



HAL
open science

Etude du couple métal-polymère pour applications orthopédiques. Influence d'un traitement de surface par implantation ionique.

Anne Nedelec-Pichat

► To cite this version:

Anne Nedelec-Pichat. Etude du couple métal-polymère pour applications orthopédiques. Influence d'un traitement de surface par implantation ionique.. Sciences de l'ingénieur [physics]. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris; Ecole nationale supérieure des Mines de Saint-Etienne, 1990. Français. <NNT : >. <tel-01744165>

HAL Id: tel-01744165

<https://hal.science/tel-01744165v1>

Submitted on 27 Mar 2018

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.



HAL Authorization

1
ECOLE NATIONALE SUPERIEURE
DES MINES DE SAINT-ETIENNE

ECOLE NATIONALE SUPERIEURE
DES MINES DE PARIS

N° D'ORDRE : 44TD
ANNEE : 1990

THESE

Présentée par

Anne NEDELEC épouse PICHAT

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR

DE L'ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DES MINES DE PARIS ET
DE L'ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DES MINES DE SAINT-ETIENNE

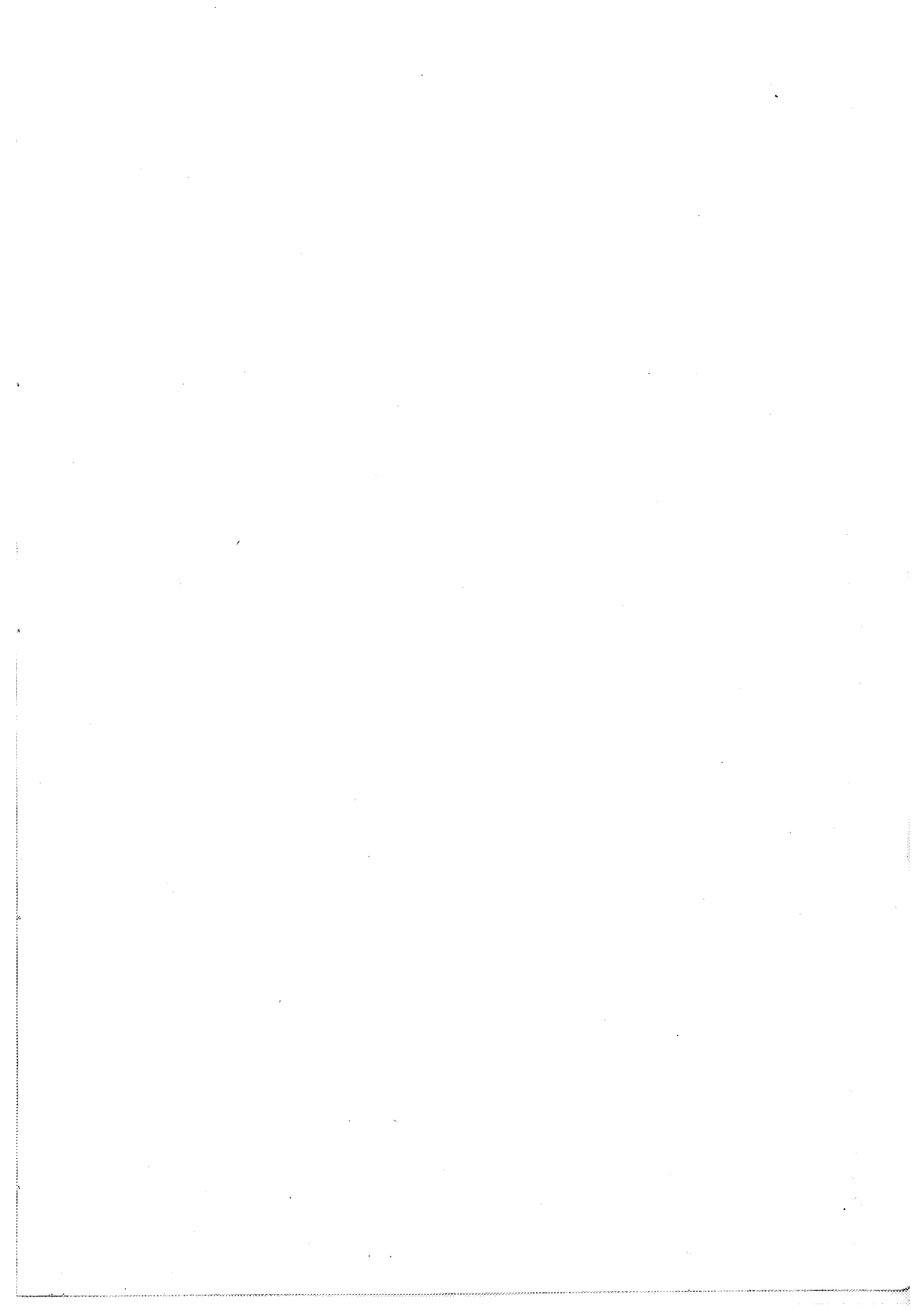
(Spécialité : Sciences et Génie des Matériaux)

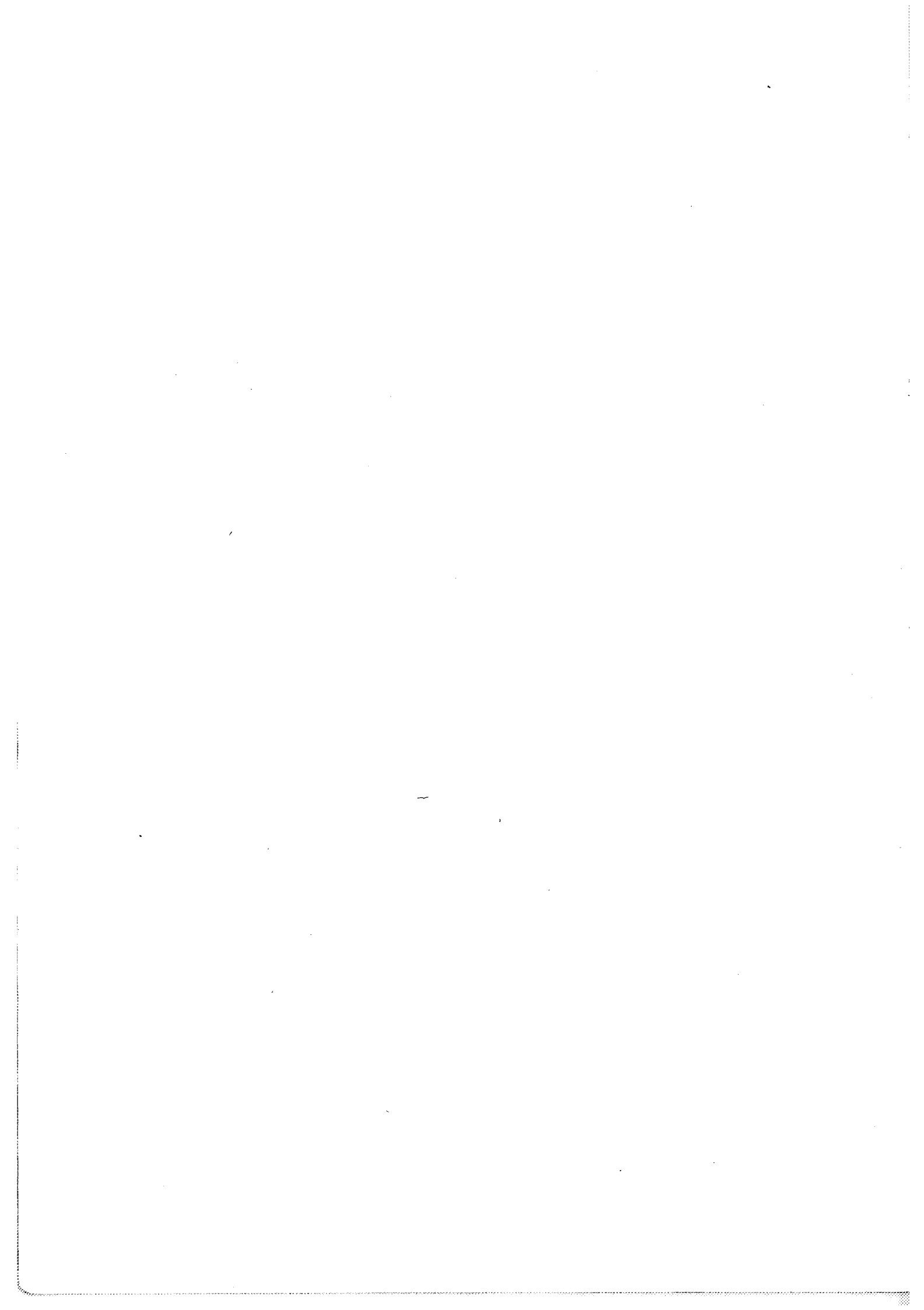
ETUDE DU COUPLE METAL-POLYMERE POUR APPLICATIONS
ORTHOPEDIQUES.
INFLUENCE D'UN TRAITEMENT DE SURFACE PAR
IMPLANTATION IONIQUE.

Soutenue à SAINT-ETIENNE, le 7 septembre 1990

Composition du Jury :

MM. F. MUDRY Président
P. GUIRALDENQ
P. MOINE
M. BRUNEL
P. COMBRADE
J. RIEU
A. RAMBERT
J.P. LEBRUN





ECOLE NATIONALE SUPERIEURE
DES MINES DE SAINT-ETIENNE

ECOLE NATIONALE SUPERIEURE
DES MINES DE PARIS

N° D'ORDRE : 44TD
ANNEE : 1990

THESE

Présentée par

Anne NEDELEC épouse PICHAT

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR

DE L'ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DES MINES DE PARIS ET
DE L'ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DES MINES DE SAINT-ETIENNE

(Spécialité : Sciences et Génie des Matériaux)

ETUDE DU COUPLE METAL-POLYMERE POUR APPLICATIONS
ORTHOPEDIQUES.
INFLUENCE D'UN TRAITEMENT DE SURFACE PAR
IMPLANTATION IONIQUE.

Soutenue à SAINT-ETIENNE, le 7 septembre 1990

Composition du Jury :

MM. F. MUDRY	Président
P. GUIRALDENQ	
P. MOINE	
M. BRUNEL	
P. COMBRADE	
J. RIEU	
A. RAMBERT	
J.P. LEBRUN	



(20x)



à Bruno.

à Charlotte.

à Corentin.

1912
1913
1914
1915
1916
1917
1918
1919
1920
1921
1922
1923
1924
1925
1926
1927
1928
1929
1930
1931
1932
1933
1934
1935
1936
1937
1938
1939
1940
1941
1942
1943
1944
1945
1946
1947
1948
1949
1950
1951
1952
1953
1954
1955
1956
1957
1958
1959
1960
1961
1962
1963
1964
1965
1966
1967
1968
1969
1970
1971
1972
1973
1974
1975
1976
1977
1978
1979
1980
1981
1982
1983
1984
1985
1986
1987
1988
1989
1990
1991
1992
1993
1994
1995
1996
1997
1998
1999
2000
2001
2002
2003
2004
2005
2006
2007
2008
2009
2010
2011
2012
2013
2014
2015
2016
2017
2018
2019
2020
2021
2022
2023
2024
2025
2026
2027
2028
2029
2030
2031
2032
2033
2034
2035
2036
2037
2038
2039
2040
2041
2042
2043
2044
2045
2046
2047
2048
2049
2050
2051
2052
2053
2054
2055
2056
2057
2058
2059
2060
2061
2062
2063
2064
2065
2066
2067
2068
2069
2070
2071
2072
2073
2074
2075
2076
2077
2078
2079
2080
2081
2082
2083
2084
2085
2086
2087
2088
2089
2090
2091
2092
2093
2094
2095
2096
2097
2098
2099
2100

REMERCIEMENTS

Ce travail a été conduit dans le laboratoire Mécanique des Biomatériaux de l'Ecole des Mines de Saint-Etienne, sous la direction de Monsieur le Professeur RIEU. Je tiens à le remercier tout particulièrement pour sa disponibilité, sa compétence mais aussi pour la façon dont il m'a guidée dans cette étude.

J'exprime mes plus vifs remerciements à :

Monsieur MUDRY, Directeur des Recherches des Ecoles des Mines, qui m'a fait l'honneur de présider ce jury.

Monsieur GUIRALDENQ, Professeur à l'Ecole Centrale de Lyon, qui m'a fait le plaisir d'être rapporteur et membre du jury.

Monsieur MOINE, Professeur à l'Université de Poitiers, qui a accepté d'être rapporteur et membre du jury.

Monsieur BRUNEL, Directeur de Recherche au CNRS au Grenoble, qui a contribué à ce travail, qui par sa disponibilité m'a fait profiter de son expérience et qui a bien voulu faire partie de ce jury.

Monsieur COMBRADE, Responsable du Service Corrosion à UNIREC, qui au cours d'un grand nombre de discussions s'est intéressé à ce travail et qui a bien voulu faire partie de ce jury. Qu'à travers lui, le personnel d'UNIREC s'en trouve également remercié.

Monsieur RAMBERT, Président Directeur Général de la SERF, sans qui cette étude n'aurait été possible. Qu'il soit plus particulièrement remercié pour son aide efficace dans l'élaboration et la préparation des échantillons, et pour le contact qui a pu être établi avec les chirurgiens.

Monsieur LEBRUN, Directeur de la société NITRUVID avec laquelle les études se poursuivent et qui a accepté de participer à ce jury. Qu'à travers lui le personnel de NITRUVID-Fraisses soit remercié.

Je remercie Monsieur SAINT RAYMOND, 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 également mes remerciements à toutes les personnes de l'Ecole qui m'ont aidée à mener à bien cette étude, et plus particulièrement à Monsieur DOUET, du bureau d'étude, pour son assistance technique, à Madame AVONDO pour la réalisation des photographies, et au personnel du service reprographie de l'Ecole.

A tous mes camarades de thèse, je tiens à exprimer toute ma sympathie pour les bons moments passés ensemble.

SOMMAIRE

	Pages
INTRODUCTION	1
CHAPITRE I : GENERALITES ET METHODES EXPERIMENTALES	3
I.1. Principaux mécanismes de dégradation des surfaces	3
I.1.1. L'usure adhésive	3
a) Nature des jonctions	4
b) Mécanisme de rupture des jonctions	4
c) Loi d'usure	5
d) Limitation du concept d'usure adhésive	5
I.1.2. L'usure abrasive	5
I.1.3. L'usure par délamination	6
I.1.4. L'usure par frottement-corrosion	6
I.1.5. Comportement des particules d'usure : théorie du troisième corps	9
a) Rappels sur la théorie du 3ème corps	11
b) Comportement du film de transfert dans un contact métal/polymère	11
c) Structure du film de transfert	12
d) Adhésion du film de transfert	12
e) Dimensions du film de transfert	12
I.1.6. Modifications structurales et chimiques	12
a) Déformation plastique	13
b) Texture de frottement	13
c) Modifications tribochimiques	13
I.1.7. Conclusion	14
I.2. Rappels sur l'implantation ionique	14
I.2.1. Mécanismes fondamentaux d'interaction ion/matière	14
a) Processus de ralentissement des ions	14
b) Répartition en profondeur des ions	15
c) Pulvérisation	15
d) Modélisation des profils d'implantation	15
I.2.2. Evolution microstructurales des métaux	16
I.2.3. Etat final des métaux	17
a) Formation de nouveaux composés	17
b) Transformation de phase	17
c) Transition cristal/amorphe	17
I.2.4. Conclusion	17

I.3. Matériaux étudiés	19
I.3.1. L'acier inoxydable 316L	19
I.3.2. L'alliage de titane TA6V	20
I.3.3. Polyéthylène à très haut poids moléculaire UHMWPE	20
I.4. Dispositifs de frottement et usure	20
I.4.1. Articulation de la hanche	20
I.4.2. Dispositif sphère-cupule (Tribocup®)	21
I.4.3. Dispositif pion-disque	23
I.4.4. Caractéristiques des conditions de frottement	23
a) Comparaison des pressions moyennes dans le contact et des propriétés mécaniques des matériaux	25
b) Calcul du régime de lubrification	25
I.5. Description des dispositifs d'implantation	28
I.6. Méthodes de caractérisation chimique et structurale	29
I.6.1. La spectroscopie à décharge luminescente	29
a) Principe	29
b) Dispositif expérimental	29
c) Avantages et limitations de la méthode	31
I.6.2. La diffraction des rayons X sous incidence rasante	31
a) Principe	31
b) Dispositif expérimental	34
c) Avantages et limitations de la méthode	34

CHAPITRE II : FROTTEMENT ET USURE DES MATERIAUX NON TRAITES

35

II.1. Résultats de la littérature	35
II.1.1. Comportement tribologique du titane et de ses alliages	35
a) Propriétés générales	35
b) Comportement tribologique face au UHMWPE	37
II.1.2. Comparaison avec le 316L	37
II.1.3. Comportement tribologique du UHMWPE	38
II.1.4. Conclusion	38
II.2. Résultats expérimentaux	39
II.2.1. Le couple TA6V/UHMWPE	39
a) Dispositif pion-disque	39
b) Dispositif sphère-cupule	45
c) Mise en évidence du rôle du 3ème corps	63

d) Etude électrochimique du frottement	67
e) Proposition d'un modèle d'usure	73
II.2.2. Comparaison avec le couple 316L/UHMWPE	75
a) Dispositif pion-disque	75
b) Dispositif sphère-cupule	75
c) Mise en évidence des phénomènes de corrosion	83
d) Proposition d'un modèle d'usure	87
II.2.3. Récapitulation	88

CHAPITRE III : EFFETS DE L'IMPLANTATION IONIQUE DU METAL SUR LE COUPLE METAL/POLYMERÉ 89

III.1. Etude des couches formées par implantation ionique d'azote 89

III.1.1. TA6V	89
a) Structures observées dans la littérature	89
b) Structures observées expérimentalement dans notre étude	93
c) Modèle de répartition en profondeur des stuctures formées	103
III.1.2. 316L	107
a) Structures observées dans la littérature	107
b) Structures observées expérimentalement dans notre étude	109
c) Modèle de répartition en profondeur des stuctures formées	123

III.2. Conditions d'implantation des échantillons de frottement 125

III.2.1. Implantation des sphères sous une inclinaison fixe	125
a) Calcul de la répartition en azote sur la sphère	125
b) Vérification expérimentale	131
III.2.2. Implantation des sphères sous une inclinaison variable	135

III.3. Comportement en frottement et usure des surfaces implantées 135

III.3.1. TA6V	135
a) Résultats de la littérature	137
b) Résultats expérimentaux	139
c) Calcul des pressions moyennes dans le contact à l'aide d'un modèle d'élasticité	147
d) Comparaison avec d'autres traitements de surface du TA6V	153
e) Proposition d'un mécanisme	161
III.3.2. 316L	162
a) Résultats de la littérature	162
b) Résultats expérimentaux	165
c) Caractérisation de la résistance à la corrosion par crevasse	165
d) Proposition d'un mécanisme	169

CONCLUSION	171
ANNEXES	173
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	181

AVERTISSEMENTS

La plupart des traitements de surface par implantation ionique ont été effectués dans des conditions que l'on peut définir comme des conditions expérimentales.

L'objectif de notre travail était essentiellement d'étudier l'effet des traitements de surface sur le frottement et l'usure d'échantillons sur lesquels ont été conduites les études de structure, en vue d'établir une corrélation entre ces structures et les propriétés de surface.

Les paramètres d'implantation qui sont cités dans ce mémoire ont variés dans une large gamme : doses, densité de courant, température, tension d'accélération, sur plusieurs dispositifs.

Il est bien évident que les traitements décrits dans ce mémoire ne sont pas nécessairement ceux qui ont été, par la suite, optimisés pour des traitements industriels de prothèses orthopédiques par NITRUVID. Il suffit de considérer que la plupart des traitements expérimentaux ont été réalisés sur un nombre limité de pièces par charge, ou sur pièce unitaire, et que les conditions industrielles, dans lesquelles un grand nombre de pièces doit être traité simultanément au cours d'une même charge d'implantation, supposent un savoir faire et une technologie adaptés qui ne sont donc pas l'objet de ce mémoire scientifique.

La bibliographie comporte deux parties : les titres de la littérature seront notés [X]. Nos propres publications seront notées [Xp].



INTRODUCTION

Dans de nombreux problèmes industriels, le frottement et l'usure sont responsables de pertes considérables en matières premières et énergie. C'est pourquoi, des études, de plus en plus nombreuses, sont menées en vue d'une connaissance précise de la tenue en frottement et usure des différents matériaux employés. L'objectif final de ces études est souvent l'élaboration et l'optimisation des remèdes qui pourraient être apportés. Cependant, tous les phénomènes observés sont loin d'être entièrement compris.

Les premiers travaux ont essentiellement porté sur le cas du contact métal contre métal, à sec ou en milieu lubrifié. L'essor des matériaux nouveaux, comme les céramiques et les matières plastiques, a élargi le domaine d'investigation de la tribologie. On confère, aujourd'hui, la réputation aux matières plastiques d'être de bons matériaux de frottement et, en particulier, lorsque l'on associe un polymère à un métal. Les mécanismes engendrés peuvent être très complexes et dépendent, non seulement des caractéristiques du métal et du polymère, mais aussi de celles du frottement : charge, vitesse, lubrifiant. L'objectif de cette étude est une analyse des mécanismes d'usure et de frottement d'un métal contre un polymère en milieu lubrifié. Nous verrons comment ces mécanismes peuvent être modifiés par traitement de la surface métallique.

Cette dernière configuration, métal/polymère en milieu lubrifié, est largement utilisée pour la réalisation des parties frottantes des prothèses articulaires. Elle constitue une application possible pour nos travaux. C'est pourquoi, les matériaux et les conditions de frottement employés au cours de l'étude seront choisis dans cette optique. Afin de situer le problème, il faut savoir que le nombre toujours croissant d'implants orthopédiques employés pour la reconstitution des articulations, comme la hanche ou le genou, met en avant la nécessité d'utiliser des matériaux stables et fiables. En effet, les matériaux de remplacement sont soumis, en milieu agressif, à d'importantes sollicitations mécaniques. Ils doivent avoir une durée de vie d'autant plus longue et pour des conditions de service d'autant plus sévères que le sujet est jeune et actif, ce qui est la tendance à l'heure actuelle. Si l'on excepte les problèmes consécutifs à l'acte chirurgical, la durée de vie d'un implant, tel qu'une prothèse totale de hanche, est directement liée aux problèmes de descellement et de rupture de la tige. On attache maintenant de plus en plus d'importance aux phénomènes d'usure et corrosion des parties frottantes de l'implant. Ils peuvent parfois entraîner un mauvais fonctionnement mécanique de la prothèse. Mais ce sont surtout les débris d'usure et les produits de relargage, mal tolérés par l'organisme, que l'on doit éviter.

Les matériaux actuellement choisis pour la réalisation de ces implants sont pour la partie fémorale, les alliages chrome-cobalt, l'acier inoxydable 316L (Z2CND17-12) et plus récemment l'alliage de titane TA6V. La cupule cotyloïdienne est le plus souvent réalisée en polyéthylène haute densité à très haut poids moléculaire UHMWPE. La tendance actuelle est de préférer l'alliage de titane aux autres métaux, en raison de sa meilleure biocompatibilité, de sa plus faible densité, et surtout de sa meilleure résistance à la fatigue-corrosion. Cependant, sa mauvaise tenue au frottement et à l'usure fait qu'on ne peut employer cet alliage dans les parties frottantes. On doit alors utiliser, soit des sphères en céramique mais qui peuvent se fissurer, soit des sphères d'un autre alliage avec les risques de corrosion par couplage galvanique que cela comporte, ou encore effectuer un traitement de surface du TA6V. Nous avons retenu cette dernière solution. Le traitement de surface que nous avons choisi est

l'implantation ionique . Par cette technique qui consiste à faire pénétrer, dans les couches superficielles, des ions de haute énergie, il est possible de modifier les propriétés de surface d'un matériau sans en altérer ses caractéristiques dans la masse. Une réduction considérable du taux d'usure des matériaux en contact est généralement mesurée.

Nous exposerons dans une première partie (chapitre I), les principes généraux des phénomènes d'usure susceptibles de se produire pour les couples tribologiques de l'étude. Des rappels sur le principe de l'implantation ionique seront également effectués. Les différentes techniques expérimentales seront ensuite décrites : systèmes d'implantation, dispositifs de frottement et usure, méthodes de caractérisation physico-chimique.

Avant d'effectuer tout traitement de surface, il est nécessaire de connaître, pour des conditions bien spécifiques et approchant celles rencontrées dans une articulation de la hanche, les mécanismes de dégradation par frottement et usure des surfaces des matériaux non traités : TA6V contre UHMWPE. Pour la compréhension de certains phénomènes, il nous a semblé utile, tout au long de cette étude, de comparer le comportement de ce couple de matériaux à celui du 316L contre UHMWPE, plus couramment employé. Ces différents points seront développés dans un chapitre II où nous tenterons de faire ressortir les phénomènes dominants conduisant à la dégradation des surfaces étudiées. Nous montrerons en particulier que ces phénomènes sont différents si la surface métallique est en acier inoxydable ou en alliage de titane. De plus, à l'aide de deux dispositifs expérimentaux, nous démontrerons que certains phénomènes peuvent être plus ou moins amplifiés.

L'efficacité de l'implantation ionique pour augmenter la résistance à l'usure du TA6V est de plus en plus étudiée dans la littérature. Cependant, certaines contradictions persistent, en particulier, en raison des diverses conditions de frottement et de la nature des structures formées, étroitement fonction des paramètres de l'implantation. Si bien qu'il est encore difficile d'en déduire un mécanisme général. Les résultats obtenus par ce traitement appliqué au TA6V et au 316L seront exposés au chapitre III. Nous caractériserons dans un premier temps, les composés formés par implantation d'ions azote sur les deux alliages TA6V et 316L, pour des conditions de traitement variables. Nous mettrons l'accent sur les paramètres tels que la dose d'implantation, la nature du vide résiduel et la température. Une corrélation entre ces différents paramètres et les structures observées sera établie. Le comportement tribologique de ces structures sera ensuite évalué expérimentalement. Afin de dégager un mécanisme général, ces résultats seront comparés avec ceux obtenus par d'autres traitements reproduisant un ou plusieurs des phénomènes rencontrés au cours de l'implantation d'ions azote.

Au cours de nos travaux, nous avons également réalisé des traitements de surface par implantation ionique du polyéthylène. Nous avons démontré que les propriétés du polymère pouvaient être modifiées : mouillabilité, résistance à l'usure [P7, P8]. Nos travaux sont même à l'origine d'un brevet international. Toutefois, parce que les études structurales sont encore incomplètes, nous n'avons pas mentionné ces résultats dans le présent mémoire. Ils paraîtront sous forme de publications.

CHAPITRE I : GENERALITES ET METHODES EXPERIMENTALES

Nous présentons dans ce chapitre les notions fondamentales essentielles pour la compréhension de notre travail. Nous rappellerons dans un premier temps les principaux mécanismes de dégradation des surfaces par frottement. L'étude sera plus particulièrement axée sur le cas du contact métal/polymère lubrifié en solution saline. Nous présenterons ensuite les phénomènes intervenant au cours de l'implantation ionique. Les mécanismes fondamentaux d'interaction ion/matière seront présentés ainsi que les conséquences de ce traitement sur les microstructures. Les matériaux et les méthodes expérimentales employés au cours de l'étude seront ensuite décrits:

- Les 3 matériaux de l'étude (TA6V, 316L, UHMWPE),
- Le principe des 2 dispositifs de frottement et usure (pion-disque, sphère-cupule) comparé avec le fonctionnement in vivo d'une articulation de la hanche,
- Les caractéristiques essentielles des différents systèmes d'implantation,
- Les méthodes de caractérisation chimiques et structurales.

I.1. PRINCIPAUX MECANISMES DE DEGRADATION DES SURFACES

Nous ne tenterons pas de proposer ici une nouvelle classification des différents mécanismes d'usure. On en trouve par ailleurs de nombreuses dans la littérature. Nous nous limiterons aux principaux phénomènes susceptibles de se produire dans notre configuration de frottement :

- L'usure adhésive. C'est une des caractéristiques de tout contact métal/polymère.
- L'usure abrasive. Elle risque de se produire toutes les fois qu'un matériau mou est mis en contact avec un matériau plus dur.
- L'usure par délamination. Elle peut exister dès que des efforts cycliques sont appliqués.
- L'usure corrosive. Ce phénomène ne doit pas être négligé puisque le lubrifiant est un milieu électrolytique.

Il nous faudra aussi considérer l'aspect mécanique du frottement et faire appel à la théorie du 3ème corps pour comprendre, en particulier, le comportement des particules d'usure et leur rôle dans le contact. Pour finir, nous présenterons les modifications microstructurales engendrées par le frottement sur les matériaux.

I.1.1. L'usure adhésive

Ce mode d'usure se produit lorsque des liaisons adhésives fortes s'établissent au niveau des jonctions entre les aspérités des deux surfaces antagonistes. Interviennent ensuite la déformation puis la rupture de ces jonctions. L'usure se manifeste alors par le transfert de l'un des matériaux sur la surface qui lui est opposée. La description de ce mécanisme passe par la

connaissance de la nature de ces jonctions, du phénomène de rupture et du comportement du transfert dans le contact. Des lois d'usure sont proposées [1-7]. Certaines limites sont toutefois émises quant au principe de cette théorie.

a) Nature des jonctions

Il faut faire une distinction entre l'adhésion mécanique (interactions entre les rugosités par exemple) et l'adhésion spécifique résultant des interactions interfaciales de différentes natures (interactions physiques, chimiques ou électriques) que nous présentons maintenant.

Lorsque sous l'effet d'une force normale, les atomes de deux surfaces antagonistes sont mis en contact, il y a adhésion de ces points de jonction par l'intermédiaire de forces interatomiques dont la nature dépend des deux constituants de l'assemblage. Si les deux surfaces sont identiques, ces jonctions peuvent correspondre à des microsoudures. De même, si l'un des matériaux a tendance à se mettre en solution dans l'autre matériau, des microsoudures peuvent également se former. Les mécanismes sont favorisés par les échauffements consécutifs au frottement. Des mécanismes électroniques interviennent également [1] et conduisent à une forte adhésion lorsque l'une des surfaces métalliques agit comme un donneur d'électrons et l'autre comme un accepteur d'électrons.

Dans le cas de l'adhésion métal/polymère, des forces de type van der Waals entrent en jeu si le polymère n'est pas polaire [2]. De plus, pour des surfaces polaires, des interactions du type liaison hydrogène peuvent se produire. Une contribution électrostatique, par transfert de charge électrique, doit être prise en compte également [3,4]. On peut aussi envisager des liaisons chimiques entre la surface métallique et le polymère conduisant à la formation de complexes métal-oxygène/carbone [5]. Des groupements carboxylates pourraient jouer un rôle important. L'oxygène proviendrait soit du polymère, soit de l'oxyde recouvrant le métal ou encore, de l'atmosphère. Sous l'action de l'élévation de la température dans le contact, une diffusion d'ions métalliques du substrat vers l'interface est également possible. En outre, sous l'action mécanique du frottement, des liaisons de chaînes de polymère peuvent se rompre conduisant à la formation de radicaux de très haute réactivité qui participent au processus d'adhésion [6,7] soit par formation de groupements polaires, soit par interaction chimique directe avec la surface métallique.

b) Mécanisme de rupture des jonctions

Le cas idéal correspond au cas où la jonction est faible et se rompt donc à l'interface. L'usure est alors négligeable et les particules arrachées sont de taille submicronique. Cependant, il arrive que la jonction soit plus résistante. Par exemple, lorsque la jonction n'est pas parallèle à la direction de glissement dans le contact, le cisaillement se produit à une faible distance de l'interface et les particules sont de taille microscopique. De plus, dans le cas de deux métaux différents, la jonction est généralement plus résistante que les deux matériaux [2]. Ceci conduit à une usure sévère et peut aboutir à un grippage des pièces en mouvement.

De manière générale, les particules d'usure se forment préférentiellement à partir du matériau présentant la plus basse résistance au cisaillement et le transfert a lieu vers le matériau le plus résistant. Dans le cas d'un contact métal/polymère, on a donc transfert de polymère sur le métal. On peut parfois observer, parmi les débris, des fragments du matériau le plus dur suggérant localement l'existence de régions à faible résistance. En effet, dans le frottement métal contre polymère, il arrive que l'on retrouve des traces métalliques sur le polymère [7]. Notre étude montrera en particulier un transfert de TA6V sur le UHMWPE au cours du frottement.

c) Loi d'usure

L'usure finale des matériaux va dépendre du comportement de ce transfert. Il pourra y avoir accroissement ou réduction de l'usure. Nous étudierons ultérieurement, par la théorie du 3ème corps, le comportement des débris d'usure dans le contact. Un modèle simple proposé par Archard [8] permet de calculer le volume de matière transférée pour une distance L de frottement :

$$V = \frac{k}{3} \times \frac{P \cdot L}{H} \quad (1)$$

où k est un facteur sans dimension représentant un coefficient d'usure
 P la charge
 H la dureté du matériau le moins dur

d) Limitation du concept d'usure adhésive

Certaines constatations amènent à penser que l'adhésion n'a aucune influence, du moins dans les essais classiques de frottement métal sur métal [9]. En effet, toutes les surfaces étant recouvertes de films adsorbés, plus ou moins oxydés, les contacts atomiques métal/métal ne devraient pas exister (sauf peut-être dans l'ultra-vide). Néanmoins, on pourrait supposer que le frottement produit des surfaces fraîches où peut avoir lieu l'adhésion. Or, la vitesse de formation des films superficiels étant beaucoup plus grande (une monocouche s'adsorbe sur une surface en moins de 10^{-9} s) que celles des autres effets du frottement, l'hypothèse précédente ne tiendrait pas [9].

L'expérience montre cependant, que dans le cas des contacts métal/polymère, à sec [6,10-15] ou en milieu lubrifié [16-18], les phénomènes d'adhésion ont un rôle prédominant. Toutefois la lubrification peut stopper ce transfert [19]. Nous vérifierons expérimentalement que l'usure par adhésion se produit effectivement pour notre configuration.

I.1.2. L'usure abrasive

L'usure abrasive est un phénomène essentiellement mécanique. Elle résulte de l'action d'une particule dure ou d'une aspérité dure de la surface antagoniste. Elle conduit à la formation d'un sillon avec ou sans émission de particules. Dans un cas, il y a formation de copeaux par micro-usinage. Dans l'autre, il y a formation d'un sillon uniquement par déformation plastique du matériau et création d'un bourrelet.

Les phénomènes élémentaires de déformation des surfaces sollicitées par un pénétrateur glissant sont non seulement liés à la dureté des matériaux, mais aussi à leur ténacité. Un modèle à partir du comportement à la rayure des matériaux [20] permet de classer les modes de déformation de la surface et d'enlèvement de matière obtenus lors de phénomènes d'abrasion. Une analyse d'indentation statique conduit à la détermination d'une charge critique :

$$P^* = \lambda_0 \times \frac{K_c^4}{H^3} \quad (2)$$

caractéristique du comportement ductile ou fragile du contact avec K_c la ténacité et H la dureté de la surface soumise à l'abrasion [21]. Si la charge appliquée est telle que :

- $P \gg P^*$ l'indentation est contrôlée par les mécanismes de rupture,
- $P = P^*$ la déformation plastique et la rupture opèrent à la même échelle,

- $P \ll P^*$ la déformation est ductile. C'est le cas des métaux et de la majorité des polymères. La dureté H régit le processus.

Dans le dernier cas, un modèle simple permet de calculer le volume de matière enlevée [20] :

$$V = \frac{\tan \theta \times P \cdot L}{3 \cdot P_{\omega}} \quad (3)$$

où V est le volume enlevé pour un déplacement L
 P la charge
 $\tan \theta$ est la moyenne des tangentes des aspérités abrasives
 P_{ω} la dureté de la surface soumise à l'abrasion

Cette relation est valable tant que P_{ω} est inférieure à la dureté de l'abrasif P_a . Pour des duretés voisines, des courbes expérimentales montrent que l'on distingue 3 domaines pour exprimer V en fonction des valeurs relatives de P_{ω} et P_a [20].

- si $P_{\omega} < 0,8P_a$ la formule (3) convient
- si $0,8P_a < P_{\omega} < 1,25P_a$ on introduit une nouvelle formule tirée de résultats expérimentaux

$$V = \frac{\tan \theta \cdot P \cdot L}{5,3 \cdot P_{\omega}} \times \left\langle \frac{P_a}{P_{\omega}} \right\rangle^{2,5} \quad (4)$$

- si $P_{\omega} > 1,25P_a$ l'usure abrasive devient négligeable.

Dans le cas d'un contact métal/polymère où les duretés des matériaux sont très différentes, l'expression (3) convient.

Les polymères, lorsqu'ils sont opposés à des surfaces métalliques, sont très sensibles à ce mode d'usure. Il importe que la surface la plus dure, le métal, présente la rugosité la plus faible. L'expérience montre qu'une simple rayure sur une surface de 316L où le R_a est égal à $0,01 \mu\text{m}$ par ailleurs, suffit à augmenter de manière significative l'usure d'un échantillon en polyéthylène [22]. Pour des tests de frottement à sec, si la surface du métal présente un R_a inférieur à $0,05 \mu\text{m}$, l'usure est essentiellement due aux mécanismes d'adhésion. Pour des R_a supérieurs à $0,05 \mu\text{m}$, les phénomènes d'abrasion dominent [2].

I.1.3. L'usure par délamination

L'usure par délamination résulte de l'application cyclique d'efforts de compression et de cisaillement lorsque deux pièces en contact ont un mouvement relatif de roulement, ou de roulement et frottement, ou encore lors d'interactions répétées d'aspérités. Cinq étapes permettent de décrire le processus conduisant à l'émission d'une particule d'usure [23].

-1- Lorsque les deux surfaces en mouvement rentrent en contact, des forces normales et tangentielles sont transmises dans les zones de contact. Les aspérités de la surface la moins dure sont déformées et certaines rompues. Une surface relativement lisse est ainsi générée. Le contact n'est plus un contact aspérités sur aspérités. Il correspond plutôt à un contact du type aspérités sur plan. Chaque point de la surface la moins dure subit alors des chargements cycliques transmis par les aspérités de la surface la plus dure.

-2- La traction exercée par les aspérités sur la surface la moins dure entraîne une déformation plastique s'accumulant au cours du temps.

-3- Au fur et à mesure que les déformations s'accumulent, des fissures sont amorcées en sous couche.

-4- Les chargements et déformations ultérieurs entraînent une croissance et une propagation des fissures, parallèlement à la surface et à une profondeur fonction des propriétés du matériau et du coefficient de frottement.

-5- Quand les fissures en sous-couche ont atteint une longueur suffisante, elles deviennent instables et se propagent jusqu'à la surface, créant ainsi des particules d'usure, souvent de forme lamellaire.

Les polymères peuvent se détériorer par le phénomène de délamination. Des déformations répétées entraînent une accumulation d'échauffement en sous-couche, par perte d'énergie visco-élastique du polymère. Le matériau est ainsi fragilisé dans cette zone. La formation d'une particule d'usure est alors possible [2]. Ce phénomène est facilité en milieu oxydant par rupture des liaisons chimiques [16].

I.1.4. L'usure par frottement-corrosion

Le problème de l'action simultanée du frottement et de la corrosion est souvent rencontré dans la pratique industrielle, surtout dans l'industrie chimique, ou pour toutes les pièces mécaniques travaillant en milieu naturel comme l'eau de mer, ou encore en milieu physiologique. Le problème est évidemment complexe. D'une part, la résistance à la corrosion des matériaux est modifiée par l'effet du frottement et, d'autre part, les caractéristiques mécaniques du frottement peuvent être modifiées par les conditions physico-chimiques de la corrosion.

Une première approche consiste à assimiler le mécanisme à la mise en compétition des phénomènes de dépassivation sous l'action mécanique du frottement et de repassivation entre deux passages de l'antagoniste. Si bien qu'en l'absence de lubrifiant agressif, l'usure corrosive est souvent considérée en terme d'usure par oxydation [24-26]. Le modèle proposé suggère que la couche d'oxyde croissant progressivement est éliminée instantanément par l'action du frottement lorsque son épaisseur atteint une valeur critique Δs (figure 1). On aboutit à une approximation linéaire de l'usure représentée sur la figure 2. Le modèle ne prend pas en compte l'effet de phénomènes interactifs. En particulier, des études complémentaires mettent en évidence le rôle des interactions chimiques entre la surface soumise au frottement et son environnement. Il est montré, par exemple, que sous l'action de la corrosion localisée, le taux d'usure d'un alliage d'aluminium en milieu chloruré est déterminé par l'action conjuguée de la corrosion et de la délamination [27].

La nature des constituants susceptibles de se former à l'interface métal/liquide peut modifier considérablement le comportement tribologique du matériau. Ainsi, les couches d'oxyde se développant à la surface d'un acier ferritique inoxydable sont étroitement liées au pouvoir oxydant du milieu. On constate que plus le milieu est oxydant, plus le rapport de la quantité en surface d'oxyde de fer Fe_2O_3 sur la quantité d'oxyde de chrome Cr_2O_3 est fort, et plus la valeur du coefficient de frottement est grande [28].

La nature des oxydes superficiels peut aussi être modifiée par maintien potentiostatique. De nombreux travaux montrent que le coefficient de frottement et le taux d'usure sont très dépendants de la valeur du potentiel imposé [26,28-32].

Un maintien dans le domaine anodique d'un acier inoxydable 18Cr-10Ni dans une solution à 1% de NaCl conduit à un taux d'usure deux fois supérieur à celui obtenu par un maintien cathodique (figure 3) [26]. Mis à part le fait que les couches formées dans les différents domaines puissent présenter des caractéristiques tribologiques variables, les résultats

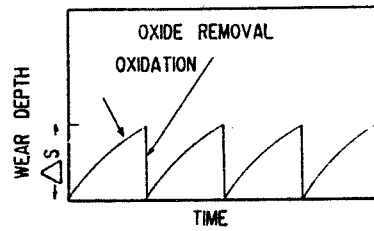


Figure 1 : Modèle théorique de l'usure-corrosion [26].

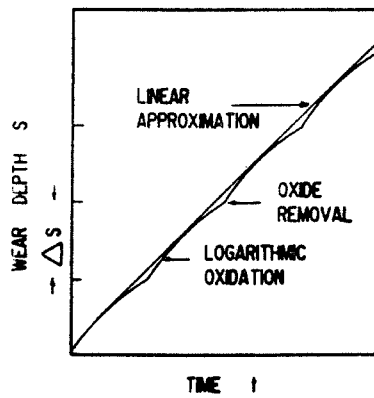
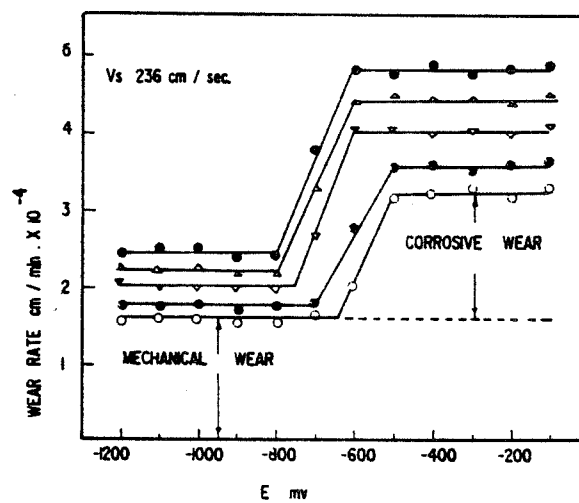


Figure 2 : Approximation linéaire du modèle d'oxydation pour l'usure-corrosion [26].



Wear rate vs potential in 1% NaCl, pH = 6.35 at normal loads of \circ , 17.9; \bullet , 35.8; ∇ , 53.7; \triangle , 71.6; \bullet , 89.6 g cm^{-2} .

Figure 3 : Taux d'usure d'un acier inoxydable en fonction du potentiel imposé dans une solution à 1% de NaCl, pH=6,35 [26].

font appel aux aspects thermodynamiques et cinétiques des équilibres métal/oxyde. L'échantillon étant protégé dans le domaine cathodique, le taux d'usure mesuré pour ce domaine correspond à l'usure purement mécanique. Dans le domaine anodique, les réactions de dissolution du métal sont thermodynamiquement possibles. La différence entre les deux niveaux d'usure est représentative de l'usure due à la corrosion.

Une autre interprétation est proposée pour ce phénomène [33]. Lorsque la surface est maintenue dans le domaine cathodique, les réactions de réduction des gaz dissous ou des protons de l'eau entraînent un dégagement d'hydrogène. Celui-ci séparant les surfaces, limite leur adhésion. Le taux d'usure et le coefficient de frottement s'en trouvent réduits. L'effet inverse peut être aussi produit du fait de la fragilisation par l'hydrogène [34].

Les mesures de courant pendant des essais à potentiel imposé [35] montrent un renforcement du courant de corrosion par frottement d'une surface en acier inoxydable 18Cr-8Ni dans une solution de NaCl à 1%. Trois facteurs favorisent cette augmentation :

- La rupture du film passif, entraînant alors la dissolution du métal ou la reconstitution de l'oxyde passif.
- Les déformations plastiques qui génèrent l'émergence de bandes de glissement actives.
- L'agitation qui rompt la double couche de Gouy-Chapman et augmente ainsi la disponibilité en O₂ de la surface cathodique.

Toutefois, les essais de frottement à potentiel imposé ne sont pas exactement représentatifs des phénomènes qui se produisent réellement pendant le frottement. En effet, la totalité de la surface de l'échantillon, dans la piste de frottement et hors de celle-ci, est portée au même potentiel. Les mesures à potentiel libre présentent l'avantage de ne pas perturber les phénomènes [28-31]. La piste de frottement joue le rôle de zone anodique, le reste de l'échantillon étant la cathode. La grandeur électrochimique mesurée représente le potentiel mixte des surfaces activées mécaniquement et des surfaces, soit hors du contact, soit momentanément hors du contact et en cours de repassivation. Ainsi, lorsque la charge est appliquée, il y a décroissance du potentiel qui se stabilise au bout d'un certain temps. Enfin, si la charge est enlevée, le potentiel se remet à croître.

A l'application de la charge, le contact des surfaces antagonistes provoque un endommagement des couches protectrices du métal et donc une augmentation de sa vitesse de dissolution. Le courant anodique plus fort doit alors être équilibré par un courant cathodique plus grand, donc à des potentiels plus bas. Lorsque la charge est enlevée, la reconstitution de la couche protectrice produit l'effet inverse.

Une corrélation entre les variations du potentiel électrochimique et le coefficient de frottement est signalée [28,30,31] : le potentiel électrochimique devient d'autant plus négatif que le coefficient de frottement est élevé.

I.1.5. Comportement des particules d'usure : théorie du troisième corps

Nous venons d'étudier les principaux mécanismes pouvant, dans le cas de notre étude, conduire à l'émission de particules d'usure. Le comportement de ces particules une fois émises dans le contact peut modifier les phénomènes d'usure ultérieurs. Une approche mécanique du comportement des particules d'usure qui s'interposent entre les deux surfaces frottantes, ou théorie du 3ème corps [36-38], permet d'interpréter les problèmes dynamiques liés à l'interface et de prendre en compte les phénomènes de portance dus à ces débris tels qu'ils existent en milieu lubrifié.

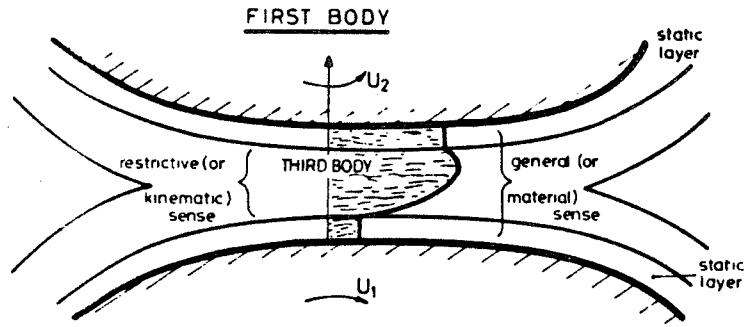


Figure 4 : Définition du 3ème corps [37].

