions under Irradiation", *J. Nucl. Mat.*, 83, (1979), 239-264.
- (65) L.E. REHN, R.S. AVERBACK, P.R. OKAMOTO, "Fundamental Aspects of Ion Beam Surface Modification : Defect Production and Migration Processes", *Mat. Sc. Eng.*, 69, (1985), 1-11.
- (66) D.M. FOLLSTAEDT, "Metastable Phase Formation in Ion Implanted Metals", *Nucl. Inst. Meth. Phys. Res.*, B 7/8, (1985), 11-19.
- (67) F.M. KUSTAS, M.S. MISRA, R. WEI, P.J. WILBUR, J.A. KNAPP, "High Temperature Nitrogen Implantation of Ti-6Al-4V : Microstructure Characterization", *Surf. Coat. Techn.*, 51, (1992), 100-105.

- (68) C.A. STRAEDE, "Practical Applications of Ion Implantation for Tribological Modification of Surfaces", *Wear*, 130, (1989), 113-122.
- (69) J. LAUSMAA, T. RÖSTLUND, H. Mc KELLOP, "A surface Spectroscopic Study of Nitrogen Ion Implanted Ti and Ti-6Al-4V Wear Against UHMWPE", *Surf. Interf. Anal.*, 15, (1990), 328-336.
- (70) Y. KINGLIU, G.O. NJUS, P.A. BAHR, P. GENG, "Fatigue Life Improvement of Nitrogen Ion Implanted Pedicle Screws", *Spine*, Vol. 15, n° 4, (1990), 311-317.
- (71) G. DEARNALEY, "Applications of Ion Implantation in Metals and Alloys", *IEEE Trans. Nucl. Sc.*, Vol. 28, n° 2, (1981), 1808-1811.
- (72) R. ESCALONA, R. DEVILLERS, G. TRIBILLON, J. CALATRONI, P. FIEVET, Y. ROQUES, F. DABOSI, "Application of Phase Shifting Interferential Microscopy to Pitting Corrosion Studies of Ion Implanted Stainless Steel", *J. Mat. Sc.*, 28, (1993), 999-1006.
- (73) J. K. HIRVONEN, "Ion Beam Processing for Surface Modification", *Annu. Rev. Mater. Sc.*, 19, (1989), 401-417.
- (74) J.P. LEBRUN, H. MICHEL, M. GANTOIS, "Nitruration par bombardement ionique des aciers inoxydables", *Mém. Sc. Rev. Mét.*, LXIX, n° 10, (1972), 727-730.
- (75) K.T. RIE, S. EISENBERG, "Mikrostruktur und Plasmanitriertem Titan und Titanlegierungen", 42 Hörterei-Kolloquium, 8-10 Oktober 1986, Wiesbaden, *HTM* 42, Vol. 6, (1987), 344-348.
- (76) J. RIEU, "Ceramic Formation on Metallic Surfaces (ceramization) for Medical Applications", *Clinical Materials*, 12, (1993), 227-235.
- (77) J.P. LEBRUN, "Nitruration ionique - Evolution de la technique et applications industrielles", *Traitement Thermique*, 216, (1988), 15-24.
- (78) L. OHANNESIAN, "Analyse des surfaces par spectrométrie à décharge lumineuse : zone cathodique et rendement de pulvérisation", Thèse Université Claude Bernard, Lyon 1, (1986).
- (79) H. HOCQUAUX, R. LEVEQUE, "Analyse des surfaces par spectrométrie à décharge Luminescente - Application à la tribologie", *Galvano-Organo. Traitements de surface*, 550, (1984), 837-841.
- (80) H. HOCQUAUX, "Analyse des surfaces par spectrométrie à décharge lumineuse", *Métaux, Corrosion, Industrie*, 693, (1983), 1-8.
- (81) J.P. EBERHART, "Analyse structurale et chimique des matériaux", Ed. Ounod-Paris, Chapitre 18, (1989), 419-437.
- (82) D. LOISON, "Spectrométrie de masse des ions secondaires (SIMS)", *Méthodes usuelles de caractérisation des surfaces*, Edited by D. DAVID / R. CAPLAIN, S.F.M., EYROLLES - PARIS, (1988), 77-90.
- (83) M. BRUNEL, F. de BERGEVIN, "Diffraction d'un faisceau de rayons X en incidence très rasante", *Acta Cryst.*, A 42, (1986), 299-303.

- (84) T.R. BECK, "Electrochemistry of Freshly-Generated Titanium Surfaces -I. Scraped-Rotating-Disk Experiments", *Electroch. Acta*, Vol. 18, (1973), 807-814.
- (85) L.M. RABBE, J. RIEU, A. LOPEZ, P. COMBRADE, M. ROBELET, "Modèle d'étude du fretting-corrosion des matériaux utilisés en chirurgie orthopédique. Comportement du couple TA6V-PMMA", *I.T.B.M.*, Vol. 14, n° 2, (1993), 163-171.
- (86) A. PICHAT, "Etude du couple métal-polymère pour applications orthopédiques. Influence d'un traitement de surface par implantation ionique", Thèse Ecoles des Mines de SAINT-ETIENNE et de PARIS, n° 44 TD, (1990).
- (87) F.D. MATTHEWS, K.W. GREER, D.L. ARMSTRONG, "The Effect of Nitrogen Ion Implantation on the Abrasive Wear Resistance of the Ti-6Al-4V / UHMWPE couple", *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, Vol. 55, (1986), 243-253.
- (88) J. LAUSMAA, T. RÖSTLUND, H. Mc KELLOP, "Wear of Ion Implanted Pure Titanium and Ti6Al4V Alloy Against UHMWPE", *Surf. Eng.*, Vol. 7, n° 4, (1991), 311-317).
- (89) J.E. ELDER, R. THAMBURAJ, P.C. PATNAIK, "Optimizing Ion Implantation Conditions for Improving Wear, Fatigue, and Fretting-Fatigue of Ti-6Al-4V", *Surf. Eng.*, Vol. 5, n° 1, (1989), 55-78.
- (90) F.M. KUSTAS, M.S. MISRA, R. WEI, P.J. WILBUR, "High Temperature Nitrogen Implantation of Ti-6Al-4V II : Tribological Properties", *Surf. Coat. Technol.*, 51, (1992), 106-111.
- (91) A. MUCHA, M. BRAUN, "Requisite Parameters for Optimal Wear Performance of Nitrogen - Implanted Titanium and Ti-6Al-4V", *Surf. and Coat. Technol.*, 50, (1992), 135-139.
- (92) D. FLECHE, J.P. GAUTHIER, J. PIVOT, J.A. ROGER, "Variation en profondeur de la structure cristallographique de substrats de titane implantés en azote : Etude corrélative par rétrodiffusion de particules a et microscopie électronique", *J. Microsc. Spectrosc. Electron.*, 10, (1985), 219-234.
- (93) A. ANTTILA, J. KEINONEN, M. UHRMACHER, S. VAHVASELKA, "Nitrogen Implantation of Metals", *J. Appl. Phys.*, Vol. 57, n° 4, (1985), 1423-1425.
- (94) F.Z. CUI, A.M. VREDENBERG, F.W. SARIS, "MeV ion implantation of N into Ti for surface hardening", *Appl. Phys. Lett.* Vol. 53, n° 22, (1988), 2152-2154.
- (95) R. HUTCHINGS, "A TEM Investigation of the Structure of Nitrogen Implanted Ti-6Al-4V", *Mat. Lett.*, Vol. 1, n° 5-6, (1983), 137-140.
- (96) K. HOHMUTH, B. RAUSCHENBACH, "High Fluence Implantation of Nitrogen Ions into Titanium", *Mater. Sci. Eng.*, 69, (1985), 489-499.
- (97) B.X. LIU, "Study of Alloy Phase Formation Using Ion Beams", *Vacuum*, Vol. 42, n° 1-2, (1991), 75-79.
- (98) R.G. VARDIMAN, "Microstructures in Ion Implanted Titanium", *Defect and Diffusion Forum*, Vol. 57-58, (1988), 135-142.
- (99) T. FUJIHANA, Y. OKABE, K. TAKAHASHI, M. IWAKI, "RBS, AES, and XRD Investigations of High-Dose Nitrogen-Implanted Ti, Cr, Fe, Zr and Nb Sheets", *Nucl. Inst. Meth. Phys. Res.*, B 45, (1990), 669-672.