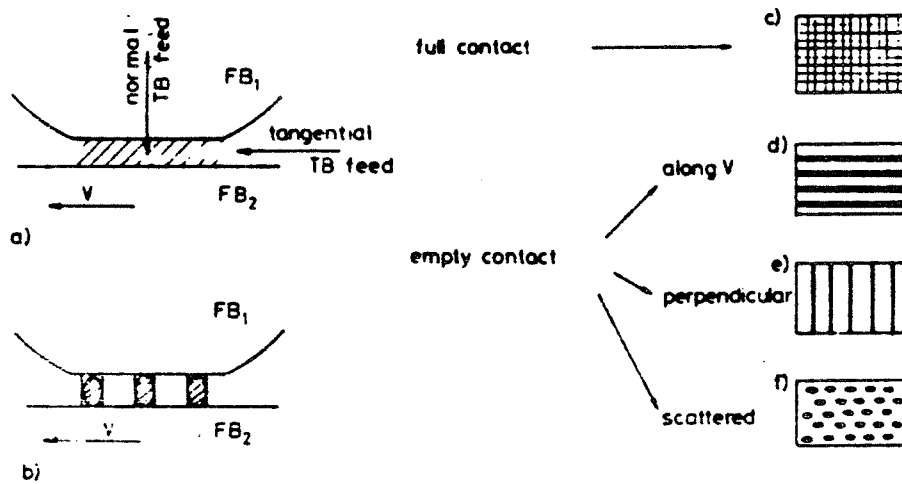


Figure 5 : Description générale des 3ème corps [36].

a) Rappels sur la théorie du 3ème corps

La formation du 3ème corps permet d'expliquer l'antagonisme existant dans le problème posé par tout couple tribologique. D'une part, les matériaux doivent supporter des charges importantes et donc posséder de bonnes caractéristiques mécaniques en volume, comme par exemple une haute résistance au cisaillement. D'autre part, ils doivent pouvoir accommoder un gradient de vitesse impliquant alors de bonnes caractéristiques en surface, comme une faible résistance au cisaillement [37]. Il n'existe pas de matériaux homogènes possédant simultanément ces caractéristiques. Par contre, d'après le modèle proposé, le 1er corps (le matériau massif) supporte les charges tandis que le 3ème corps accomode le gradient de vitesse et donc les forces de cisaillement. Les processus conduisant à la formation du 3ème corps comprennent :

- la destruction de la surface
- la formation et le piégeage des particules d'usure
- la formation d'un écran dynamique ou 3ème corps
- le maintien ou l'élimination du 3ème corps du contact.

Un tel contact est représenté sur la figure 4. Le 3ème corps peut être défini au "sens matériau" comme la zone située entre les deux matériaux, les frontières de ce domaine étant alors proches des surfaces présentant la composition chimique ou structurale du matériau massif. Il peut être défini dans un sens plus restrictif au "sens cinématique". Il correspond, dans ce cas, à l'épaisseur de matériau accommodant le gradient de vitesse. Par la suite, nous ne retiendrons que la "signification matériau" du 3ème corps. Et, par exemple, un film de transfert fait partie de ce 3ème corps.

La séparation entre les deux surfaces est continue ou discontinue (figure 5). Le maintien ou l'élimination du 3ème corps du contact dépend de nombreux paramètres comme :

- l'adhérence entre le 1er et le 3ème corps
 - l'auto-adhérence des particules
 - les conditions aux limites
 - la rhéologie du 3ème corps
 - la géométrie du contact
 - la cinématique des surfaces en contact
- Nos propres résultats montreront l'influence de certains de ces points.

b) Comportement du film de transfert dans un contact métal/polymère

Il arrive que le 3ème corps détruise la surface du 1er corps : lorsque les particules d'usure sont plus dures que la surface dont elles proviennent ou lorsqu'elles possèdent des angles vifs [36]. Le film intercalaire peut aussi protéger les surfaces de l'usure. C'est le cas du frottement d'une craie contre une surface en verre [39] ou du fretting de deux surfaces métalliques [40].

Ce phénomène est fondamental lors du frottement métal/polymère où la formation du film de transfert et son maintien à la surface du métal sont indispensables pour réduire l'usure du polymère. Le comportement du 3ème corps dépend étroitement de la rhéologie du polymère. Par frottement de pions en UHMWPE contre un disque en acier [41], il est montré l'existence de deux températures de transition (vers 60 et 80 °C) modifiant la microrhéologie du polymère et son usure globale, l'usure croissant avec la température. La transition du taux d'usure est attribuée à une modification du comportement viscoélastique du film intercalaire et peut correspondre à une transition ductile/fragile du matériau [2,41].

D'autres auteurs constatent une augmentation de l'usure lorsque la température dans le contact devient voisine de la température de fusion du polymère [14,15,42,43]. Le polymère

se ramollissant, les chaînes de macromolécules qui constituent le film intercalaire sont évacuées du contact pour aboutir à un film plus fin ou à son élimination totale.

c) Structure du film de transfert

On constate que ce film est fortement orienté. Les observations ont souvent été faites avec le polytétrafluoroéthylène (PTFE) où le film s'oriente préférentiellement le long de la direction de frottement [10,11,13]. Il se forme également avec le polyéthylène un film très orienté [11-13,15,41]. Une texture identique est observée à la surface du polymère massif après frottement [15,41]. Deux mécanismes sont proposés dans le cas des polymères semi-cristallins [15]. Un premier implique une dégradation mécanique des sphérolites. Les lamelles de cristallites supportent des déformations croissantes jusqu'à ce que l'axe des chaînes devienne parallèle à la direction de frottement. Un second mécanisme fait intervenir la fusion du polymère dans le contact, sous l'effet du cisaillement, suivie d'une cristallisation, conduisant à une structure similaire à celles de fibres étirées.

Cette orientation peut être primordiale. Des tests de frottement sec avec du PTFE ou du PEHD [11] montrent que le film intercalaire se comporte comme un bon matériau en frottement à partir du moment où les chaînes s'orientent parallèlement au sens du frottement. Les faibles forces de frottement sont corrélées au glissement plus aisé des chaînes entre elles lorsqu'elles sont alignées. Cette orientation des chaînes ne semble possible que pour des chaînes polymériques peu branchées ce qui est le cas du PTFE et du PEHD. C'est pourquoi un polyéthylène à faible densité, comportant donc plus de liaisons pendantes, ne forme pas de film de transfert continu [11].

d) Adhésion du film de transfert

Les caractéristiques mécaniques du 3ème corps sont également gouvernées par les conditions aux limites qui définissent l'adhésion ou non du 3ème corps aux deux surfaces mises en contact. Son adhérence contribue fortement au maintien du film intercalaire dans le contact et donc à la réduction du taux d'usure. Par exemple, des essais comparatifs de frottement de PEHD à sec contre des disques métalliques ou en verre montrent la création d'un film intercalaire régulier sur le métal. Dans le cas du frottement contre le verre, l'adhésion du polymère sur le disque étant beaucoup plus faible, le transfert est irrégulier et le taux d'usure est plus fort [15].

e) Dimensions du film de transfert

Les dimensions du film de transfert dépendent des conditions de l'expérience. Pour du PTFE frottant à sec son épaisseur est de 100 nm pour de fortes vitesses ou des températures faibles, et de 10 à 490 nm si la vitesse et la température ont des valeurs moyennes [44]. Les dimensions sont également fonction du polymère. On mesure à sec contre du verre, avec du PTFE, un film de 2 nm et avec du PEHD un film de 10 nm [11]. Il faut cependant souligner que ces valeurs sont mesurées pour des tests de frottement sans lubrifiant, ce qui n'est pas le cas de notre étude.

I.1.6. Modifications structurales et chimiques

La dissipation de l'énergie de frottement n'est pas sans conséquences sur les microstructures. Les modifications qu'elles subissent dépendent bien sûr du matériau, mais aussi de deux principaux phénomènes : les élévations de température qui dans notre

configuration interviennent peu et que nous ne développerons donc pas ici, et les déformations plastiques des couches superficielles. A ces deux mécanismes, il faut ajouter les effets de réorientation ou de texture, que nous avons déjà entrevus pour les polymères. Nous décrirons également les phénomènes tribochimiques. Ils sont essentiellement pour les métaux, en raison des conditions de frottement choisies, la tribocorrosion. Le cas des polymères est plus complexe en raison de la diversité des liaisons chimiques qui peuvent s'établir.

Nous présentons ici les principaux mécanismes.

a) Déformation plastique

La déformation plastique pour les matériaux ductiles est l'un des phénomènes les plus importants, puisqu'elle intervient, comme nous l'avons vu précédemment, aussi bien lors de l'abrasion (labourage des surfaces) et de la délamination que lors de l'adhésion (déformation plastique des jonctions). Cette déformation plastique est facilement mise en évidence sur les métaux par observation en coupe des couches superficielles [45]. La couche dont l'épaisseur peut atteindre plusieurs microns est composée de grains s'allongeant parallèlement à la direction de frottement au fur et à mesure que l'on s'approche de la surface dont la structure finale est fortement orientée.

b) Texture de frottement

De manière générale, toutes les textures observées après frottement ressemblent à celles du laminage [46]. La réorientation cristallographique de la surface est telle que les directions préférentielles de cisaillement sont parallèles à la direction des contraintes de cisaillement maximal introduites par le frottement [47].

Le comportement tribologique d'une surface peut dépendre de sa texture initiale : puisque l'interaction des forces intercrystallines ne permet pas une orientation arbitraire, le taux d'usure sera d'autant plus faible que la texture initiale permettra rapidement l'établissement de la texture de frottement [48].

Nous avons montré précédemment qu'il se produisait également une orientation préférentielle des chaînes de polymère par frottement [15,41]. Nous ne reviendrons donc pas sur ce point.

c) Modifications tribochimiques

Nous présentons essentiellement les modifications tribochimiques relevées à la surface des polymères où se produisent, sous l'action du frottement, des phénomènes de type oxydation, dégradation, cristallisation ou encore polymérisation. Ces phénomènes sont le résultat de l'action combinée des contraintes mécaniques et des effets thermiques engendrés par le frottement.

Une des premières conséquences est la rupture des chaînes macromoléculaires [6,7,49]. Elle aboutit à la dégradation du polymère. Sur du polyéthylène, on mesure par spectrométrie infrarouge une augmentation du nombre de groupements méthyl, après frottement indiquant une destruction de la structure [6]. Les ruptures de chaînes se traduisent par l'apparition de radicaux libres [6,7]. Ces radicaux libres réagissent avec l'oxygène du milieu ambiant conduisant à l'oxydation de la surface et des débris d'usure, suivant la réaction

- des collisions directes entre l'ion incident et les atomes de la cible qui conduisent à une perte d'énergie, dite nucléaire
- des excitations et ionisations électroniques qui aboutissent à une perte d'énergie, dite électronique.

Ces mécanismes sont décrits en détails par la théorie LSS (Lindhard, Schraff, Schiott) [50]. Cette théorie permet de calculer les pouvoirs d'arrêt électronique et nucléaire, Se et Sn .

b) Répartition en profondeur des ions

Le profil d'implantation est alors déterminé [51]. Nous ne reviendrons pas sur le principe du calcul théorique. Il faut retenir cependant que ce calcul conduit à une distribution des ions dans la matière en forme de gaussienne. Cette distribution est caractérisée par les deux premiers moments : R_p le parcours moyen des ions projeté sur la direction d'implantation et ΔR_p la déviation standard qui correspond à la largeur moyenne de la distribution.

c) Pulvérisation

Outre l'apport de l'espèce implantée, un second phénomène va fortement influencer la répartition des ions lors de l'implantation ionique. Il s'agit de la pulvérisation (ou sputtering). La théorie décrit les différentes causes de pulvérisation qui résultent de trois types de collisions [52] :

- Le régime simple de collisions. Les ions incidents transfèrent leur énergie aux atomes de la cible qui, après avoir subi un petit nombre de collisions, sont éjectés de la surface s'ils sont encore suffisamment énergétiques pour vaincre les forces de liaisons.
- Pour les deux autres régimes, "cascade linéaire" et "pointe thermique", les atomes de recul sont assez énergétiques pour créer une importante génération d'atomes de recul secondaires dont certains d'entre eux peuvent approcher de la surface de la cible et franchir la barrière de surface.

La cascade linéaire se distingue de la pointe thermique essentiellement par une densité spatiale d'atomes mobiles plus faible. La pointe thermique correspond à un volume local à l'intérieur duquel la densité de défauts produits par l'impact de l'ion excède une valeur critique, entraînant un réarrangement important de la structure.

L'érosion de la surface bombardée est représentée par le rendement de pulvérisation, souvent noté S , et défini par le nombre moyen d'atomes de la cible éjectés par ion incident. Ce paramètre dépend étroitement de l'angle d'incidence du faisceau avec la surface [53,54].

d) Modélisation des profils

A l'aide des paramètres R_p , ΔR_p et S , il est alors possible de développer un modèle dit de "l'approximation zéro", qui permet de prévoir l'évolution de la distribution de l'espèce implantée dans le matériau en fonction de la dose [55]. Le modèle tient compte des deux phénomènes physiques fondamentaux :

- l'apport d'ions qui se distribue de façon gaussienne,
- le départ de certains ions incidents dû à l'abrasion du matériau, entraînant une attaque progressive de la distribution déjà présente.

Il existe également d'autres modélisations de la distribution en profondeur des ions implantés. Elles prennent en considération des phénomènes supplémentaires se produisant sous le faisceau :

- modèle de pulvérisation mixage [51],
- modèle d'exodiffusion sous faisceau [51],
- simulation de type Monte-Carlo [56].

I.2.2 Evolutions microstructurales des métaux

La première conséquence de l'introduction d'ions de haute énergie dans un réseau cristallin est l'apparition de défauts ponctuels, lacunes et interstitiels, produits lors des déplacements en cascade résultant des collisions atomiques. Nous avons vu, au cours de la description des phénomènes de pulvérisation, qu'il se produisait des déplacements d'atomes de la cible. En effet, si l'énergie transmise au cours des chocs élastiques dépasse un certain seuil E_s (10 à 100 eV [57]), l'atome heurté est déplacé en position interstitielle, laissant place à une lacune [60]. Si l'énergie transmise à cet atome est suffisante, il peut à son tour déplacer un autre atome du réseau, qui lui même, génère d'autres déplacements. Une seule particule incidente produit plusieurs cascades de déplacements et une multitude de défauts.

L'évolution temporelle d'une cascade comporte trois phases [58]:

- La phase dynamique (durée $T < 2 \cdot 10^{-13}$ s) pendant laquelle la particule incidente cède son énergie au réseau par la chaîne de collisions qu'elle génère. Cette phase cesse lorsque l'énergie des atomes déplacés devient inférieure à l'énergie de seuil E_s .
- La phase de relaxation ($T < 10^{-12}$ s) pendant laquelle la majorité des défauts se recombine spontanément ou forme des amas.
- La phase de refroidissement ($T = 10^{-12}$ s) durant laquelle l'excès d'énergie demeurant dans la région de la cascade est transféré aux atomes qui l'entourent. On atteint un état d'équilibre.

Le comportement ultérieur des défauts dépend fortement de la température.

- A basse température, les défauts, lacunes, interstitiels et petits amas sont immobiles. Leur densité croît avec la dose d'implantation. Au-delà d'une certaine dose, les cascades de déplacement se chevauchent, si bien que des recombinaisons de défauts de type opposé se produisent spontanément. A ce stade, la plupart des matériaux métalliques restent cristallins malgré le nombre de défauts formés. Au contraire, pour d'autres matériaux, tels que les semi-conducteurs ou composés intermétalliques, la structure cristalline peut être détruite laissant place à une structure amorphe [59].

Simultanément à la production des défauts, un mécanisme de mixage apparaît. Il correspond à la mise en mouvement des atomes du réseau, soit par chocs, soit lors de la recombinaison des défauts. Dans un métal pur, le mixage n'a pas de conséquences très importantes. En effet, si un flux d'atomes est créé vers l'intérieur du solide par le faisceau incident, un flux opposé apparaît automatiquement par relaxation du matériau qui conserve sa densité normale. Par contre, dans les alliages, le flux de recul est constitué préférentiellement des éléments les plus légers. Le mixage est alors traité comme un problème de diffusion. Bien que très limité dans l'espace, le mixage est responsable de la disparition de l'ordre des alliages ordonnés comme le Cu_3Au [60] ou de l'amorphisation de certains matériaux [61].

- A haute température, les défauts deviennent mobiles. Les interstitiels forment en général des dislocations, ou s'éliminent par les surfaces. Les lacunes se regroupent en boucles ou en micro-vides. Le nombre de défauts croît avec la dose. Lorsque la température le permet, les défauts migrent sur des distances assez importantes avant d'être éliminés. Ce flux de défauts entraîne un flux atomique inverse. L'irradiation entraîne donc une diffusion atomique dont l'effet est supérieur à la simple diffusion thermique. D'où le terme de diffusion accélérée par irradiation. Son domaine se situe entre 200 et 700°C. Au delà, la diffusion par lacunes thermiques redevient le phénomène essentiel.

I.2.3. Etat final des métaux

Les différents processus atomiques décrits précédemment génèrent des transformations microstructurales qui sont, non seulement la formation de composés nouveaux, mais aussi des changements de phase et des transitions de l'état cristallin à l'état amorphe.

a) Formation de nouveaux composés

Lorsque les doses d'implantation deviennent importantes (de l'ordre de 10^{17} ions/cm²), les concentrations en espèces implantées sont suffisantes pour conduire à la formation de nouveaux composés (solutions solides, précipités). Le phénomène devient essentiellement chimique. La formation de ces nouveaux composés est fonction du matériau traité, de la nature de l'élément implanté (taille, affinité chimique de l'élément pour les composés de la cible...) et des conditions de l'implantation.

Pour des implantations d'ions métalliques, il peut s'agir de précipités de l'ion implanté seul (formation par exemple de nodules d'argent lors de l'implantation d'argent dans du nickel [62]) si on dépasse la limite de solubilité, ou de composés intermétalliques entre l'ion implanté et la matrice.

L'implantation de métalloïdes aboutit à la formation de composés du type oxydes, carbures, nitrures, borures. Nous présenterons ultérieurement plus en détail les composés produits lors de l'implantation d'azote dans les alliages de titane et dans les aciers.

b) Transformation de phase

L'irradiation peut favoriser les mécanismes de transformation de phase habituels (germination, croissance, coalescence). Ces transformations sont en général de type martensitique. Le mécanisme le plus souvent invoqué est la transformation martensitique résultant des contraintes introduites lors de l'implantation. Les contraintes proviennent des agglomérations de défauts (création de vides, de microbulles) ou des déformations importantes du réseau lorsque les atomes implantés restent en position interstitielle.

c) Transition cristal/amorphe

Plusieurs mécanismes aboutissent à la transformation d'une phase cristalline en une phase amorphe pendant l'implantation : amorphisation par impact direct, amorphisation par recouvrement des cascades, amorphisation par accumulation des défauts ponctuels. L'amorphisation est observée dans de très nombreux cas :

- implantation dans les céramiques ou les semi-conducteurs [63]
- implantation d'éléments métalliques dans les métaux et alliages [64]
- implantation de métalloïdes dans les métaux et alliages [65].

I.2.4. Conclusion

Les conséquences macroscopiques de l'implantation ionique peuvent être classées en trois catégories [66], par leur action sur :

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

C	Si	Mn	S	P	Mo	Ni	Cr	Fe
0,028	0,56	1,72	<0,002	0,016	2,63	12,26	17,37	balance

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

C	N ₂	O ₂ (ppm)	Fe	Va	Al	Ti
0,012	0,009	1600	0,126	3,95	6,08	balance

Propriétés mécaniques des matériaux utilisés

	Résistance ultime à la traction (MPa)	Limite d'élasticité à 0.02 % (MPa)	Module d'élasticité (MPa)	Allongement (%)
TA6V	1052	973	$110 \cdot 10^3$	15
316L	653	270	$200 \cdot 10^3$	48,5
PEHD	43	22	$0,65 \cdot 10^3$	450

Tableau 1 : Récapitulation des caractéristiques des matériaux

- les propriétés électriques
- les propriétés chimiques
- les propriétés mécaniques

Les modifications des propriétés électroniques ont été la première application de l'implantation ionique. Il s'avère, par exemple, qu'un faisceau d'ions à haute énergie permet le dopage de silicium avec une précision suffisante pour la réalisation de circuits intégrés [67].

Les propriétés chimiques des métaux, telles que l'oxydation et la corrosion, peuvent être aussi modifiées par implantation ionique. En particulier, il est montré que le taux d'oxydation de nombreux métaux peut être influencé par l'implantation d'un certain nombre d'espèces chimiques [66]. Par exemple, la résistance des surfaces implantées à la corrosion aqueuse est largement améliorée par des implantations de chrome dans les aciers [68-69].

Les principales propriétés mécaniques se trouvant influencées par l'implantation ionique sont : le frottement, l'usure, la dureté et la fatigue. Nous reviendrons plus en détail sur les trois premières caractéristiques au chapitre III. En ce qui concerne la fatigue, il est montré que par implantation d'ions Al^+ dans l'alliage de titane Ti-24V [70] ou par implantation de C et N dans du TA6V [71], la durée de vie de l'alliage était augmentée considérablement. La création de contraintes en compression en surface est supposée être à l'origine de ce phénomène.

I.3. MATERIAUX ETUDIÉS

Les matériaux destinés à la fabrication d'implants orthopédiques doivent répondre à des critères sévères et nombreux : un implant est, en effet, soumis à des contraintes mécaniques cycliques, élevées et en milieu agressif. Il est donc nécessaire que le matériau utilisé réunisse plusieurs propriétés comme une excellente biocompatibilité, une grande élasticité, une très bonne résistance à la fatigue corrosion et une résistance à l'usure suffisante. Compte tenu de ces impératifs, les matériaux employés actuellement sont pour les métaux, les alliages chrome-cobalt, l'acier inoxydable 316L et plus récemment l'alliage de titane TA6V. Le polymère le plus généralement choisi pour la réalisation des parties frottantes est le polyéthylène à très haut poids moléculaire, en raison de sa grande inertie chimique, de ses bonnes propriétés mécaniques et de son aptitude au frottement [72].

Tous les échantillons de cette étude ont été usinés avec la qualité "prothèses articulaires", par société SERF.

I.3.1. L'acier inoxydable 316L

L'acier inoxydable employé (Z2CND17-12) provient de la société Aubert et Duval. C'est un acier inoxydable austénitique hypereutecté, à très faible teneur en C et à propreté inclusionnaire contrôlée. Il est conforme aux normes de la profession (norme AFNOR S 90-401). Ses principales caractéristiques, tirées de leur certificat de conformité, sont présentées dans le tableau 1.

I.3.2. L'alliage de titane TA6V

Le TA6V est l'alliage de titane le plus largement employé. Le matériau est commercialisé par la société Aubert et Duval. Il subit un recuit à 700/750°C. Ses caractéristiques, issues du certificat de conformité et portées au tableau 1, sont en accord avec les différentes normes en cours (norme AFNOR S-90405). Sa structure comporte deux phases : la phase α (h.c.) et la phase β (c.c.) .

I.3.3. Le polyéthylène à très haut poids moléculaire UHMWPE

Le polyéthylène est constitué de chaînes linéaires de type $-(CH_2)_n-$ où n peut varier de 1000 à plus de 100 000 suivant le procédé de polymérisation [73,74] :

- le procédé haute pression qui conduit à un polyéthylène à chaînes ramifiées et qui le rend difficilement cristallisable. Le polymère obtenu a alors un poids moléculaire moyen variant de 20 000 à 100 000 et une densité faible. On le nomme Polyéthylène Basse Densité (PEBD).

- Le procédé basse pression qui conduit à des chaînes macromoléculaires linéaires, par conséquent plus facilement cristallisables et plus denses. D'où le terme de Polyéthylène Haute Densité (PEHD). Les poids moléculaires sont élevés (supérieurs à 100 000).

Depuis quelques années, on arrive à polymériser un polyéthylène à très haut poids moléculaire, de l'ordre de 2 millions et plus, appelé Ultra High Molecular Weight Polyethylene (UHMWPE). On constate, pour ces polyéthylènes, une diminution de la cristallinité et de la densité lorsque le poids moléculaire moyen dépasse le million. Cette variation s'explique par la très haute viscosité du polymère à l'état fondu, gênant le processus de l'arrangement moléculaire lors de la cristallisation et qui conduit à un état moins organisé et donc de densité plus faible.

Le polyéthylène que nous utilisons est du Cestilène MC provenant de la société Hoechst de poids moléculaire supérieur à 4 500 000. Ses caractéristiques, fournies par le certificat de conformité, sont résumées au tableau 1.

I.4. DISPOSITIFS DE FROTTEMENT ET USURE

I.4.1. Articulation de la hanche

Nous effectuons un rappel des principales caractéristiques mécaniques de l'articulation de la hanche utiles pour cette étude. Il importe de connaître la valeur des charges appliquées, la cinématique du mouvement ainsi que la lubrification.

La charge appliquée au cours d'un cycle normal de marche est variable de 0 à 3 fois le poids du corps [75]. Les pressions moyennes dans le contact peuvent être de l'ordre de 2 MPa si la charge est de 2200 N et le rayon de la sphère 12,5 mm [76]. La théorie de Hertz pour des rayons de sphère et de cupule trop voisins ne convenant plus, le calcul est mené en effectuant l'approximation :

$$P_m = \frac{F}{\pi \cdot R^2} \quad (5)$$

avec F la charge et R le rayon de la sphère

Certains résultats expérimentaux nécessitant pour leur interprétation une évaluation précise de la pression maximale au fond de la cupule, un calcul à l'aide d'un modèle d'élasticité sera présenté au paragraphe III.3.1.c.

La vitesse de glissement au cours d'un cycle de marche est aussi variable. Sa valeur maximale est de 75 mm/s [75]. La fréquence moyenne de la marche est prise égale à 1 Hz. Suivant l'activité de l'individu, 1 à 2 millions de pas sont effectués par année. La lubrification d'une articulation est assurée par le liquide synovial à 37°C. En raison des difficultés rencontrées pour conserver un tel milieu le temps de l'expérimentation, les tests sur simulateur sont généralement effectués en liquide physiologique artificiel. Le régime de lubrification in vivo d'une prothèse de hanche est le plus souvent supposé être du type lubrification limite [75]. Nous reviendrons sur ce point.

I.4.2. Dispositif sphère-cupule (Tribocup®)

Ce dispositif, réalisé à l'Ecole des Mines de Saint-Etienne, permet le frottement d'une sphère sur une cupule dans des conditions de fonctionnement s'inspirant de celles de la hanche lors de la marche. De nombreux laboratoires ont déjà mis au point de tels simulateurs [75-78]. Certains, beaucoup plus complexes, simulent un mouvement à trois degrés de liberté, avec une charge appliquée variable au cours du cycle de marche.

La solution que nous avons adoptée (figures 6 et 7) permet la combinaison de deux rotations partielles alternatives suivant un axe vertical (oscillations) et un axe horizontal (battements). L'effort normal, constant au cours des essais, est appliqué par l'intermédiaire d'un ressort dont on peut faire varier la longueur. Deux capteurs de force, solidaires de la cupule, contrôlent la valeur de la charge appliquée et mesurent le couple résistant dû aux forces de frottement pour le mouvement d'oscillations (rotations autour de l'axe vertical).

La lubrification est assurée par un liquide physiologique artificiel (ou solution de Ringer) préparé à l'Ecole des Mines. Sa composition correspond à une composition moyenne parmi les principales compositions trouvées dans la littérature [79-82] et aisées à réaliser :

NaCl	8,5 g/l
KCl	0,25 g/l
CaCl ₂	0,22 g/l
NaHCO ₃	0,15 g/l

pH=7,8±0,1

Pour faciliter les manipulations, sa température est laissée à la température ambiante et non pas à 37°C. Un réservoir de 10 litres et une pompe assurent la circulation du liquide dans le bac, ouvert à l'atmosphère du laboratoire, contenant les échantillons.

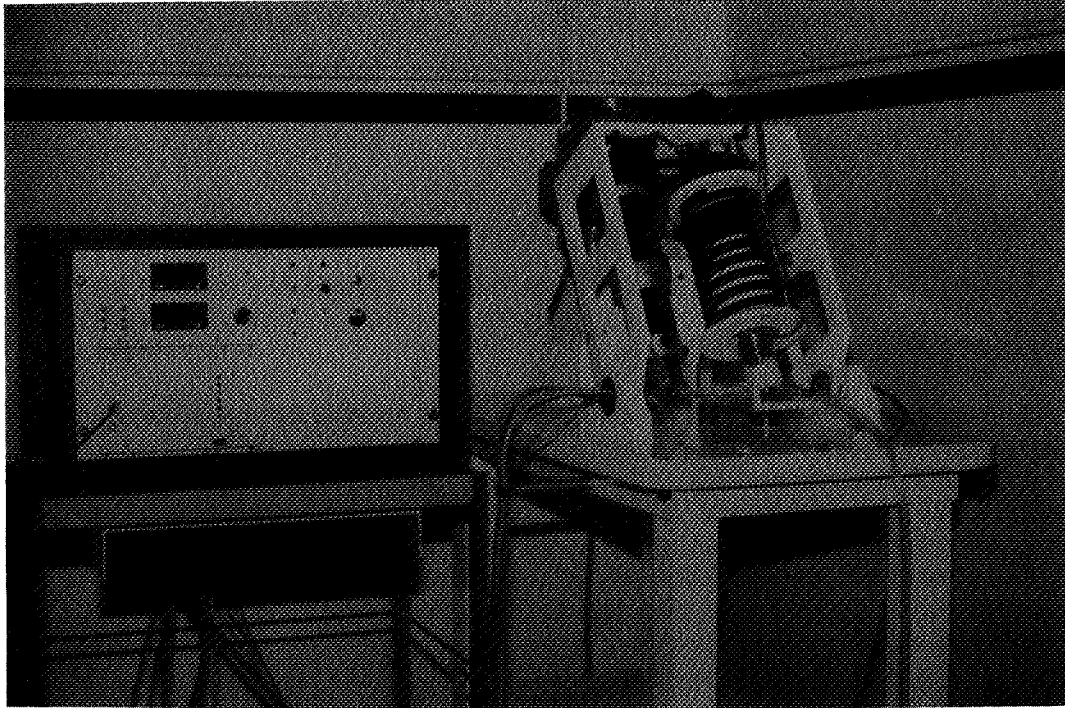


Figure 6 : Dispositif sphère-cupule (Tribocup®)

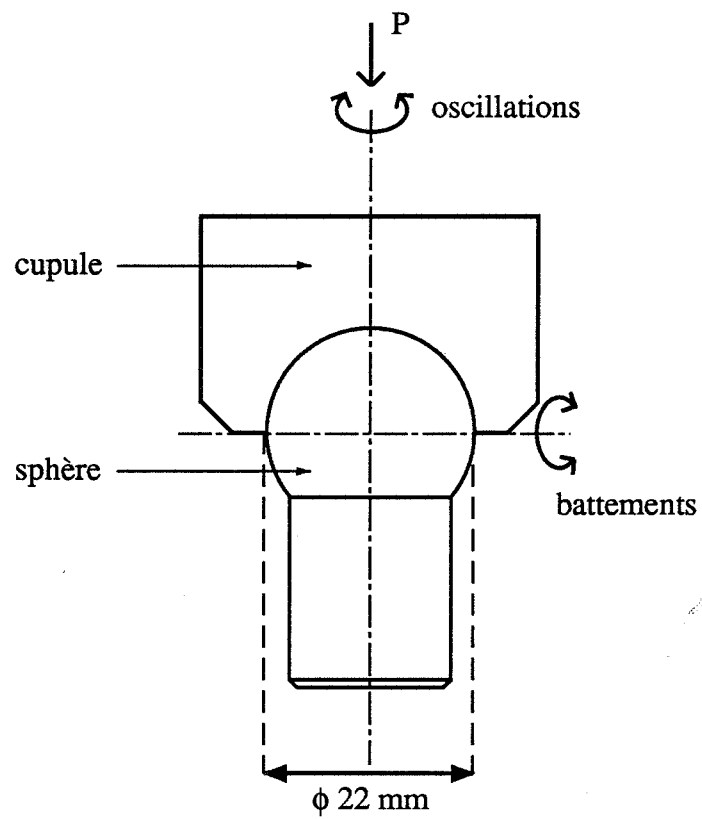


Figure 7 : Schéma de principe du dispositif sphère-cupule

Les conditions expérimentales retenues sont sévères de manière à ce que le test soit suffisamment sélectif :

- diamètre des échantillons : 22 mm
- charge: 3 000 N soit $P_m = 8 \text{ MPa}$ d'après la formule (5)
- oscillations (autour de l'axe vertical) : fréquence 0,2 Hz, amplitude 60°
- battements (autour de l'axe horizontal) : fréquence 0,8 Hz, amplitude 100°
- vitesse linéaire de glissement dans le contact, 20 mm/s environ
- milieu : solution physiologique artificielle à température ambiante
- durée des essais : 10^6 battements ou cycles de marche.

Les relevés de la valeur du couple des forces de frottement sont effectués régulièrement au cours du test. Certains auteurs, à partir de la valeur de ce couple, calculent le coefficient de frottement en faisant l'approximation [76] :

$$f = \frac{C}{F.R} \quad (6)$$

avec C le couple, F la charge, R le rayon de la sphère

Toutefois, lorsque la pression est maximale, le couple est nul (fond de la cupule). Et inversement, lorsque le bras de levier est maximal, la charge est nulle (équateur de la cupule). C'est pourquoi, par souci d'exactitude, nous nous limiterons à noter la valeur du couple des forces de frottement.

Le taux d'usure des échantillons en polyéthylène est évalué par pesées successives, à 0.1, 0.5, et 1 million de cycles de battements, en prenant soin de les passer à l'étuve (1h à 50°C) afin d'éliminer l'absorption d'eau (évaluée à 0,01% en masse). Les pertes de masse des sphères métalliques étant trop faibles, ne sont pas mesurées.

La rugosité arithmétique (R_a) des sphères en fin d'essai est mesurée à l'aide d'un rugosimètre adapté à cette géométrie de surface : un Perthometer S5P de chez Perthen, mis à notre disposition par la société SERF.

I.4.3. Dispositif pion-disque

Ce dispositif, également réalisé à l'Ecole des Mines de Saint-Etienne, reproduit une géométrie de contact plan-plan (figures 8 et 9). Trois pions de diamètre 7 mm frottent sur un disque métallique de 40 mm de diamètre. Le diamètre de la piste de frottement est de 30 mm.

La charge appliquée est constante et est choisie de manière à reproduire une pression moyenne dans le contact de 4 MPa. La vitesse de glissement est de 50 mm/s. Les tests sont également effectués en solution de Ringer, à température ambiante.

La durée des essais est variable, de 1h (5400 cycles de passages de pion) à quelques semaines suivant les cas. Le relevé du couple des forces de frottement nous donne accès à la valeur du coefficient de frottement. Des mesures électrochimiques au cours du test sont également effectuées. Un potentiostat permet le relevé du potentiel libre de corrosion du disque métallique, ainsi que du courant de corrosion lorsque le potentiel est imposé. Le taux d'usure par pesée des échantillons est évalué en fin d'essai. Des relevés de profils de rugosité et de R_a des surfaces planes sont effectués à l'Ecole des Mines sur un Talysurf 10 (Taylor Hobson).

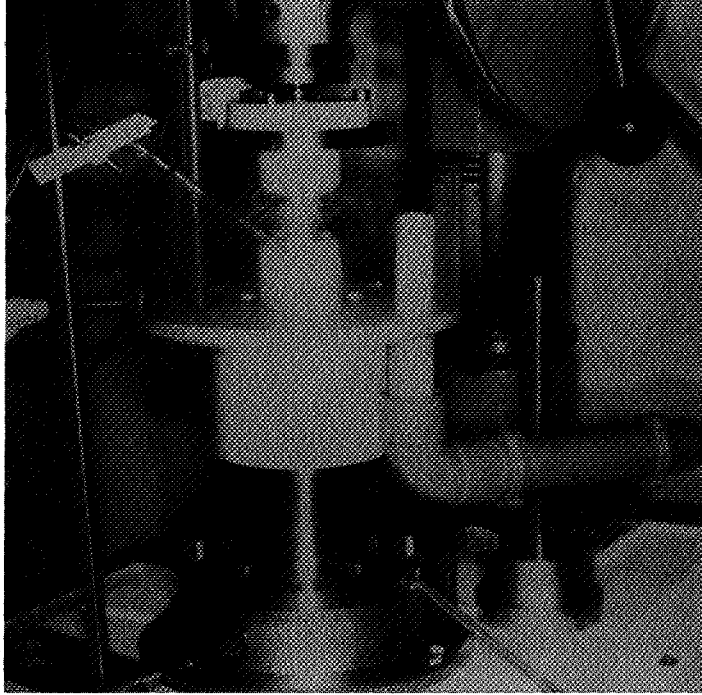


Figure 8 : Dispositif pion-disque

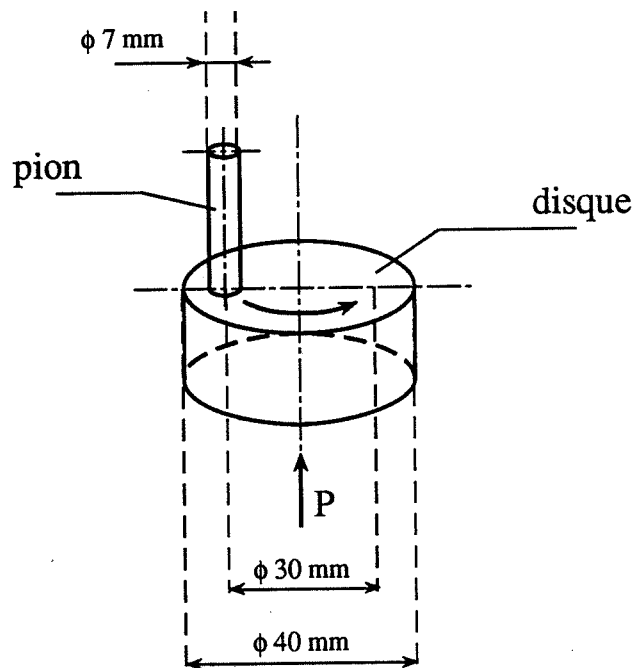


Figure 9 : Schéma de principe du dispositif pion-disque

I.4.4. Caractéristiques des conditions de frottement

Avant d'étudier les mécanismes d'usure des surfaces traitées ou non traitées, il est nécessaire de situer les caractéristiques des conditions expérimentales dans lesquelles va s'effectuer le frottement. Les principaux paramètres sont : l'évaluation des charges appliquées et leur comparaison avec les propriétés mécaniques des matériaux, ainsi que le mode de lubrification.

a) Comparaison des pressions moyennes dans le contact et des propriétés mécaniques des matériaux

Une approche simple consiste à calculer, en statique, le champ des contraintes à l'intérieur du contact. Il est alors possible de situer de manière globale, la nature du contact : élastique, élasto-plastique ou plastique, et de prévoir les mécanismes de déformation globale des surfaces. Plusieurs critères de transition élastique-plastique sont formulés. L'un d'eux utilise la charge de plastification déduite de la théorie de Hertz.

Dans un régime de déformation irréversible, la pression moyenne de contact P_m atteint la contrainte de plastification qui correspond à la mesure de la dureté H du matériau. De plus, en introduisant la valeur Y de la contrainte limite qui donne la première plasticité dans un essai de traction, on calcule la charge de transition élastique-plastique telle que :

$$P_m = H = 3Y \quad [83]$$

En outre, le domaine élastique est limité par $P_m = 1,1Y$ [83], d'où :

- si $P_m < 1,1Y$ le contact est globalement dans le domaine élastique
- si $1,1Y < P_m < 3Y$ le contact est globalement dans le domaine élasto-plastique
- si $P_m > 3Y = H$ le contact est globalement dans le domaine plastique

Les duretés de différents matériaux sont :

UHMWPE	$H = 42 \text{ N/mm}^2$
TA6V	$H = 3000 \text{ N/mm}^2$
316L	$H = 3000 \text{ N/mm}^2$

Ce qui nous permet d'établir le tableau de la figure 10. Nous avons vu dans la description des dispositifs expérimentaux que pour la configuration sphère-cupule, la pression moyenne est estimée à $P_m = 8 \text{ MPa}$, et pour la configuration pion-disque $P_m = 4 \text{ MPa}$. Le TA6V et le 316L sont donc dans le domaine élastique. La valeur limite du domaine élastique pour le polyéthylène est $P_m = 15 \text{ MPa}$, ce qui est peu différent des pressions moyennes de contact. Globalement le PE est dans le domaine élastique. Toutefois, au niveau des aspérités de contact, les charges appliquées risquent de conduire à d'importantes déformations plastiques.

Lorsque les deux surfaces sont en mouvement, ces valeurs ne sont plus justes. Aux contraintes normales de compression transmises dans le matériau, il faut ajouter des contraintes de traction dues au frottement. Une méthode analytique permet de calculer le champ des contraintes d'un contact Hertzien en mouvement en fonction du coefficient de frottement [84]. Le calcul ne considère que le cas du frottement sec. Lors d'un frottement lubrifié, le calcul de la distribution des pressions dans le contact est complexe et dépend d'un paramètre supplémentaire : le régime de lubrification.

	Contact Elastique	Contact Elasto-plastique	Contact Plastique
P_m (N/mm ²)	$\frac{1,1}{3} \cdot H$		H
TA6V	1100		3000
316L	1100		3000
UHMWPE	15		42

Figure 10 : Nature mécanique du contact en fonction des pressions moyennes dans le contact pour les trois matériaux de l'étude.

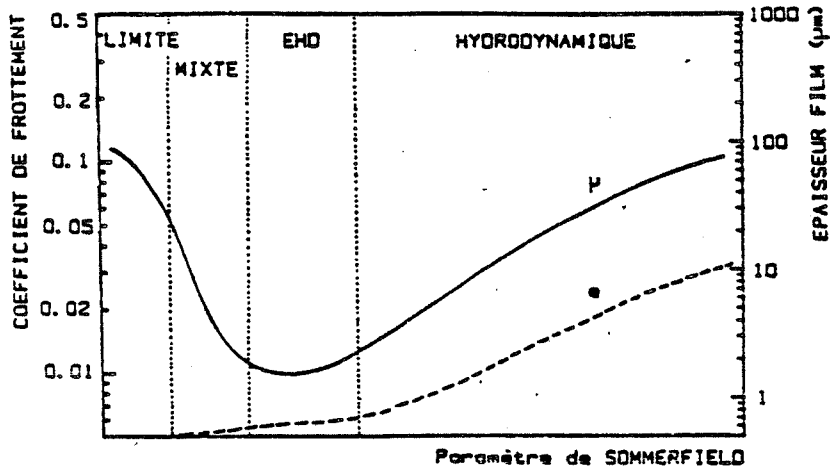


Figure 11 : Courbes de Stribeck [85]. Valeurs du coefficient de frottement et de l'épaisseur du film lubrifiant pour les différents modes de lubrification.

b) Régime de lubrification

La lubrification consiste à interposer entre deux matériaux en glissement, un film d'une substance destinée à limiter les interactions entre les surfaces et à réduire le coefficient de frottement. La réduction des dégradations de surface est fonction de l'épaisseur de ce film. On distingue quatre modes de lubrification suivant cette épaisseur : lubrification hydrodynamique, élasto-hydrodynamique (EHD), mixte et limite. Ces différents régimes sont illustrés par les courbes de Stribeck [85] donnant la valeur du coefficient de frottement et de l'épaisseur du film lubrifiant, en fonction du paramètre de Sommerfield $\eta V/P$ (produit de la viscosité du lubrifiant par la vitesse de glissement sur la charge appliquée)(figure 11).

Le régime hydrodynamique se produit lorsque les surfaces frottantes sont séparées par un film continu de lubrifiant et d'épaisseur nettement supérieure à la rugosité de l'interface. Le comportement du système est alors déterminé principalement par la viscosité du lubrifiant. Le régime EHD correspond aux plus faibles coefficients de frottement. Bien qu'il n'y ait aucun contact direct entre les surfaces frottantes, l'épaisseur du film devient si faible que l'effet de la déformation élastique des surfaces doit être pris en compte. Dans le régime mixte (ou EHD partielle) interviennent les premières interactions de contact entre les aspérités. La charge est alors supportée à la fois par l'action hydrodynamique du lubrifiant et par les aspérités. Dans le régime limite, la totalité de la charge est supportée par les aspérités et la rhéologie propre du lubrifiant est peu importante. Le comportement du système est dicté par les interactions de contact entre les aspérités et les interactions physicochimiques entre de fines couches de lubrifiant en régime mixte.

La résolution de l'équation de Reynolds pour un écoulement laminaire fournit la valeur de l'épaisseur minimale h_0 du film en régime hydrodynamique. En régime élastohydrodynamique, différents modèles sont proposés [86]. Nous choisissons de reprendre l'un d'eux, relatif à un contact cylindre/cylindre, et de le transposer au dispositif pion/disque. Son principe consiste à évaluer l'épaisseur minimale du film h_0 dans le cas de surfaces lisses et de la comparer à la hauteur des aspérités des surfaces [87].

h_0 est donnée par la formule (7) :

$$h_0 = 3,3 \times \left(\frac{\eta_0 \cdot U \cdot R}{W} \right) \times \left(\frac{\alpha \cdot W^{3/2}}{\eta_0^{1/2} \cdot U^{1/2} \cdot R} \right)^{0,54} \times \left(\frac{W}{(\eta_0 \cdot U \cdot E \cdot R)^{1/2}} \right)^{0,06} \quad (7)$$

avec α le coefficient de viscopression défini comme

$$\eta = \eta_0 \cdot \exp(\alpha \cdot p)$$

η_0 la viscosité du lubrifiant à la pression atmosphérique prise à la température moyenne des surfaces

U la vitesse de glissement

E le module d'élasticité équivalent

$$\frac{1}{E} = \frac{1}{E_1} + \frac{1}{E_2}$$

R le rayon équivalent

$$\frac{1}{R} = \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}$$

W la charge appliquée

L la longueur du contact

Nous appliquons cette formule pour le dispositif pion-disque. Le contact est alors assimilé à un contact cylindre-plan. Par la théorie de Hertz, on calcule le rayon R_1 du cylindre équivalent de manière à ce qu'il fournisse une largeur de contact $2b$, égale au diamètre D du pion, avec $L=D$ la longueur du cylindre, W la charge et E le module d'élasticité équivalent :

$$b = 2 \cdot \sqrt{\frac{W \cdot R}{L \cdot E}} \quad (8)$$

en prenant

$$\begin{aligned} W &= 153 \text{ N} \\ L &= 7 \text{ mm} \\ 2b &= 7 \text{ mm} \\ E &= E_{PE} = 650 \text{ MPa} \end{aligned}$$

on obtient $R_1 = R = 91 \text{ mm}$

valeur que l'on reporte dans la formule (7)

où pour l'eau $\alpha = 2 \cdot 10^{-8} \text{ Pa}$

$$\eta_0 = 0,01 \text{ poise} = 0,001 \text{ Pa.s}$$

et $U = 5 \cdot 10^{-2} \text{ m/s}$

ce qui conduit à $h_0 = 0,02 \text{ } \mu\text{m}$

Les relevés de la rugosité totale sur les échantillons de PE donnent $R_t = 5 \text{ à } 10 \text{ } \mu\text{m}$ ($R_a < 0,03 \text{ } \mu\text{m}$ pour les surfaces métalliques). Cette valeur est nettement supérieure à l'épaisseur calculée du film. Le régime de lubrification appartient donc au domaine de la lubrification limite, du moins en début d'essai. Une lubrification EHD peut être envisagée en fin d'essai, si après le polissage de la surface de polyéthylène par le métal, le R_t décroît.

1.5. DESCRIPTION DES DISPOSITIFS D'IMPLANTATION

De manière générale, les systèmes d'implantation comprennent une source d'ions où l'espèce que l'on veut implanter est ionisée. Un champ électrique extrait ensuite les ions de la source. Suivant les dispositifs, un champ magnétique trie le faisceau d'ions. Puis, à l'aide d'une tension d'accélération pouvant varier de 10 à 150 kV, ils sont accélérés vers la cible à traiter. Le traitement est effectué sous vide. La température de la cible dépend des conditions de l'implantation. Deux dispositifs d'implantation, mis à notre disposition par UNIREC, ont été utilisés. Nous en présentons les principales caractéristiques. A l'aide de ces systèmes, il nous a été possible d'étudier, en plus des paramètres classiques de l'implantation (dose, tension d'accélération, densité de courant) l'effet des paramètres comme les pressions résiduelles dans l'enceinte et la température des échantillons.

- Dispositif I

C'est un implanteur SPIRE installé à UNIREC. Il est doté d'une source de type Freeman qui permet l'ionisation d'espèces gazeuses ou métalliques. De plus, un spectromètre de masse assure la sélection des espèces ionisées. Un comptage direct des ions dans l'enceinte de traitement permet le calcul de la dose. La tension d'accélération varie de 20 à 200 kV. La taille du faisceau est de $20 \times 30 \text{ mm}^2$. Le vide est de l'ordre de $1 \text{ à } 3 \cdot 10^{-3} \text{ Pa}$. Les dimensions de la chambre de travail permettent le traitement simultané de plusieurs échantillons. La mise en mouvement des pièces, ainsi que le balayage du faisceau dans l'enceinte assurent le traitement de toutes les surfaces. La température des échantillons, mesurée par des thermocouples, est ajustée à l'aide d'un dispositif de refroidissement, ainsi que par la valeur de la densité de courant.

- Dispositif II

Ce dispositif est un prototype réalisé par UNIREC. Il permet l'implantation d'espèces gazeuses uniquement, sans système de séparation d'ions. Dans le cas de l'azote, des ions N^+ et N_2^+ sont créés au niveau de la source (cathode froide) et accélérés sur la cible, dans un vide de 5.10^{-2} Pa. La composition du faisceau était estimée à 50% N_2^+ et 50% N^+ . Notre étude a montré que cette distribution pouvait être différente. La tension d'accélération varie de 40 à 120 kV. La taille du faisceau est de 30 mm de diamètre. Les pièces à traiter se déplacent sur des plateaux en translation ou en rotation sous le faisceau. Les dimensions de la chambre de travail permettent l'implantation de plusieurs échantillons. Le calcul de la dose implantée s'effectue en intégrant au cours du temps, la densité de courant, qui est contrôlée périodiquement à l'aide d'une cage de Faraday. La température des échantillons est fonction de la densité de courant, de 5 à $80 \mu A/cm^2$, et du mode d'implantation, en continu ou non sous le faisceau.

Sur les deux dispositifs, nous avons fait varier une large gamme de paramètres de l'implantation : la dose, la densité de courant, la température...

Certains traitements ont pu également être effectués sur un implantateur de laboratoire (de l'Institut de Physique Nucléaire de Lyon) pour la réalisation de traitements spécifiques et la vérification de certains paramètres comme, par exemple, la dose d'implantation.

I.6. METHODES DE CARACTERISATION CHIMIQUE ET STRUCTURALE

Une caractérisation physico-chimique de la couche implantée nécessite à la fois, une analyse élémentaire de l'espèce implantée pour la détermination de sa distribution en profondeur dans le matériau, et une analyse chimique et structurale des composés formés. Dans le cadre de notre étude, la détermination du profil de concentration en profondeur de l'ion implanté et des modifications de la chimie de surface est effectuée par spectrométrie à décharge lumineuse pour les matériaux métalliques. Les microstructures des couches implantées sont analysées en diffraction des rayons X sous incidence rasante. Des méthodes complémentaires sont employées :

- ESCA (Université Cl.Bernard Lyon I),
- microanalyse par spectrométrie de Rayons X, en sélection d'énergie (Ecole des Mines) ou à dispersion de longueur d'onde (Unirec).

I.6.1. La spectrométrie à décharge lumineuse

a) Principe

L'analyse par Spectrométrie à Décharge Luminescente (SDL) met en oeuvre les phénomènes lumineux liés au passage du courant électrique dans un gaz à basse pression [88]. L'émission optique est due au bombardement de l'échantillon par des ions argon fortement accélérés par le champ électrique élevé qui règne dans cette région. Il y a pulvérisation cathodique, c'est à dire érosion superficielle du matériau analysé. Des atomes, des électrons et des ions arrachés à l'échantillon pénètrent dans le plasma et subissent des excitations par chocs électroniques et collisions de seconde espèce. Le plasma obtenu est hors d'équilibre. Sa

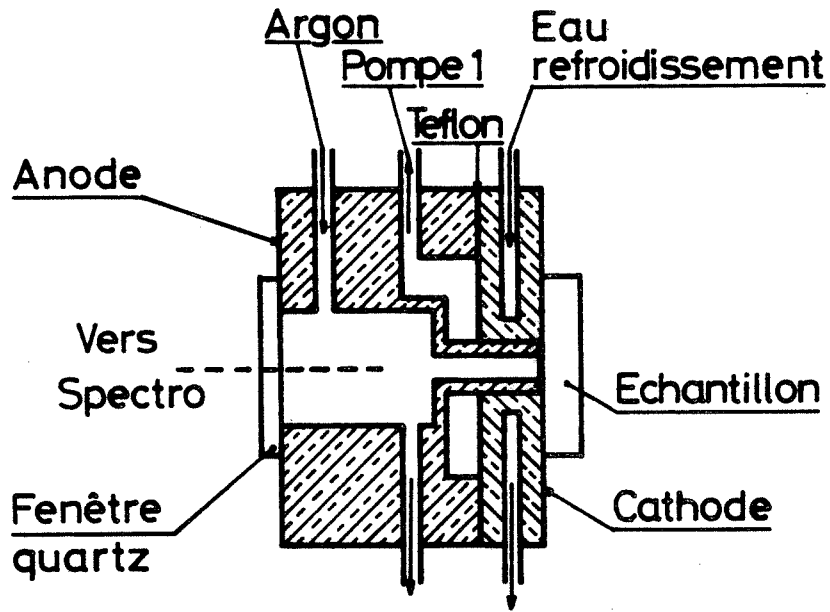


Figure 12 : Représentation en coupe de la lampe à décharge lumineuse

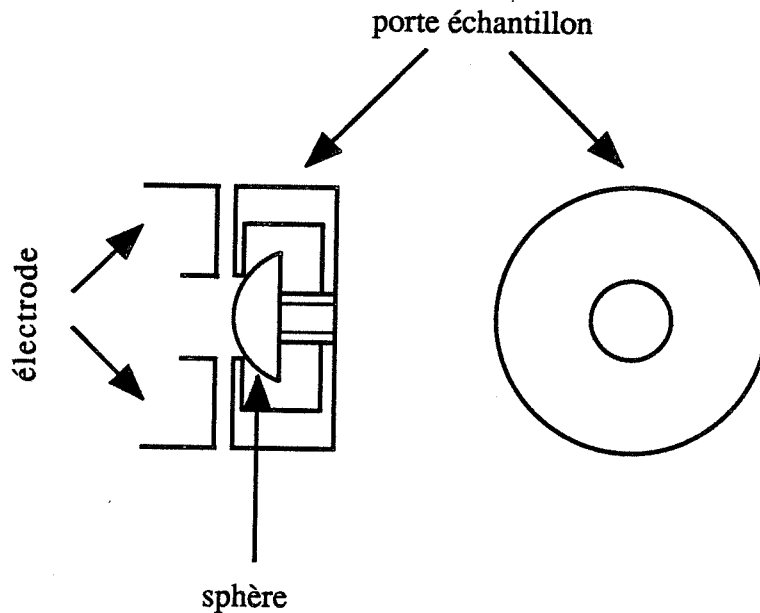


Figure 13 : Schéma de montage d'analyse d'échantillons prélevés sur des sphères

composition et son émission spectrale sont à chaque instant représentatives de la composition de la couche pulvérisée à la surface de la cible. L'érosion est progressive (1 à 10 $\mu\text{m}/\text{mn}$) et l'enregistrement des intensités du spectre en fonction de la profondeur conduit au tracé simultané des profils en profondeur des éléments constituant la couche étudiée.

b) Dispositif

Les analyses sont effectuées à l'aide des installations d'UNIREC. La figure 12 présente le schéma de la lampe utilisée [89]. L'échantillon plan à analyser fait corps avec le bloc cathodique dans lequel pénètre une anode tubulaire de manière à ce que l'espace interélectrode soit de 0,2 mm. L'échantillon est maintenu par un vérin pneumatique. L'étanchéité est assurée par un joint torique. Une pression d'argon de quelques Pa est maintenue dans l'enceinte de la lampe. Il est à noter que des anodes de formes et de dimensions différentes peuvent être réalisées suivant les besoins. Dans notre cas, nous utilisons une anode circulaire de diamètre intérieur 4 mm, le diamètre du cratère de l'analyse est alors égal au diamètre intérieur de l'anode. Le technique est initialement conçue pour des produits plans. Toutefois, l'étude de matériaux non plans est possible (fils ou tubes) [90]. Dans le cas d'échantillons sphériques (diamètre 22 mm), des calottes sphériques sont prélevées par électroérosion et fixées dans le montage décrit sur la figure 13.

c) Avantages et limitations de la méthode

Les qualités premières de la méthode sont d'abord sa facilité de mise en oeuvre et sa grande sensibilité. De plus, son domaine d'application est très vaste : couches d'épaisseur comprise entre 20 nm et 200 μm . Cette méthode a cependant ses limites. C'est en effet une méthode destructive et qui ne s'applique qu'aux échantillons conducteurs. L'étalonnage en profondeur reste délicat car la vitesse d'abrasion dépend des structures rencontrées et peut varier au cours de l'abrasion. En outre, la rugosité initiale et la courbure de l'échantillon modifient le pouvoir de résolution en profondeur qui est de l'ordre de 0,5 à 2,5 nm [91].

I.6.2. Diffraction des rayons X sous incidence rasante

Cette technique, dérivée de la diffraction des rayons X classique, utilise le fait que la profondeur de pénétration des rayons X dans la matière diminue lorsque l'angle d'incidence décroît. Elle devient très faible lorsque l'angle d'incidence est inférieur à l'angle critique de réflexion totale. Il s'établit dans ce cas un système d'ondes évanescentes dans le solide, diffractant dans une épaisseur de 20 à 50 Å de matière, rendant possible la caractérisation de couches minces d'épaisseur très inférieure au μm . On trouve dans la littérature [92], des exposés détaillés du principe théorique de la méthode. Nous en rappelons ici l'essentiel.

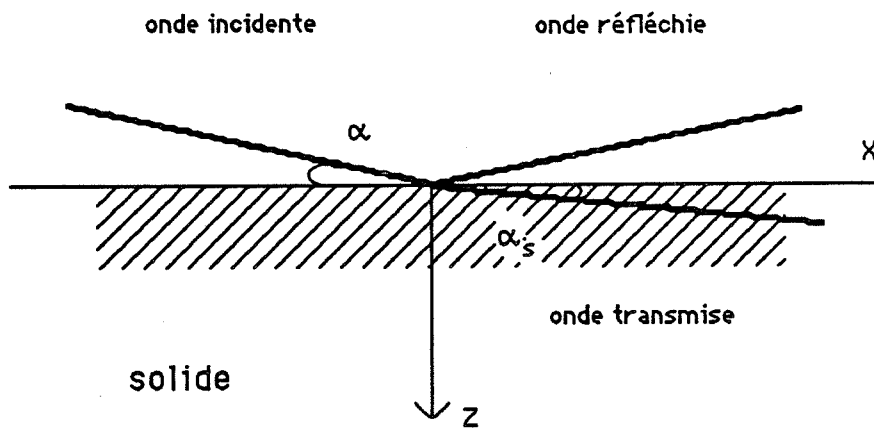
a) Principe

On considère une onde plane incidente selon une direction faisant un angle α avec la surface. L'onde transmise se propage dans le solide selon une direction faisant un angle α_s avec la surface (figure 14 a)). Par application de la loi de Descartes on a $\sin(\pi/2 - \alpha) = n \cdot \sin(\pi/2 - \alpha_s)$ soit

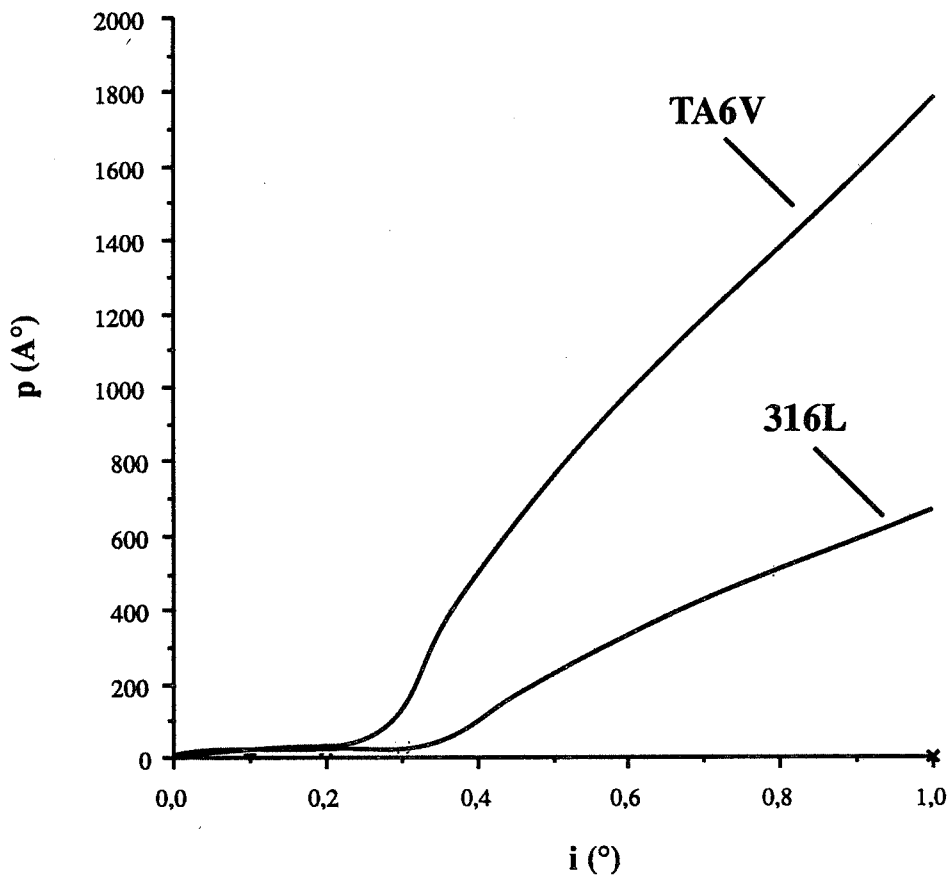
$$\cos\alpha = n \cdot \cos\alpha_s$$

L'indice de réfraction d'un solide pour les longueurs d'onde X est légèrement inférieur à 1 et s'écrit :

$$n = 1 + n' + in'' \text{ avec } n' \text{ et } n'' < 0$$



a)



b)

Figure 14 : Diffraction des rayons X sous incidence rasante :

- a) ondes à la surface du solide,
- b) évolution de la profondeur de pénétration, dans le TA6V et le 316L, des rayons X (raie $K\alpha$ du Cu, $\lambda=1,5418 \text{ \AA}$) en fonction de l'angle d'incidence.

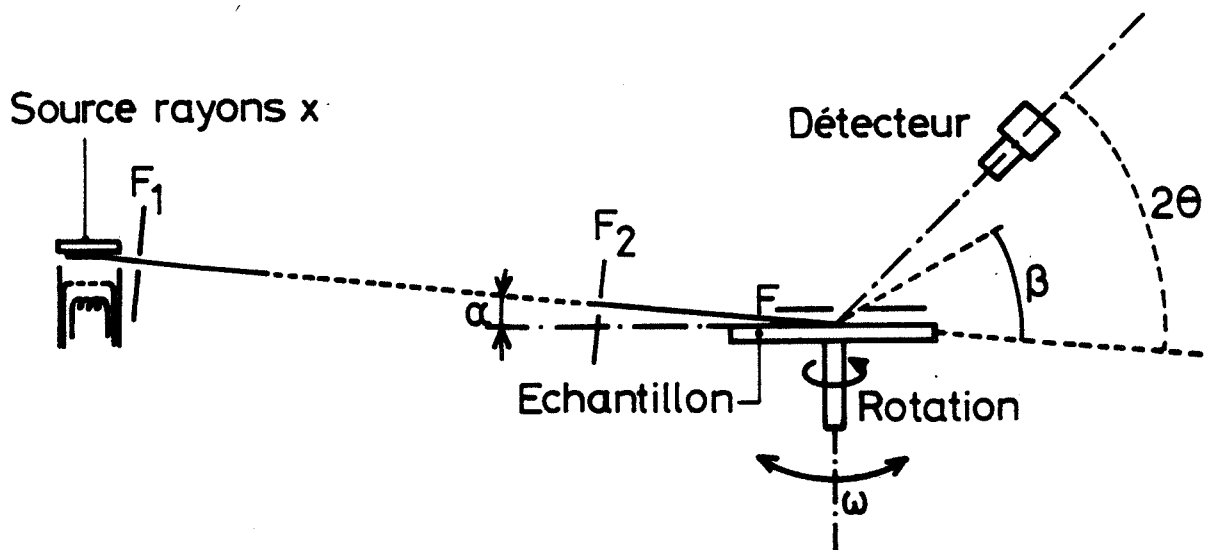


Figure 15 : Schéma du montage expérimental pour les mesures de diffraction des rayons X sous incidence rasante[92].

L'angle critique de réflexion totale, correspond à l'angle α au-dessous duquel la loi de Descartes

$$\sin(\pi/2 - \alpha) = n \cdot \sin(\pi/2 - \alpha_s)$$

n'a plus de solution réelle. Un faisceau arrivant sous une incidence inférieure à α_c est totalement réfléchi.

On calcule α_c à partir de la loi de Descartes :

$$\cos \alpha_c = n \cdot \cos \alpha_s = n \quad (\cos \alpha_s = 1)$$

comme α_c est très petit

$$\cos \alpha_c \approx 1 - \frac{\alpha_c^2}{2}$$

ce qui conduit à

$$\alpha_c = \sqrt{2 \cdot n^2}$$

α_c dépend du matériau et du faisceau incident.

Pour les matériaux métalliques de l'étude et le rayonnement employé ($\lambda K\alpha Cu = 1,5418 \text{ \AA}$), les angles critiques α_c sont :

$$\alpha_c = 0,38^\circ \text{ pour le 316L}$$

$$\alpha_c = 0,29^\circ \text{ pour le TA6V}$$

L'évolution de la profondeur de pénétration du faisceau en fonction de l'angle d'incidence peut être calculée pour les deux alliages de l'étude. Elle est donnée à la figure 14 b).

b) Dispositif expérimental

Les spectres de diffraction X sont effectués au Laboratoire de Cristallographie du CNRS à Grenoble (M. Brunel). Le schéma de principe du montage employé est donné sur la figure 15. Chaque spectre est obtenu à α constant, le détecteur se déplaçant. Compte tenu des faibles intensités diffractées aux petits angles, le tube à rayons X est un tube à anode tournante en Cuivre ($\lambda K\alpha Cu = 1,5418 \text{ \AA}$).

c) Avantages et limitations de la méthode

La technique de diffraction des rayons X à incidence rasante est un excellent outil d'analyse non destructive des structures situées en extrême surface (à partir de 20 à 50 \AA). La variation progressive de l'angle d'incidence α permet d'explorer successivement les différentes épaisseurs en surface. Cependant, la surface de l'échantillon doit être suffisamment plane et bien polie pour que des incidences aussi faibles que $0,1^\circ$ aient une signification. Le polissage sur pâte diamantée, conduisant à un R_a des surfaces métalliques de $0,03 \mu\text{m}$, s'avère convenir.

CHAPITRE II : FROTTEMENT ET USURE DES MATERIAUX NON TRAITES

L'objet de cette partie est l'étude du comportement en frottement et usure des surfaces non traitées (TA6V/UHMWPE et 316L/UHMWPE). Nous rappellerons d'abord les principaux résultats de la littérature. Nous analyserons dans un premier temps le cas du TA6V où il est bien connu que ce matériau présente de faibles performances en frottement. Nous tenterons d'en analyser les principales raisons. Toutefois, face au UHMWPE, les conclusions de la littérature ne sont pas toujours unanimes et nous en ferons une récapitulation. Une comparaison avec le 316L sera entreprise, bien qu'il n'existe que peu de résultats le concernant. Nous présenterons pour finir le comportement du UHMWPE face à ces matériaux. Nous nous baserons sur l'observation de surfaces ayant frotté in-vivo et in-vitro.

L'étude expérimentale portera, tout d'abord, sur le TA6V face au UHMWPE. Le cas du 316L face au UHMWPE sera envisagé ensuite. Pour chaque couple tribologique, un modèle d'usure sera proposé.

II.1. RESULTATS DE LA LITTERATURE

II.1.1. Comportement tribologique du titane et de ses alliages

a) Propriétés générales

Il est bien connu que, dans l'industrie où l'on cherche tout d'abord à profiter des nombreux avantages que possèdent ces matériaux dans la masse (densité, résistance à la fatigue...), le titane et ses alliages présentent de faibles performances en frottement et usure. Leur inaptitude au frottement est souvent attribuée au manque de résistance mécanique des films d'oxydes superficiels [93-96]. Il a été également mis en évidence la trop grande solubilité à l'état solide du titane avec la plupart des autres métaux [93], facteur qui est essentiel dans les règles de compatibilité surfacique. La structure hexagonale de la phase α est aussi invoquée où des rapports c/a trop faibles sont défavorables [94,97]. La faible aptitude à l'écroutissage du titane permet aussi d'interpréter son comportement [94].

Les études sont cependant très diverses. Elles visent à reproduire des conditions de frottement bien spécifiques (type de contact, pression, milieu, vitesse de glissement, nature de l'antagoniste) qui sont parfois très éloignées de la configuration étudiée ici. Pour des conditions

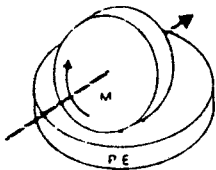
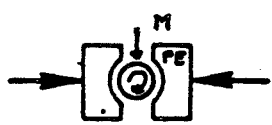
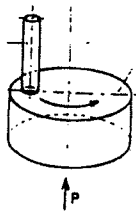
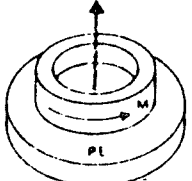
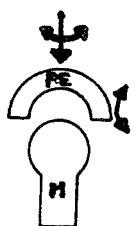
Nature du contact	Référence	Milieu	Charge	Conditions particulières	Conclusions
	[99] [100]	eau ou solution saline	0,7 à 7 MPa		- usure catastrophique - poudre noire
	[95]	solution de Ringer	2,3 MPa	potentiel imposé à -100 mV(ECS)	- usure catastrophique du TA6V - débris noirs de TiO2 enrobés dans du PE
	[101] [102]	sérum bovin sec ou lubrifié : - eau distillée - solution saline - plasma sanguin	60 MPa 7 MPa		- usure catastrophique du TA6V
	[103]	solution de Ringer	3 MPa	TA6V passivé ou non	- pas d'usure du TA6V, comportement similaire au 316L - couche passive suffisamment adhérente
	[77] [78]	solution saline à 0,9% de NaCl sérum bovin	150 kg charge variable F=2000N	Ø 22 mm Ø 28 et 32 mm TA6V passivé	- pas d'usure du TA6V jusqu'à 10 ⁶ cycles - usure à 10 ⁷ cycles - abrasion de la surface de TA6V - pas de différences significatives de l'usure du PE contre le TA6V ou le 316L

Tableau 2 : Récapitulation des résultats de la littérature décrivant le comportement en frottement et usure du TA6V face au UHMWPE.

de frottement peu sévères, la littérature montre un certain nombre de contradictions au niveau des propriétés tribologiques du TA6V, en particulier, lorsqu'il est associé au polyéthylène à très haut poids moléculaire.

b) Comportement tribologique face au UHMWPE

Les différences de comportement du TA6V face au polyéthylène ont déjà été relevées dans la littérature [98]. Il ressort de cette étude que les essais en laboratoire sont souvent trop sévères. Les tests sur simulateur semblent conduire à des résultats moins dispersés et se résument par une résistance à l'usure acceptable du TA6V corroborant les observations in-vivo. Ces différents points nécessitent certains commentaires. Il faut en particulier connaître les conditions expérimentales : charge, lubrifiant, géométrie du contact, mouvement relatif des pièces. Nous montrerons expérimentalement que certains de ces paramètres peuvent aboutir à des conclusions opposées. Les résultats caractéristiques de la littérature sont résumés dans le tableau 2.

La plupart des tests menés sur des dispositifs de type cylindre-plan [99,100], cylindre-cylindre [95] et pion-disque [101,102] s'accordent pour révéler une faible résistance à l'usure du TA6V, que le frottement soit à sec ou en milieu lubrifié (eau distillée, solution saline ou sérum) et pour des pressions moyennes variant de 2 à 60 MPa. L'émission d'un 3ème corps noir est alors notée. Il est identifié comme étant l'oxyde TiO_2 . Cependant, pour un dispositif bague/plan, il semble que la couche passive recouvrant l'alliage soit assez adhérente au substrat [103]. L'état de surface après essai est comparable à celui du 316L, de même que le taux d'usure du polyéthylène. Lorsque le frottement du TA6V est effectué sur des dispositifs de type sphère-cupule [77,78], il paraît être un matériau suffisamment résistant à l'usure contre le UHMWPE. Pour un essai longue durée, à partir de 10^7 cycles de frottement [77], une usure est mesurée. De même, il est noté par ailleurs l'abrasion de la surface de titane, mais sans préciser s'il y a formation d'un 3ème corps noir ou non [78].

Bien que l'on ait peu de recul sur le comportement in-vivo du TA6V, des contradictions sont dès à présent mises en avant. Une reprise de prothèse a dû être effectuée après 7 ans en raison des dommages causés par les débris d'usure [101]. Dans d'autres cas par contre, aucune usure du métal n'est constatée [98]. Les prélèvements des tissus avoisinant la prothèse ne révèlent la présence d'aucun débris provenant du titane [101].

Nous montrerons dans le paragraphe suivant, à l'aide des deux dispositifs expérimentaux, que certaines de ces contradictions peuvent trouver une interprétation.

II.1.2. Comparaison avec le 316L

Dans de nombreux travaux de la littérature [77,78,100,103], le 316L est cité comme matériau de référence, avec les alliages Cr-Co, pour l'étude du comportement du TA6V face au UHMWPE. La surface de l'acier reste le plus souvent intacte et le transfert de polyéthylène semble être le seul phénomène intervenant [103]. Une abrasion de la surface peut toutefois se produire [78]. De plus, il est quelques fois observé des traces de corrosion sur le métal [77,100,104]. La nature des traces d'oxydation n'a pas été déterminée. Les auteurs supposent

que le film passif peut être fragilisé sous l'action du frottement contre le polymère [100]. Nous mettrons en évidence expérimentalement les mécanismes à l'origine de ce phénomène.

II.1.3. Comportement tribologique du polyéthylène à très haut poids moléculaire

L'étude du comportement tribologique du polyéthylène, en tant que composant en frottement d'une prothèse de hanche, s'appuie sur les observations faites sur des surfaces usées in-vivo et in-vitro.

Les cupules de polyéthylène présentent trois zones distinctes [18] :

- Une zone relativement lisse, située dans la moitié supérieure de la cupule, et correspondant à une usure forte.
- Une zone où la rugosité initiale due à l'usinage est encore visible et correspondant à une usure faible.
- Une zone intermédiaire séparant ces deux zones.

Dans les zones d'usure élevée, on observe des rayures, des copeaux ainsi que des cratères. Les diverses observations effectuées permettent d'identifier les principaux mécanismes de dégradation que nous avons présentés dans le chapitre précédent [105] :

Il se produit, d'une part, un polissage du polymère par la surface métallique. D'autre part, des plis sont identifiés, pouvant conduire à l'émission de débris d'usure. Le mécanisme correspond au phénomène de déformation plastique du bourrelet formé lors de toute abrasion [105]. Des sillons d'abrasion sont directement observables par ailleurs. Des fractures de fatigue sont également détectées, bien que leur identification soit délicate. Le phénomène d'adhésion du polymère à l'antagoniste métallique est constaté par l'observation d'un transfert sur le métal [17] qui peut également adhérer au polymère [18,106]. Des études montrent qu'il y a formation d'un film de transfert si le frottement est effectué en eau distillée ou en solution saline. Par contre, si le lubrifiant est un sérum, l'adhésion des protéines au métal semblerait limiter la formation du film intercalaire de polymère [104].

II.1.4. Conclusion

Les résultats de la littérature confirment qu'il faut s'attendre à une usure adhésive, abrasive et, éventuellement à, une usure par délamination des matériaux mis en contact. Des phénomènes de frottement-corrosion sont également observés pour le 316L. Cependant, la littérature fait état de certaines contradictions quant au comportement du TA6V et la formation ou non du film de transfert de polyéthylène. De plus, peu de données sont disponibles pour décrire le comportement du 316L face au UHMWPE en milieu physiologique.

Une étude expérimentale des couples tribologiques TA6V/UHMWPE et 316/UHMWPE est donc indispensable pour préciser les mécanismes de dégradation de surface prédominant dans les configurations de frottement de l'étude. Cette connaissance est nécessaire avant d'envisager le traitement de l'une ou l'autre des surfaces.

II.2. RESULTATS EXPERIMENTAUX

Notre étude expérimentale s'attachera, dans un premier temps, à la description des mécanismes régissant l'usure du couple TA6V/UHMWPE. Les essais reproduisant la géométrie et la cinématique la plus simple (dispositif pion-disque) seront effectués en premier lieu. Le comportement des surfaces des matériaux, lorsque la configuration du frottement change (dispositif sphère-cupule) sera ensuite étudié. Les conditions électrochimiques du frottement seront aussi modifiées. L'analyse chimique et structurale des surfaces nous permettra de proposer un modèle d'usure.

Une étude similaire du comportement du couple 316L/UHMWPE sera entreprise. Nous montrerons que, suivant la configuration du contact, certains mécanismes d'usure sont favorisés. Nous en déduirons un modèle d'usure.

II.2.1. Le couple TA6V/UHMWPE

a) Dispositif pion-disque

Dans les conditions expérimentales définies au paragraphe I.4.3., on constate une usure quasi-immédiate de la surface de TA6V. Celle-ci présente les sillons de couleur noire, déjà relevés dans la littérature (figure 16). On retrouve ces mêmes particules noires incrustées dans les pions de polyéthylène (figure 16). Les profils de rugosité révèlent une abrasion de la surface de l'alliage de titane (figure 17). La profondeur des sillons peut être de l'ordre de plusieurs microns. Les mesures de Ra dans la zone de frottement après 5 400 cycles de passages de pion et pour trois essais sont portées dans le tableau 3. Le Ra croît de 0,03 à 1,8 μm environ. Les pertes de masse de l'échantillon métallique sont de l'ordre de plusieurs dizaines de milligrammes (tableau 3). On détecte également une usure de l'ordre du milligramme pour les pions de polyéthylène. Notons que, pour ne pas fausser les mesures de perte de masse du polyéthylène, les pions sont attaqués au mélange 25% HNO_3 et 5% HF (réactif d'attaque du TA6V) afin d'éliminer les particules noires incrustées dans la surface. L'usure est accompagnée d'une forte augmentation du coefficient de frottement, dès les 500 premiers cycles de passage de pion (figure 18). Avant amorçage de l'usure catastrophique, le coefficient de frottement est de l'ordre de 0,05. Puis, après 5 000 cycles, il est stabilisé entre 0,3 et 0,4 (tableau 3).

Les surfaces des disques observées au microscope électronique à balayage confirment une abrasion de la surface (figure 19). On retrouve également des copeaux de polyéthylène (figure 20) qui, une fois compactés sur la surface du disque sous l'action du passage des pions, donnent l'apparence d'un transfert plus ou moins homogène (figure 21).

Nous confirmons le transfert de polyéthylène sur le TA6V par microanalyse (microsonde à dispersion de longueur d'onde). Une mesure quantitative est délicate en raison du phénomène de charge électrique du polymère sous le faisceau pendant le comptage. L'acquisition des spectres dans les zones claires présentant ce phénomène de charge, révèle essentiellement la présence de carbone (figures 22 et 23a). Par contre, dans les zones sombres, ne donnant pas lieu à un phénomène de charge, le pic du carbone est beaucoup moins intense. Les pics du titane et de l'oxygène se dessinent nettement (figures 22 et 23b). Ces zones correspondent à un oxyde titane.

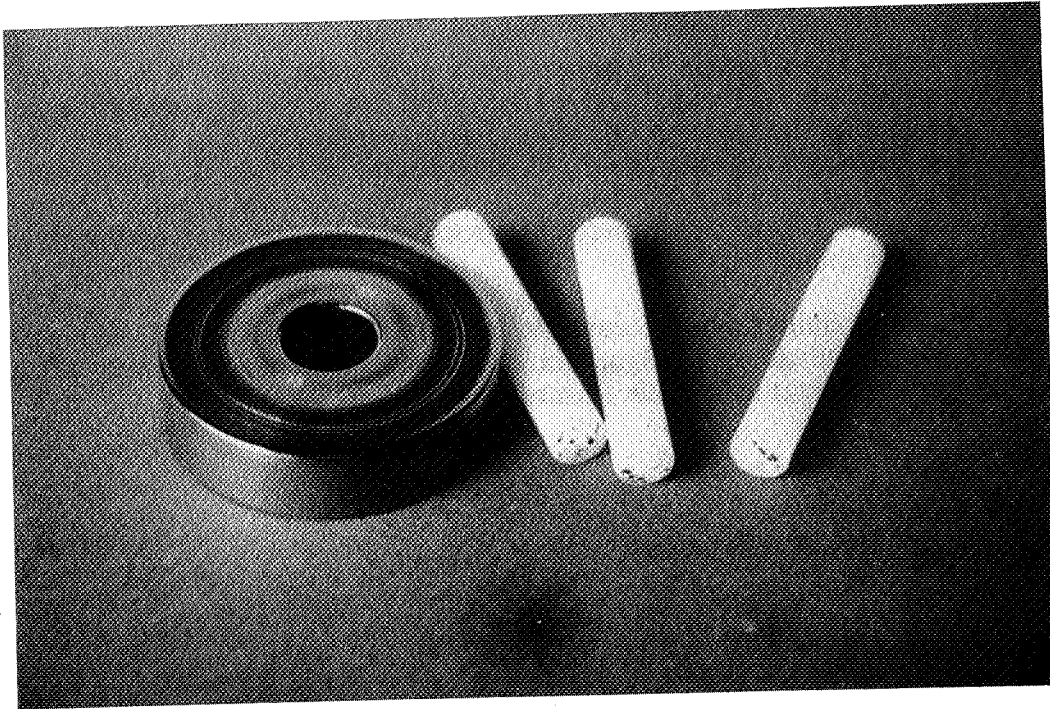


Figure 16 : Disque de TA6V et pions de UHMWPE ayant frotté 5400 cycles de passages de pion.

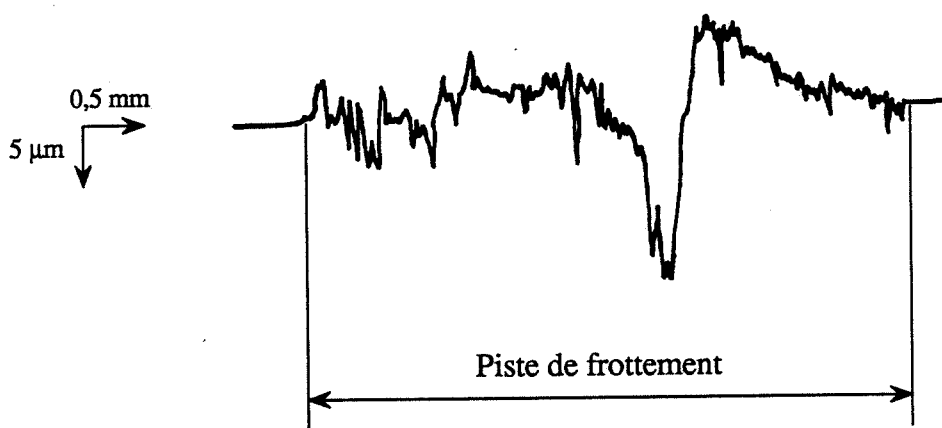


Figure 17 : Profil de rugosité d'un échantillon de TA6V après 5400 passages de pion (sens transversal).

Ra TA6V (μm)	$\Delta\text{m TA6V}$ (mg)	$\Delta\text{m PE}$ (mg)	f
1,9	12,2	0,8	0,31
1,8	49,3	1,1	0,41
1,6	22,8	0,7	0,42

Tableau 3 : Récapitulation des mesures de rugosité, de pertes de masse et de coefficient de frottement pour 3 tests de frottement (disque TA6V contre 3 pions UHMWPE).

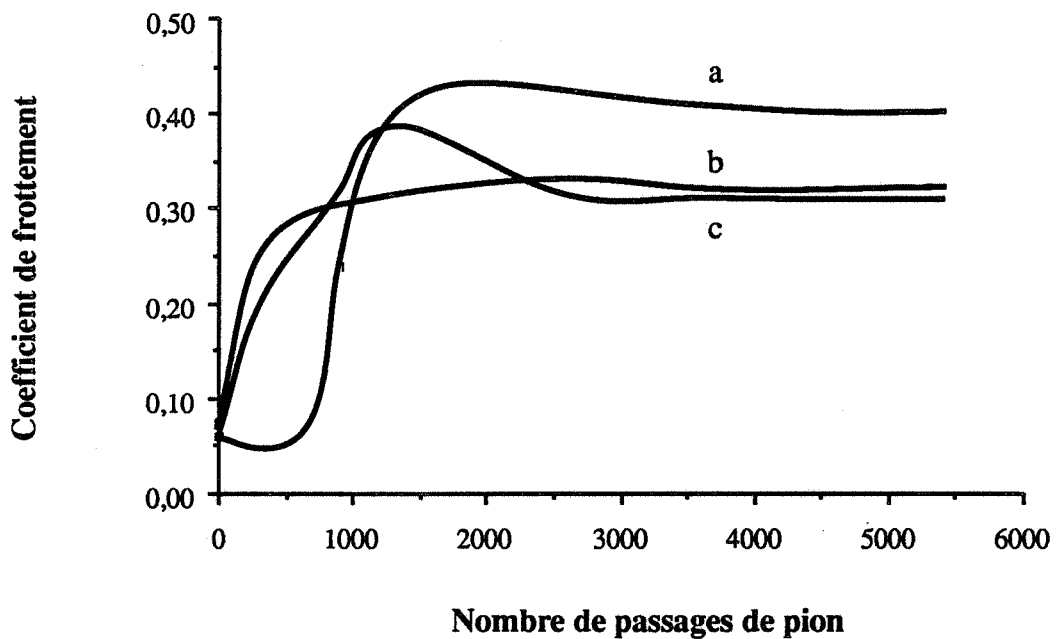


Figure 18 : Evaluation du coefficient de frottement en fonction du nombre de passages de pion (disque TA6V contre 3 pions UHMWPE).

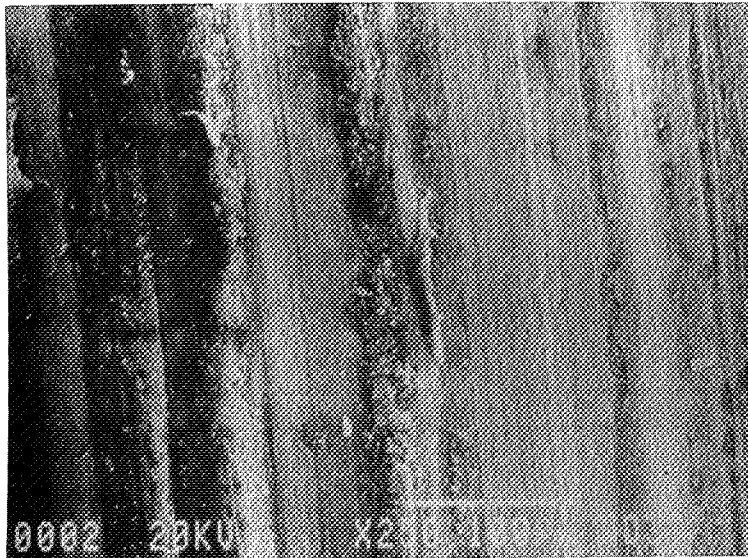


Figure 19 : Sillons d'abrasion à la surface d'un disque de TA6V après frottement contre 3 pions de UHMWPE.



Figure 20 : Copeau de polyéthylène transféré à la surface d'un disque de TA6V.

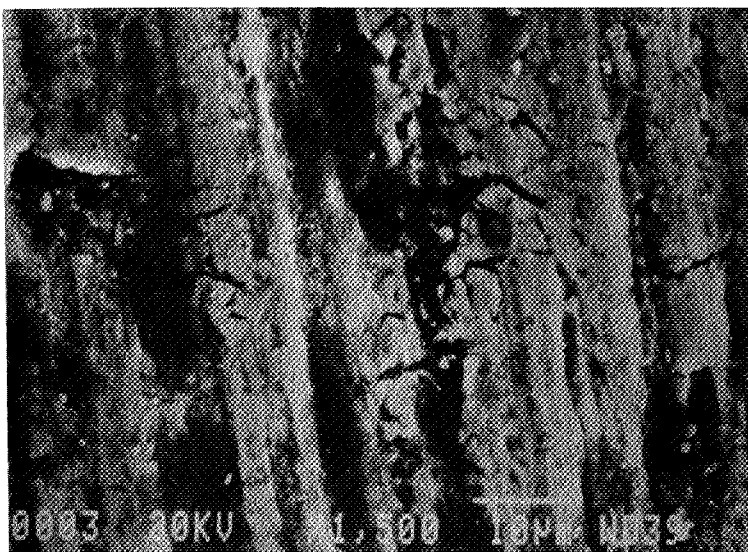


Figure 21 : Transfert de polyéthylène compacté à la surface du disque de TA6V.

Zone A

Zone B

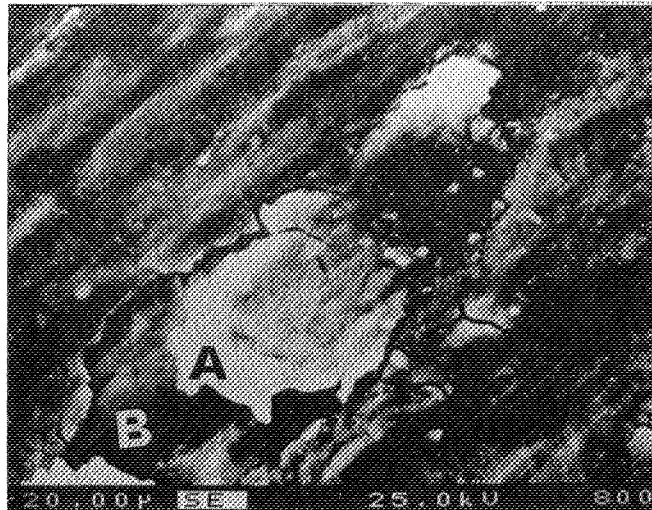
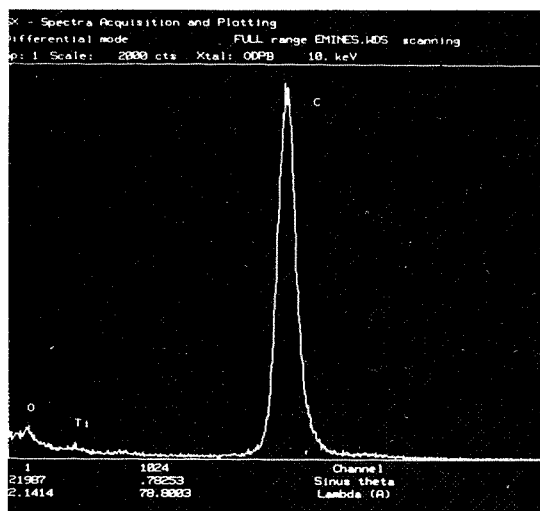
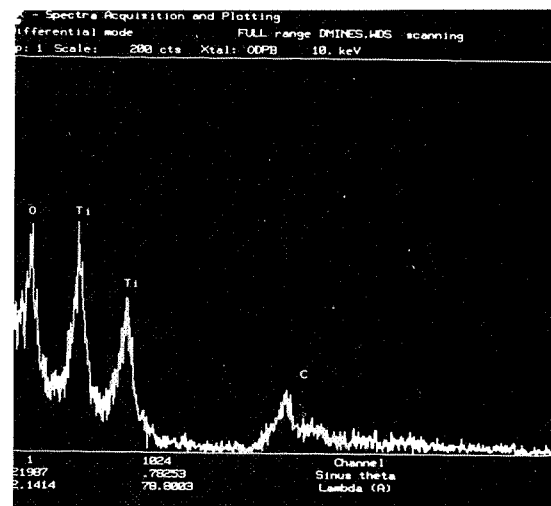


Figure 22 : Mise en évidence par microanalyse du transfert de polyéthylène sur le disque de TA6V. Vue des zones analysées : zone A (présentant le phénomène de charge), zone B (sans phénomène de charge).



a) Zone A



b) Zone B

Figure 23 : Spectres relatifs a) à la zone A, b) à la zone B.

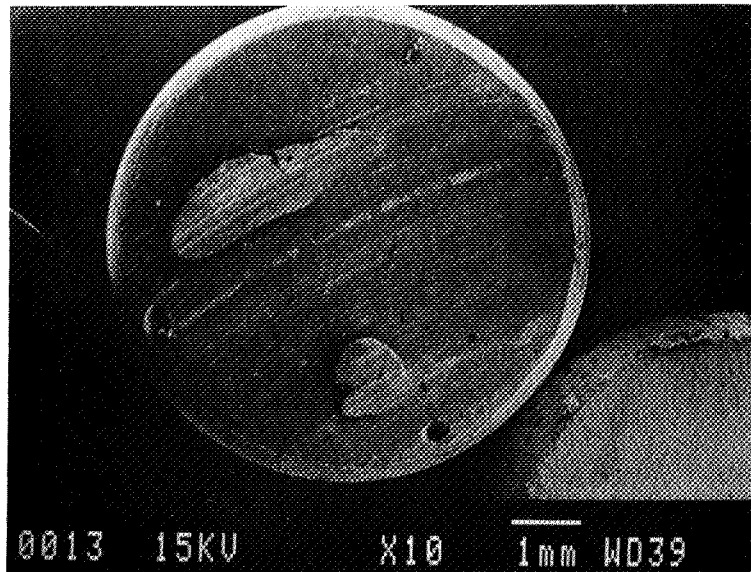


Figure 24 : Vue globale d'un pion de UHMWPE après frottement contre un disque de TA6V.

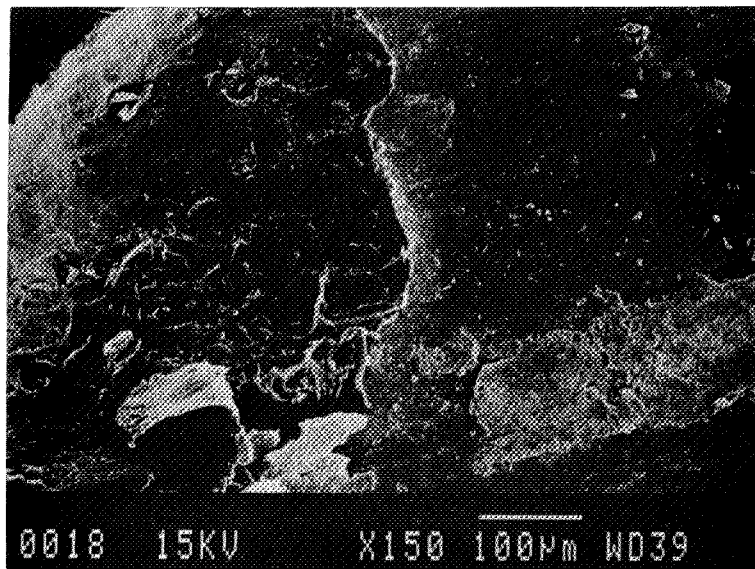


Figure 25 : Empreinte laissée dans le UHMWPE par une particule d'usure du TA6V.

Il se produit également un transfert de particules métalliques sur la surface du polymère (figure 24) comme nous l'avons vu initialement. Leur dimension peut atteindre 1 mm. Leur composition est déterminée à la microsonde (à sélection d'énergie : O et C ne sont pas comptés) soit en % en poids :

90,0%	Ti
5,3%	Al
4,7%	V

Ce qui correspond, en première approximation, à la composition de l'alliage de base.