- (100) G. FARGES, J.C. PIVIN, F. PONS, "Tribological Behaviour and Structure of N-Implanted Ti-6Al-4V Surfaces", *Surf. Coat. Technol.*, 35, (1988), 231-239.
- (101) R. MARTINELLA, G. CHEVALLARD, C. TOSELLO, "Wear Behaviour and Structural Characterization of a Nitrogen Implanted Ti-6Al-4V Alloy at Different Temperatures", *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 27, (1984), 711-716.
- (102) T. BACCI, G. PRADELLI, B. TESTI, C. GIANOGLIO, C. BADINI, "Surface Engineering and Chemical Characterization in Ion-Nitrided Titanium and Titanium Alloys", *J. Mat. Sc.*, 25, (1990), 4309-4314.
- (103) P. SCARDI, B. TESTI, T. BACCI, C. GIANOGLIO, "Characterization of Ion-Nitrided Titanium Layers by Means of X-Ray Microdiffractometry", *Surf. Coat. Technol.*, 41, (1990), 83-91.
- (104) T. BACCI, P. SCARDI, B. TESTI, C. GIANOGLIO, " α Phase in Plasma Nitrided Titanium Alloys : Preferred Orientation and Composition", *Surface Engineering*, Vol. 8, n° 2, 141-144.
- (105) K.T. RIE, T. LAMPE, "Thermochemical Surface Treatment of Titanium and Titanium Alloy Ti-6Al-4V by Low Energie Nitrogen Ion Bombardment", *Mat. Sci. Eng.*, 69, (1985), 473-481.
- (106) E.S. METIN, O.T. INAL, "Microstructural and Microhardness Evaluations in Ion Nitrided Titanium", *Mat. Sci. Eng.*, A 145, (1991), 65-77.
- (107) J. LANAGAN, P.H. MORTON, T. BELL, "Surface Engineering of Titanium with Glow Discharge Plasma", *Designing with Titanium*, Edited by the Institute of Metals - Bristol, (1986), 136-150.
- (108) H.J. BRADING, P.H. MORTON, T. BELL, L.G. EARWAKER, "Plasma Nitriding with Nitrogen, Hydrogen, and Argon Gas Mixtures : Structure and Composition of Coatings on Titanium", *Surface Engineering*, Vol. 8, n° 3, (1992), 206-211.
- (109) A. RAVEH, P.L. HANSEN, R. AVNI, A. GRILL, "Microstructure and Composition of Plasma-Nitrided Ti-6Al-4V Layers", *Surf. Coat. Technol.* 38, (1989), 339-351.
- (110) T. BACCI, G. PRADELLI, B. TESTI, C. BADINI, C. GIANOGLIO, " β Transus Temperature Influence on α - β Titanium Alloys Behaviour in Ion-Nitriding Process", *Mat. Chem. Phys.*, L5, (1990), 237-250.



N° D'ORDRE : 99TD
ANNEE : 1993

Nom : Louis-Marie RABBE

Titre de la thèse : Comportement physico-chimique d'un contact métal/polymère soumis à un frottement sous petits débattements en milieu chloruré. Influence des traitements de surface par implantation et nitruration ioniques.

Spécialité : Sciences et Génie des Matériaux.

Mots clés :

- fretting-corrosion	- alliage de titane
- corrosion	- polyméthylméthacrylate
- frottement	- acier inoxydable
- électrochimie	- implantation ionique
- biomatériaux	- nitruration ionique

Résumé :

Le comportement en fretting-corrosion de deux couples tribologiques TA6V/PMMA et 316 L/PMMA est étudié pour comprendre les mécanismes des dégradations observées sur les tiges des prothèses articulaires scellées dans l'os.

En ce qui concerne l'alliage de titane, les mécanismes de dégradation sont étudiés à l'aide de deux contacts cylindre (PMMA) sur plan (TA6V) et plan sur plan, dans deux environnements, l'air ambiant et une solution physiologique artificielle. La pression dans le contact cylindre sur plan joue un rôle déterminant. Pour les fortes pressions (supérieures à 6 MPa), l'endommagement du PMMA est le principal mécanisme de la dégradation. Les débris de PMMA viennent former un troisième corps protecteur des surfaces métalliques. Pour de plus faibles pressions, un endommagement conjoint des matériaux est observé. La corrosion gouverne alors les mécanismes de la dégradation du titane. Le passage au contact plan sur plan montre une aggravation de l'usure. Les débris d'oxydes de titane noirs sont piégés dans le contact et accélèrent les phénomènes d'usure. Dans le cas de l'acier inoxydable, les mécanismes de dégradation de la surface sont assimilés à des phénomènes de corrosion par crevasse activés par le fretting.

La réalisation de traitements de surface du TA6V par implantation et nitruration ioniques montre qu'une résistance optimale au fretting est obtenue lorsque la couche de surface est composée de nitrures de titane TiN (implantation ionique) et TiN, Ti₂N (nitruration ionique).

Les doses d'ions, nécessaires pour obtenir une couche de TiN par implantation sont très élevées. La formation de TiN s'accompagne de sursaturations locales en azote avec apparition de microvides (bulles d'azote). Pour la nitruration, la température de traitement est un facteur déterminant de l'épaisseur et de l'homogénéité des couches de nitrures.