Les spectres de diffraction des rayons X effectués sur ces débris ne présentent aucun pic. Soit la structure initiale a été détruite, soit ces particules métalliques correspondent à un agglomérat de micro-particules de TA6V plus ou moins oxydées.

Ces particules de TA6V s'incrétant dans la surface de polyéthylène sont à l'origine de l'abrasion sévère du métal. Lors du démontage des pions, elles peuvent s'éliminer du contact en laissant place à des trous dans le polymère (figure 25).

Des copeaux de polyéthylène en cours de formation sont observés à la surface des pions (figure 26). Les craquelures dans le sens transversal font penser au mécanisme de délamination sous l'action du passage répété d'aspérités du TA6V. Le pion présente aussi des zones plissées qui à plus fort grossissement semblent être craquelées dans le sens transversal (figure 27). La formation de ces plis peut correspondre au mécanisme décrit dans la littérature (figure 28)[105] ou encore à une fatigue de la surface [16]. On observe également des sillons d'abrasion produits par les aspérités de la surface métallique.

Des coupes métallographiques des disques de TA6V dans la piste de frottement montrent une déformation plastique des grains sur plusieurs microns (figures 29 et 30) et suivant la direction de frottement des pions.

Une modification de la structure superficielle du disque dans la zone de frottement est confirmée par diffraction des rayons X (figure 31). Il y a accroissement de l'intensité de la raie (002) du $Ti\alpha$ et extinction des pics du $Ti\beta$. La disparition de la phase β n'est pas suprenante. En effet, cette phase est métastable et se transforme en martensite α' , de structure peu différente de la phase α [107]. La texture de frottement obtenue ici correspond à une orientation préférentielle des plans basaux parallèlement à la surface. Ce résultat est en accord avec la littérature. Cette texture correspond en effet, à la texture de laminage du titane hexagonal compact, où la direction de glissement des plans est perpendiculaire à l'axe c [108]. De même, après abrasion d'une surface de beryllium de structure hexagonale, on constate que l'axe c de la maille est parallèle à la résultante des forces normales [46]. Les auteurs comparent cette structure à une texture de compression dont les plans (001) seraient perpendiculaires à l'axe de compression.

b) Dispositif sphère-cupule

Lorsque l'on modifie la configuration du contact et la cinématique des échantillons, l'usure de l'alliage de titane n'est plus aussi sévère. Pour les conditions définies au paragraphe I.4.2., la sphère ne présente pas les sillons d'usure catastrophique par abrasion relevés sur le disque. Elle se recouvre d'un film noir, d'apparence homogène (figure 32), dès les 100 premiers cycles de frottement. Un produit noir est également transféré au fond de la cupule (figure 33).

L'évolution du taux d'usure des cupules est représentée par la courbe de la figure 34. Pour ne pas perturber les conditions de frottement, nous n'avons pas cherché à éliminer ce 3ème corps au fond de la cupule. Les valeurs portées sur la courbe sont donc des valeurs par

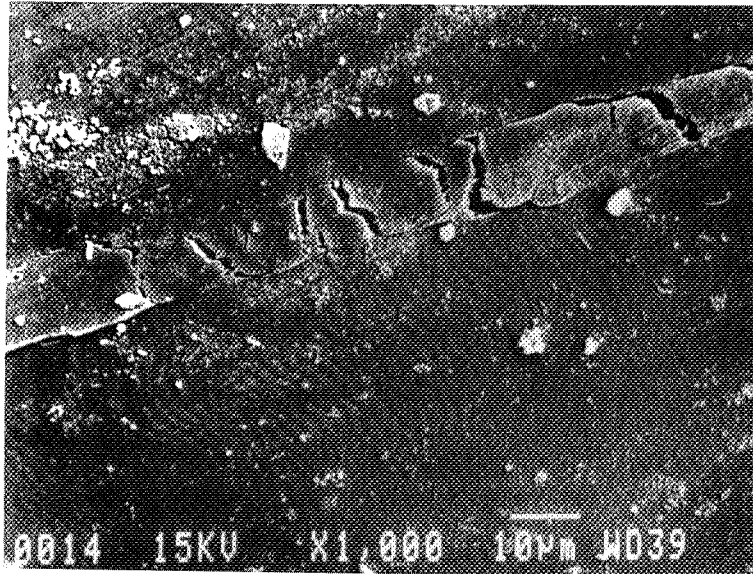


Figure 26 : Formation de copeaux et de plis à la surface d'un pion de UHMWPE après frottement contre du TA6V.

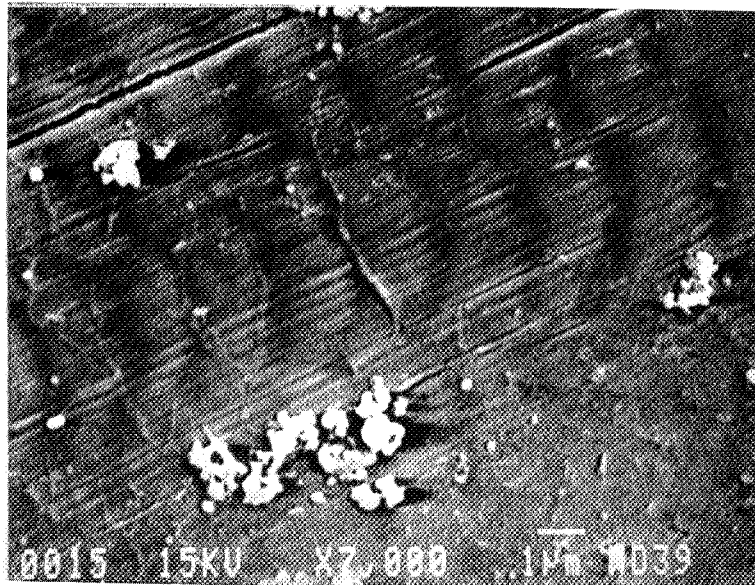


Figure 27 : Vue à plus fort grossissement des plis à la surface d'un pion de UHMWPE.

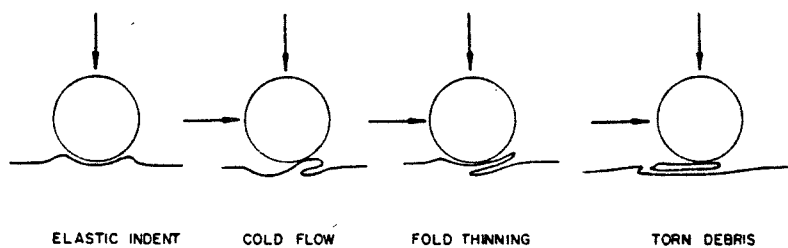


Figure 28 : Description schématique de la formation d'un pli et de la production d'un débris de polymère [105].

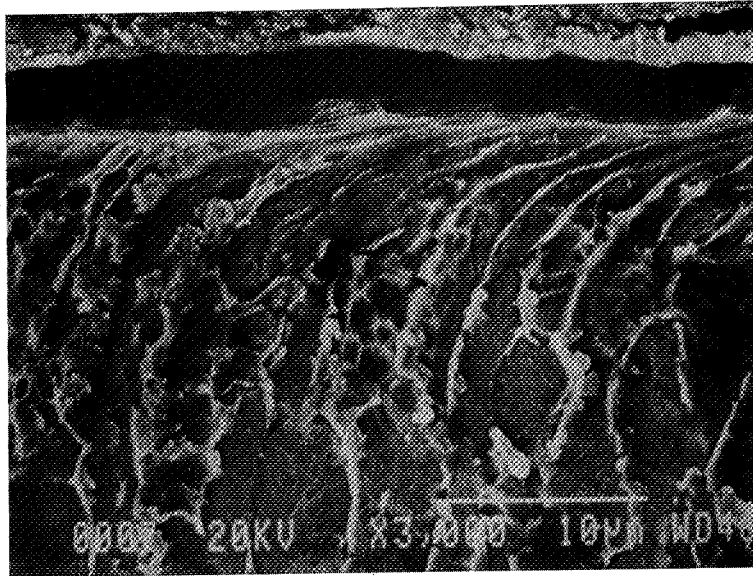


Figure 29 : Coupe dans le sens longitudinal d'un disque de TA6V après frottement contre du UHMWPE.

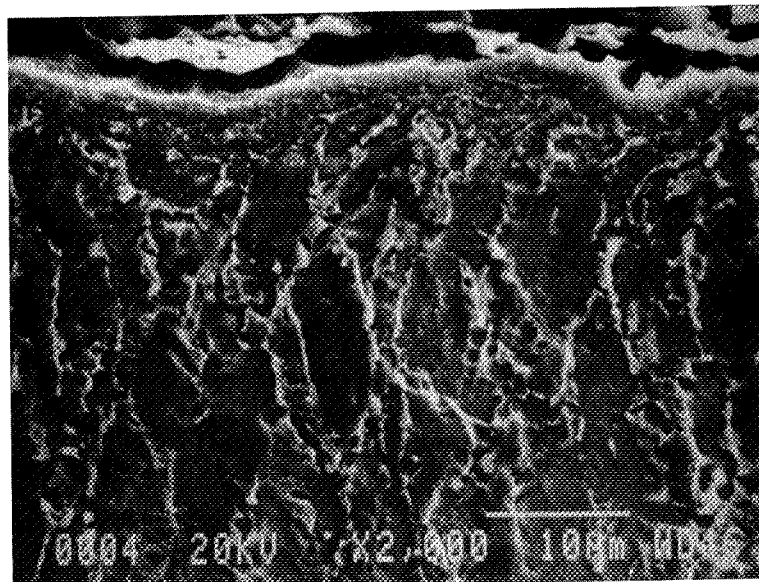


Figure 30 : Coupe dans le sens transversal d'un disque de TA6V après frottement contre du UHMWPE.

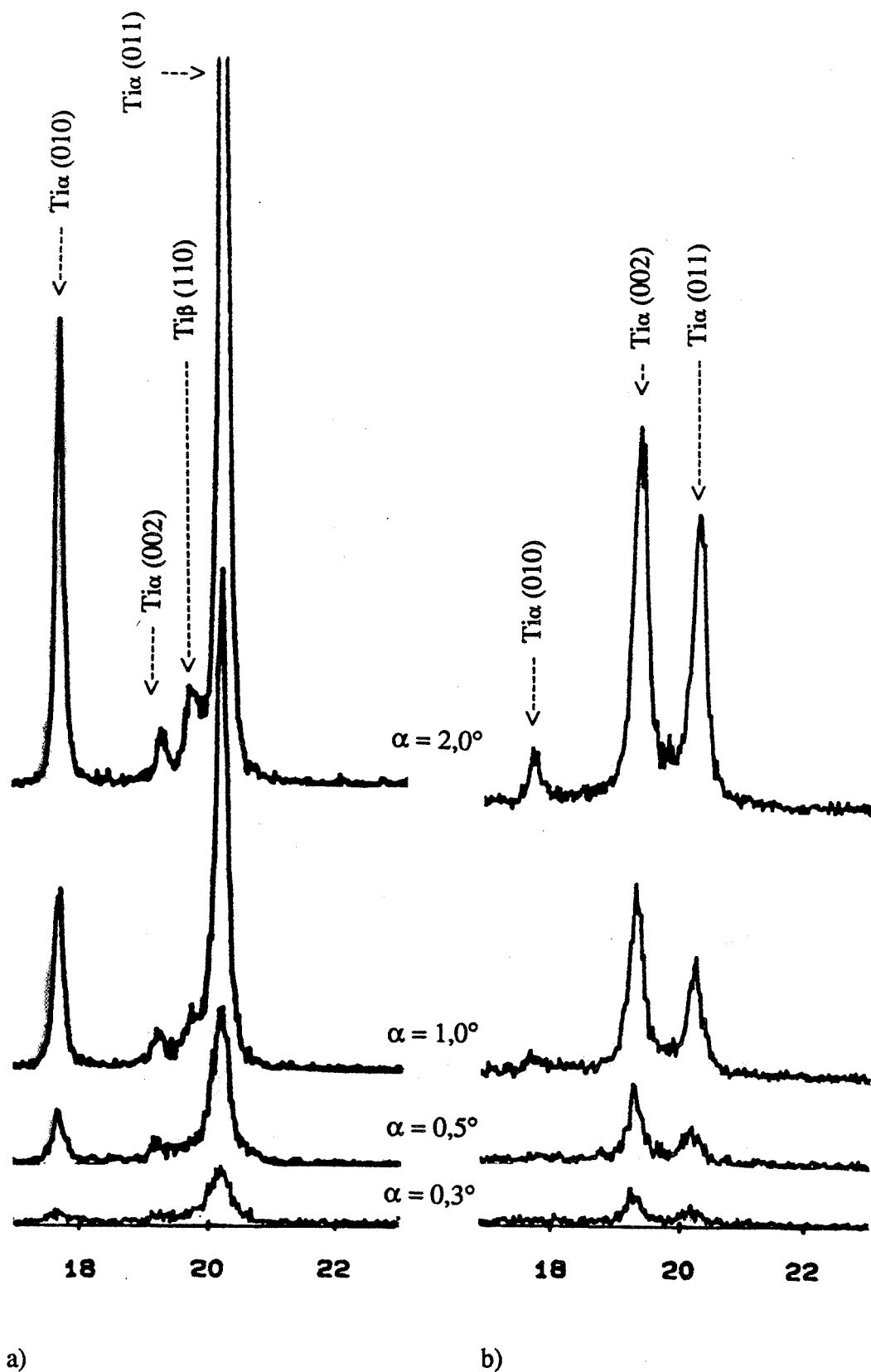


Figure 31 : Spectres de diffraction des rayons X en incidence rasante de surfaces de TA6V : a) avant frottement, b) après frottement, pour un domaine angulaire de $\theta=17$ à 23° et des incidences de $\alpha=0,3$ à $2,0^\circ$ ($\lambda=1,5418\text{\AA}$).

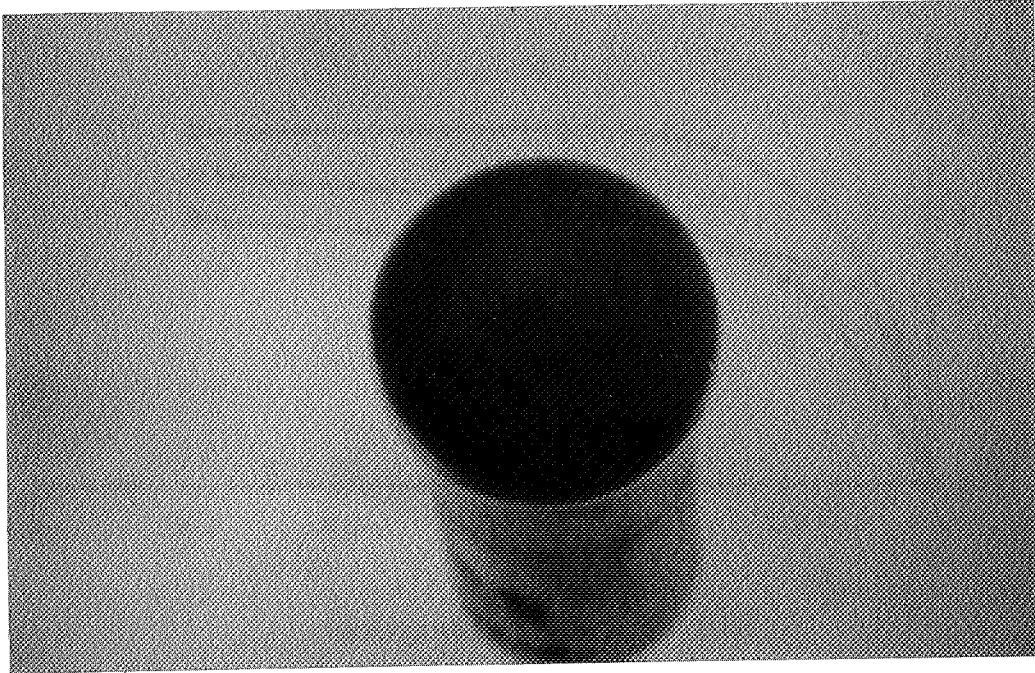


Figure 32 : Sphère de TA6V après 10^6 cycles de frottement contre une cupule de UHMWPE.

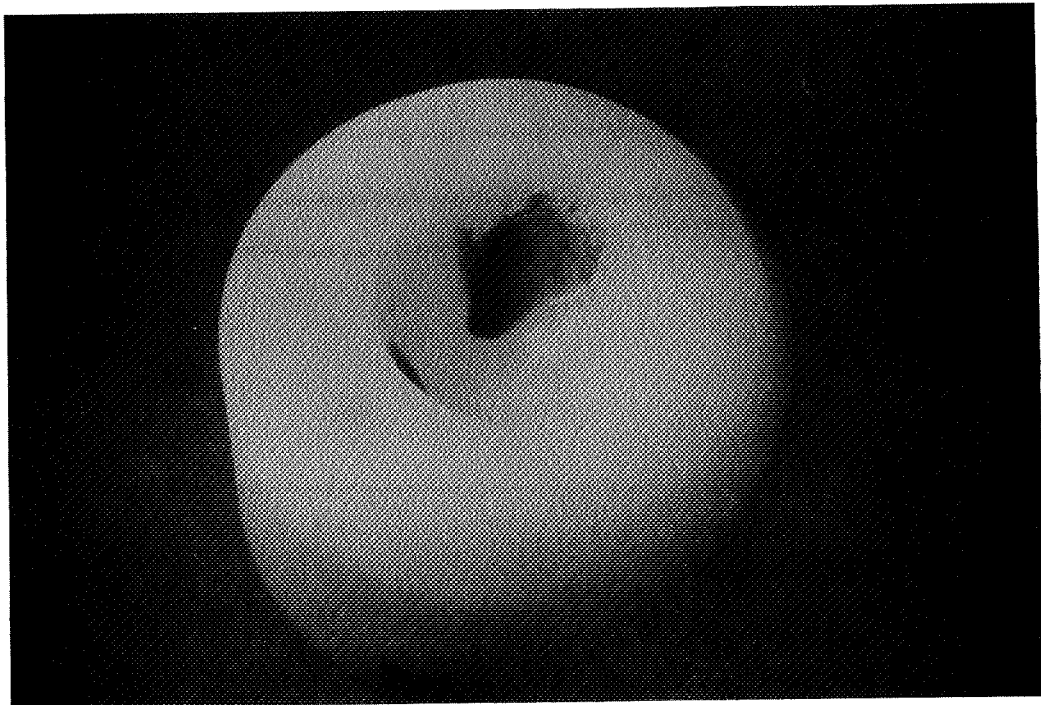


Figure 33 : Cupule de UHMWPE après 10^6 cycles de frottement contre une sphère de TA6V.

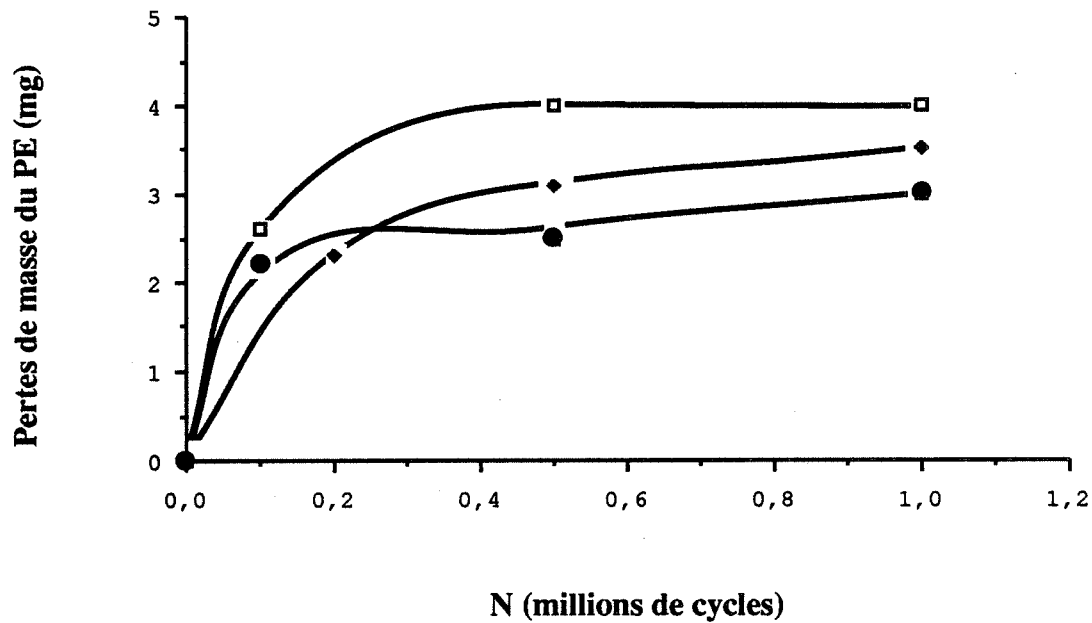


Figure 34 : Evolution des pertes de masse de cupules en UHMWPE en fonction du nombre de cycles de frottement contre des sphères de TA6V (pour 3 tests).

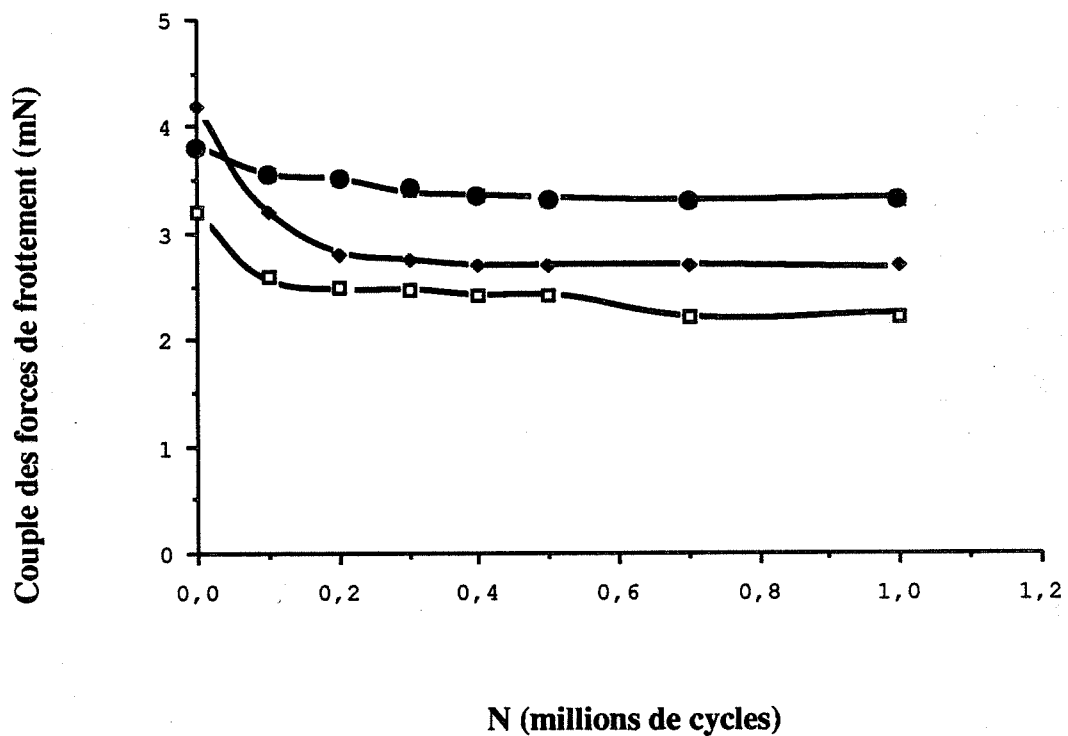


Figure 35 : Evolution du couple des forces de frottement en fonction du nombre de cycles de frottement pour le couple de matériaux (TA6V/UHMWPE) (pour 3 tests).

défaut. Toutefois, la quantité de débris noirs transférés dans la cupule semble se stabiliser dès 10^5 cycles. L'allure des courbes figure 34 traduit une usure de quelques milligrammes du polyéthylène au début du test de frottement qui se stoppe ensuite.

En fin d'essai, pour effectuer une mesure vraie des pertes de masse du polyéthylène, nous tentons d'éliminer le corps noir par immersion de la cupule dans le réactif d'attaque du TA6V. Contrairement aux pions de PE, le dépôt noir n'est pas attaqué. On peut supposer qu'il est recouvert de copeaux de polyéthylène que nous mettrons en évidence ultérieurement.

Le couple des forces de frottement croît très rapidement dans les 100 premiers cycles de frottement puis décroît progressivement et se stabilise vers une valeur de 3 mN (figure 35). L'évolution au cours du temps du coefficient de frottement suit celle des pertes de masse du polyéthylène. L'élévation initiale du coefficient de frottement correspond à l'établissement du corps noir à la surface de la sphère.

Les relevés de rugosité des sphères conduisent à une augmentation du Ra. Il passe de 0,02-0,04 μm à 0,2-0,4 μm après 10^6 cycles. Cette dernière valeur est, toutefois, nettement inférieure au Ra relevé sur les disques (1,8 μm).

Les observations au MEB attestent également d'un état de surface beaucoup moins perturbé (figure 36). La surface est recouverte d'un film discontinu que nous identifierons par la suite. L'effet de charge sous le faisceau, comparable à celui relevé sur le disque, permet d'ores et déjà de suspecter un transfert de polyéthylène. Certaines zones révèlent la présence de sillons d'abrasion croisés (figure 37), généralement de dimensions inférieures à celles des sillons observés sur le disque. Des sillons plus larges et plus profonds (figure 38) sont toutefois visibles, mais leur nombre est limité.

En ce qui concerne la surface de polyéthylène, on constate de nombreuses écailles s'accumulant au fond de la cupule (figure 39). Il semble très probable que ces écailles soient le résultat du compactage de particules de PE plus petites (figure 40). Comme pour la surface des pions, on retrouve les phénomènes de polissage et d'abrasion, mais dans une moindre mesure (figure 41). Des écailles de grandes dimensions masquant la majeure partie de la surface de la cupule, aucune fissure ou fracture n'a pu être mise en évidence.

Une coupe métallographique de la sphère ne révèle pas de déformation plastique des grains sous l'action du frottement (figure 42).

Cependant, une texture de frottement est décelée par diffraction des rayons X. Elle est comparable à celle relevée sur le disque (figure 43). Néanmoins, si l'on compare le rapport des intensités des raies (002)/(011) du Ti α , il semble que l'effet de texture soit moins marqué sur la sphère que sur le disque (tableau 4). Ce résultat est à prendre avec une certaine réserve compte tenu du peu de signification d'une incidence α fixe sur une surface sphérique. L'extinction de la phase β du titane est aussi détectée.

La question qui se pose maintenant est l'identification du corps formé sur la sphère ainsi que celui transféré dans la cupule.

Les prises de vues au MEB de la surface de la sphère montrent qu'il présente un aspect discontinu. La coupe d'une sphère, même par fracture de l'échantillon (figure 44), ne fait pas apparaître ce transfert. On en déduit qu'il doit être très fin.

Une comparaison par SDL de la composition chimique des couches superficielles d'une sphère avant frottement et après 10^6 cycles a donc été entreprise (figure 45). On constate après frottement un enrichissement en surface de la teneur en C et O. L'épaisseur de couche n'est pas plus importante que la couche d'oxyde naturelle : quelques dizaines d'angstroms. Il est donc raisonnable de supposer que ce film noir est constitué de particules d'oxyde, essentiellement d'oxyde de titane, mélangées à des copeaux de polyéthylène.

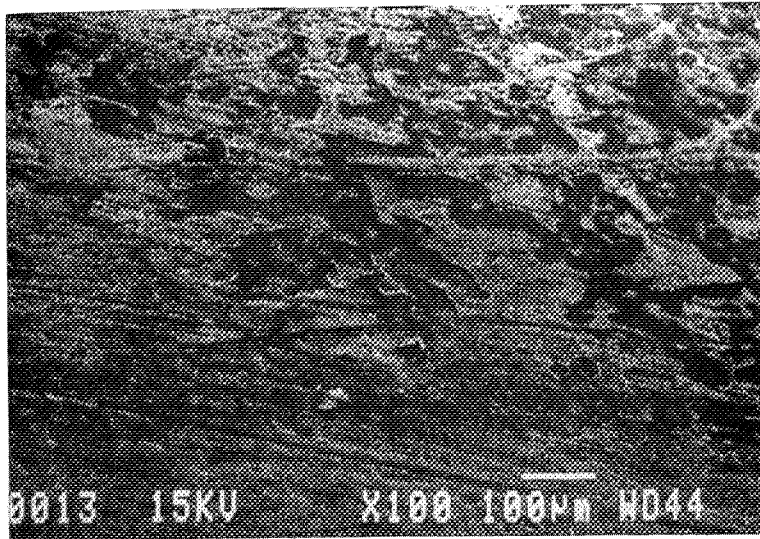


Figure 36 : Film recouvrant une sphère de TA6V après 10^6 cycles de frottement contre une cupule de UHMWPE.

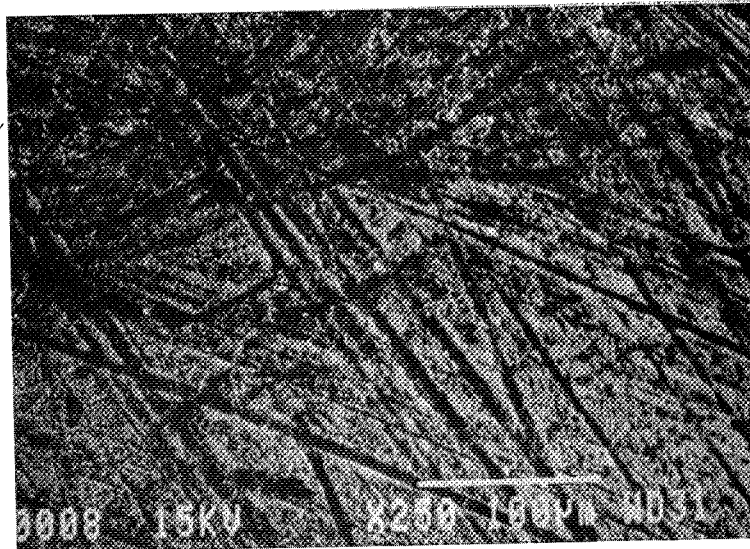


Figure 37 : Sillons d'abrasion croisés à la surface d'une sphère de TA6V.

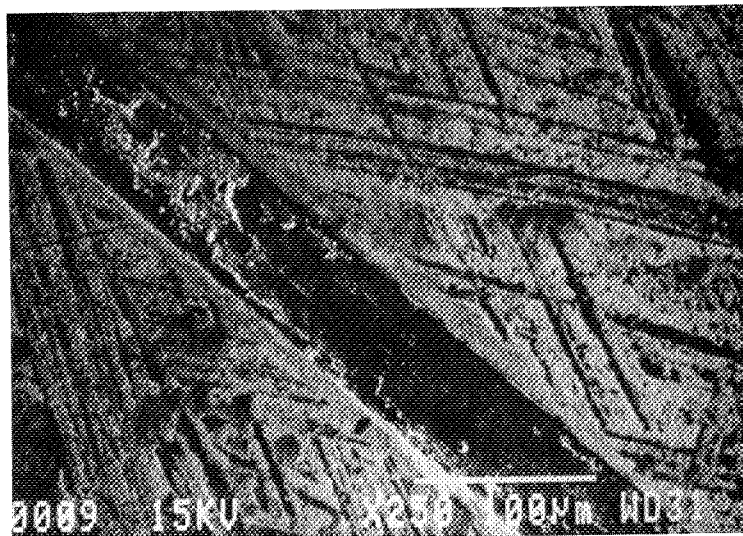


Figure 38 : Sillon d'abrasion profond à la surface d'une sphère de TA6V.

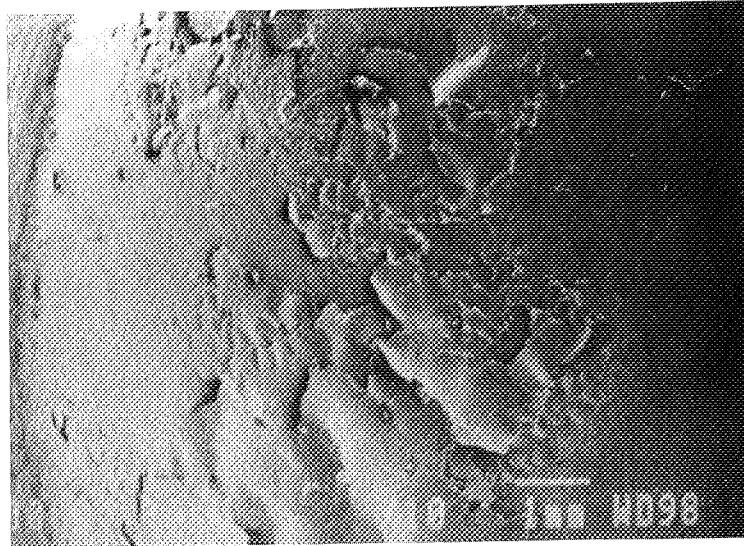


Figure 39: Vue globale d'une cupule de UHMWPE après frottement contre le TA6V.

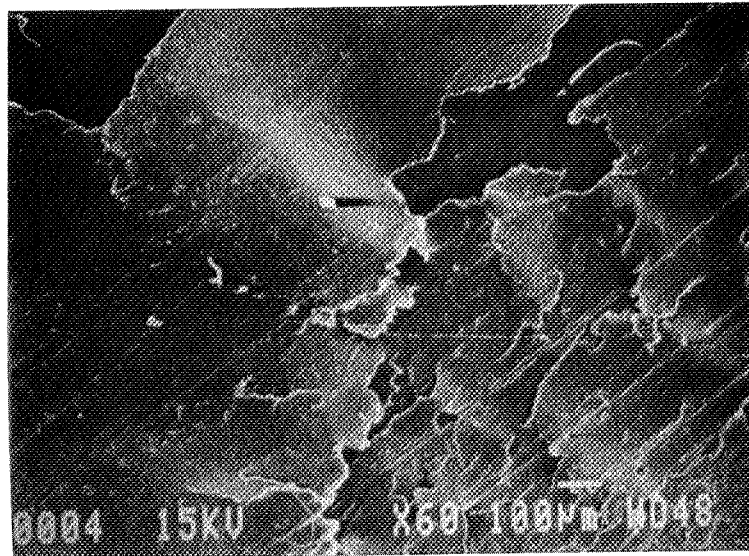


Figure 40: Ecailles de polyéthylène en fond de cupule après frottement contre le TA6V.

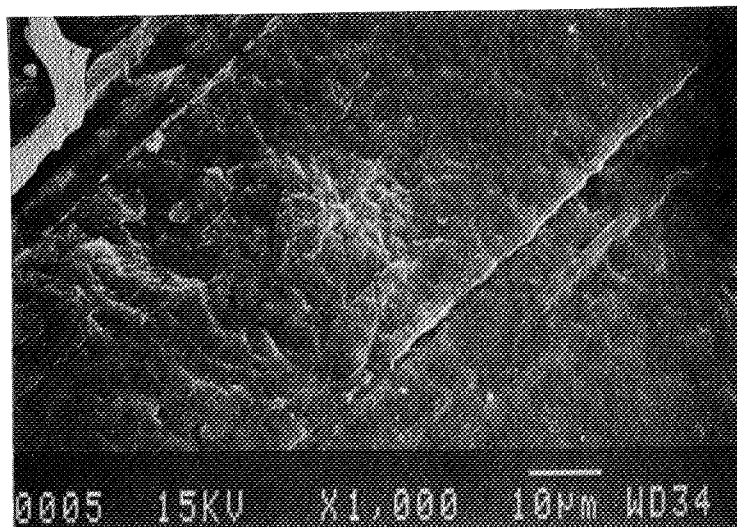


Figure 41: Zone polie en fond de cupule par le frottement contre le TA6V.

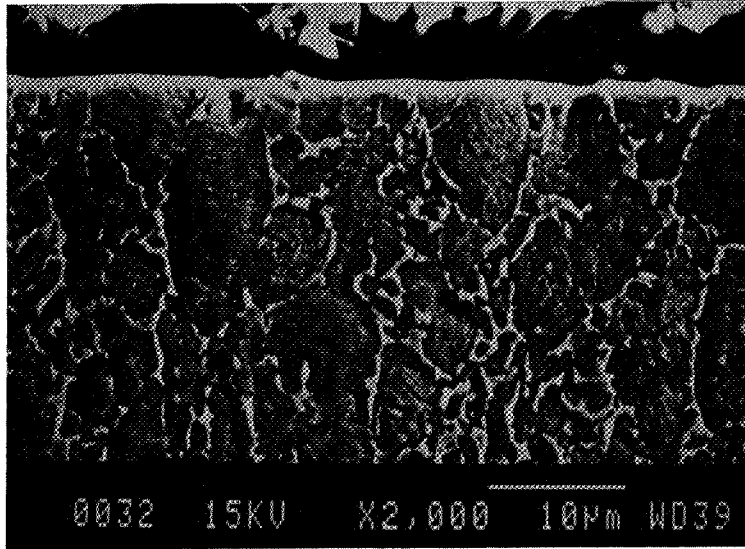


Figure 42 : Coupe métallographique d'une sphère de TA6V après 10^6 cycles de frottement contre une cupule de UHMWPE.

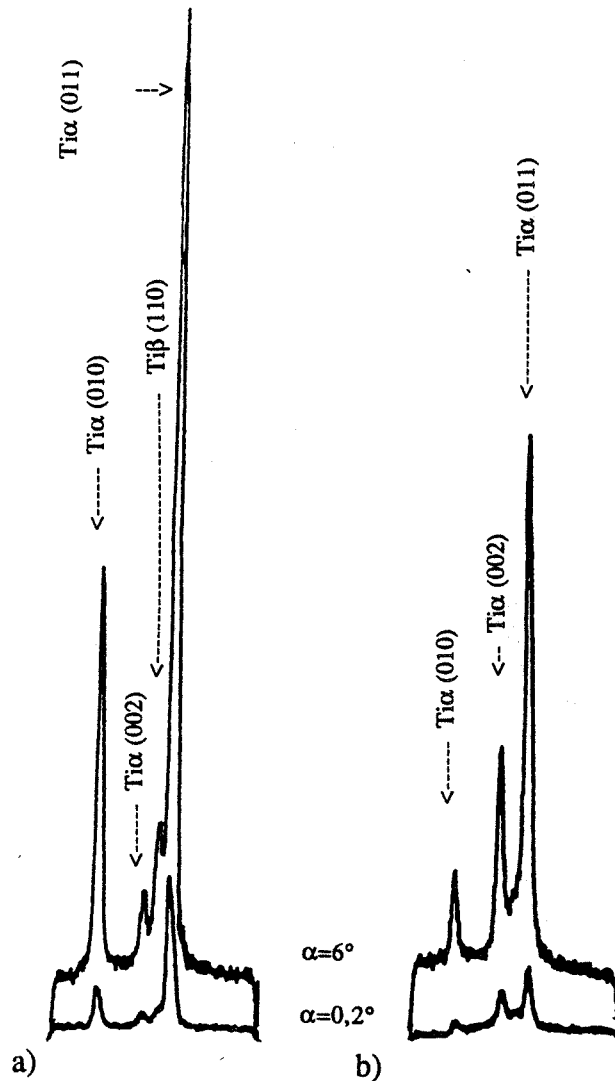


Figure 43 : Spectres de diffraction des rayons X au sommet d'une sphère : a) avant b) après frottement, pour 2 incidences ($0,2^\circ$ et 6°) dans le domaine angulaire $2\theta=38$ à 52° ($\lambda=1,789$ raie $K\alpha$ du Co).

	Disque		Sphère	
	non frotté	frotté	non frotté	frotté
$\frac{I(002)}{I(011)}$	0,15	2,6	0,09	0,64

Tableau 4 : Comparaison des rapports d'intensité des raies (002) et (011) du $Ti\alpha$ avant et après frottement sur un disque et une sphère de TA6V.

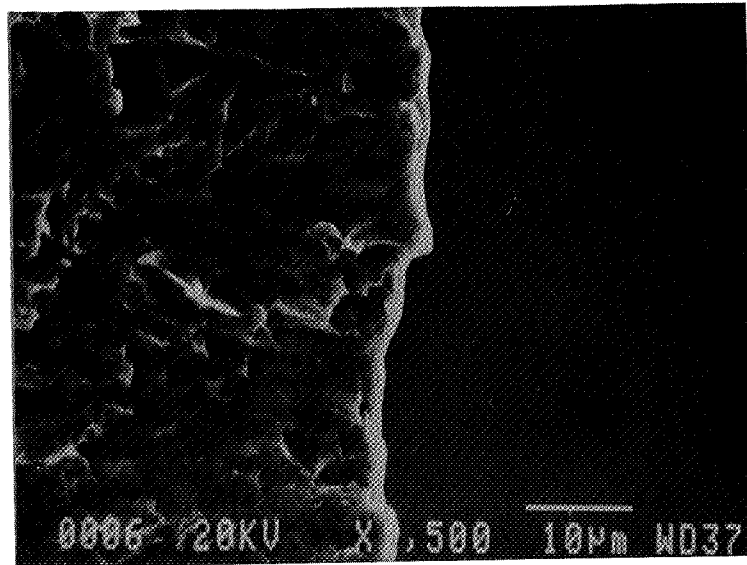


Figure 44 : Coupe par fracture d'une sphère de TA6V après frottement au niveau de la surface.

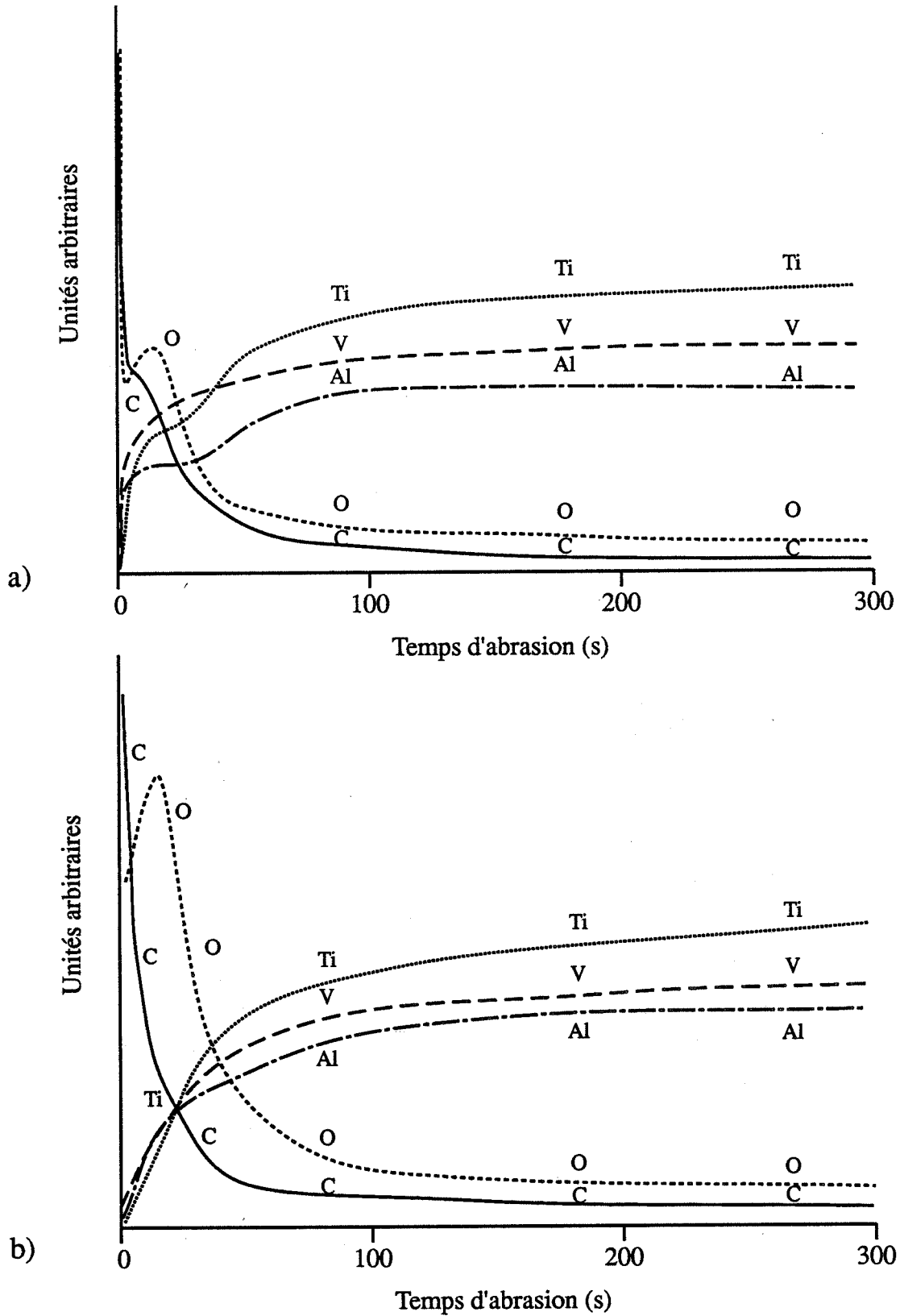


Figure 45 : Spectres SDL de surfaces de sphères de TA6V : a) échantillon témoin non frotté, b) sphère à 10⁶ cycles de frottement contre du UHMWPE.

L'analyse à la microsonde confirme une augmentation de la teneur en oxygène de la surface après frottement. Par contre, on ne détecte pas d'accroissement de la quantité de carbone en surface (figure 46). En effet, le dosage chimique du carbone est délicat car il est difficile de faire la part du carbone provenant du polyéthylène de celui issu de la pollution.

Afin de préciser l'adhérence de ce corps noir à la sphère, nous avons effectué une réplique d'une portion de la surface de l'échantillon. Après arrachement, on retrouve des débris noirs peu homogènes collés sur la réplique (figures 47 et 48). L'aspect de la sphère n'a pas changé dans la zone où la réplique a été effectuée. Seule la partie la moins adhérente a été enlevée. L'analyse à la microsonde des particules récupérées révèle la présence de titane ainsi que d'aluminium et de vanadium, comme dans le cas des débris noirs incrustés à la surface des pions de polyéthylène.

Le transfert de polyéthylène sur le TA6V, n'a pas pu être mis en évidence par microanalyse. En revanche, une attaque au mélange (HNO_3, HF) d'une sphère de TA6V, nous a permis de récupérer après dissolution de la surface métallique des micro-particules de polyéthylène (figure 49). Les dimensions des copeaux de polyéthylène varient de 10 à 100 μm . Le transfert de polyéthylène à la surface du TA6V est ainsi confirmé.

Une analyse chimique par ESCA a été effectuée sur le fond d'une cupule après frottement. L'échantillon est prélevé dans une zone correspondant au transfert du 3ème corps noir. En surface, seuls les pics relatifs au carbone et à l'oxygène sont visibles. Aucune trace de titane n'est détectée (tableau 5). Après l'abrasion de la surface par des ions argon sur une épaisseur estimée à 10 μm , le pic de l'oxygène est modifié (figure 50). Il est assimilable à la résultante de deux pics. Un premier, centré vers 531,9 eV, correspond à l'oxygène lié à l'hydrogène ou au carbone et que l'on retrouve sur la surface de polyéthylène avant abrasion (figure 50). Un second centré vers 530,6 eV est identifié à l'oxygène lié au titane. Le signal du titane est en effet visible (figure 50). Il correspond à la superposition du signal

du TiO_2	El (2p _{3/2})=458,5 eV
	El (2p _{1/2})=464,2eV
et du Ti	El(2p _{3/2})=453,8eV
	El(2p _{1/2})=459,9eV

mais en quantité moindre.

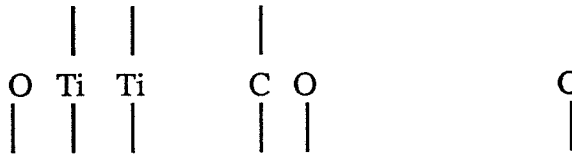
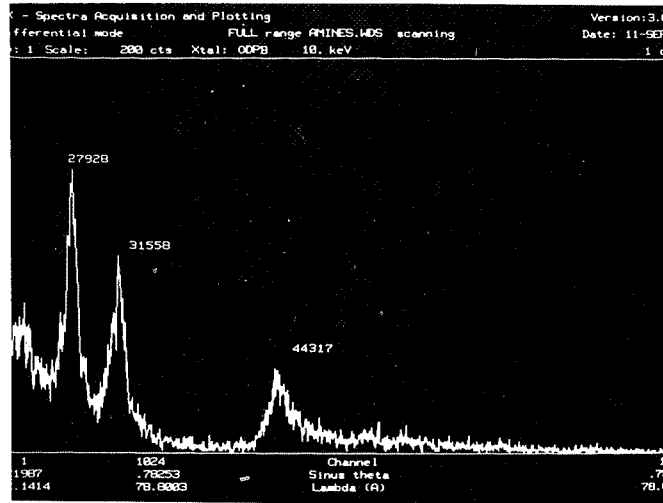
Le transfert noir correspond donc essentiellement à l'oxyde de titane. Il n'est pas réparti sur toute la surface analysée. Nous considérerons donc avec une certaine réserve l'analyse semi-quantitative présentée dans le tableau 5. Cependant, compte tenu de la faible quantité de titane relevée (3% environ), il est normal que l'on ne détecte pas de vanadium et d'aluminium.

Ces mesures ESCA montrent que le transfert du métal vers le polymère s'effectue dans les premiers stades du frottement. Ce transfert métallique est ensuite enrobé dans les particules de polyéthylène expliquant que l'on ne puisse éliminer le corps noir piégé dans la cupule par simple immersion dans la réactif d'attaque du TA6V.

Les tests effectués sur les deux dispositifs de frottement montrent que l'on a une dégradation plus ou moins importante de la surface du TA6V par le frottement du UHWMWPE. Cette dégradation conduit à la formation d'un 3ème corps noir que nous avons identifié comme étant essentiellement de l'oxyde de titane TiO_2 mélangé à des débris de polyéthylène. On peut également retrouver dans ce 3ème corps de l'aluminium et du vanadium. Ce 3ème corps est transféré sur les deux surfaces antagonistes. Son aspect varie d'un dispositif à l'autre.

Sur le dispositif pion-disque, des agglomérats de TiO_2 et de TA6V, de l'ordre du millimètre, s'incrustent dans le polyéthylène entraînant l'abrasion importante du métal. Ils peuvent se retransférer à la surface du disque et se mélanger au transfert de PE adhérent à la surface de TA6V.

a)



b)

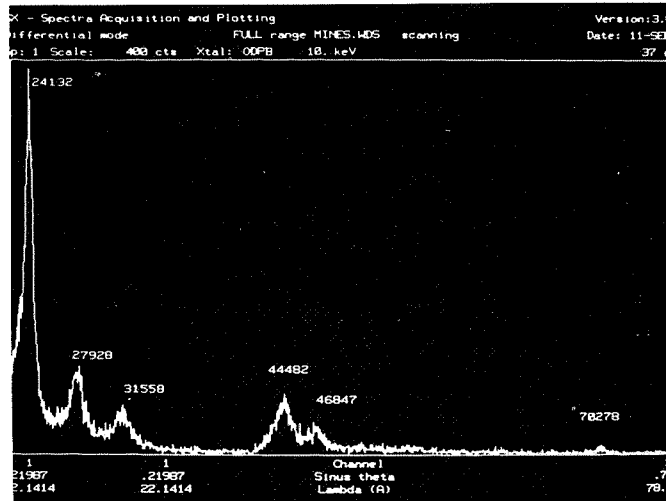


Figure 46: Analyse à la microsonde d'une surface de sphère de TA6V a) avant frottement, b) après frottement.

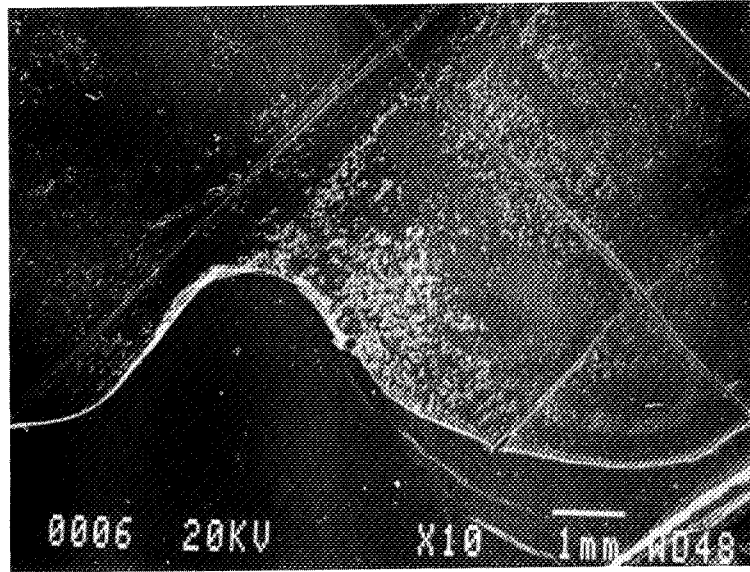


Figure 47 : Vue globale d'une réplique extractive effectuée sur une sphère de TA6V après frottement.

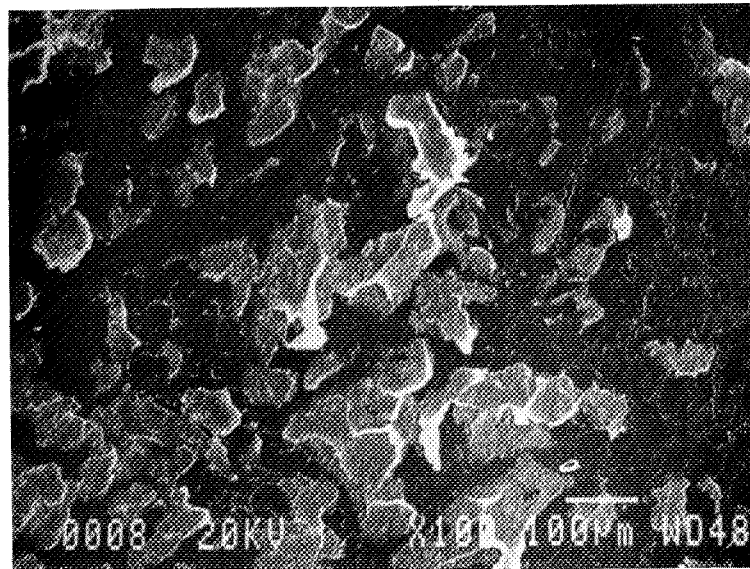
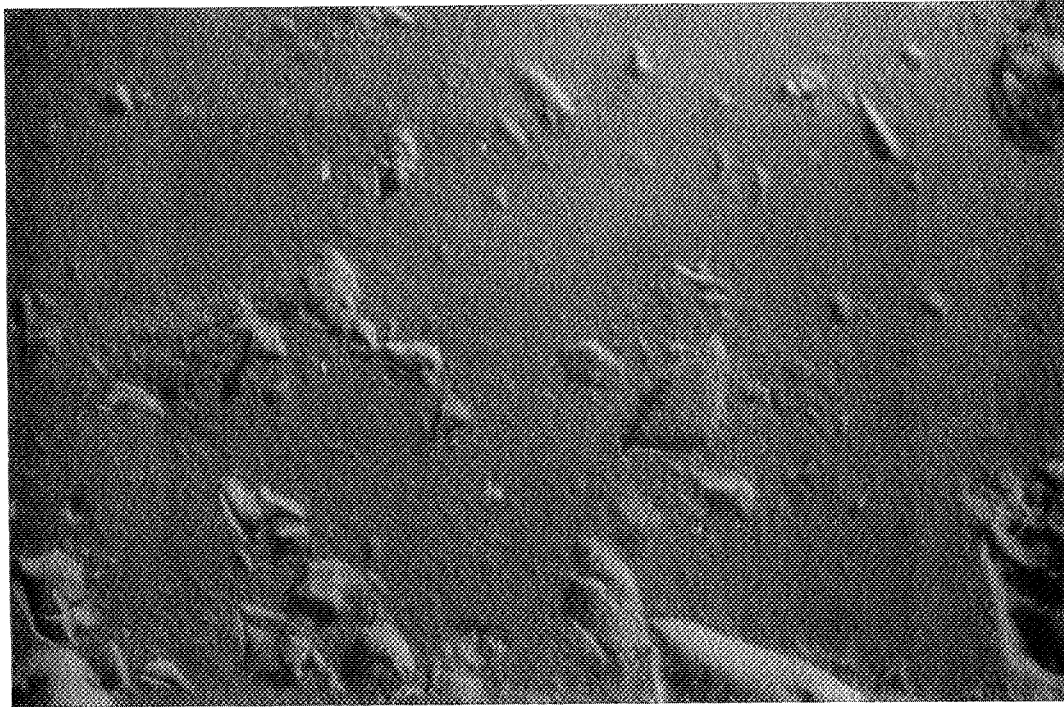


Figure 48 : Débris du 3ème corps récupérés sur la réplique.



100 μm

a)



100 μm

b)

Figure 49 : Ecailles de UHMWPE récupérées de la surface d'une sphère de TA6V après attaque au mélange (HNO_3, HF) de celle-ci. Vue par transparence au microscope optique : a) en lumière polarisée, b) en lumière ordinaire.

		Avant abrasion	Après 10 μm abrasion
		Energies de liaisons (eV)	
	type de liaison		
C1s	(C-C/C-H)	284,6	284,6
O1s	(O-C/O-H)	531,9	531,9
	(TiO ₂)	—	530,6
Ti	2p _{3/2}	—	458,3
	2p _{1/2}		463,8
	(oxyde)		
		Aires normalisées	
C1s	(C-C/C-H)	28 284,1	59 352,4
O1s	(O-C/O-H)	1 758,5	19 979
	(TiO ₂)	—	41 174
Ti	(oxyde+métal)	—	14 404
		Concentration (%)	
$\frac{\text{Co}}{\text{Cc}}$	(O-C/O-H)	2,4	14,8
	(TiO ₂)	—	<u>29,7</u>
			44,5
$\frac{\text{CTi}}{\text{Cc}}$	(oxyde+métal)	—	3,3

Tableau 5 : Analyse ESCA en fond de cupule après 10⁶ cycles de frottement contre une sphère de TA6V.

Sur le dispositif sphère-cupule, les particules de TiO_2 et de TA6V transférées dans la cupule sont plus facilement enrobées et compactées dans des écailles de PE. Elles ne jouent donc plus de rôle d'abrasif. La surface de la sphère est recouverte d'un film discontinu d'oxyde de titane et de polyéthylène dans lequel de fins sillons d'abrasion se croisent. Une fois ce film protecteur formé, l'usure du TA6V est réduite. L'endommagement des sphères de TA6V est nettement moins important que celui des disques. Nous retrouvons ici certaines contradictions de la littérature et nous allons maintenant mettre en évidence le phénomène à l'origine de cette différence.

c) Mise en évidence du rôle du 3ème corps

Par quelques essais simples, on peut reproduire sur les sphères, les sillons catastrophiques d'abrasion des disques. Si l'on supprime l'un des mouvements de rotation de la cupule, le film noir ne se forme plus et les sillons caractéristiques des disques sont observés (figure 51).

La combinaison des mouvements croisés permet le piégeage des débris métalliques abrasifs dans les rugosités de la surface métallique. Lorsqu'une particule d'usure est formée au cours de l'un des mouvements, dont le mécanisme reste encore à préciser, elle est piégée dans un sillon dû aux mouvements orientés dans les autres directions. Par contre, lors d'un mouvement unidirectionnel, rien ne peut stopper l'entraînement et la formation du 3ème corps dans le contact. Il se développe alors des anneaux noirs de débris d'usure, déjà observés dans la littérature [96], et dont la largeur croît avec le nombre de cycles de frottement. Nous vérifions alors ce phénomène par un essai longue durée sur le dispositif pion-disque.

Des mesures de pertes de masse et de rugosité du disque de TA6V sont effectuées au cours du temps. Pour ne pas modifier la coïncidence des surfaces en contact, les pions ne sont pas démontés. Les résultats sont résumés sur le tableau 6. Au bout d'une centaine de cycles de frottement, l'usure est encore négligeable (0,2 mg). Seule une légère augmentation du Ra est mesurable, bien qu'aucun sillon d'abrasion ne soit détecté (figure 52). Puis, à partir de 1000 cycles environ, l'usure est amorcée (2,3 mg) (figure 53) avec augmentation du coefficient de frottement (de 0,2 à 0,3) (figure 54) et du Ra (0,70 μm). Il y a apparition des premiers sillons d'abrasion à la surface du disque (figure 52). Au-delà, on relève une augmentation du nombre des sillons formés ainsi que leur approfondissement. L'évolution du taux d'usure en fonction du nombre de cycles ou de la distance de frottement suit alors la loi linéaire de l'usure abrasive (figure 53) :

$$V = k \cdot \frac{P \cdot L}{H}$$

Après la période de rodage des surfaces et de déclenchement de l'usure où le coefficient de frottement croît, on note une nette diminution du coefficient de frottement qui se stabilise vers 0,2 (figure 54). Une fois le 3ème corps formé, on peut penser que le frottement se fait sur un tapis de débris. Cette lubrification solide peut alors expliquer la diminution des forces de frottement.

Nous attribuons donc l'origine de l'usure catastrophique des disques, au piégeage dans les pions de polyéthylène, des débris de TiO_2 plus durs (9 à 12 GPa) [95] que le substrat (la mesure expérimentale de la dureté Vickers du TA6V est de l'ordre de 300 kg/mm^2 , soit 3 GPa). Ce 3ème corps, incrusté dans les pions, contrôle l'abrasion du disque.

Si l'on supprime le 3ème corps du contact de l'essai précédent, en substituant aux pions de PE des pions neufs par exemple, on ne détecte plus aucune usure du disque, même après 54000 passages de pion. On constate que le mécanisme d'abrasion du TA6V a été stoppé.

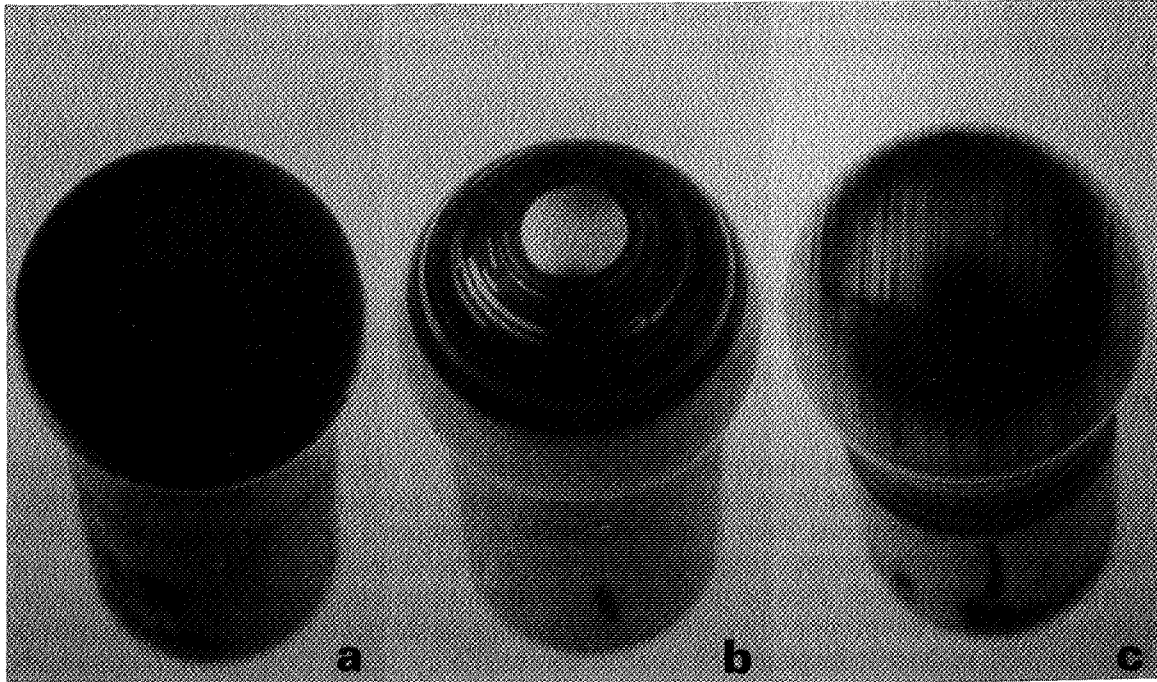


Figure 51 : Influence du mouvement relatif des échantillons sur l'usure des sphères de TA6V.
 a) Mouvements croisés (oscillations et battements)
 b) Oscillations seules.
 c) Battements seuls.

Nombre de passages de pions	temps (mn)	Δm TA6V (mg)	Ra TA6V (μm)
0	0	0	0,03
90	1	0,2	0,13
1350	15	2,3	0,70
2700	30	1,5	0,50
5400	60	3,2	0,5
10800	120	4,0	0,60
48600	540	19,2	1,8
86400	960	38,9	3,0

Tableau 6 : Evolution de la perte de masse et du Ra du TA6V en fonction du nombre de cycles de frottement.

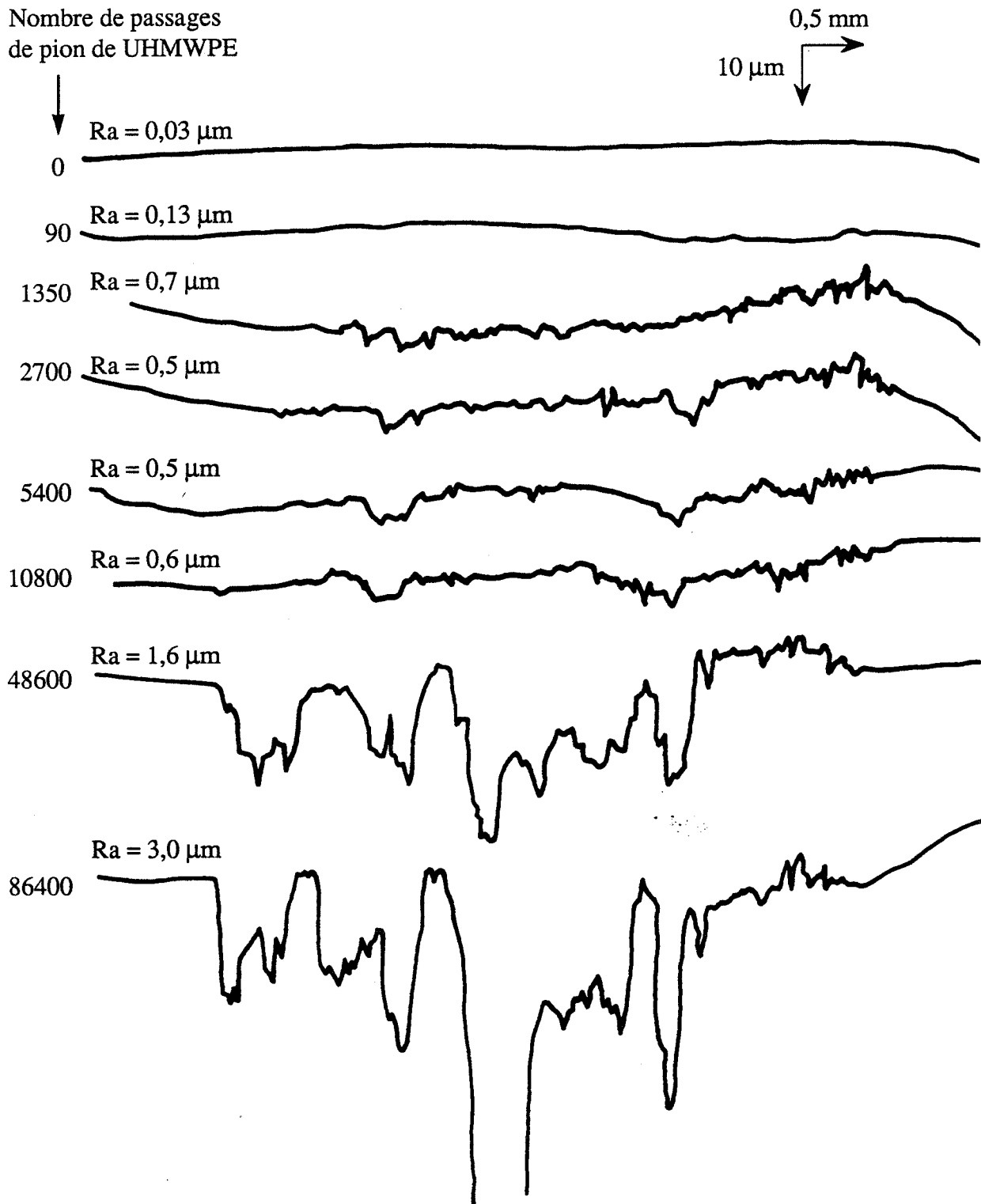


Figure 52 : Evolution des profils de rugosité de disques de TA6V en fonction du nombre de passages de pion de UHMWPE.

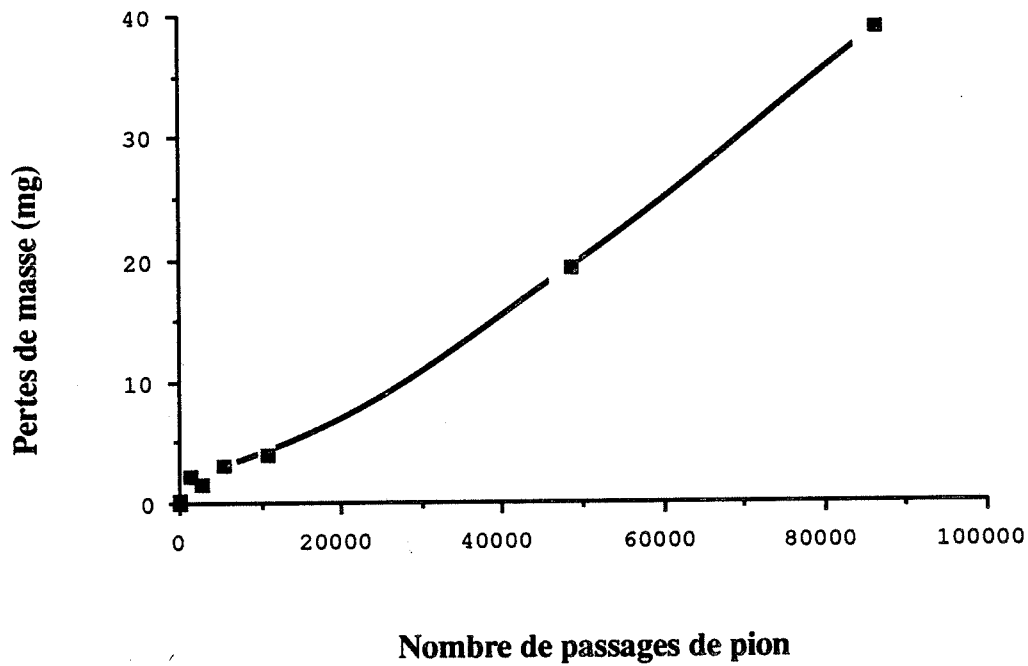


Figure 53 : Evolution des pertes de masse d'un disque de TA6V en fonction du nombre de passages de pion de UHMWPE.

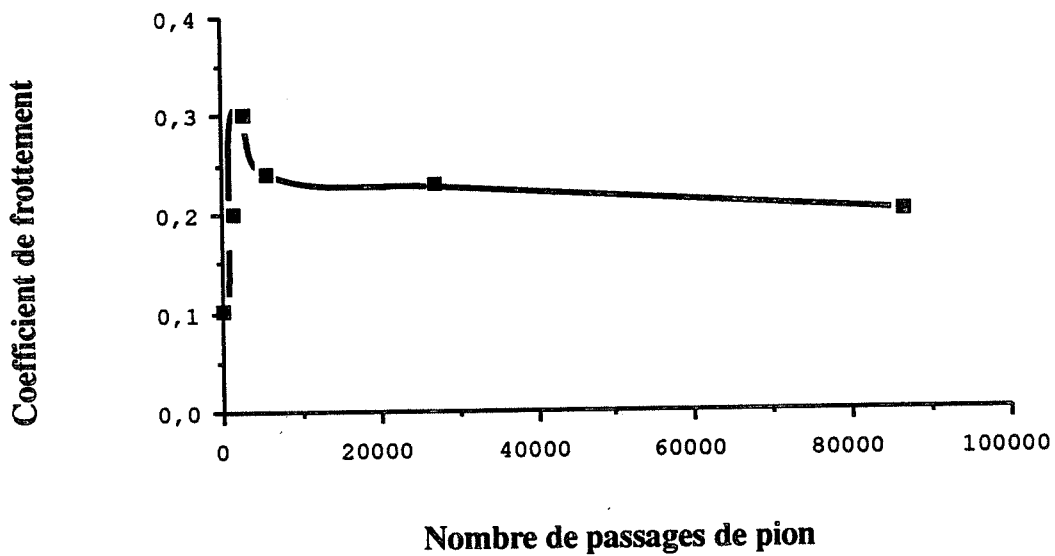


Figure 54 : Evolution du coefficient de frottement en fonction du nombre de passages de pion de UHMWPE contre un disque de TA6V.

Il paraît surprenant que celui-ci ne se réinitie pas. Il faut alors prendre en compte le rôle de l'écroûissage par le frottement.

Des microindentations Vickers sous 10g de charge montrent un accroissement de la microdureté superficielle dans la piste de frottement. Cet accroissement n'est pas homogène. L'écroûissage se produit essentiellement au fond des sillons, zones où les mesures sont délicates du fait de la rugosité. Lorsque les empreintes ne sont pas déformées, on obtient des valeurs allant jusqu'à 600 kg/mm² pour une microdureté initiale de 300 kg/mm². On peut supposer que la taille des microparticules d'usure se créant ultérieurement n'est pas suffisante pour induire une abrasion.

On peut aussi invoquer la texture de frottement qui générerait une microstructure plus résistante à l'abrasion.

Nous soulevons donc maintenant le problème posé par l'initialisation de l'usure du TA6V et qui est indépendante du dispositif expérimental employé.

d) Etude électrochimique du frottement

Nous employons les méthodes électrochimiques pour étudier le comportement des couches superficielles du métal et comprendre les mécanismes d'initialisation de l'usure.

Lorsqu'on effectue le frottement à potentiel libre, on constate une brusque diminution du potentiel électrochimique à l'application de la charge (figure 55). Il passe de -100 mV (ECS) environ (valeur du potentiel libre du TA6V dans la solution de Ringer après 10 h de stabilisation) à -1 000 mV (ECS), traduisant l'élimination sous l'effet du frottement de la couche passive.

Dès lors entrent en jeu deux phénomènes compétitifs : la repassivation du titane dans le milieu environnant et la dépasseivation par le frottement. Dans les conditions de nos essais, le phénomène prépondérant semble être la dépasseivation, puisque la valeur du potentiel reste stabilisé vers -1 000 mV. Si on élimine la charge, il y a repassivation de la surface que l'on constate par une remontée progressive du potentiel électrochimique (figure 55).

Conformément à ce qui a été observé dans la littérature [31], on constate une relation étroite entre le potentiel de dissolution et le coefficient de frottement (figure 18), à savoir que le potentiel devient très négatif pour des coefficients de frottement élevés et inversement. Par exemple, à la courbe (a) de la figure 18 présentant le coefficient de frottement le plus fort, il correspond la courbe (a) de la figure 55 pour laquelle le potentiel est le plus électronégatif. De plus, les variations au cours du temps du potentiel électrochimique suivent celles du coefficient de frottement.

Afin de faire la part des mécanismes de dégradation d'origine mécanique ou par corrosion, nous testons le comportement en frottement du TA6V contre le UHMWPE à potentiel imposé variable entre -1500 et +1000 mV (ECS).

On laisse l'échantillon sans rotation se stabiliser pendant 10 mn au potentiel imposé choisi. Le courant de corrosion I_c est alors mesuré (courbe "statique" figure 56). Puis l'échantillon est mis en rotation et on relève à nouveau la valeur de I_c (courbe "rotation" figure 56). La charge est alors appliquée et le frottement s'effectue pendant 5400 cycles au bout desquels I_c , Δm_{TA6V} , Δm_{PE} et f sont mesurés et portés sur les courbes figures 56 à 59. L'opération est renouvelée pour un autre potentiel, à l'aide de nouveaux échantillons de frottement. Les courbes figure 56 sont alors tracées point par point.

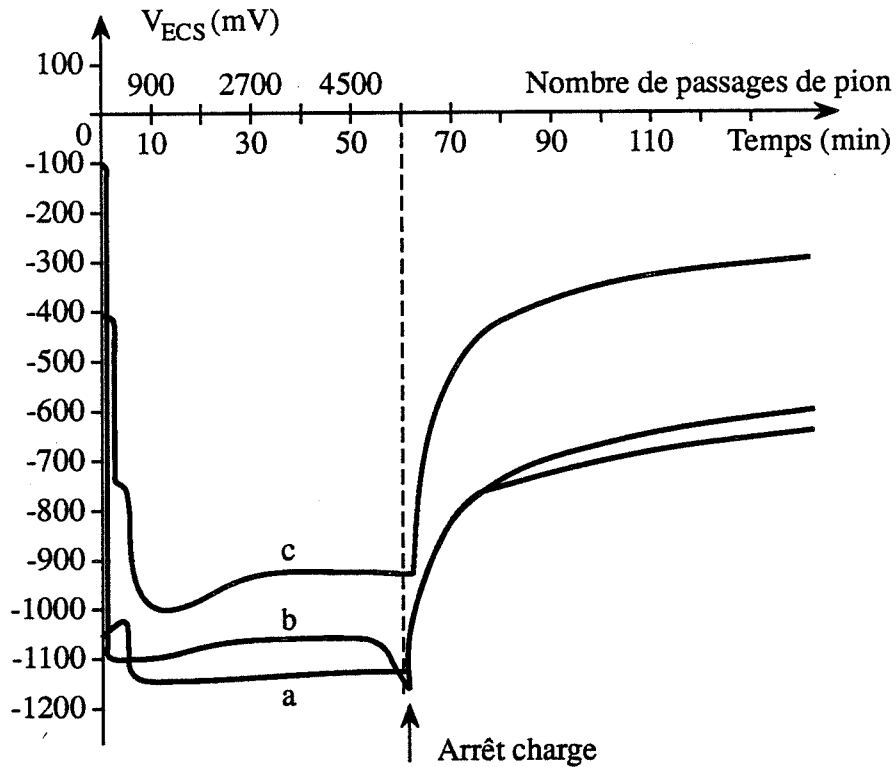


Figure 55 : Evolution du potentiel électrochimique de disques de TA6V en frottement contre des pions de UHMWPE en fonction du nombre de passages de pion.

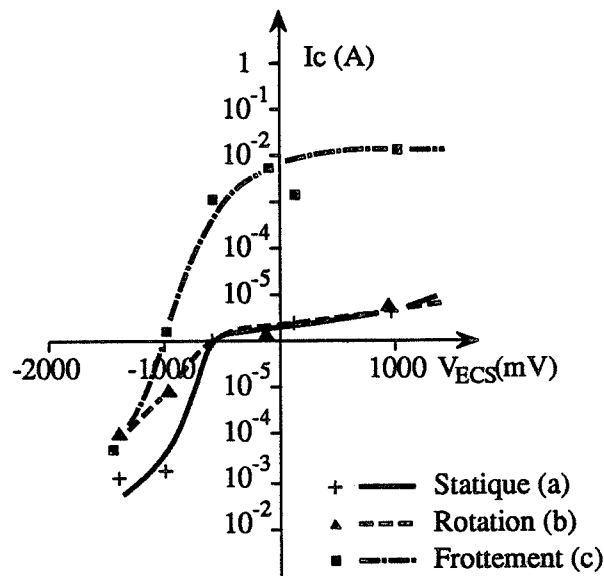


Figure 56 : Evolution du courant de corrosion de disques de TA6V en fonction du potentiel imposé, courbe (a) échantillon statique, courbe (b) échantillon en rotation, courbe (c) échantillon en frottement contre du UHMWPE.

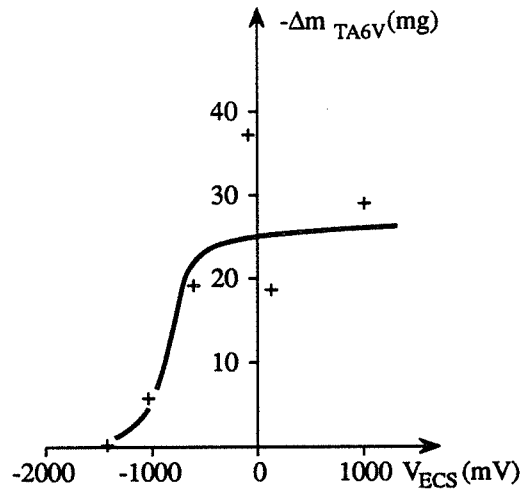


Figure 57 : Influence du potentiel imposé sur les pertes de masse de disques de TA6V en frottement contre des pions de UHMWPE pendant 5400 cycles.

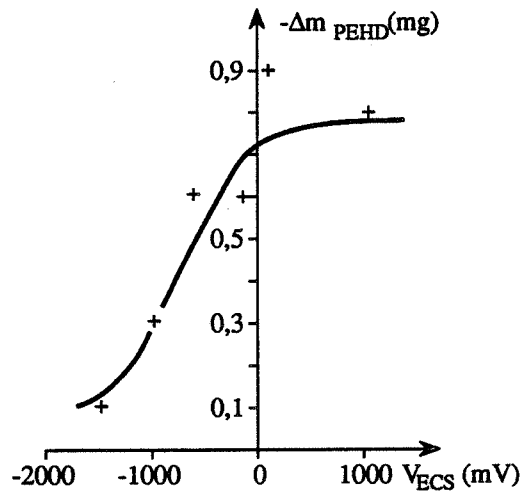


Figure 58 : Influence du potentiel imposé sur les pertes de masse des pions de UHMWPE en frottement contre des disques de TA6V pendant 5400 cycles.

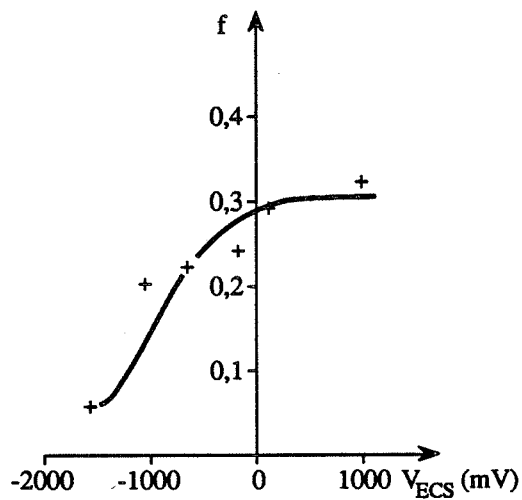


Figure 59 : Influence du potentiel imposé sur le coefficient de frottement pour des disques de TA6V en frottement contre des pions de UHMWPE pendant 5400 cycles.

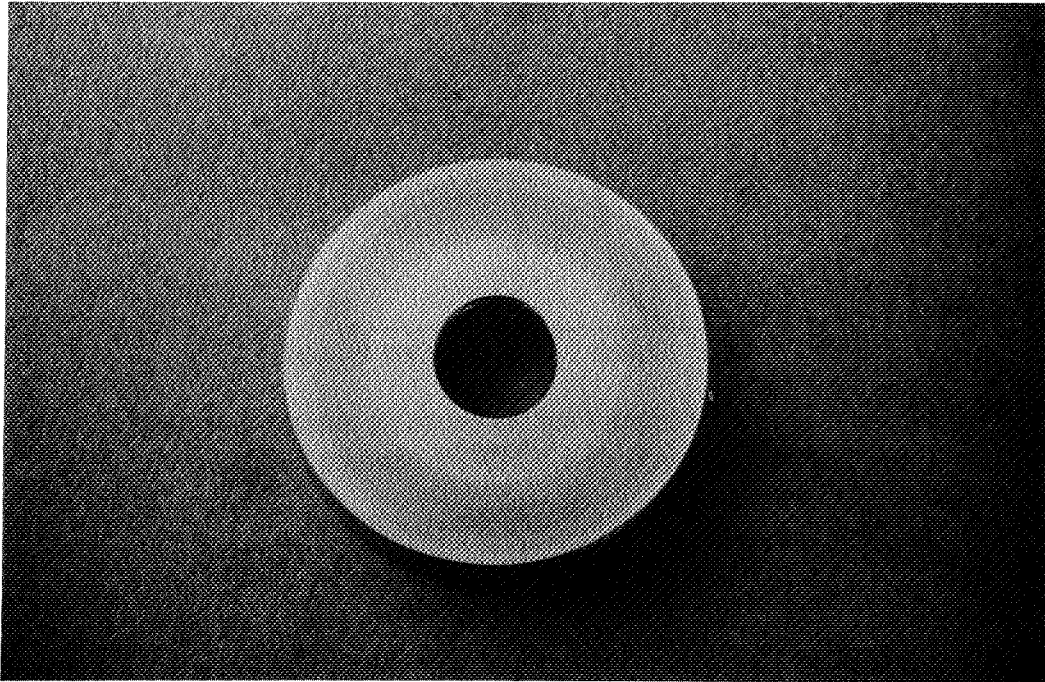


Figure 60 : Disque de TA6V après 5400 cycles de passages de pion de UHMWPE à un potentiel imposé de -1500 mV.

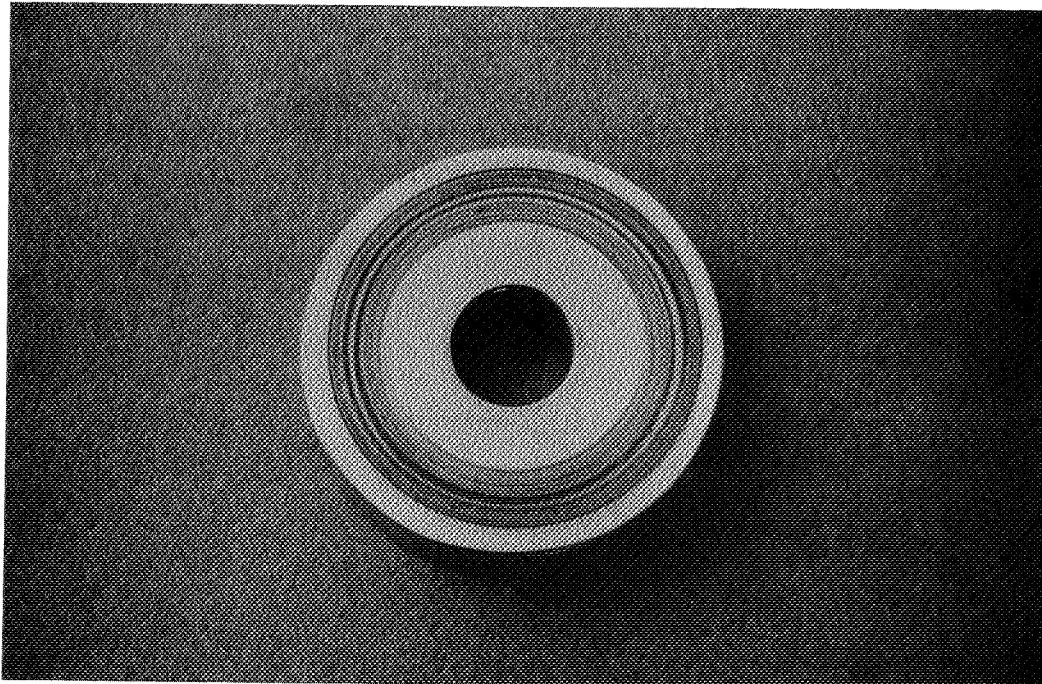
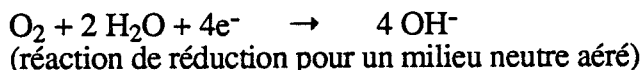


Figure 61 : Disque de TA6V après 5400 cycles de passages de pion de UHMWPE à un potentiel imposé de -1000 mV.

Le passage dans le domaine anodique en "statique" se situe entre -500 et -100 mV (figure 56). A la mise en rotation du disque, le courant cathodique diminue (courbe "rotation" figure 56). L'agitation de la solution, rompant la double couche, limite l'adsorption d'oxygène. L'intensité de la réaction de réduction est alors diminuée :



Le courant anodique est peu affecté par l'agitation du milieu.

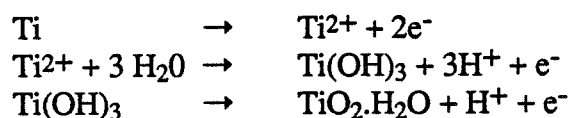
Lorsque la charge est appliquée, le passage dans le domaine anodique du courant de corrosion se situe vers -1000 mV corroborant les mesures à potentiel libre (courbe "frottement" figure 56). A partir de -500 mV, la valeur moyenne du courant de corrosion devient égale à 10^{-3}A soit $2.10^2 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ (valeur ramenée à la surface de la piste de frottement). Cette valeur est indépendante du potentiel imposé et est 1000 fois supérieure à celle relevée sans frottement. Cette augmentation traduit le phénomène de dépassivation. Notons que nos mesures à -100 mV sont comparables à celles de la littérature [96] où la densité de courant varie de $1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ à $10^3 \mu\text{A}/\text{cm}^2$.

Le taux d'usure du TA6V relevé au bout de 5400 cycles de frottement (figure 57) suivent les variations du courant de corrosion. Dans le domaine cathodique, pour un potentiel inférieur à -1000 mV, aucune usure du disque n'est décelable par pesée. Le Ra augmente légèrement ($0,07 \mu\text{m}$) et seules de fines rayures se forment à la surface du disque (figure 60). Les premiers signes d'usure catastrophique apparaissent au-dessus de -1000 mV (figure 61). A partir de -500 mV, le taux d'usure du TA6V est indépendant du potentiel imposé et prend une valeur comparable à celle relevée à potentiel libre (figure 57).

De même, le taux d'usure des pions de PE et le coefficient de frottement suivent l'évolution de l'usure du TA6V (figure 58 et 59). Tant que l'état de surface du TA6V n'est pas modifié, les pertes de masse sont négligeables ($0,1 \text{ mg}$ à -1500 mV) et le coefficient de frottement est inférieur à 0,1. L'usure du TA6V, lorsque l'on passe dans le domaine anodique, entraîne celle du PE ainsi qu'une augmentation du coefficient de frottement vers 0,3, valeur déjà mesurée à potentiel libre.

Deux interprétations peuvent être fournies.

Tout d'abord, tant que la surface de l'échantillon est protégée cathodiquement, la réaction de réoxydation du métal entre deux passages de pion, suivant la séquence de réactions :



est thermodynamiquement impossible. L'usure relevée ne correspond qu'à la dégradation mécanique [29,32]. Ainsi, d'un point de vue purement mécanique, le TA6V présenterait des caractéristiques suffisantes pour résister au frottement contre le UHMWPE. Puis, lorsqu'on pénètre dans le domaine de passivité, le film passif, éliminé par le frottement, peut se renouveler suivant la séquence de réactions précédentes. La non dépendance du courant de corrosion et du taux d'usure du TA6V dans le domaine (-1000 mV, +1000 mV) suggère que seule l'action de rupture de la couche passive devient l'étape contrôlant le mécanisme d'usure.

Une autre interprétation tient compte de la modification des couches superficielles lors du maintien cathodique, aboutissant à la création d'hydrures de titane TiH_2 prévue par le diagramme de Beck [109], correspondant à une version corrigée du diagramme de Pourbaix [110]. Les hydrures, bien que fragiles [111], auraient une dureté suffisante pour expliquer la réduction de l'usure du TA6V par maintien dans le domaine cathodique. Une vérification expérimentale par micro-indentation Vickers ne révèlent pas de telle augmentation. De même, les profils d'hydrogène des surfaces ayant subi ce traitement ne présentent pas d'évolution

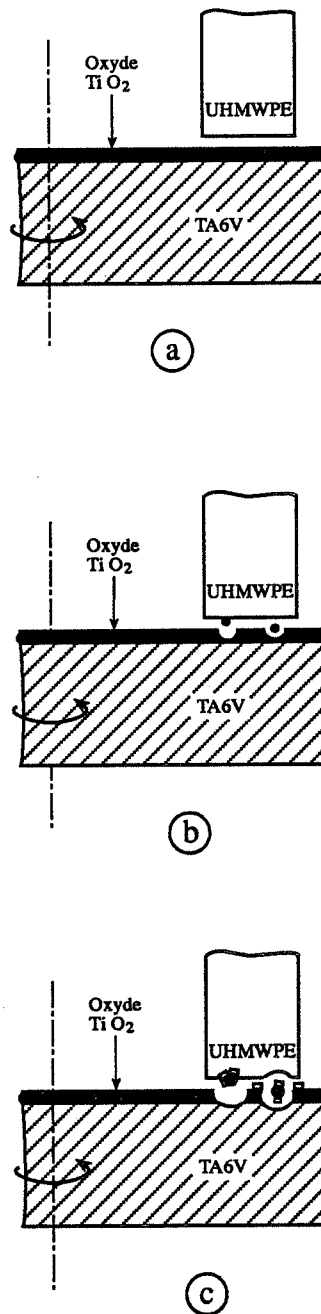


Figure 62 : Modélisation de l'usure du TA6V contre le UHMWPE sur le dispositif pion-dique

significative.

Les mécanismes d'initialisation de l'usure du TA6V sont donc étroitement liés à l'oxyde passivant recouvrant le métal. Tant que celui-ci ne peut se renouveler d'un point de vue thermodynamique, le métal présente les caractéristiques suffisantes pour résister au frottement contre le UHMWPE. L'usure catastrophique du TA6V intervient dès que l'on pénètre dans le domaine de stabilité de l'oxyde TiO_2 ou sous sa forme hydratée $TiO_2.H_2O$.

Le déclenchement de l'usure est donc à relier à des microévénements locaux de rupture de la couche passive [96] : la probabilité pour que ces événements se produisent dépend de la géométrie des surfaces, des contraintes effectives dans le contact, des caractéristiques locales de l'oxyde.

e) Proposition d'un modèle d'usure

Le mécanisme d'usure du TA6V face au UHMWPE comporte trois étapes principales.

- L'amorçage de l'usure par rupture locale de l'oxyde passif recouvrant l'alliage.
- Le piégeage des particules d'usure dans le contact dépendant du mouvement relatif des échantillons.
- La propagation de l'usure, plus ou moins importante, sous l'action de l'abrasion des surfaces par les débris.

L'usure globale des matériaux est régie par le comportement des débris dans le contact. Dans le cas d'un mouvement unidirectionnel, le processus de dégradation des surfaces que nous proposons correspond au modèle déjà proposé dans la littérature [96].

L'étape initiale (figure 62a) est attribuée à une rupture locale statistique du film passif au niveau de défauts géométriques, de jonctions d'adhésion plus fortes entre le TA6V et le PE ou encore, de point de faiblesse de l'oxyde. Des micro-particules noires de TiO_2 sont émises entre les deux surfaces (figure 62b). Elles sont piégées dans le polyéthylène ou entraînées dans le contact par glissement ou roulement sur le TA6V. Il en découle une abrasion des surfaces du PE, ainsi que du TA6V, l'oxyde TiO_2 étant réputé être plus dur que le métal. Cette abrasion aboutit à la création d'un 3ème corps constitué de copeaux de PE, d'oxyde de TiO_2 , ainsi que de débris de TA6V issus de l'abrasion de la surface de l'alliage par le TiO_2 . Le 3ème corps s'agglomère dans les sillons creusés dans le TA6V ou s'incruste dans les pions de PE, perpétuant l'abrasion du métal. Les modifications structurales issues du frottement, telles que la texture et l'érouissage, ne suffisent pas pour réduire le taux d'usure qui suit approximativement une loi linéaire en fonction du temps. Par compactage dans le contact entre les sillons, le 3ème corps peut aussi adhérer sur le TA6V sous forme d'un film discontinu (figure 62c).

L'amorçage de l'usure, dans le cas du dispositif sphère-cupule, suit le processus décrit précédemment (figure 63a). Une fois formées, ces micro-particules noires d'oxyde s'incrustent dans la cupule ou sont entraînées sur la surface de la sphère (figure 63b). Toutefois, l'effet d'abrasion généré par ces microparticules se trouve atténué : lorsque celles-ci rencontrent des sillons non orientés dans leur sens de déplacement (figure 63c), elles sont piégées dans ces rugosités, stoppant alors leur développement. Il s'établit alors à la surface de la sphère un réseau de sillons croisés (figure 63d), augmentant en nombre et facilitant le piégeage des particules d'oxyde abrasives. Le processus aboutit à une abrasion réduite de la surface du TA6V. Tout au long des étapes précédentes, il se produit une émission de copeaux de polyéthylène induite par l'abrasion de la surface par le TiO_2 et l'augmentation de la rugosité de la sphère. Ces copeaux adhèrent à la surface de la sphère ainsi que sur la cupule (figure 63e), enrobant les particules d'oxyde de polyéthylène, aussi bien sur la sphère que dans la cupule. Le contact se traduit alors par le frottement de la surface de la cupule, exempte d'incrustations de particules abrasives, sur le film recouvrant la sphère. Le film est à la fois un film réactionnel, par l'oxydation des débris d'usure et un film de transfert dans lequel on retrouve des particules de polyéthylène. L'usure des pièces se stabilise.

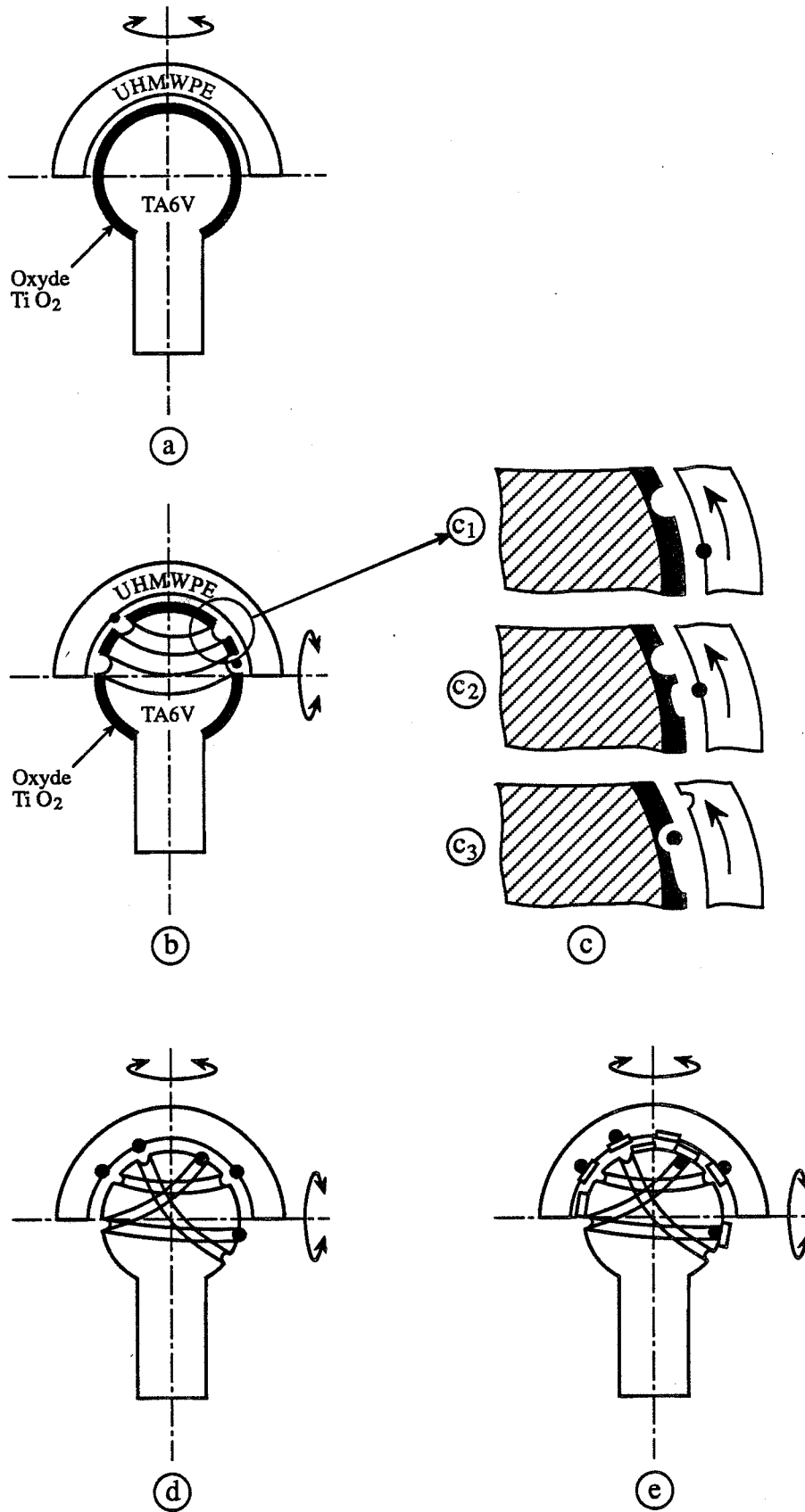


Figure 63 : Modélisation de l'usure du TA6V contre le UHMWPE sur le dispositif sphère-cupule.

II.2.2. Comparaison avec le couple 316L/UHMWPE

a) Dispositif pion-disque

Dans les conditions identiques à celles employées pour le TA6V, on n'observe aucune usure apparente du 316L (figure 64). Le tableau 7 résume les mesures effectuées pour trois tests identiques. Après 540 000 cycles de passages de pion, soit 100 h, les pertes de masse du disque sont négligeables (inférieures à 0,1 mg) et sa rugosité reste égale à sa rugosité initiale (0,03 μm). Les pertes de masse des pions varient de 0,0 à 0,4 mg. Le coefficient de frottement se stabilise vers une valeur moyenne de 0,03. Son évolution suit la courbe caractéristique de la figure 65. La courbe présente une légère augmentation ($f=0,05$) au début de l'essai correspondant au rodage des surfaces, essentiellement celle du polyéthylène. Les mesures électrochimiques du potentiel libre de corrosion du 316L au cours du frottement révèlent une dépassivation de la surface au début du test, mise en évidence par une chute du potentiel (figure 66). La remontée progressive du potentiel traduit la repassivation du métal au cours du frottement. Cette repassivation est totale puisque la valeur du potentiel n'est pas modifiée par l'arrêt de l'application de la charge.

Une observation au microscope électronique à balayage révèle un léger transfert de PE sur le disque qui correspond aux traces noires de la figure 67. On constate un polissage du pion (figure 68 et 69) par la disparition des stries d'usinage à leur surface, confirmant la phase de rodage au début du frottement. Une légère abrasion du polymère est mise en évidence (figure 69). De plus, il se forme dans ces sillons des vaguelettes pouvant correspondre à la création de plis d'après le mécanisme déjà observé avec le TA6V.

Une coupe métallographique du disque dans la piste de frottement ne révèle pas de déformation plastique de la surface. Aucune modification de la structure cristalline ni de la chimie des premières couches de 316L n'est constatée par diffraction des rayons X en incidence rasante et par SDL.

On peut conclure que les conditions de frottement ne sont pas assez sévères pour endommager la surface du métal, même pour un essai longue durée (tableau 7). En effet, si l'on prolonge le frottement jusqu'à 350 heures, soit 2.10^6 passages de pion, l'usure du 316L est toujours nulle, celle du PE augmente légèrement ($\Delta m=0,6$ mg). La rugosité de la surface métallique est toujours égale à sa valeur initiale, le coefficient de frottement reste faible ($f=0,04$) et le potentiel électrochimique est toujours stabilisé à -140 mV.

b) Dispositif sphère-cupule

Pour les conditions standards, cette configuration de frottement conduit à un endommagement des deux surfaces. La sphère présente des traces brunes que l'on suppose être des produits de corrosion (figure 70). La cupule émet des copeaux que l'on retrouve soit au fond de celle-ci, soit dans le bac (figure 71). Les pertes de masse du polyéthylène sont alors élevées et ne semblent pas s'atténuer au cours du temps (figure 72). Le couple, après une période de rodage initiale, se stabilise vers 3m.N (figure 73). La rugosité de la surface des sphères passe de 0,02 μm à 0,1-0,4 μm .

Cette détérioration de l'état de surface du 316L est confirmée au microscope électronique à balayage. Il se forme des rayures (figure 74) ainsi que des zones où une attaque de la surface semble s'être produite (figure 75). Il en découle une abrasion importante de la cupule (figure 76), au fond de laquelle on retrouve une accumulation des nombreux copeaux de polymère (figure 77).

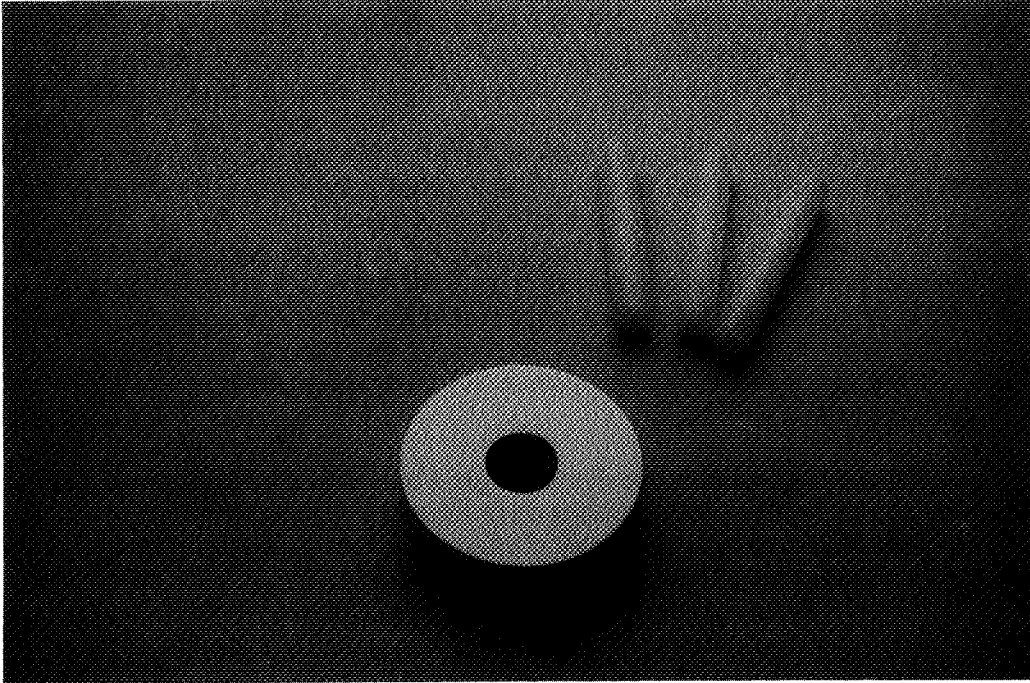


Figure 64: Disque de 316L et pions de UHMWPE après 540 000 cycles de passages de pion .

Δm 316L (mg)	Δm PE (mg)	Ra 316L (μm)	f	V (mV)ECS
0,0	0,4	0,03	0,03	-50
0,0	0,3	0,03	0,04	-170
0,0*	0,6*	0,03*	0,04*	-140*

Tableau 7: Evolution des pertes de masse du disque de 316L et des pions de UHMWPE, du Ra du 316L , du coefficient de frottement et du potentiel libre pour 540 000 (* 2.10^6) passages de pion.

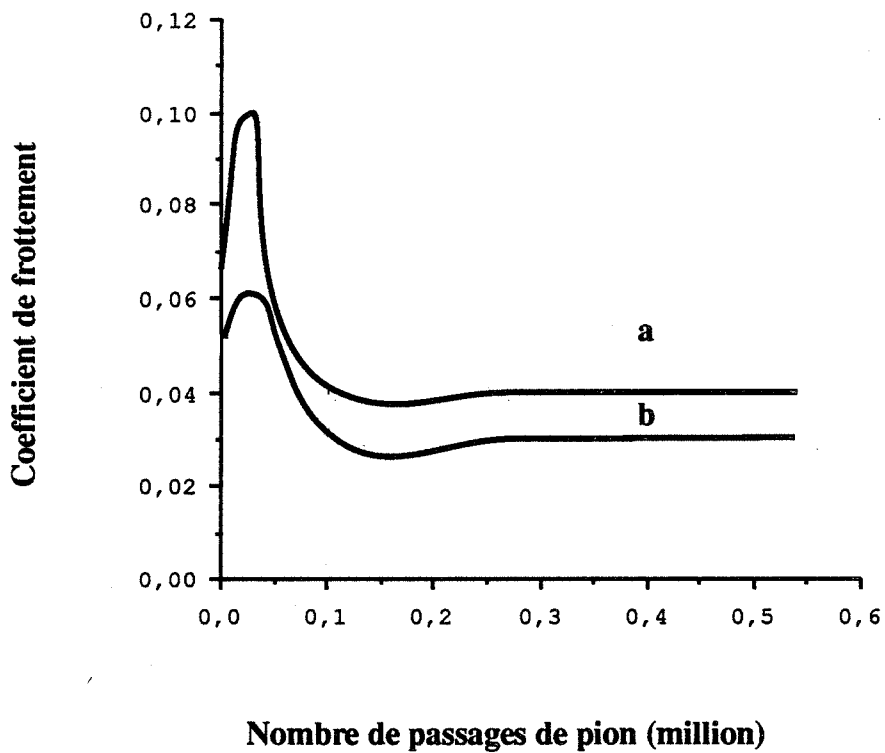


Figure 65 : Evolution du coefficient de frottement en fonction du nombre de passages de pion de UHMWPE contre un disque de 316L.

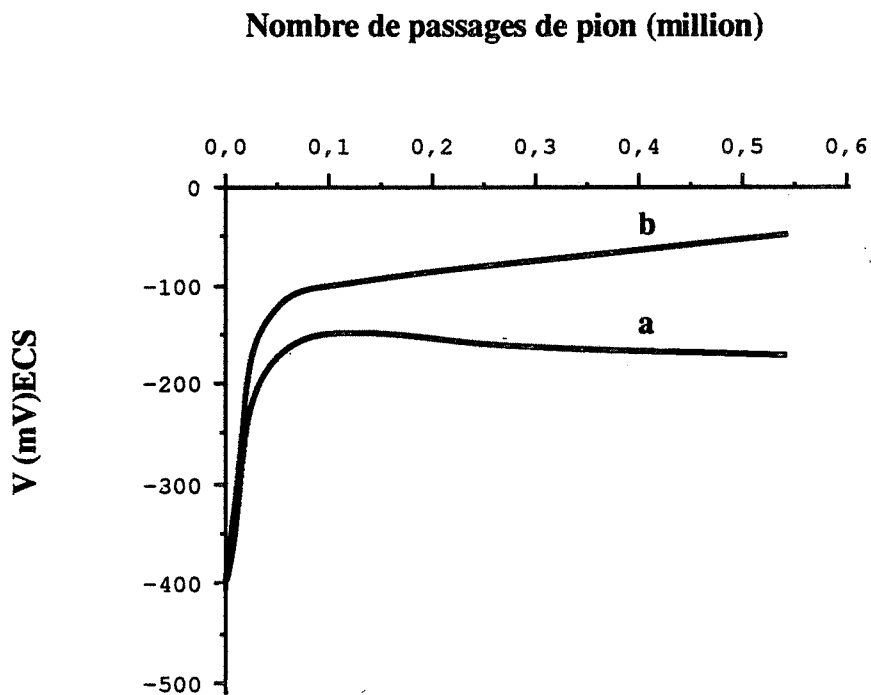


Figure 66 : Evolution du potentiel électrochimique d'un disque de 316L en frottement contre des pions de UHMWPE en fonction du nombre de passages de pion de UHMWPE.

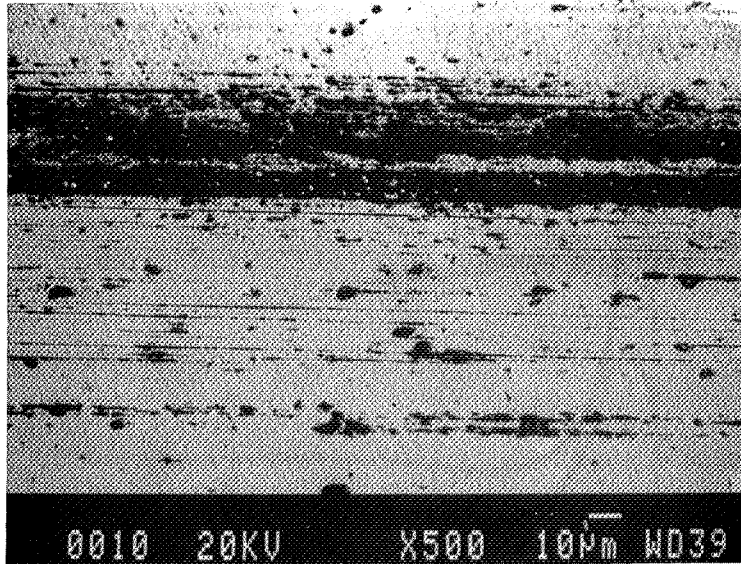


Figure 67 : Transfert de polyéthylène sur un disque de 316L dans la piste de frottement.

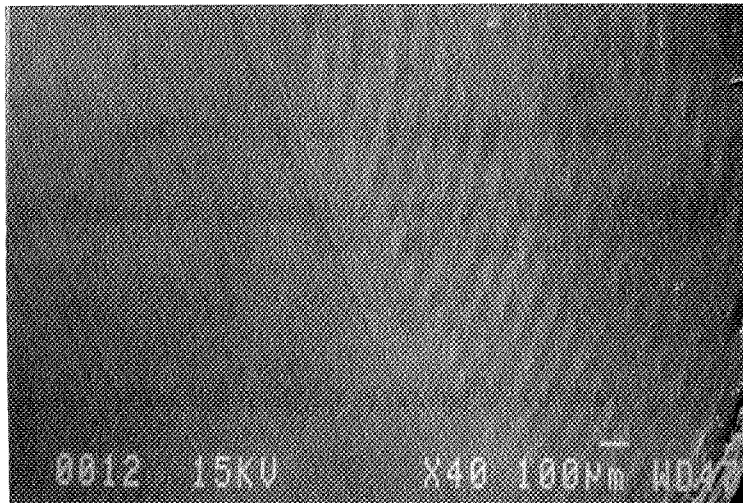


Figure 68 : Polissage d'un pion de UHMWPE par le frottement contre un disque de 316L.

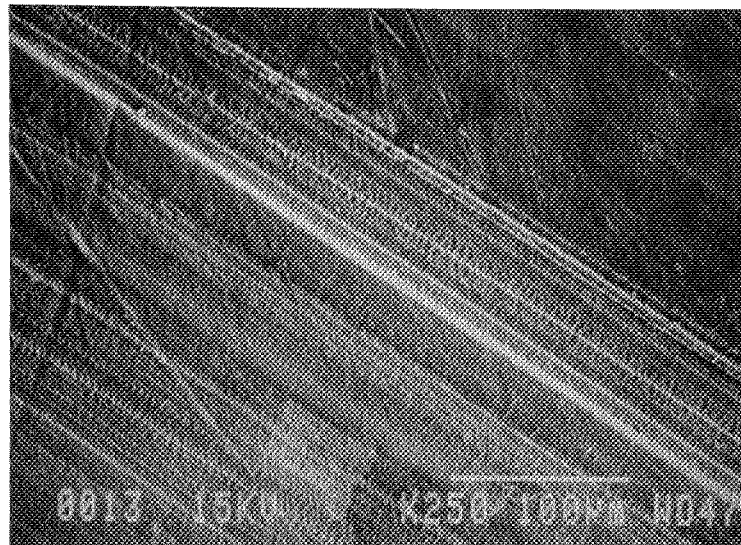


Figure 69 : Apparition de plis dans un sillon d'abrasion à la surface d'un pion de UHMWPE.

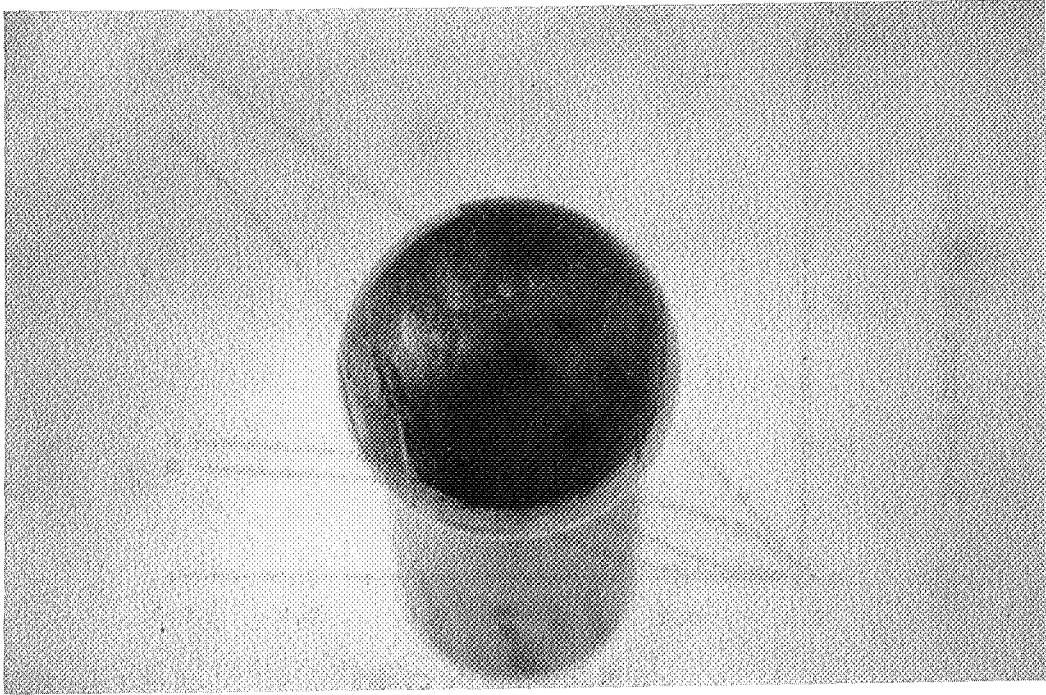


Figure 70 : Sphère de 316L après 10^6 cycles de frottement contre une cupule de UHMWPE.

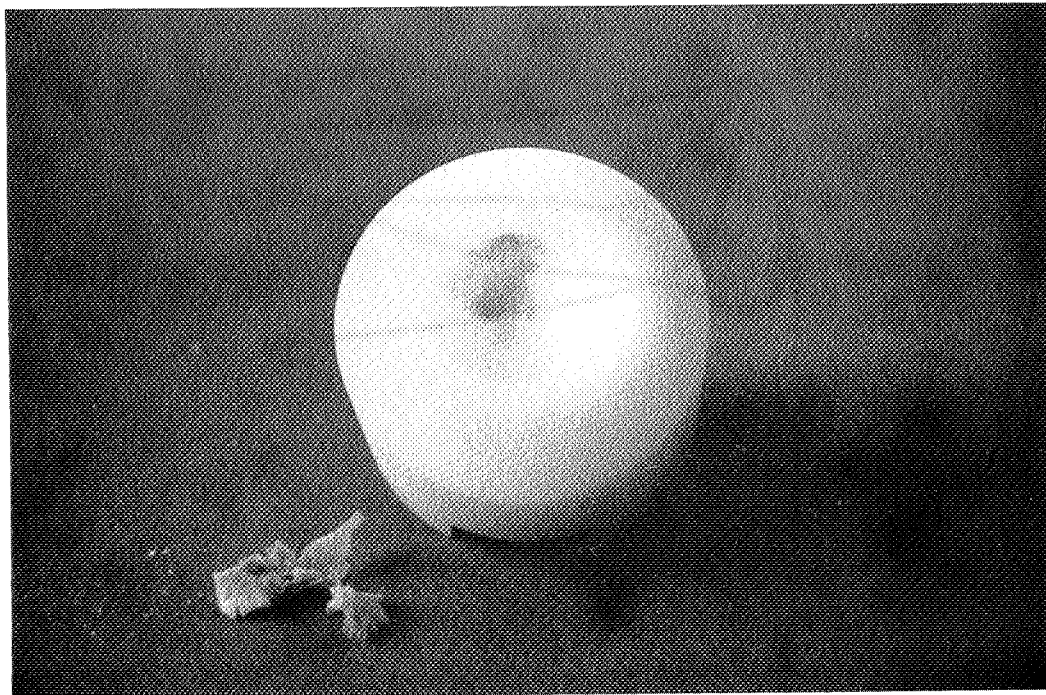


Figure 71 : Cupule de UHMWPE après 10^6 cycles de frottement contre une sphère de 316L.

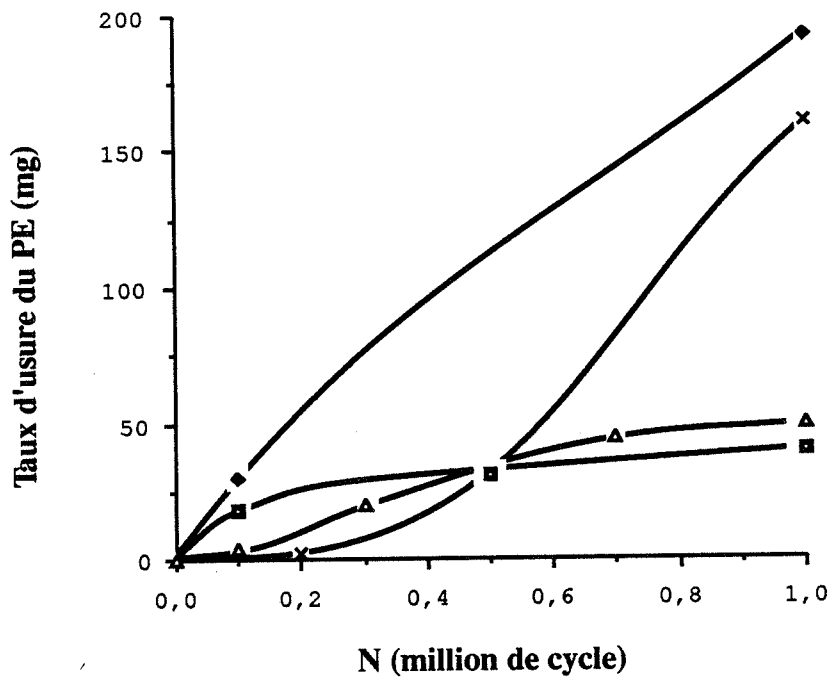


Figure 72: Evolution des pertes de masse de cupules en UHMWPE en fonction du nombre de cycles de frottement contre des sphères de 316L (pour 4 tests).

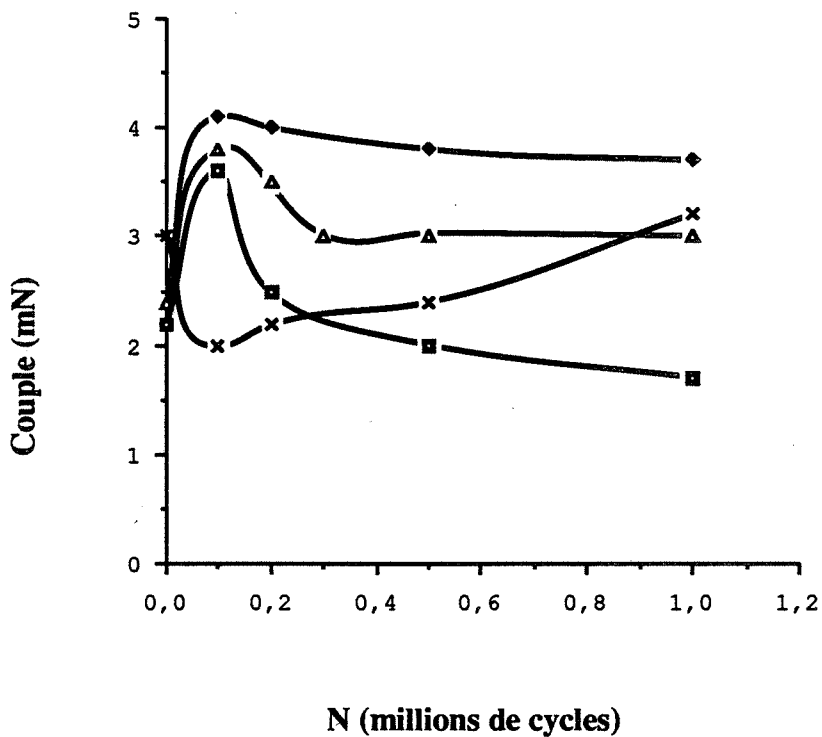


Figure 73: Evolution du couple des forces de frottement en fonction du nombre de cycles de frottement pour le couple de matériaux (316L/UHMWPE) (pour 4 tests).

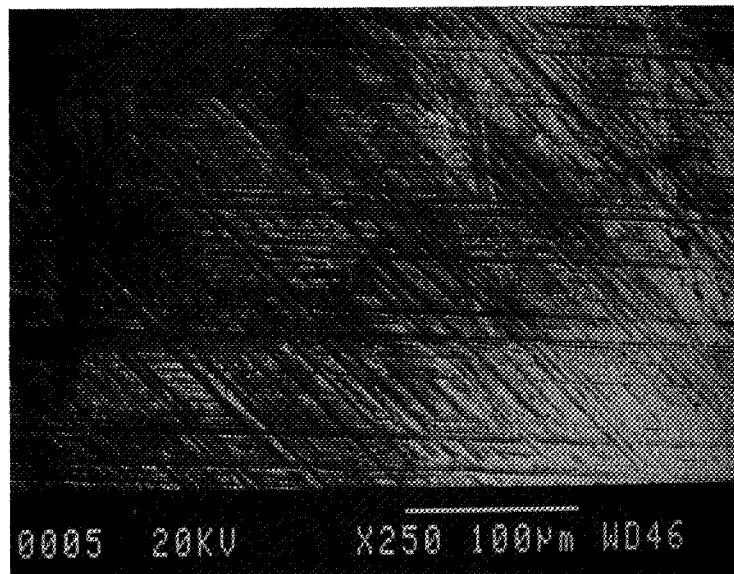


Figure 74 : Zone de rayures à la surface d'une sphère de 316L après frottement contre du UHMWPE.

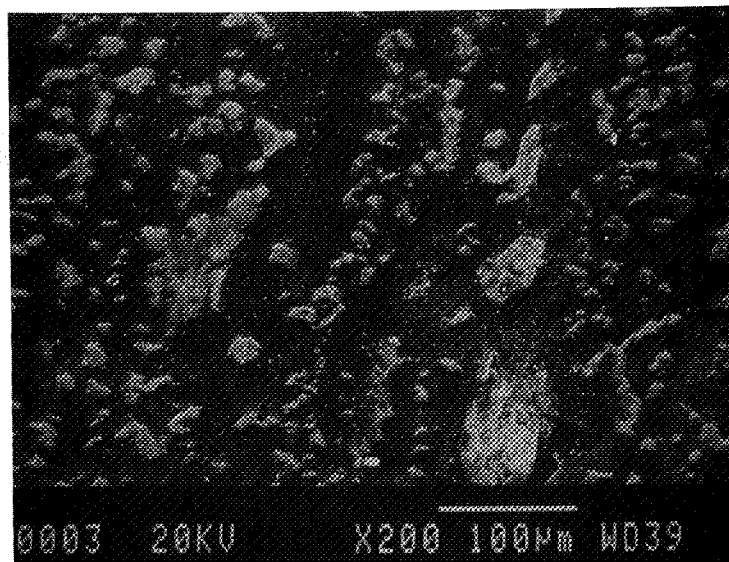


Figure 75 : Traces de corrosion à la surface d'une sphère de 316L après frottement contre du UHMWPE.

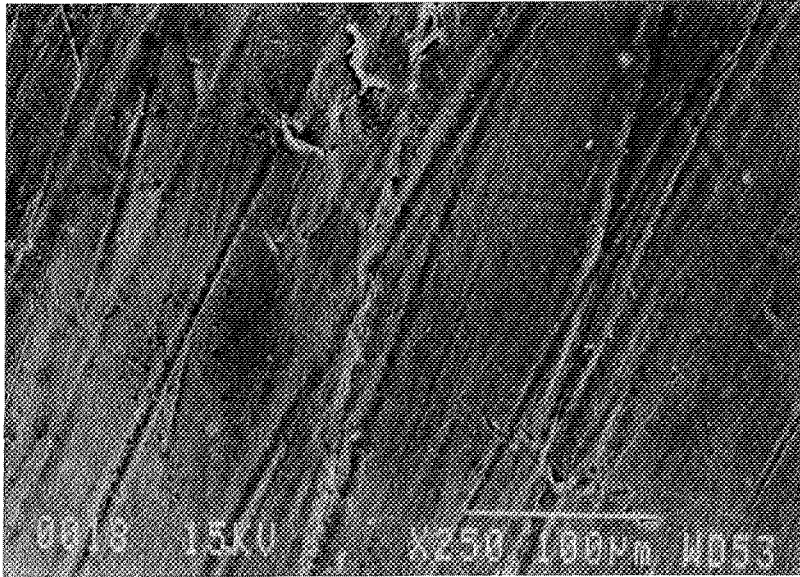


Figure 76 : Abrasion en fond de cupule par frottement contre une sphère de 316L.

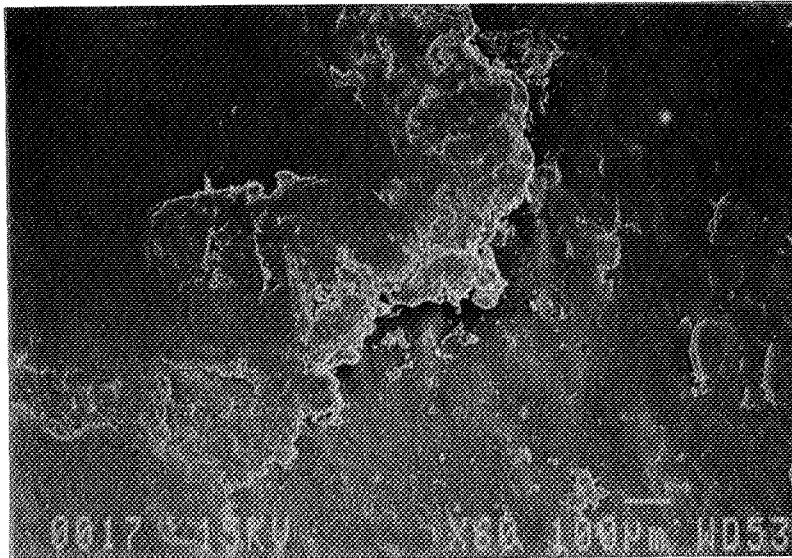


Figure 77 : Accumulation de copeaux de polyéthylène en fond de cupule après frottement contre une sphère de 316L.

Nous analysons les produits formés à la surface de la sphère après frottement par spectroscopie Auger et ESCA.

La spectroscopie Auger montre que les traces brunes relevées sur les sphères correspondent essentiellement à un oxyde de fer (figure 78). En effet, sur un échantillon témoin, le spectre Auger permet d'identifier en surface la présence de fer et de chrome. En particulier, le pic à 529 eV du chrome est nettement marqué (figure 78a). L'intensité de ce pic est alors considérablement réduite pour une analyse dans une zone corrodée d'un échantillon après 1 million de cycles de frottement (figure 78b).

De plus, on relève par ESCA sur la sphère après frottement des pics dont les énergies de liaison sont les suivantes :

724,5 eV
710,8 eV

585,8 eV
576,2 eV

D'après les tables on mesure :

Fe	2p _{1/2}	719,9 eV
	2p _{3/2}	706,8 eV
Cr	2p _{1/2}	583,4 eV
	2p _{3/2}	574,1 eV
Fe ₂ O ₃	2p _{1/2}	724,3 eV
	2p _{3/2}	710,7 eV
et Cr ₂ O ₃	2p _{1/2}	586,3 eV
	2p _{3/2}	576,6 eV

Ce qui nous permet d'identifier le composé formé comme étant essentiellement l'oxyde Fe₂O₃ et en plus faible quantité l'oxyde Cr₂O₃.

c) Mise en évidence des phénomènes de corrosion

Ces résultats nécessitent certains commentaires. Ils concernent, en particulier, les différences de comportement du 316L lorsqu'il est testé sur les deux dispositifs. L'aspect de la surface de la sphère montre de nombreuses traces de corrosion, alors que le disque conserve son état de surface initial. Ces phénomènes dépendent de nombreux paramètres. Nous nous proposons de mettre plus particulièrement en évidence l'influence de la composition du lubrifiant, de l'action mécanique du frottement et de la géométrie du contact.

Afin de révéler le rôle corrosif de la solution de Ringer, nous effectuons des essais de frottement en eau distillée, sur le dispositif sphère-cupule. On constate alors que la sphère conserve son poli initial (figure 79). La rugosité de la surface est de 0,05-0,06 µm (tableau 8). Il n'y a plus d'émission de copeaux de polyéthylène et les pertes de masse sont négligeables (tableau 8), inférieures au mg. Le fond de la cupule reste lisse et le couple des forces de frottement se stabilise vers 1,5 m.N (tableau 8), valeur inférieure à celle relevée en solution de Ringer. Ainsi, lorsque le frottement s'effectue en eau distillée, les dégradations des surfaces sont négligeables. On peut donc penser que les phénomènes observés en solution de Ringer sont liés à la présence d'ions chlorure dans la solution.

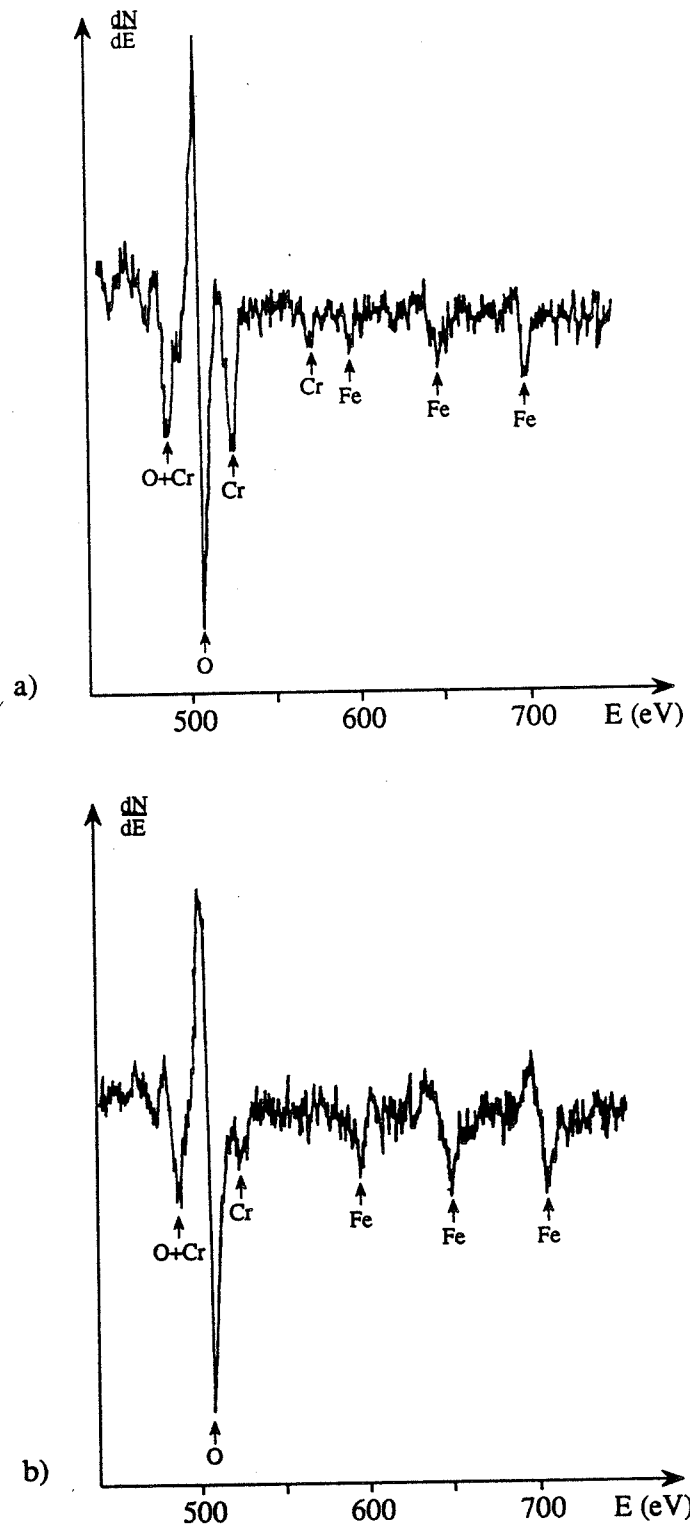


Figure 78 : Spectres Auger de sphères de 316L : a) avant frottement, b) après 10^6 cycles de frottement contre du UHMWPE en solution de Ringer.

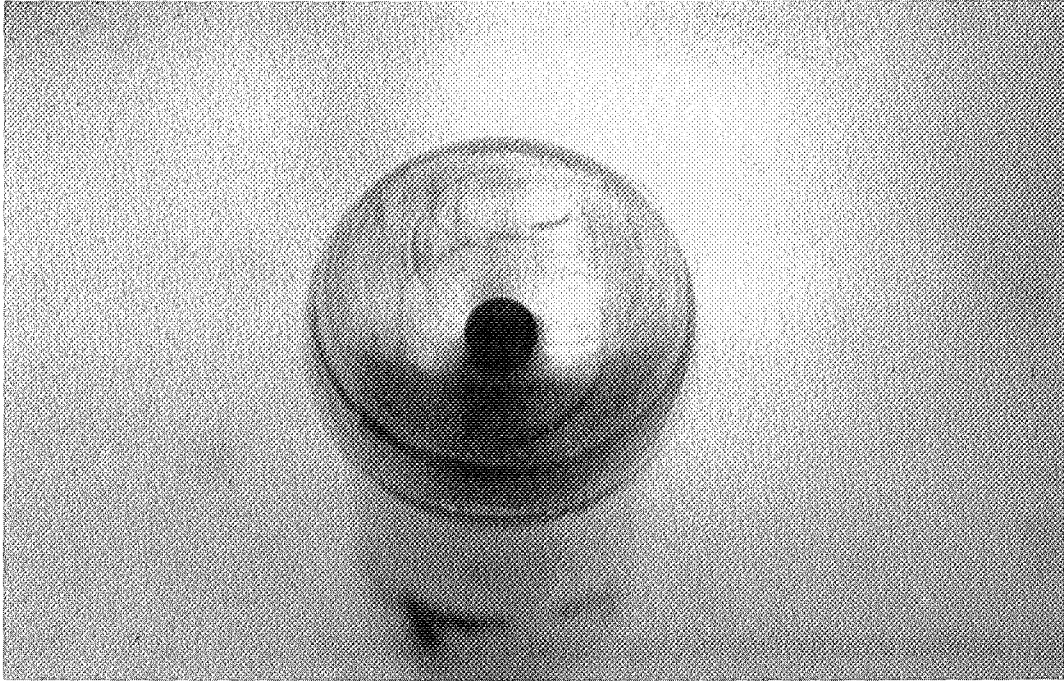


Figure 79 : Sphère de 316L après 10^6 cycles de frottement contre une cupule de UHMWPE testée en eau distillée.

Δm PE (mg)	C (mN)	Ra (μm)
1,2	2,0	0,06
0,2	1,0	0,05
0,1	1,5	0,06

Tableau 8 : Mesures des pertes de masse de cupules de UHMWPE, de la rugosité de sphères de 316L et du couple des forces de frottement pour le couple de matériaux (316L, UHMWPE) testé en eau distillée .

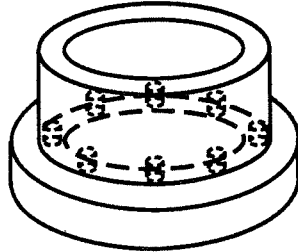


Figure 80 : Schéma descriptif du montage bague-disque employé.

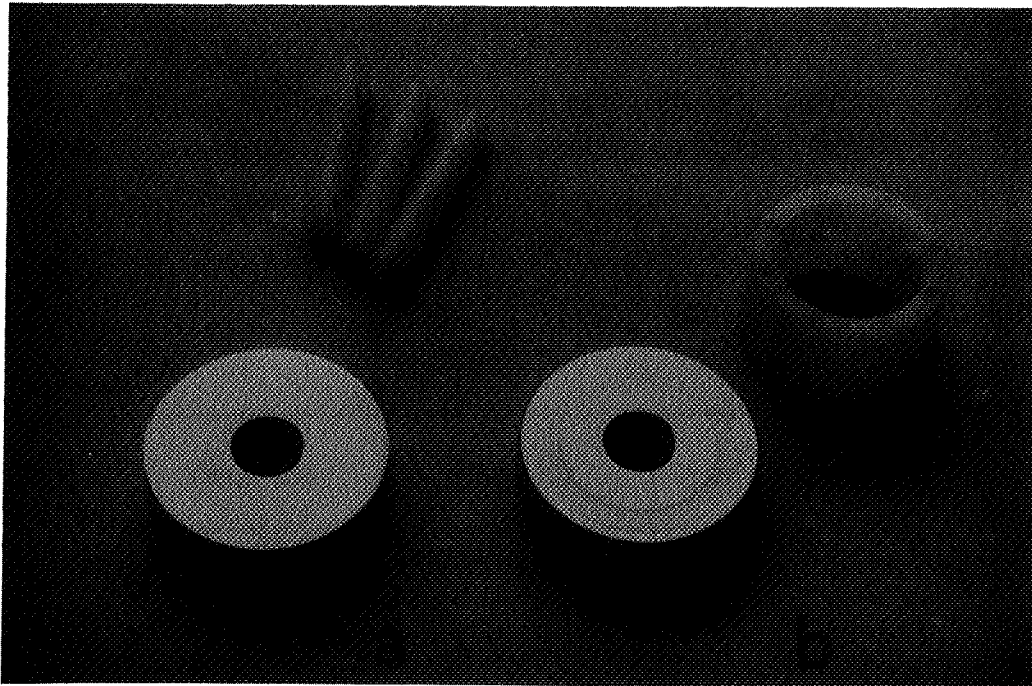


Tableau 81 : Disques de 316L :

- a) après 540000 cycles de passages de pion de UHMWPE,
- b) après 300000 cycles de frottement contre une bague de UHMWPE.

Pour faire la part de la dégradation issue du frottement ou de la corrosion, une sphère de 316L est mise en contact statique, contre une cupule de polyéthylène, sous une charge de 3000 N, en solution de Ringer et pendant le temps correspondant au test de frottement soit 17 jours. Au terme de cette période, on ne relève aucune trace de corrosion sur la surface métallique. Le frottement est donc nécessaire pour déclencher le processus de corrosion.

Il reste à comprendre maintenant le mécanisme responsable des différences notées entre les deux dispositifs. On peut penser que le paramètre prépondérant est le confinement du milieu où s'effectue le frottement. En effet, pour la configuration pion-disque, le liquide dans le contact est renouvelé entre chaque passage de pion. Par contre, dans la configuration sphère-cupule, le lubrifiant est piégé entre la cupule et la sphère, sans pouvoir être renouvelé. Nous avons donc substitué aux pions une bague en UHMWPE pour réaliser un contact fermé avec le disque de 316L (figure 80). Afin d'augmenter la quantité de liquide piégé dans le contact, des trous de \varnothing 1,5 mm et de profondeur 10 mm sont percés sur la piste de frottement de la bague. La charge appliquée est ajustée pour reproduire une pression moyenne de 4 MPa. Au bout de 150 h de frottement, on observe alors à la surface du disque, les traces caractéristiques de corrosion sur la piste de frottement (figure 81). La rugosité du 316L croît de 0,03 μm à 0,1 μm . La perte de masse de la bague est de 1 mg. La stabilisation du coefficient de frottement s'effectue vers 0,04.

d) Proposition d'un modèle d'usure

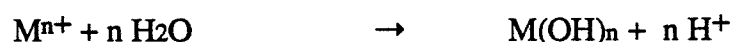
Le mécanisme d'usure du 316L face au UHMWPE est essentiellement régi par les phénomènes de corrosion activés par l'action de dépassivation du frottement.

Dans le cas du dispositif pion-disque, la surface du 316L se dépassive partiellement sous l'action du passage des pions de PE dans les premiers cycles de frottement. Cependant, les conditions de frottement ne sont pas suffisamment sévères (charges, dureté du PE, pH du lubrifiant) pour éviter que la surface de l'acier ne se repassive progressivement. On assiste essentiellement au polissage du polymère par la surface du métal. Une légère abrasion du polyéthylène se produit au niveau des aspérités du métal. Un transfert de polyéthylène sur le 316L s'effectue également très localement.

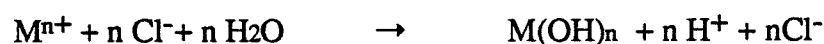
Dans le cas d'un contact fermé (sphère-cupule et bague-disque), où l'on réalise le confinement de l'électrolyte lubrifiant, on assiste à une attaque de la surface métallique suivant un mécanisme proche de celui de la corrosion par crevasse.

Du fait de la géométrie du contact, le milieu lubrifiant s'épuise en oxygène (pompe à électrons). La réaction cathodique y est donc ralentie.

La dissolution du métal s'effectue sous l'action combinée du frottement et de l'électrolyte. Du fait de l'absence de réaction cathodique, il y a acidification du milieu suivant la réaction d'hydrolyse :

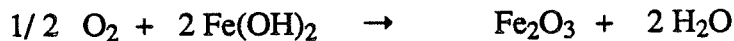


Une migration des ions Cl^- dans le contact s'effectue ensuite pour compenser la formation de cations métalliques, de protons et d'hydroxydes et assurer ainsi la neutralité du milieu :



Cette dernière réaction contribue également à l'acidification du milieu. La valeur du pH peut devenir suffisamment basse pour que le métal soit alors dans le domaine actif, accélérant ainsi sa dissolution. Le phénomène est autocatalytique.

Les produits de corrosion ne pouvant être évacués du contact, le milieu se sature en hydroxydes qui précipitent. Dans le cas de l'hydroxyde ferreux, l'oxygène dissout encore disponible peut donner lieu au processus chimique aboutissant à la formation de l'oxyde Fe_2O_3 qui a été identifié précédemment :



L'action mécanique du frottement réduit la période d'incubation des phénomènes de corrosion. Suite à ces phénomènes, la rugosité de la surface métallique augmente et provoque l'abrasion du polyéthylène antagoniste conduisant à l'émission de copeaux et des pertes de masse importantes. De plus, les débris de corrosion, peu adhérents au substrat métallique génèrent l'abrasion de la sphère comme le montre la figure 74.

II.2.3. Récapitulation

Bien que de duretés voisines, les deux alliages TA6V et 316L possèdent des mécanismes de dégradation de surface différents face au PE.

Dans le cas du TA6V, il semble que la couche d'oxyde qui se forme naturellement à la surface du métal n'ait pas les caractéristiques mécaniques suffisantes pour résister au frottement ou qu'elle "n'accroche pas" au substrat. Il y a alors émission de débris de TiO_2 dans le contact, entraînant une dégradation des deux surfaces par abrasion. La nature du mouvement relatif des surfaces en contact contrôle cette abrasion en permettant un piégeage des débris de manière plus ou moins agressive.

En ce qui concerne le 316L, les conditions de frottement, charge, dureté de l'antagoniste, ne sont pas assez sévères pour induire une usure du métal. Seul le milieu environnant, dans des conditions bien définies, peut détériorer l'alliage. Cette dégradation fait appel à des mécanismes proches de la corrosion par crevasse activés par le frottement.

Le comportement du PE est régi par le taux d'usure du métal antagoniste. Lorsque les phénomènes d'usure du métal sont négligeables, intervient principalement le polissage du polymère. Un transfert par adhésion locale du PE sur l'alliage est possible. Si les dégradations de surface de l'antagoniste métallique sont importantes, l'augmentation consécutive de rugosité induit une abrasion du polyéthylène, qui est la surface la moins dure.

CHAPITRE III : EFFET DE L'IMPLANTATION IONIQUE DU METAL SUR LE COUPLE METAL/POLYMERE

A partir de la connaissance des mécanismes régissant l'usure des couples tribologiques TA6V/UHMWPE et 316L/UHMWPE, nous nous proposons d'étudier le comportement de ces couples lorsqu'on modifie la nature de la surface du métal par implantation d'ions azote. Les structures cristallines ainsi formées seront étudiées dans une première partie. L'influence des différents paramètres du traitement sur les phases formées sera plus particulièrement étudiée. Après la description du mode d'implantation des échantillons, nous testerons les surfaces en frottement. L'étude bibliographique préliminaire nous montrera que la résistance à l'usure des surfaces implantées, pour le TA6V en particulier, peut dépendre de la nature de la couche implantée. Des traitements comparatifs seront entrepris sur le TA6V pour mettre en avant les mécanismes dominants.

III.1. ETUDE DES COUCHES FORMEES

III.1.1. TA6V

Les phases formées par implantation d'ions azote dans le titane et ses alliages ont été étudiées par de nombreux auteurs [112-120]. Leur nature et leur distribution varient suivant les conditions de l'implantation (dose, vide résiduel, température). On relève dans la littérature certaines contradictions, d'une part, au niveau de l'ordre d'apparition des phases en fonction de la dose, d'autre part, au niveau d'une contamination éventuelle des surfaces pendant le traitement. Or, nous verrons au paragraphe III.3.1. que la résistance à l'usure des couches formées sur le TA6V dépend étroitement de ces paramètres. C'est pourquoi, nous nous proposons de faire la synthèse des structures observées dans la littérature et de les comparer à celles que nous obtenons expérimentalement pour différentes conditions d'implantation.

a) Structures observées dans la littérature

Les premières études structurales, par microscopie électronique à transmission, du TA6V implanté en azote [112] montrent une précipitation de nitrures cubiques δ -TiN dans la matrice de Ti α . On ne retrouve aucune trace de la phase Ti β dans la zone implantée, ce qui n'a rien d'étonnant compte tenu de l'effet α -gène de l'azote. Des effets d'orientation préférentielle du Ti α et du TiN sont également notés. Les implantations sont réalisées à l'aide d'un faisceau

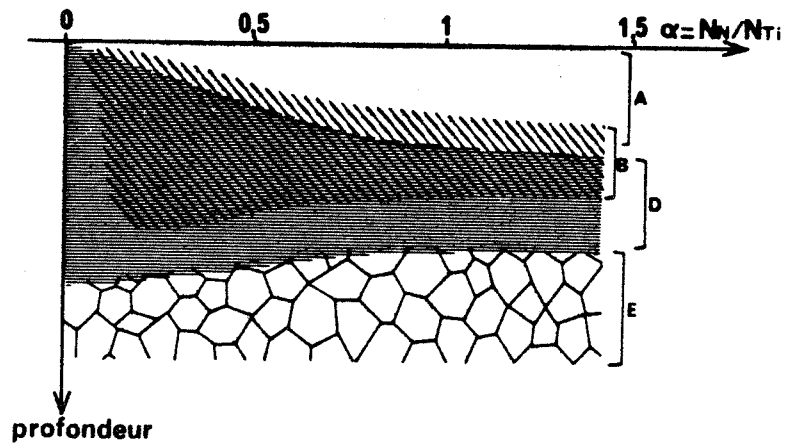


Figure 82 : Modèle de répartition des différentes phases à l'intérieur d'une surface de titane implantée en azote, en fonction de la concentration $\alpha = N_N / N_{Ti}$. A, phase amorphe; B, phase TiN; D, solution solide α -Ti; E, matrice non perturbée [118].

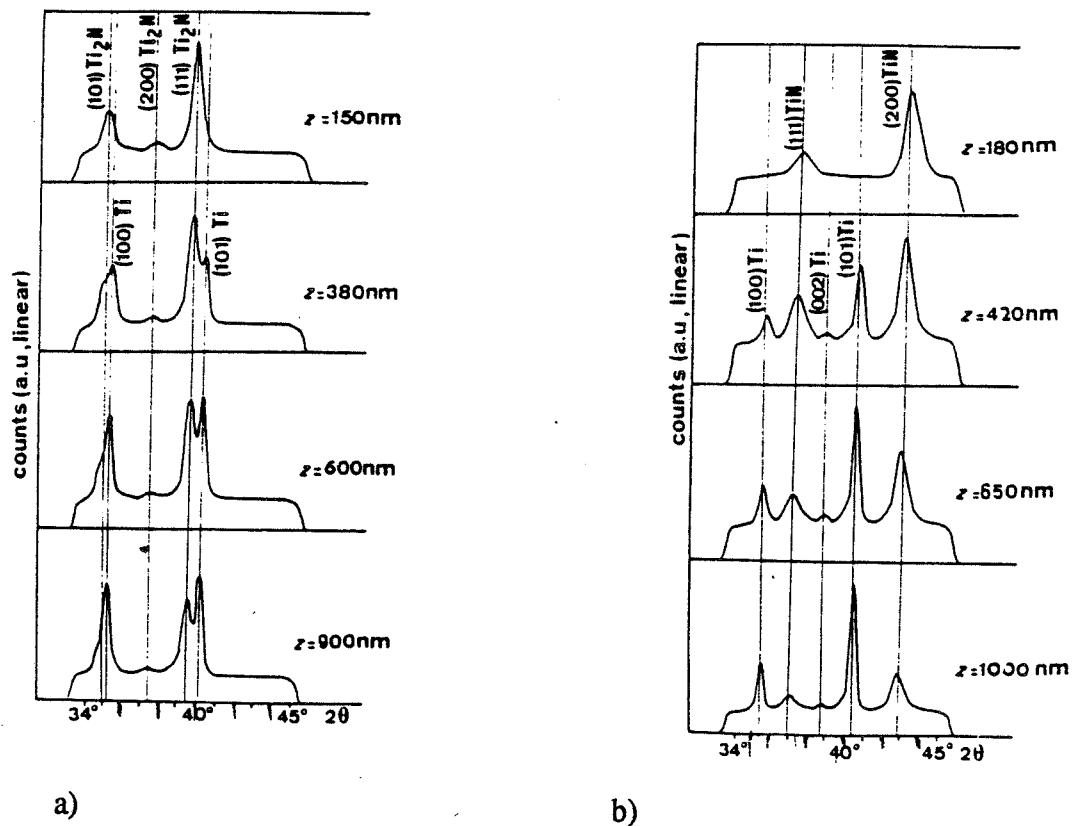


Figure 83 : Spectres de diffraction des rayons X pour des angles d'incidence 0.5° , 1.30° , 1.80° , 2.30° et une longueur d'onde de 0.15 nm sur des surfaces de titane implantées de composition : a) Ti-20%N, b) Ti-50%N [119].

mixte d'ions N^+ et N_2^+ . La dose est de $3,5 \cdot 10^{17}$ ions/cm² soit une quantité d'azote retenue de $7 \cdot 10^{17}$ at.N/cm² (valeur contrôlée par RBS).

Une étude complémentaire, par diffraction des rayons X sous incidence rasante pour le dispositif d'implantation précédent [113], montre que les nitrures TiN apparaissent pour une dose de $2 \cdot 10^{17}$ ions/cm², soit approximativement $4 \cdot 10^{17}$ at.N/cm². La tension d'accélération est de 90kV, conduisant à une couche traitée de 200 nm approximativement. Aucune contamination des surfaces n'est notée. Néanmoins, seule la densité de courant ($5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$) est précisée comme paramètre d'implantation. Cette faible valeur laisse supposer des échauffements minimes en raison de sa faible valeur.

Pour des conditions d'implantation comparables [114], les auteurs montrent par MET la formation d'une couche de structure cubique centrée et de paramètre 0,419 nm. Sachant que les paramètres du TiN et du TiO sont respectivement 0,421-0,424 nm et 0,412-0,418 nm, cette structure est identifiée comme étant un oxynitride TiX où X est un mélange de O et N, révélant une certaine oxydation de la surface.

La température à laquelle est effectué le traitement joue en faveur de l'oxydation de la surface [115]. Des implantations d'azote, même sous vide poussé, de l'ordre de $2 \cdot 10^{-4}$ Pa, mais à des températures allant de 300 à 600°C, conduisent à la croissance d'un oxyde amorphe mélangé à des précipités de nitrures TiN. Sa croissance est d'autant plus importante que la température est élevée.

Il est montré que l'élévation de la température au cours du traitement favorise également la précipitation des nitrures [116]. Pour des implantations d'ions azote d'énergie 100 kV, de densité de courant $80 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, une dose de $5 \cdot 10^{17}$ ions/cm² et sous un vide de 10^{-4} Pa, la température des échantillons, mesurée à 1,5 mm sous la surface, varie de 370°C à 470°C suivant les dispositifs d'isolation thermique. Seule l'implantation à 470°C permet alors de détecter par MET des précipités de nitrures cubiques δ -TiN (paramètre $a=0,425\text{nm}$).

Une contamination en C est aussi relevée [117]. Des films de titane sont implantés avec une énergie variant de 30 à 60 kV et des doses allant de 10^{16} à $1,8 \cdot 10^{18}$ ions N^+ /cm². La densité de courant est inférieure à $5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, limitant les échauffements au cours du traitement ($T < 50^\circ\text{C}$). Il est constaté un transport de carbone jusqu'à une profondeur de 50 à 80 nm par l'intermédiaire des atomes incidents. De nouvelles phases sont identifiées par MET. Elles sont du type TiC_xN_y et TiC_x . Au-dessous de cette couche, le nitrure cubique δ - TiN_x ainsi que le nitrure tétragonal ϵ - Ti_2N aux plus fortes doses sont retrouvés. Les paramètres de ces différents composés varient suivant leur stoechiométrie :

TiC_x	$a=0,430-0,433$ nm
TiC_xN_y	$a=0,424-0,432$ nm
TiN_x	$a=0,421-0,424$ nm

Un modèle de répartition des différentes phases à l'intérieur d'une surface de titane en fonction de la dose d'implantation est proposé (figure 82) [118]. Ce modèle convient pour le TA6V. En extrême surface, les auteurs constatent par MET l'existence d'une couche amorphe, d'épaisseur croissant avec la quantité d'ions implantés. Au-dessous de celle-ci, vient une zone polycristalline. Aux plus fortes doses ($5 \cdot 10^{17}$ ions/cm²), elle est composée principalement du nitrure cubique TiN. Aux faibles doses, elle correspond au mélange nitrure TiN-solution solide $Ti\alpha$. Enfin, dans la queue d'implantation, seule persiste la solution solide $Ti\alpha$. Un recuit sous vide à 400°C, entraîne l'apparition du nitrure tétragonal Ti_2N .

Plus récemment, à l'aide d'implantations multiénergies (de 190 à 30 kV), des couches de compositions variables, de 400 nm d'épaisseur, ont pu être formées sur une surface de Ti [119]. Leur identification, réalisée par diffraction des rayons X sous incidence rasante, à partir de la réflexion spéculaire (figure 83). Pour des concentrations de 2 à 10% en azote, la solution solide $Ti\alpha$ est obtenue. Pour des concentrations de l'ordre de 20%, le nitrure tétragonal ϵ - Ti_2N précipite. Aux plus fortes concentrations, (50% atomique), on observe le nitrure cubique δ -TiN. Malgré les précautions prises au cours du traitement ($5 \mu\text{A}/\text{cm}^2, 10^{-5}$ Pa),

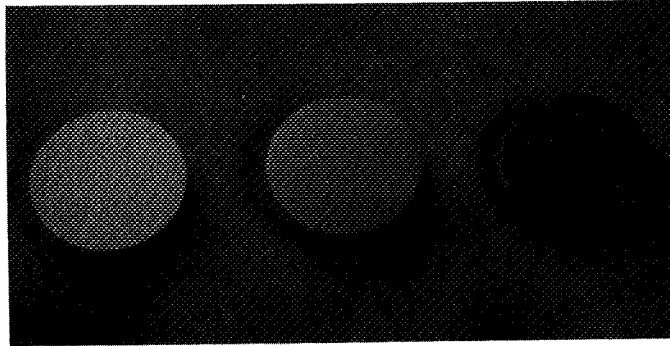


Figure 84 : Echantillons de TA6V implantés à 80 kV, $40 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, sous un vide de 5.10^{-2} Pa et une température de l'ordre de 300°C , pour une dose visée croissante : a) non traité, b) 2.10^{17} at.N/cm², c) 5.10^{17} at.N/cm².

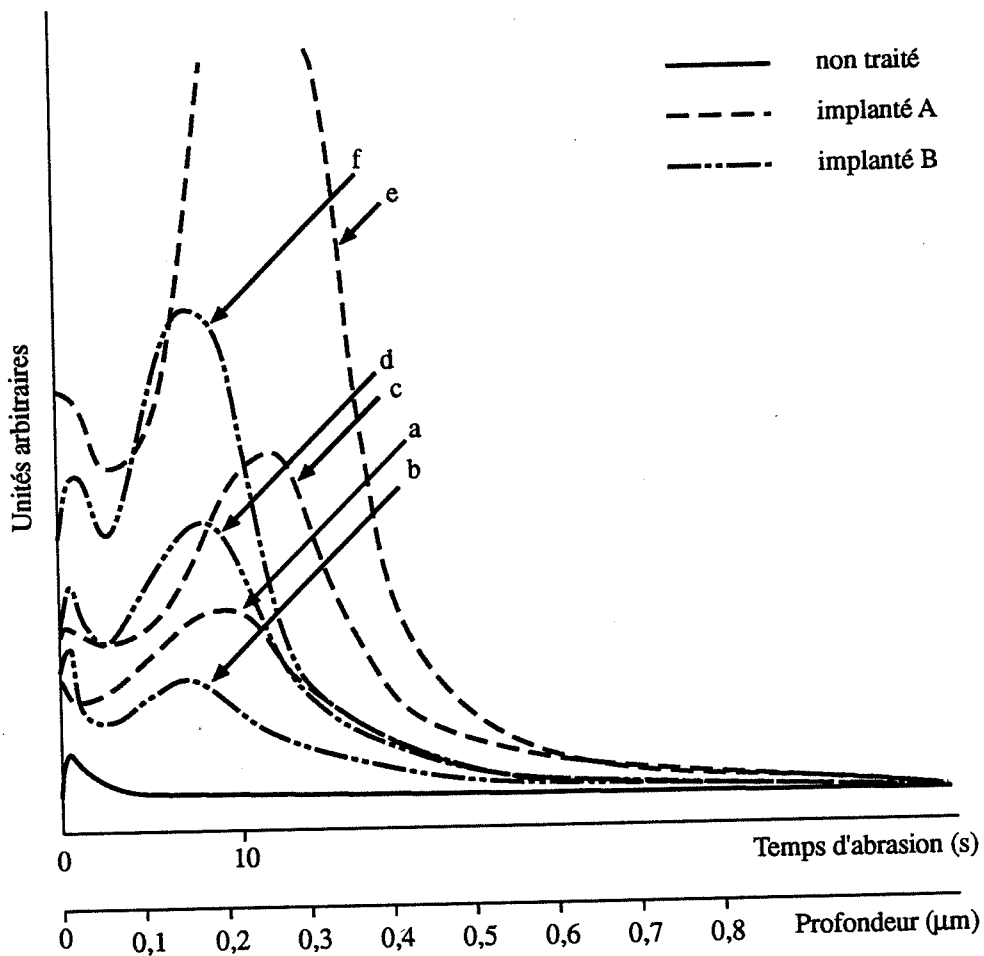


Figure 85 : Spectres SDL de la répartition en profondeur de l'azote implanté sur du TA6V en fonction de la dose visée : (a),(b) : 10^{17} at.N/cm²; (c),(d) : 2.10^{17} at.N/cm²; (e),(f) : 5.10^{17} at.N/cm²

une contamination de la surface en C et O est mise en évidence par réaction nucléaire. L'oxyde formé est supposé être du TiO_2 . Son épaisseur peut aller de 3 à 17 nm quand la dose croît.

Dernièrement [120], sur du TA6V, par diffraction des rayons X sous incidence rasante, il a été observé qu'après l'implantation à 10^{17} ions/cm², seuls sont visibles les raies du métal avec des épaulements révélant des traces de Ti_2N . Quand la dose croît, la phase TiN apparaît. Elle devient prépondérante pour $5,6 \cdot 10^{17}$ ions/cm² et est pratiquement la seule phase existante vers $7 \cdot 10^{17}$ ions/cm².

En résumé, les différences relevées dans la littérature concernent tout d'abord l'observation ou non d'une oxydation de la surface, en fonction des conditions d'implantation. En particulier, la température au cours du traitement joue en faveur de cette oxydation [115]. L'oxyde formé est amorphe [115,116,118] ou cristallisé [114]. Il est identifié comme étant du TiO ou Ti(N,O) [114]. Du TiO_2 [119] est aussi relevé. Une contamination par le carbone est aussi observée [117]. Des contradictions concernent également la nature des nitrures et leur ordre d'apparition en fonction de la dose d'implantation. Le nitrure le plus couramment formé est le nitrure cubique δ -TiN. Le nitrure tétragonal ϵ - Ti_2N apparaît lors de recuits [118] ou lorsque l'on a atteint la saturation de la surface en TiN cubique [117]. Selon d'autres auteurs [119,120], le nitrure tétragonal se forme pour les faibles doses d'implantation, le nitrure cubique apparaissant aux doses supérieures. Cet ordre serait plus en accord avec le diagramme de phase du système Ti/TiN [121].

b) Structures observées expérimentalement dans notre étude

Nous allons maintenant comparer les structures obtenues expérimentalement avec les données de la littérature. Deux conditions d'implantation sont choisies :

- Faisceau N_2^+ : la tension d'accélération est de 120 kV, soit par 60 kV par atome d'azote. La densité de courant est faible, inférieure à $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Nous l'avons ajustée au cours du traitement, de telle manière que la température, à 1 mm sous la surface, n'excède pas une température limite, que nous avons fixée à 150°C . Le vide dans l'enceinte est de 1 à $3 \cdot 10^{-3}$ Pa. Les échantillons passent par intermittence sous le faisceau. Trois doses sont visées : 10^{17} , $2 \cdot 10^{17}$ et $5 \cdot 10^{17}$ at.N/cm².

- Faisceau N^+ et N_2^+ : si nous estimons sa composition à 50% N^+ et 50% N_2^+ , afin d'obtenir des profondeurs moyennes de pénétration des ions comparables au traitement précédent, la tension d'accélération doit être prise égale à 80 kV, soit une énergie moyenne de 60 kV par atome d'azote. La densité de courant est fixée à $40 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. La température est de l'ordre de 300°C , ou plus, à 1 mm sous la surface traitée. Le vide dans l'enceinte est de $5 \cdot 10^{-2}$ Pa. Les échantillons passent par intermittence sous le faisceau. Les doses visées sont estimées à 10^{17} , $2 \cdot 10^{17}$ et $5 \cdot 10^{17}$ at.N/cm².

Les implantations effectuées sous un vide de l'ordre de $5 \cdot 10^{-2}$ Pa et à une température de l'ordre de 300°C entraînent une oxydation du matériau, comme le montre l'aspect des surfaces sur la figure 84. Les échantillons se teintent progressivement lorsque la dose croît. A $5 \cdot 10^{17}$ at.N/cm², ils prennent une coloration jaune dorée, limitée exclusivement à la surface exposée sous le faisceau. On peut supposer que cette oxydation, que nous vérifierons ultérieurement par SDL, résulte d'une augmentation de la réactivité de la surface sous l'effet combiné du décapage des ions incidents et de la température. Le phénomène est aussi étroitement lié à la teneur en oxygène résiduel pendant l'implantation, puisque pour un vide de l'ordre de 1 à $3 \cdot 10^{-3}$ Pa et une température n'excédant pas 150°C , aucune coloration significative n'est décelée. Il est donc possible de définir deux catégories extrêmes d'implantations : celles à basse température et à vide poussé (A), celles à plus haute température et à pression partielle en oxygène élevée (B).

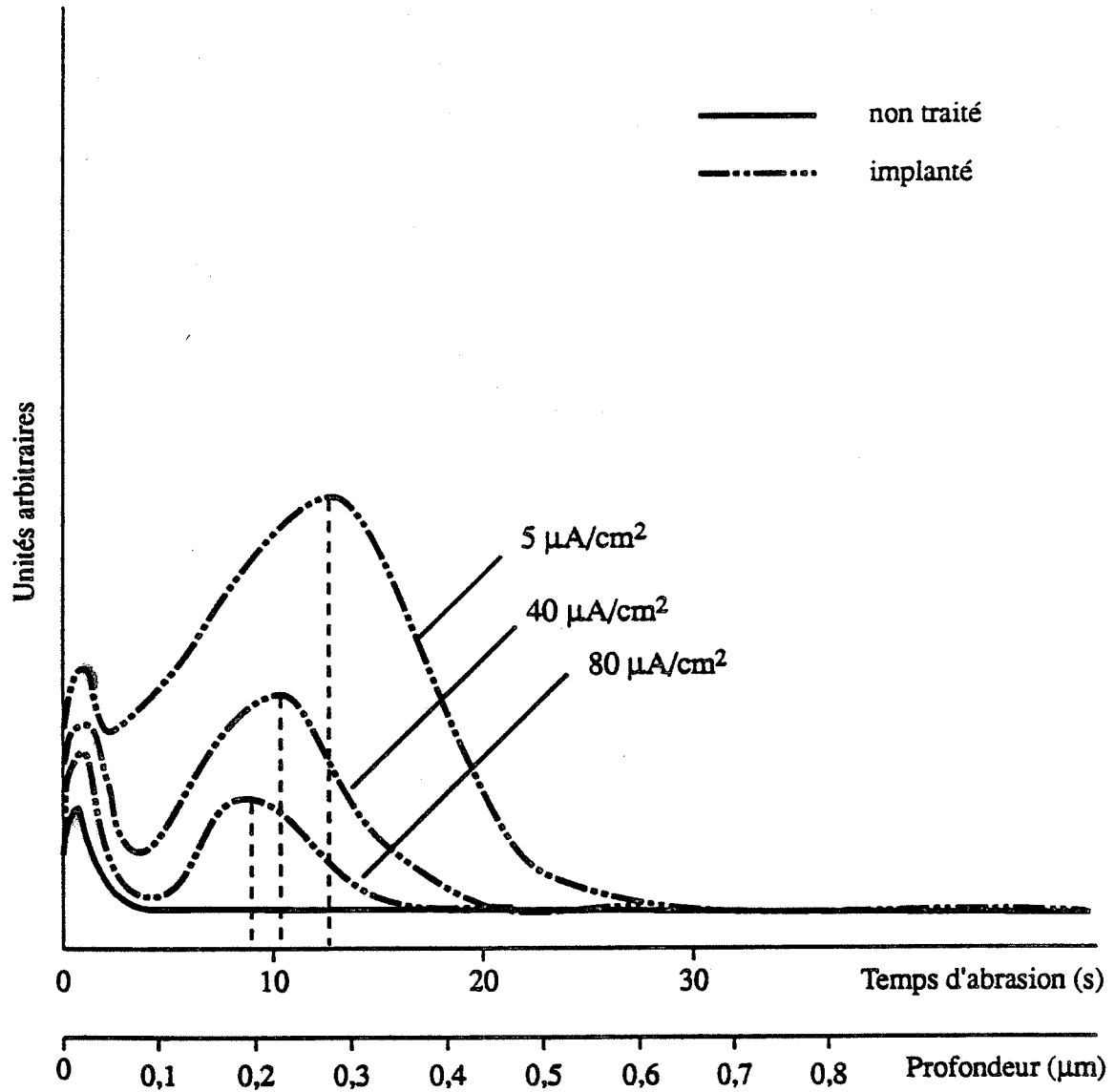


Figure 86 : Influence de la densité de courant sur la répartition en profondeur de l'azote implanté

* Analyse par spectrométrie à décharge lumineuse

Les spectres de la figure 85 représentent la répartition en profondeur de l'azote implanté. On constate que l'azote se distribue suivant deux pics :

- Un pic interne, en forme classique de gaussienne, dont l'abscisse est centrée, pour le faisceau N_2^+ , vers 13 s d'abrasion, soit $0,21 \mu\text{m}$ de profondeur, et pour le faisceau (N^+, N_2^+) , vers 9 s, soit $0,15 \mu\text{m}$. La vitesse d'abrasion pendant l'analyse est supposée uniforme et égale à celle du TA6V non traité, soit $1 \mu\text{m}/\text{mn}$ (valeur mesurée expérimentalement au rugosimètre).
- Un pic externe, croissant avec la dose et nettement dessiné pour le faisceau (N^+, N_2^+) . Ce pic superficiel a également été observé pour des implantations à 100% d'ions N^+ sur des aciers [122]. Il a été mis en évidence en effectuant des implantations à des températures croissantes et contrôlées de 50°C à 200°C . Son intensité augmente avec la température. La formation d'un oxyde superficiel permettrait d'interpréter ce phénomène. Il résulterait de la compétition entre l'abrasion par pulvérisation et la croissance d'un film lorsque la pression partielle en oxygène et la température sont suffisantes. Il piègerait l'azote mobile qui migre en direction de la surface sous l'effet de la température.

On constate que, pour le faisceau N_2^+ , les doses d'azote effectivement retenues sont environ 2 fois supérieures à celles retenues pour le faisceau (N^+, N_2^+) . Cet écart pourrait être attribué à l'approximation faite sur la connaissance exacte de la composition du faisceau en ions N^+ et N_2^+ . Rappelons que nous l'avons estimée à 50% d'ions N^+ et 50% N_2^+ . En tenant compte des doses effectivement mesurées, la composition du faisceau pourrait être alors, 75% d'ions N^+ et 25% N_2^+ . Dans ce cas, l'énergie moyenne des noyaux d'azote introduits dans le matériau correspondrait à 70 kV. Le pic d'azote du faisceau (N^+, N_2^+) devrait donc être centré plus en profondeur que le pic d'azote du faisceau N_2^+ . Ce n'est pas le cas. D'autres paramètres, comme la densité de courant et la température du traitement, peuvent modifier les profils d'azote. La figure 86 montre, tous les autres paramètres étant égaux par ailleurs, une diminution de l'aire sous le pic d'azote et un déplacement vers la surface de l'abscisse du pic, lorsque la densité de courant et, par conséquent, la température augmentent. A titre d'exemple, la température en fin d'implantation est de l'ordre de 150°C pour le traitement à $5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Elle est voisine de 300°C lorsque la densité de courant est égale à $40 \mu\text{A}/\text{cm}^2$.

Nos résultats seront analysés en fonction de la dose effectivement implantée et des paramètres pression partielle en oxygène et température, quelles que soient la composition du faisceau et la technologie de l'implantation.

Les contaminations de surfaces sont également très sensibles aux conditions de l'implantation (figures 87,88). Lorsque le vide est de 10^{-3} Pa , on constate que les profils d'oxygène et de carbone sont peu différents de ceux relevés sur un échantillon non traité. Lorsque le vide est moins poussé et que la température est plus élevée, les pics d'oxygène en surface sont plus intenses et s'élargissent quand la dose croît. Un effet similaire se produit avec le carbone, mais de manière moins marquée. La croissance d'un oxyde superficiel que nous avions supposée et que nous identifierons par diffraction des rayons X sous incidence rasante est donc vérifiée.

* Analyse par diffraction des rayons X sous incidence rasante

Nous nous proposons maintenant d'identifier les structures formées par diffraction des rayons X sous incidence rasante. Les figures 89 à 95 présentent les différents spectres obtenus pour un domaine angulaire de $\theta=14^\circ-36^\circ$. L'angle d'incidence varie de $\alpha=0,1^\circ$ à $\alpha=2^\circ$.

Les spectres relatifs à l'alliage de titane non traité sont portés sur la figure 89. On constate que seule la phase α du titane est visible en surface, la phase β apparaissant pour $\theta=0,5^\circ$ soit à une profondeur de 750 \AA . Comme nous l'avons déjà signalé au paragraphe II.2.1., le $\text{Ti}\beta$ est une phase métastable et se transforme en $\text{Ti}\alpha'$ que l'on distingue difficilement

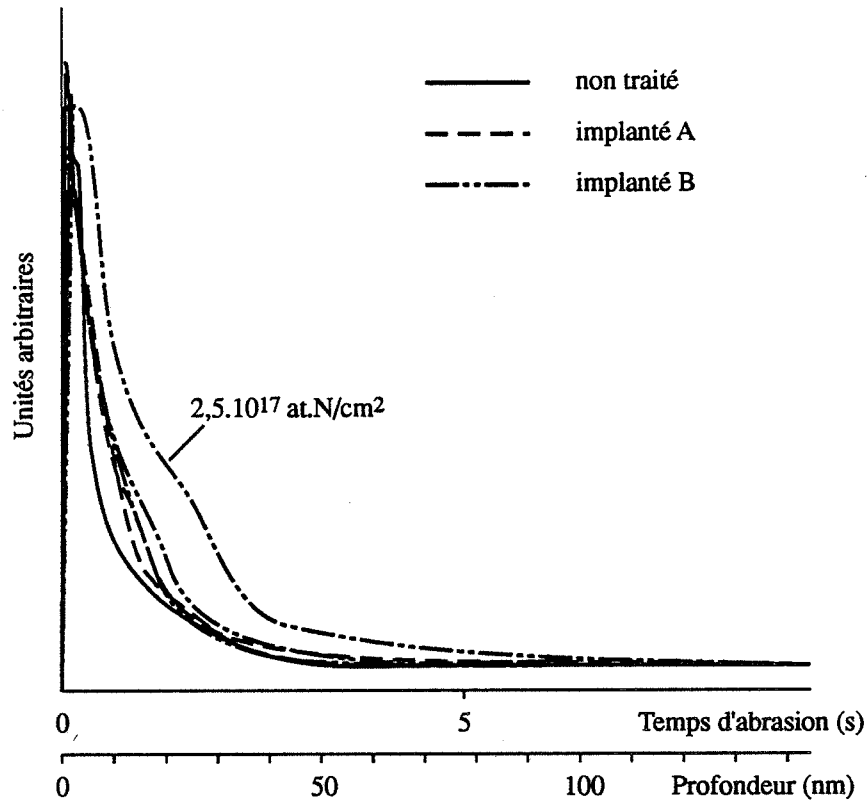


Figure 87 : Spectres SDL de la répartition en profondeur en oxygène, sur du TA6V implanté en azote (doses variant de 5.10^{16} à 5.10^{17} at.N/cm²).

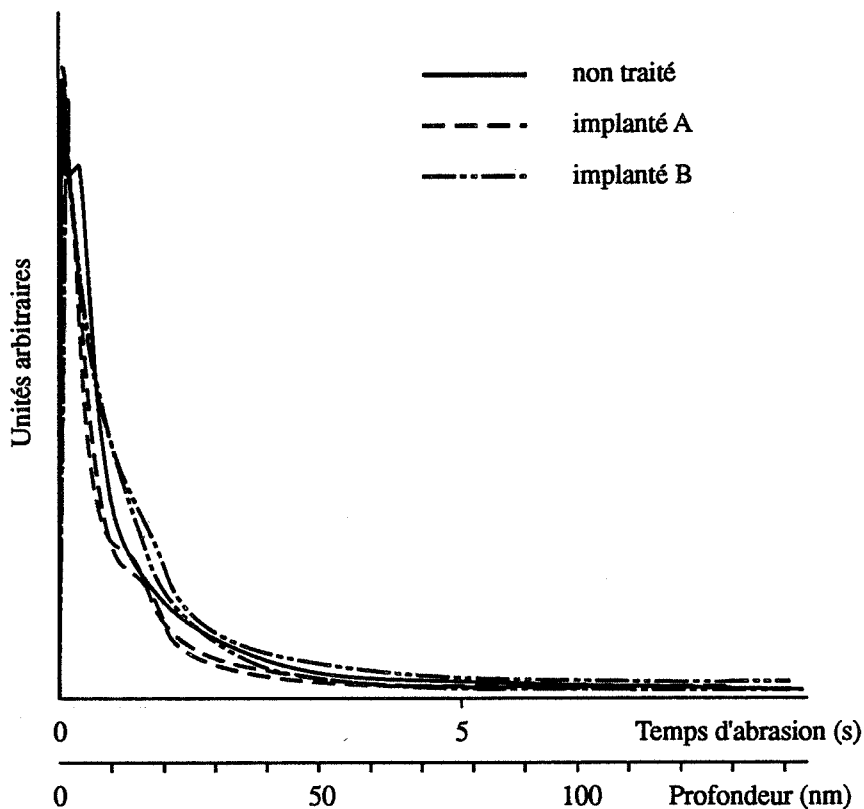


Figure 88 : Spectres SDL de la répartition en profondeur en carbone, sur du TA6V implanté en azote (doses variant de 5.10^{16} à 5.10^{17} at.N/cm²).

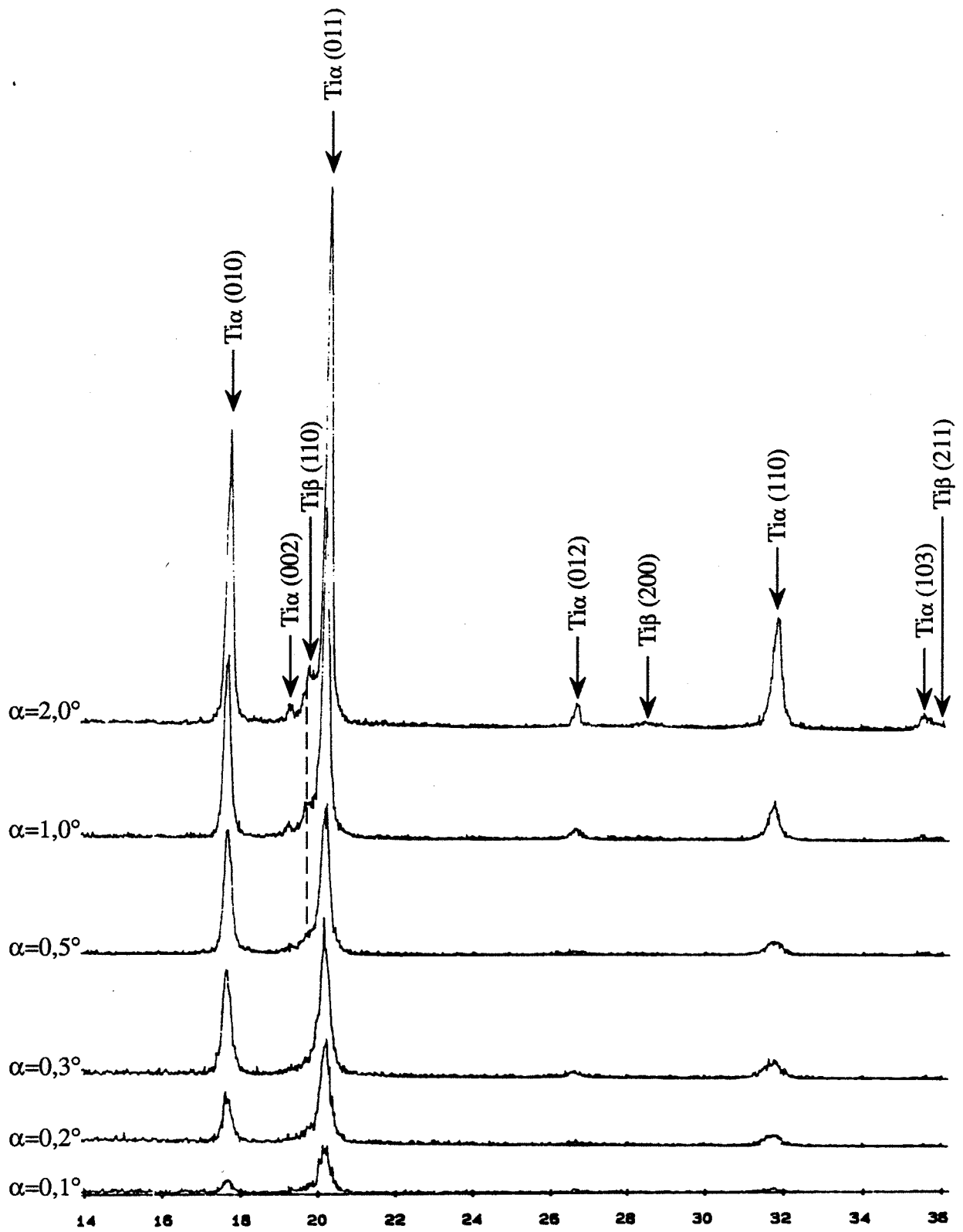


Figure 89 : Spectres de diffraction des rayons X en incidence rasante d'une surface de TA6V non traitée, pour un domaine angulaire de $\theta=14^\circ$ à 36° , (incidences variant de $\alpha=0,1^\circ$ à $\alpha=2,0^\circ$, $\lambda=1,5418 \text{ \AA}$).

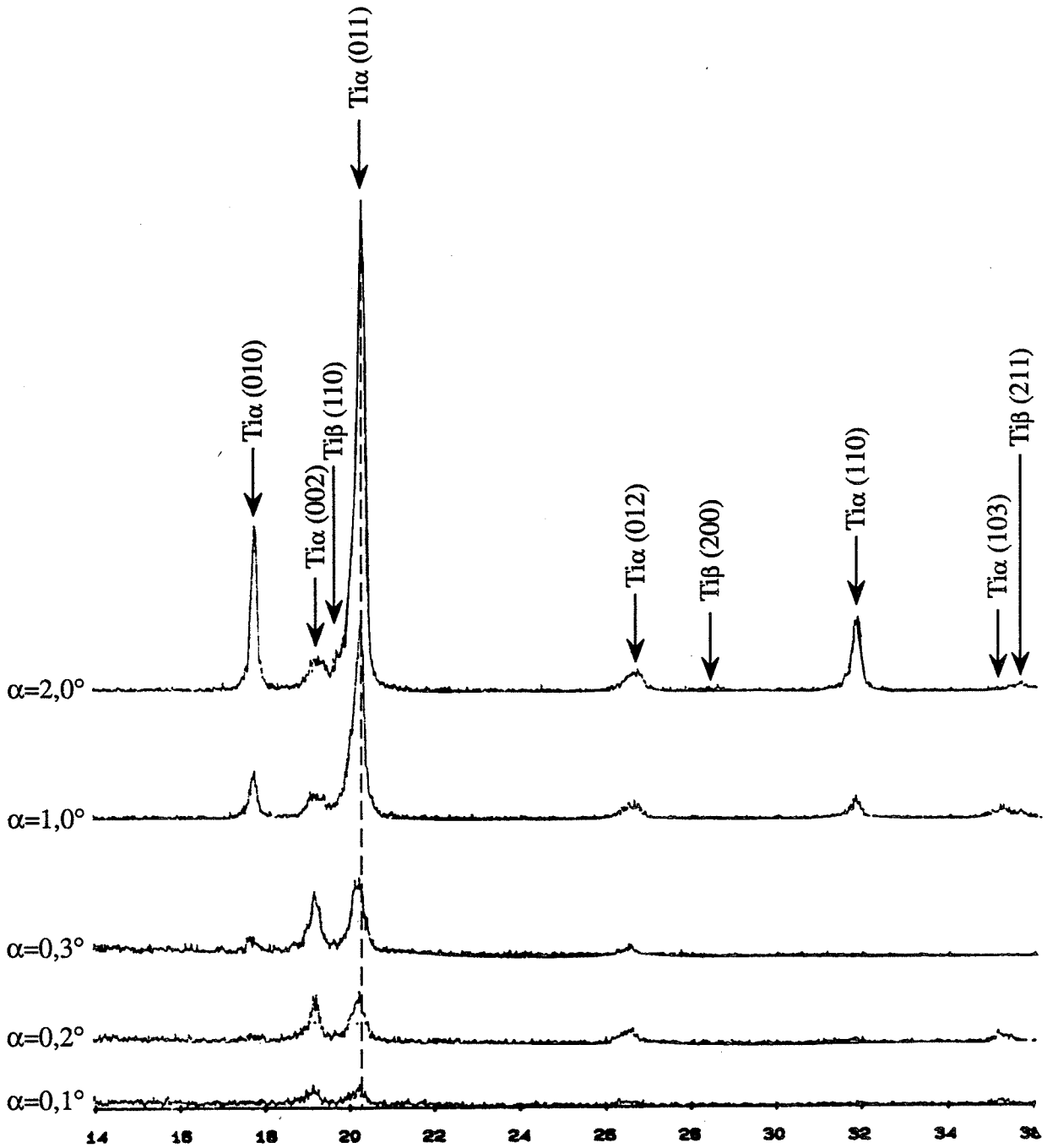


Figure 90: Spectres de diffraction des rayons X en incidence rasante d'une surface de TA6V implantée à 10^{17} at.N/cm² (implantation A), pour un domaine angulaire de $\theta=14^\circ$ à 36° , (incidences variant de $\alpha=0,1^\circ$ à $\alpha=2,0^\circ$, $\lambda=1,5418 \text{ \AA}$).

du $Ti\alpha$. Le polissage mécanique des surfaces déstabilise, aussi, la phase β . Les raies (010) et (011) du $Ti\alpha$ sont centrées respectivement sur $17^{\circ}66$ et $20^{\circ}20$. Les paramètres de la phase α sont donc $a=2,934 \text{ \AA}$ et $c=4,670 \text{ \AA}$.

Les structures obtenues pour les conditions A seront présentées dans un premier temps. Nous les comparons ensuite, à celles fournies à températures plus élevées et sous pression partielle en oxygène plus élevée (conditions B).

— Dose $10^{17} \text{ at.N/cm}^2$, basse T, faible pO_2 (A)

On observe en surface ($\alpha=0,1^{\circ}$), deux pics centrés vers $19^{\circ}10$, $20^{\circ}10$ (figure 90). Lorsque l'incidence croît, des pics supplémentaires se dessinent ($17^{\circ}70$, $26^{\circ}60$, $31^{\circ}70$ et $35^{\circ}40$). Cette famille de pics correspond à la phase α du Ti. On constate, pour les plus faibles incidences, un léger décalage vers les petits angles de l'abscisse des raies (002) et (011) du $Ti\alpha$ (respectivement $19^{\circ}1$ et $20^{\circ}1$). Ces valeurs conduisent à des paramètres de maille $a=2,945 \text{ \AA}$ et $c=4,712 \text{ \AA}$. L'augmentation des dimensions de la maille du $Ti\alpha$ ($\Delta a=+0,011 \text{ \AA}$ $\Delta c=+0,042 \text{ \AA}$) traduit une mise en insertion de l'azote dans la phase α . De plus, on note que la raie (002) du $Ti\alpha$ est beaucoup plus intense, et ceci jusqu'à $1,0^{\circ}$ d'incidence, soit 1800 \AA . Nous avons vu au chapitre II que cette structure correspondait à une orientation préférentielle des plans basaux de la maille hexagonale du $Ti\alpha$. Elle peut traduire une mise en compression de la surface. Des traitements de surface comparatifs effectués sur le TA6V et présentés à la fin de ce chapitre, confirmeront cette hypothèse. Cet effet d'orientation préférentielle de la structure du $Ti\alpha$ après implantation d'ions azote a déjà été signalé dans la littérature, mais sans être précisé plus en détail [112]. Compte tenu de l'effet α -gène de l'azote, la phase β du titane n'apparaît qu'à partir de l'incidence 2° (3600 \AA).

— Dose $2.10^{17} \text{ at.N/cm}^2$, basse T, faible pO_2 (A)

Le spectre, à $2.10^{17} \text{ at.N/cm}^2$ est comparable au précédent (figure 91). Pour les incidences les plus faibles ($0,1^{\circ}$ et $0,2^{\circ}$), les pics (002) et (011) sont centrés respectivement vers $19^{\circ}00$ et $20^{\circ}05$ correspondant à des paramètres de maille $a=2,959 \text{ \AA}$ et $c=4,736 \text{ \AA}$. Les dimensions de la maille continuent donc à croître ($\Delta a=+0,025 \text{ \AA}$ et $\Delta c=+0,066 \text{ \AA}$), traduisant l'augmentation de la quantité d'azote mise en insertion dans la phase α . Le décalage vers les petits angles des raies du $Ti\alpha$ se réduit quand on pénètre dans le matériau. A l'incidence $\alpha=1,0^{\circ}$ (1800 \AA), on retrouve les pics du $Ti\alpha$ centrés sur leurs positions normales. Ils se superposent à ceux de la solution solide, expliquant l'élargissement et le dédoublement de certains pics du $Ti\alpha$. On retrouve également une intensité anormalement forte du pic (002) du $Ti\alpha$.

— Dose $5.10^{17} \text{ at.N/cm}^2$, basse T, faible pO_2 (A)

Pour la dose la plus élevée ($5.10^{17} \text{ at.N/cm}^2$), de nouveaux pics apparaissent (figure 92). En extrême surface, $\alpha=0,1^{\circ}$, soit 25 \AA , deux pics principaux centrés vers $18^{\circ}65$ et $21^{\circ}75$ sont visibles. Leur intensité croît jusqu'à $1,0^{\circ}$ d'incidence (1800 \AA). Les abscisses de ces deux pics se déplacent vers les petits angles, quand on progresse dans la couche implantée soit $18^{\circ}5$ et $21^{\circ}4$ à $\alpha=2^{\circ}$ (3600 \AA). D'après les fiches JCPDS présentées en annexe, ces pics se situent entre les raies du nitrure cubique TiN (raies (111) et (200) centrées vers $18^{\circ}4$ et $21^{\circ}3$ correspondant à un paramètre de $a=4,240 \text{ \AA}$) et les raies de l'oxyde TiO de structure voisine (raies (111) et (200) centrées vers $18^{\circ}7$ et $21^{\circ}7$ soit $a=4,177 \text{ \AA}$). Le paramètre de la structure observée ici varie de $a=4,167 \text{ \AA}$, en surface à $a=4,218 \text{ \AA}$, en profondeur. Les variations du paramètre cristallin sont à rattacher aux variations de la teneur en azote et en oxygène du composé Ti(N,O) constituant la couche, ainsi qu'à sa stoechiométrie. Pour le $TiNx$, ces variations ont été quantifiées [123]. Le paramètre de la maille suit la loi :

$$a=4,1925 + 0,0467x \text{ (\AA)} \text{ pour } x \text{ variant de } 0,605 \text{ à } 0,999.$$

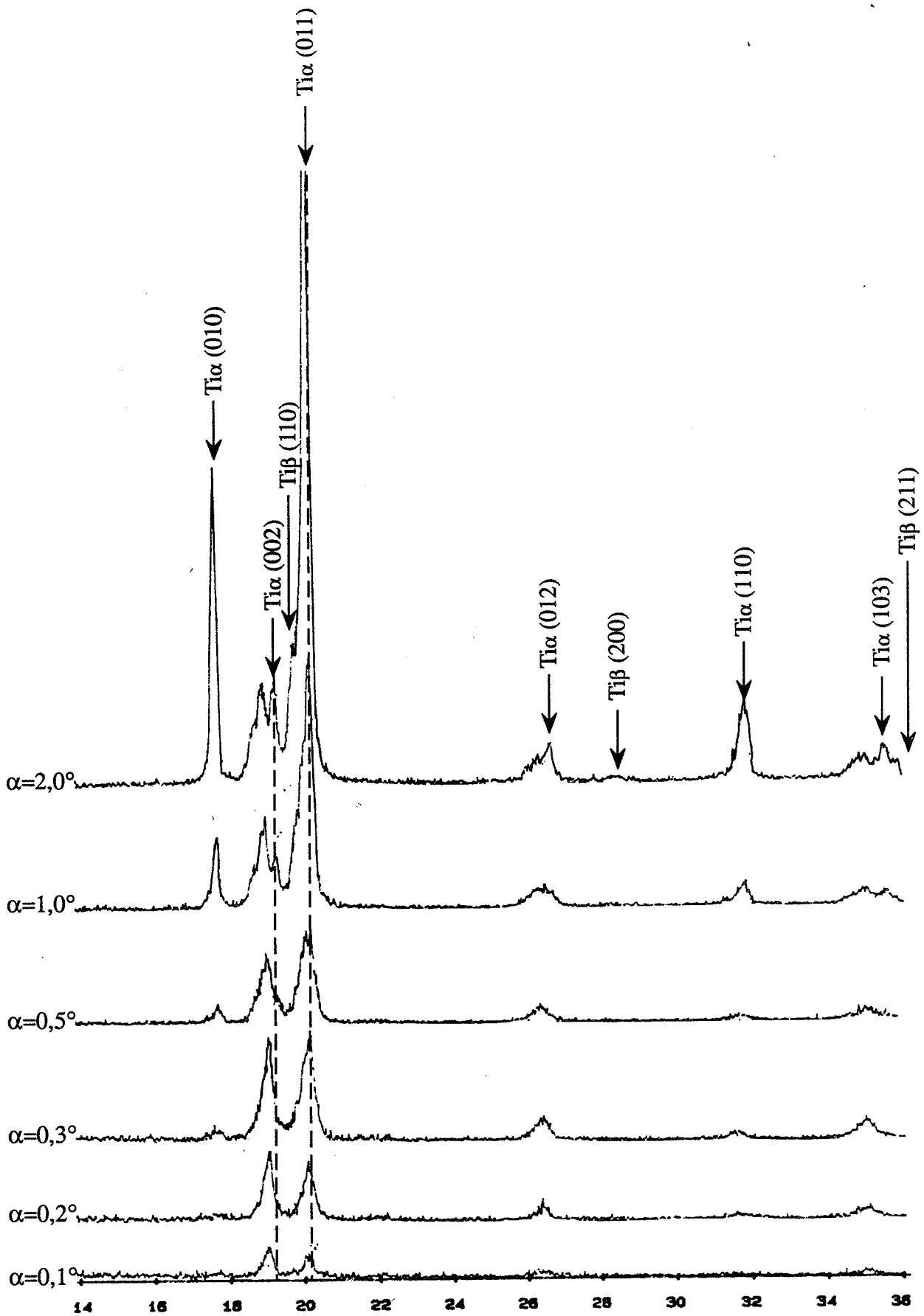


Figure 91 : Spectres de diffraction des rayons X en incidence rasante d'une surface de TA6V implantée à 2.10^{17} at.N/cm² (implantation A), pour un domaine angulaire de $\theta=14^\circ$ à 36° , (incidences variant de $\alpha=0,1^\circ$ à $\alpha=2,0^\circ$, $\lambda=1,5418 \text{ \AA}$).

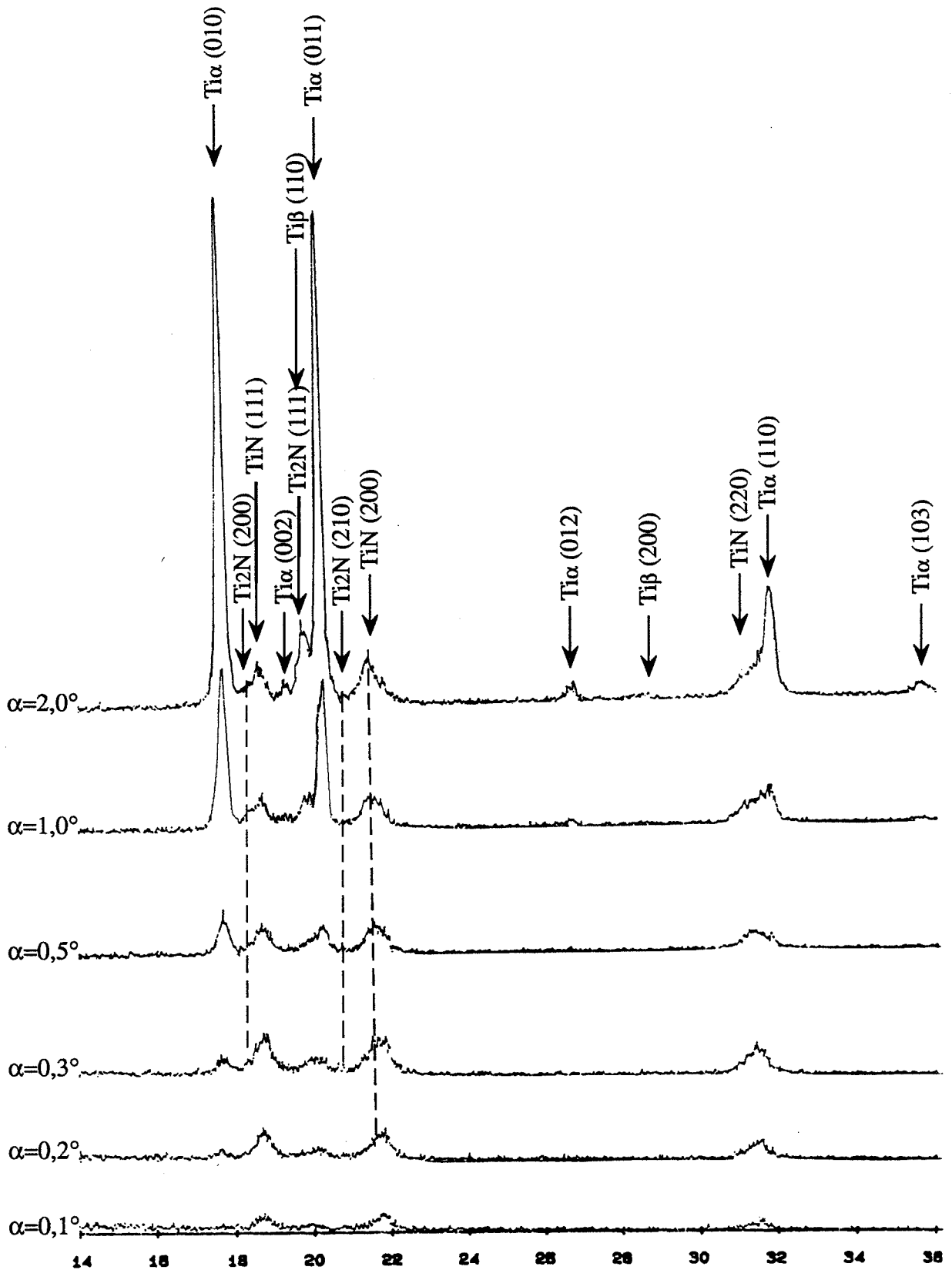


Figure 92. : Spectres de diffraction des rayons X en incidence rasante d'une surface de TA6V implantée à $5 \cdot 10^{17}$ at.N/cm² (implantation A), pour un domaine angulaire de $\theta = 14^\circ$ à 36° , (incidences variant de $\alpha = 0,1^\circ$ à $\alpha = 2,0^\circ$, $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$).

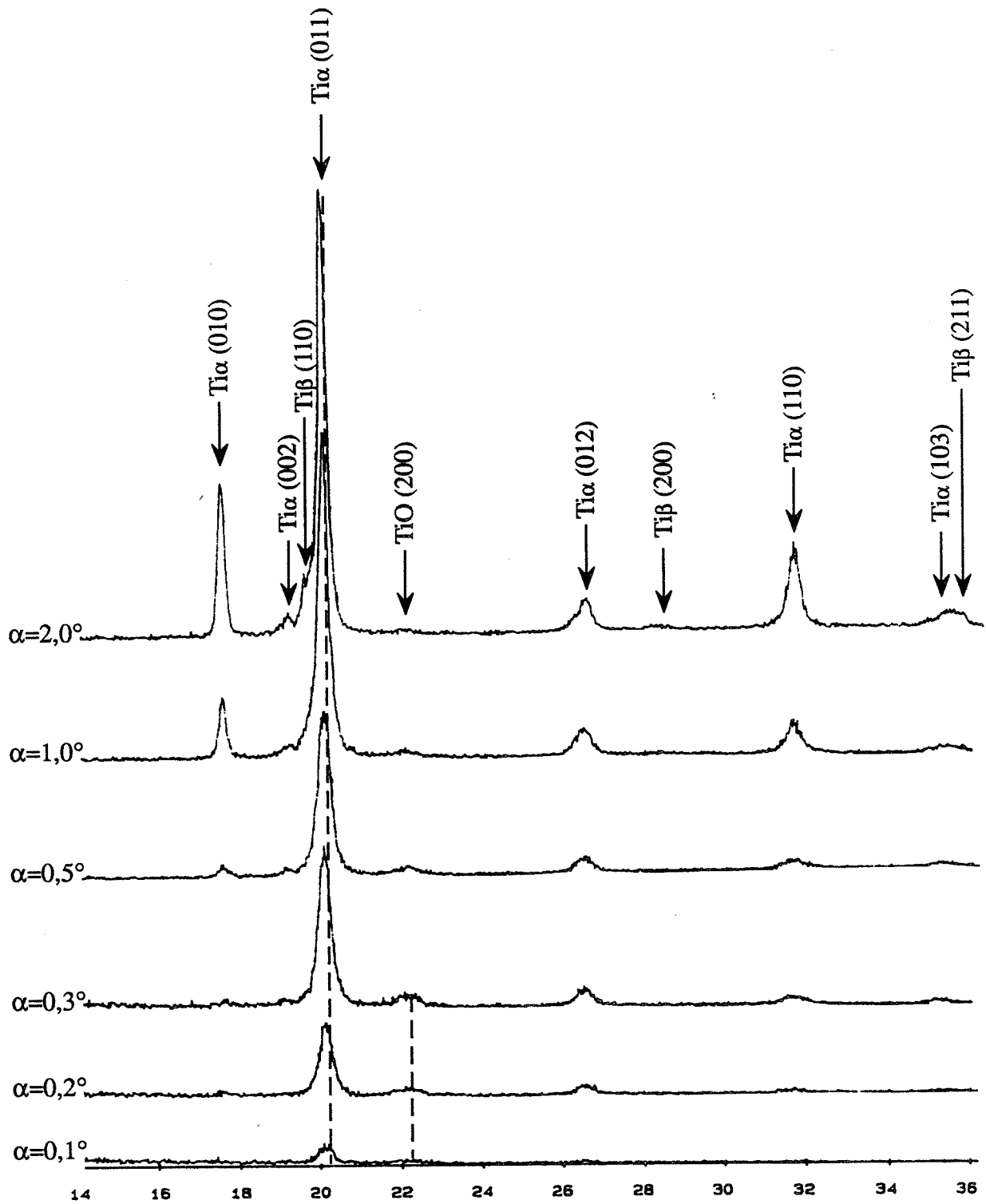


Figure 93 : Spectres de diffraction des rayons X en incidence rasante d'une surface de TA6V implantée à 5.10^{16} at.N/cm² (implantation B), pour un domaine angulaire de $\theta=14^\circ$ à 36° , (incidences variant de $\alpha=0,1^\circ$ à $\alpha=2,0^\circ$, $\lambda=1,5418$ Å°).

On trouve par ailleurs dans la littérature, des paramètres de maille variant de 4,12 à 4,18 Å pour le TiO et 4,21 à 4,24 Å pour le TiN [114]. L'accroissement du paramètre relevé sur les échantillons traduit un enrichissement en azote et une diminution de la teneur en oxygène du composé $Ti(N_x, O_y)$ lorsqu'on pénètre dans la couche. La structure correspond, en extrême surface, essentiellement à l'oxyde TiO_y et, en profondeur, au nitrure TiN_x . Les raies du $Ti\alpha$ sont décelables vers $0,2^\circ$ - $0,3^\circ$ (entre 30 à 150 Å). Le pic (011) est centré vers 20° à $\alpha=0,3^\circ$ montrant encore une mise en insertion de l'azote dans le $Ti\alpha$. Cet effet disparaît dès $0,5^\circ$. A partir de l'incidence $0,3^\circ$, trois légers épaulements vers 18° , 19° et 20° peuvent signifier la présence du nitrure tétragonal ϵTi_2N .

— Dose 5.10^{16} at.N/cm², T élevée, pO_2 élevée (B)

On retrouve la solution solide $Ti\alpha$ (raie (011) centrée à 20°) jusqu'à $0,5^\circ$ - $1,0^\circ$ d'incidence (figure 93). Par contre, l'effet de texture n'est plus visible. On observe, en outre, un pic centré vers 22° soit un paramètre de 4,10 Å. Son intensité cesse de croître à partir de $0,3^\circ$ d'incidence (140 Å). Compte tenu de l'augmentation de la teneur en oxygène relevée par SDL, ce pic est identifié comme étant la raie (200) de l'oxyde cubique TiO, de paramètre $a=4,18$ Å. Nous attribuons l'écart du paramètre cristallin, par rapport aux données des fichiers JCPDS (annexe 1), à la variation de la stoechiométrie de l'oxyde TiO_x .

— Dose 10^{17} at.N/cm², T élevée, pO_2 élevée (B)

A cette dose, on détecte les pics (111) et (200) de l'oxyde TiO_x centrés vers 18° et 22° qui s'enrichit donc en oxygène par rapport à la dose précédente (figure 94). De même la raie (011) de la solution solide $Ti\alpha$ est située à 20° , signifiant son enrichissement en azote interstitiel.

— Dose $2,5.10^{17}$ at.N/cm², T élevée, pO_2 élevée (B)

Deux pics distincts centrés vers 21° et 21° se dessinent aux plus faibles incidences (figure 95). Lorsque l'incidence croît, le pic centré vers 21° s'éteint progressivement. Il se forme donc à la surface de cet échantillon un mélange de TiN et de TiO jusqu'à $\alpha=0,3^\circ$ (140 Å). Au-dessous de cette couche, seuls persistent le nitrure cubique TiN et la solution solide $Ti\alpha$. Les épaulements légers autour du pic (011) du $Ti\alpha$ laissent également supposer des traces de Ti_2N .

c) Modèle de répartition en profondeur des structures formées

Un schéma récapitulatif de la répartition en profondeur des structures formées sur du TA6V implanté en azote en fonction de la dose est proposé sur la figure 96.

Lorsque la température ne dépasse pas $150^\circ C$ et que le vide résiduel est de l'ordre de 10^{-3} Pa (A), on ne relève la création d'un oxy-nitrure $Ti(N_x, O_y)$ qu'aux plus fortes doses. Une température d'implantation et une pression partielle en oxygène supérieures favorisent l'oxydation de la surface (B). Elle se traduit par une coloration et un élargissement du profil SDL d'oxygène. Cette oxydation est détectée par SDL à partir de doses de l'ordre de 10^{17} at.N/cm². Pour la dose la plus élevée, la diffraction des rayons X met en évidence deux pics bien dissociés de TiN et de TiO. A aucun moment, il n'a été constaté de structure amorphe superficielle.

Sous cette couche ou immédiatement en surface, suivant la valeur de la température et du vide résiduel de l'implantation, l'azote se met en insertion dans la matrice de $Ti\alpha$. Cette

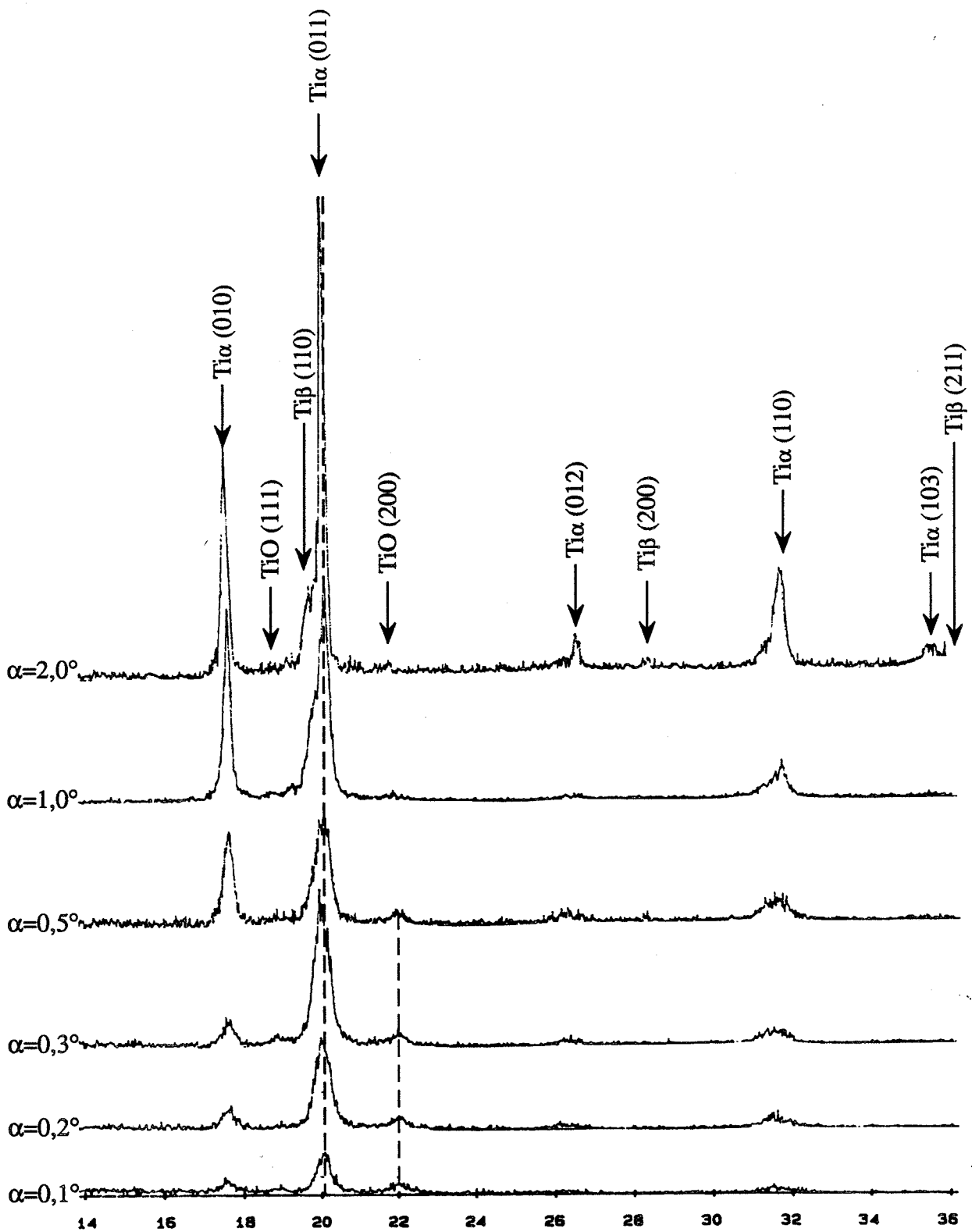


Figure 94 : Spectres de diffraction des rayons X en incidence rasante d'une surface de TA6V implantée à 10^{17} at.N/cm² (implantation B), pour un domaine angulaire de $\theta=14^\circ$ à 36° , (incidences variant de $\alpha=0,1^\circ$ à $\alpha=2,0^\circ$, $\lambda=1,5418 \text{ \AA}$).

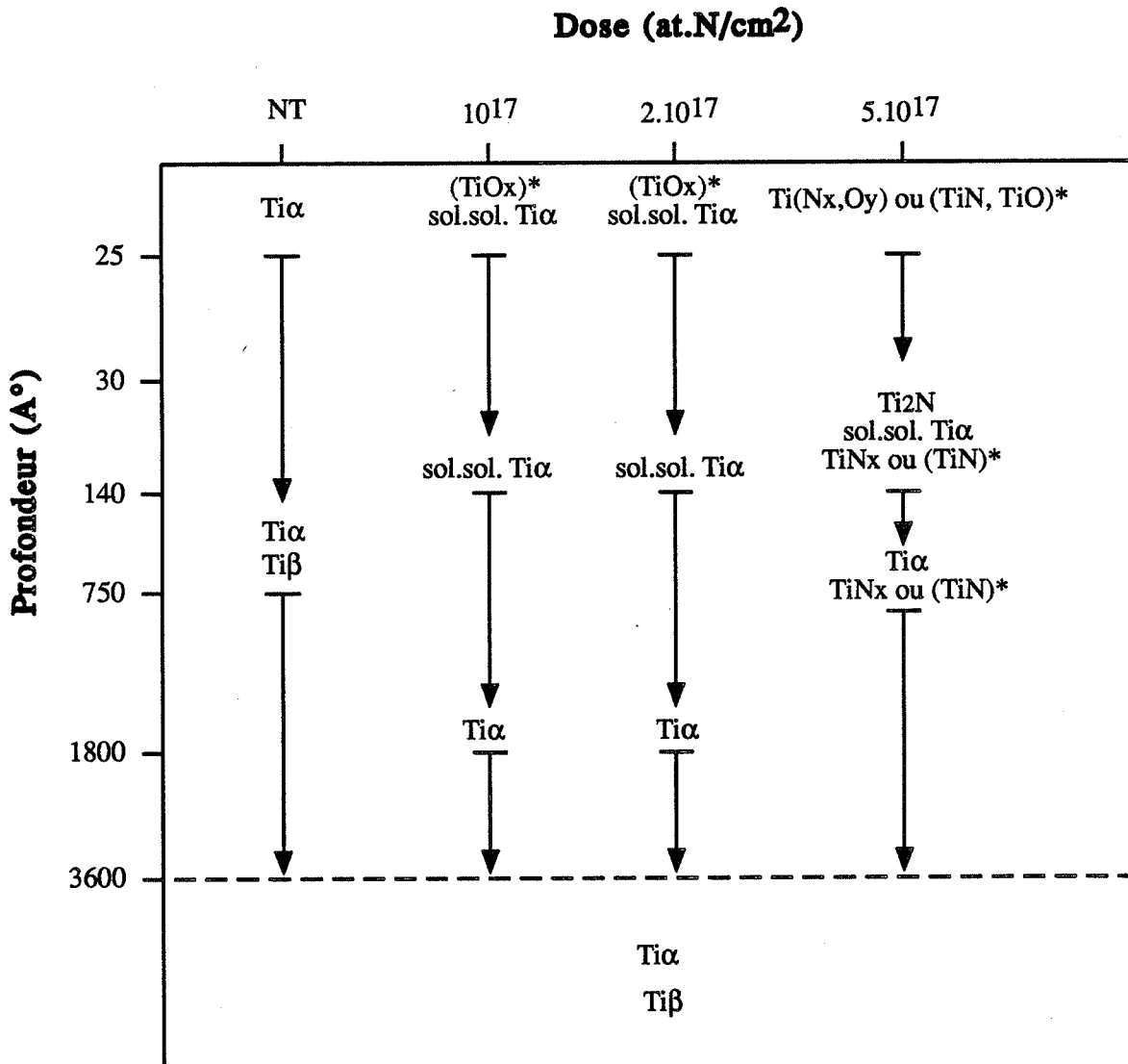


Figure 96 : Schéma récapitulatif de la répartition en profondeur des structures formées sur du TA6V implanté en azote en fonction de la dose (* structure obtenue pour l'implantation B, température 300°C, vide 5.10⁻² Pa).

solution solide s'enrichit en azote, lorsque la dose implantée croît. De plus, lorsque la température d'implantation ne dépasse pas 150°C et qu'aucun nitrure n'est encore formé, elle présente une orientation préférentielle des plans basaux de la maille parallèlement à la surface. Un effet de texture a été noté dans la littérature [112]. Selon les auteurs, une rotation de certains grains de $Ti\alpha$ interviendrait sous l'effet de la mise en compression de cette zone. Cet effet, déjà vu pour les textures de frottement, sera également observé pour d'autres traitements à la fin de ce chapitre III, confirmant l'hypothèse d'une mise en compression de la surface. Nous vérifions, par des implantations à 45°, que cet effet est indépendant de l'angle d'incidence du faisceau d'ions avec la surface. Cette texture n'est plus décelable dès que les premiers nitrures ou oxydes précipitent.

En accord avec les doses rencontrées dans la littérature, les nitrures apparaissent à partir d'une dose voisine de 5.10^{17} at.N/cm², lorsque la température ne dépasse pas 150°C. En revanche, lorsque la température atteint 300°C, ils apparaissent vers $2,5.10^{17}$ at.N/cm². Conformément à la littérature, l'élévation de la température au cours du traitement favorise la précipitation des nitrures [116]. Ils coexistent avec la solution solide de $Ti\alpha$ et sont essentiellement du type cubique δ - TiN_x . Des traces du nitrure tétragonal ϵ - Ti_2N sont visibles à partir des incidences 0,3° (140 Å°). Compte tenu de la faible quantité détectée, il est difficile de déterminer si le nitrure tétragonal précipite avant ou après le nitrure cubique TiN , c'est à dire pour des teneurs en azote plus faibles. Des implantations multi-énergies donnant lieu à des couches traitées plus épaisses augmentent la quantité des précipités et permettent des mesures plus précises. Ce phénomène pourrait expliquer la formation très nette de pics de Ti_2N constatée dans la littérature [119].

En raison de l'effet α -gène de l'azote, la phase $Ti\beta$ n'apparaît qu'en dessous de la couche implantée.

Pour finir, nous pouvons constater que l'azote ne semble pas se lier avec les autres éléments d'alliages du TA6V (Al et V). Ceci est en accord avec le diagramme des enthalpies de formation des nitrures (figure 97).

III.1.2. 316L

L'analyse des structures des aciers implantés en azote est beaucoup plus délicate que celle du TA6V, et pour plusieurs raisons : la diversité des nitrures de fer, la possibilité que les éléments d'alliage du fer ont de se lier à l'azote, les transformations de phase du fer. Nous proposons ici une synthèse des principaux résultats de la littérature. Pour la compréhension des phénomènes, nous rappellerons, dans un premier temps, les données relatives aux aciers faiblement alliés où seuls se produisent la formation de nitrures de fer et les changements de phase du fer. Puis, nous passerons au cas plus complexe des aciers inoxydable 18/10. Ces structures seront ensuite comparées à celles obtenues expérimentalement pour différentes conditions d'implantation, afin de faire ressortir, comme pour le TA6V, l'influence des paramètres de l'implantation sur les structures produites.

a) Structures observées dans la littérature

Dans les aciers faiblement alliés, la martensite α' et les nitrures de type γ -Fe₄N, ϵ -Fe_{2+x}(C,N), ϵ -Fe₂N sont observés par spectrométrie Mossbauer à électron de conversion (CEMS) [124]. Une étude par diffraction des rayons X sous incidence rasante [125], confirme la présence de la martensite α' en surface. Des nitrures ou carbonitrures ϵ -Fe_{2+x}(C,N) de structure hexagonale compacte apparaissent ensuite, avec une composition variant de Fe_{3,3}(C,N) à Fe₂(C,N) avec la profondeur dans la couche. Ces nitrures sont très texturés. Les auteurs ont également étudié l'effet de la température d'implantation sur les carbonitrures ϵ -Fe_{2+x}(C,N). Ils apparaissent à des doses plus faibles lorsque la température croît. Leur texture varie avec la température.

En ce qui concerne les aciers inoxydables austénitiques (18% Cr, 10% Ni), l'azote se combine préférentiellement avec le chrome en raison de sa très forte réactivité (figure 97). Il se forme alors, en surface, une couche de CrN puis, dans les couches sous-jacentes, des nitrures parfois texturés de type Cr₂N, (Cr,Fe)₂N_{1-x}, ϵ -Fe₃N-Fe₂N, ξ -Fe₂N ainsi que Ni₃N [126]. L'influence de la dose d'implantation est étudiée par ailleurs en microscopie à transmission, ainsi que par diffraction des rayons X en incidence rasante [127]. L'étude TEM révèle que :

- Pour les faibles doses (10^{16} à $5 \cdot 10^{16}$ ions/cm²), la martensite ϵ apparaît,
- Des nitrures (hexagonaux et orthorombiques) se forment à partir de 10^{17} ions/cm²,
- A $2 \cdot 10^{17}$ ions/cm², la couche de nitrures est très régulière. On note une petite quantité de martensite α' ,
- Pour les fortes doses, la couche superficielle présente de nombreux défauts.

Ces constatations sont en accord avec ce qui est observé en diffraction des rayons X, où différents nitrures sont identifiés : ξ -Fe₂N, Cr₂(C,N) et (Cr,Fe)₂N_{1-x}. Pour les fortes doses ($6 \cdot 10^{17}$ ions /cm²), on détecte la présence de martensite α' , en grande quantité, ainsi que celle du nitrure ϵ -Fe₂N.

Une étude récente par diffraction des rayons X en incidence rasante [128] résume les différentes phases observées pour des doses variables et en fonction de la profondeur (figure 98). On constate, aux plus faibles doses, une mise en solution de l'azote dans la matrice Fe- γ . Cette solution solide donne naissance dans les couches superficielles ($p < 50$ nm) à la martensite α' , sans passage par la forme ϵ qui paraît plutôt se former à partir de la martensite α' . C'est à partir de cette structure qu'apparaissent les nitrures hexagonaux (Cr,Fe)₂N_{1-x} qui donnent, à leur tour, naissance aux composés CrN et ϵ -Fe₂N-Fe₃N. L'importance de la phase martensitique dans la formation des nitrures a déjà été soulignée [129]. Les auteurs supposent que les nitrures de chrome se forment dans les zones où le bombardement d'ions entraîne une transformation martensitique. L'origine de ces transformations martensitiques a été étudiée par implantation de différents ions (Sb, Kr, Ar, Fe, Ni, Cr) sur un acier austénitique à 17% de Cr et 7% de Ni [130,131]. Les contraintes induites par l'agrégation ou la dispersion des ions dans le matériau, jouent un rôle déterminant. Les contributions des cascades de collisions atomiques et le rôle de la nature chimique de l'élément implanté n'auraient qu'un rôle mineur.

b) Structures observées expérimentalement dans notre étude

Comme pour le TA6V, nous nous proposons d'étudier les composés formés pour les conditions d'implantation A et B.

De même que pour l'alliage de titane, les échantillons traités à T élevée et pO₂ élevée présentent, à partir d'une dose visée de $2 \cdot 10^{17}$ at.N/cm², une coloration, limitée à la surface implantée traduisant ainsi une oxydation du métal (figure 99).

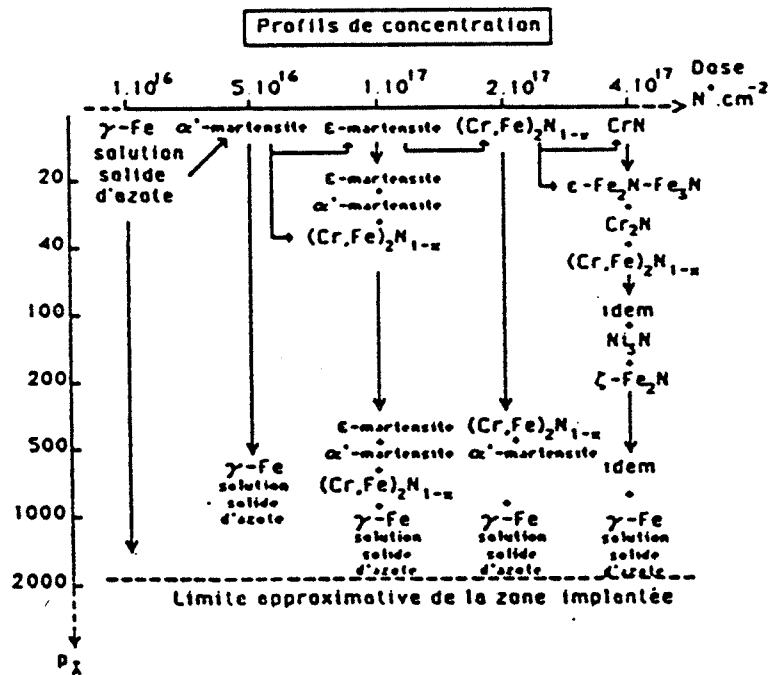


Figure 98 : Tableau récapitulatif des phases observées aux différentes doses, en fonction de la profondeur de pénétration [128].

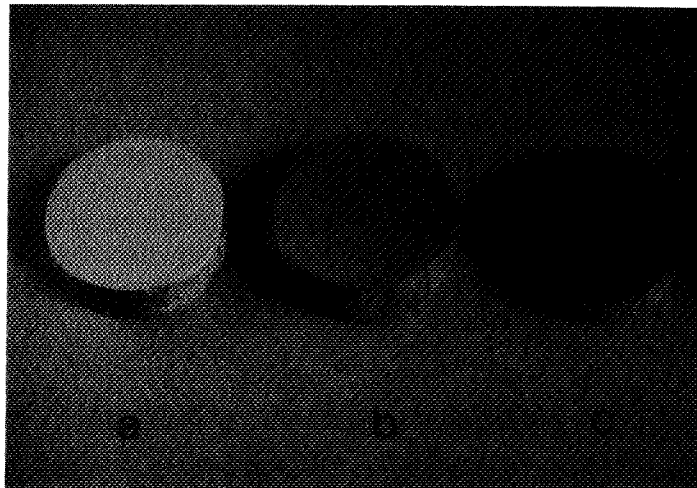


Figure 99 : Echantillons de 316L implantés à 80 kV, $40 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, sous un vide de 5.10^{-2} Pa et une température de l'ordre de 300°C , pour une dose visée croissante. a) non traité, b) 2.10^{17} $\text{at.N}/\text{cm}^2$, c) 5.10^{17} $\text{at.N}/\text{cm}^2$ (conditions A).

* Analyse par spectrométrie à décharge lumineuse

Les profils SDL de l'azote implanté sont reportés à la figure 100. Leur forme est en accord avec les observations déjà faites sur le TA6V :

- D'une part, on constate que le niveau d'azote, pour le faisceau (N^+, N_2^+), est inférieur d'un facteur 2 à la quantité d'azote retenue pour le faisceau N_2^+ .
- D'autre part, les implantations sous le faisceau N_2^+ aboutissent au pic le plus profond (2s d'abrasion environ soit $0,14 \mu m$ pour une vitesse d'abrasion estimée au rugosimètre à $4 \mu m/mn$).
- Et enfin, un pic superficiel est noté pour la plus forte dose des implantations sous le faisceau (N^+, N_2^+).

On note de plus, pour la dose $2,5 \cdot 10^{17} \text{ at.N/cm}^2$ à T élevée et pO_2 élevée, que le pic principal d'azote est centré vers 3,5 s d'abrasion (figure 100). L'épaisseur érodée au cours de l'analyse SDL est contrôlée au rugosimètre et révèle une vitesse d'abrasion réduite d'un facteur 2. Nous attribuons ce phénomène, à la croissance d'une couche d'oxyde plus dure en surface, entraînant le décalage apparent en profondeur du pic d'azote.

L'oxydation des surfaces lorsque la température d'implantation croît, est confirmée par les spectres SDL de la figure 101 a). On remarque que l'épaisseur de la couche d'oxyde augmente avec la dose d'implantation. Les implantations à T et pO_2 plus faibles ne donnent lieu à aucune oxydation significative. Les contaminations en carbone sont négligeables pour les deux types d'implantation (figure 101 b)).

Des commentaires supplémentaires doivent être faits concernant les profils de Fe, Ni et Cr. Nous présentons (figure 102) les spectres SDL caractéristiques des deux modes d'implantations, pour une dose visée de l'ordre de $2 \cdot 10^{17} \text{ at.N/cm}^2$. Il ressort de ces spectres la présence d'un pic de Ni situé à l'interface métal/oxyde. Ce pic est d'autant plus marqué que la couche d'oxyde est plus importante. On attribue ce pic à une diffusion du Ni vers la surface bloquée par l'oxyde superficiel. Pour les implantations à $300^\circ C$, un pic de Fe apparaît aussi dans la partie la plus externe de l'oxyde, suivi d'un pic de Cr. Ces pics seront corrélés avec les phases observées par diffraction des rayons X. On peut déjà avancer que l'oxyde est constitué en peau d'un oxyde de fer et que la couche s'enrichit progressivement en chrome qui doit être sous forme d'oxyde ou de nitride.

* Analyse par diffraction des rayons X sous incidence rasante

Les analyses sont effectuées dans des conditions similaires à celles choisies pour le TA6V. Les spectres obtenus sont reportés sur les figures 103 à 109.

La figure 103 présente l'évolution à incidence croissante des spectres d'un échantillon non traité. Seules apparaissent les raies (111) et (200) de l'austénite. La position du pic (111) se déplace de $21^\circ 80'$ ($\alpha = 0,2^\circ$) à $21^\circ 75'$ ($\alpha = 2^\circ$) en passant par $21^\circ 90'$ ($\alpha = 0,3^\circ$). Ces écarts angulaires correspondent aux effets de réfraction, non négligeables au voisinage de l'angle de réflexion totale [128]. Le tableau 9 résume les valeurs des écarts dus à la réfraction et les compare avec les valeurs théoriques, ainsi qu'avec celles déjà obtenues dans la littérature [128]. Comme le prévoit la théorie, l'écart angulaire passe par un maximum au voisinage de $\alpha = 0,3^\circ - 0,4^\circ$, domaine angulaire de la réflexion totale. Les valeurs de θ étant mesurées à $\pm 0,02^\circ$ lorsque le pic est bien dessiné, nous pouvons dire, avec une assez bonne approximation, qu'elles sont voisines des valeurs théoriques et que nous ne nous éloignons pas des données déjà établies [128]. L'écart maximal étant de $0,15^\circ$, soit une valeur notablement supérieure à celle de l'erreur de mesure sur θ , nous devons tenir compte des effets de réfraction que nous corrigeons en prenant comme référence les positions de la raie (111) de l'austénite de l'échantillon témoin. Nous noterons θ^* les valeurs corrigées de θ . Il est étonnant que pour le TA6V, nous n'ayons pas observé de telles variations. Cela pourrait s'interpréter par un angle critique α_c plus faible pour les mesures sur ce matériau. Les pics étant moins bien dessinés aux incidences plus faibles, les incertitudes sur les mesures de θ deviennent alors de l'ordre des effets de réfraction.

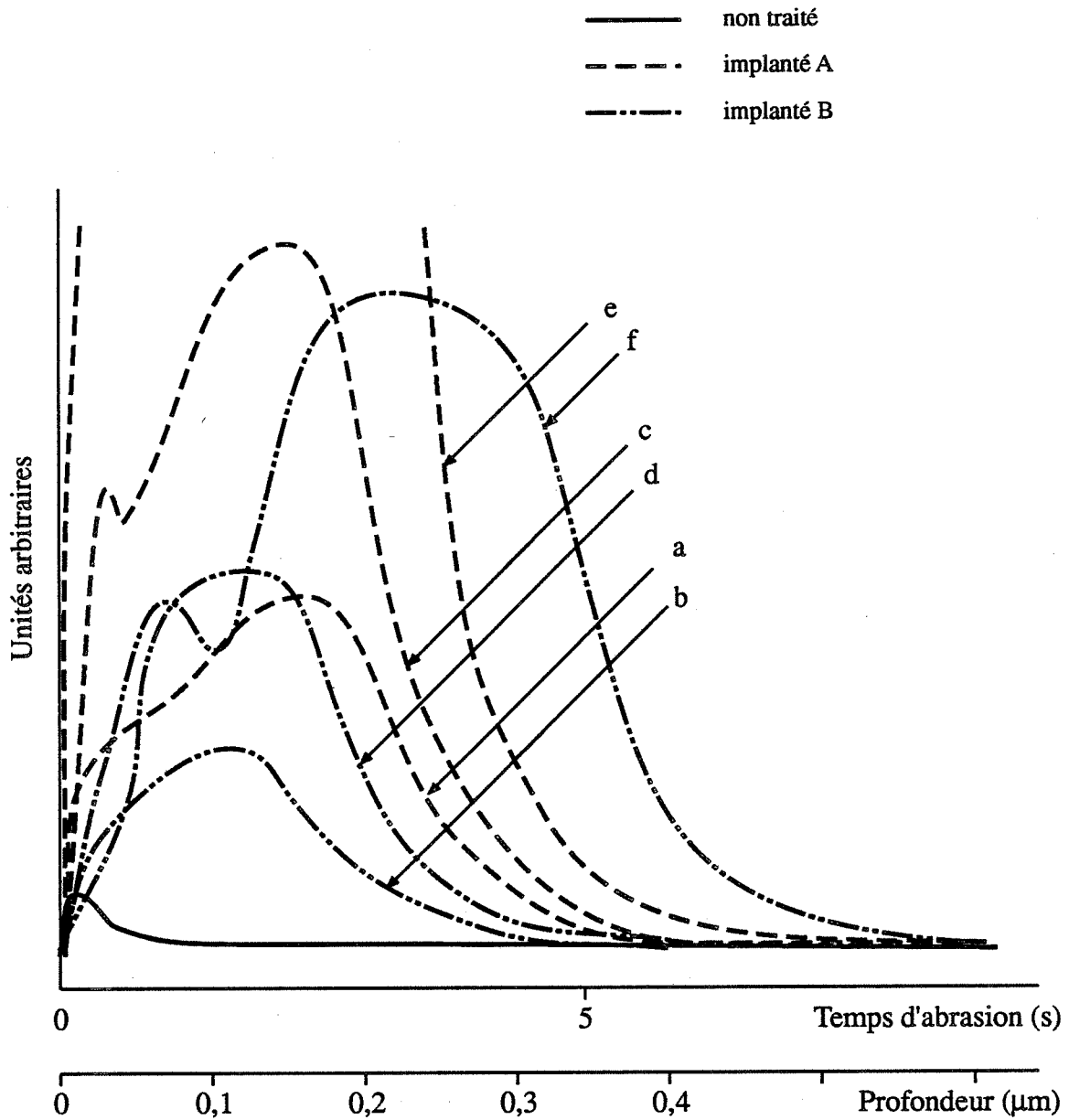


Figure 100 : Spectres SDL de la répartition en profondeur de l'azote implanté sur du 316L en fonction de la dose visée :
 (a),(b) : 10^{17} at.N/cm²; (c),(d) : $2 \cdot 10^{17}$ at.N/cm²; (e),(f) : $5 \cdot 10^{17}$ at.N/cm²

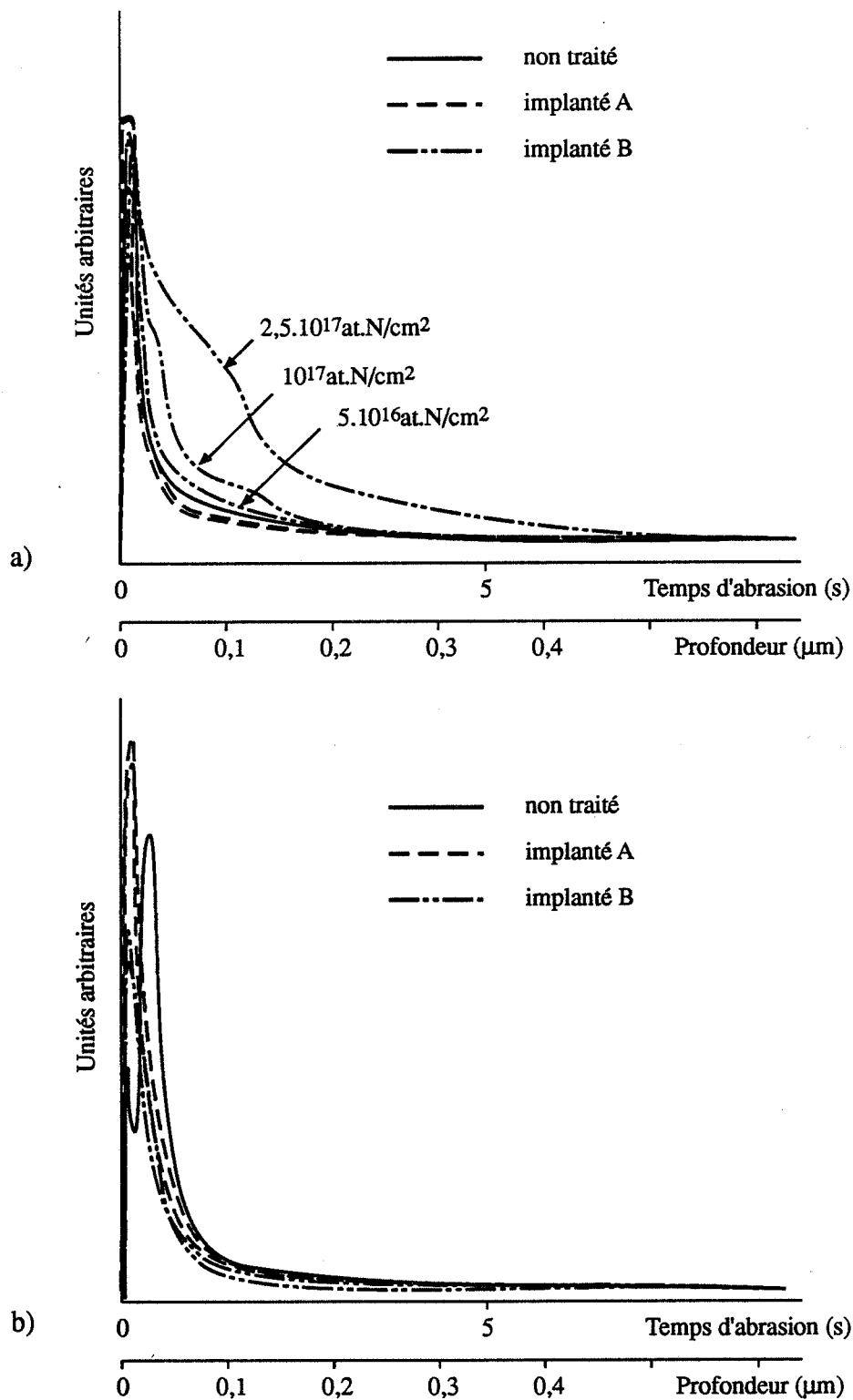


Figure 101 : Spectres SDL de la répartition en profondeur a) en oxygène, b) en carbone, sur du 316L implanté en azote (doses variant de $5 \cdot 10^{16}$ à $5 \cdot 10^{17} \text{ at.N/cm}^2$).

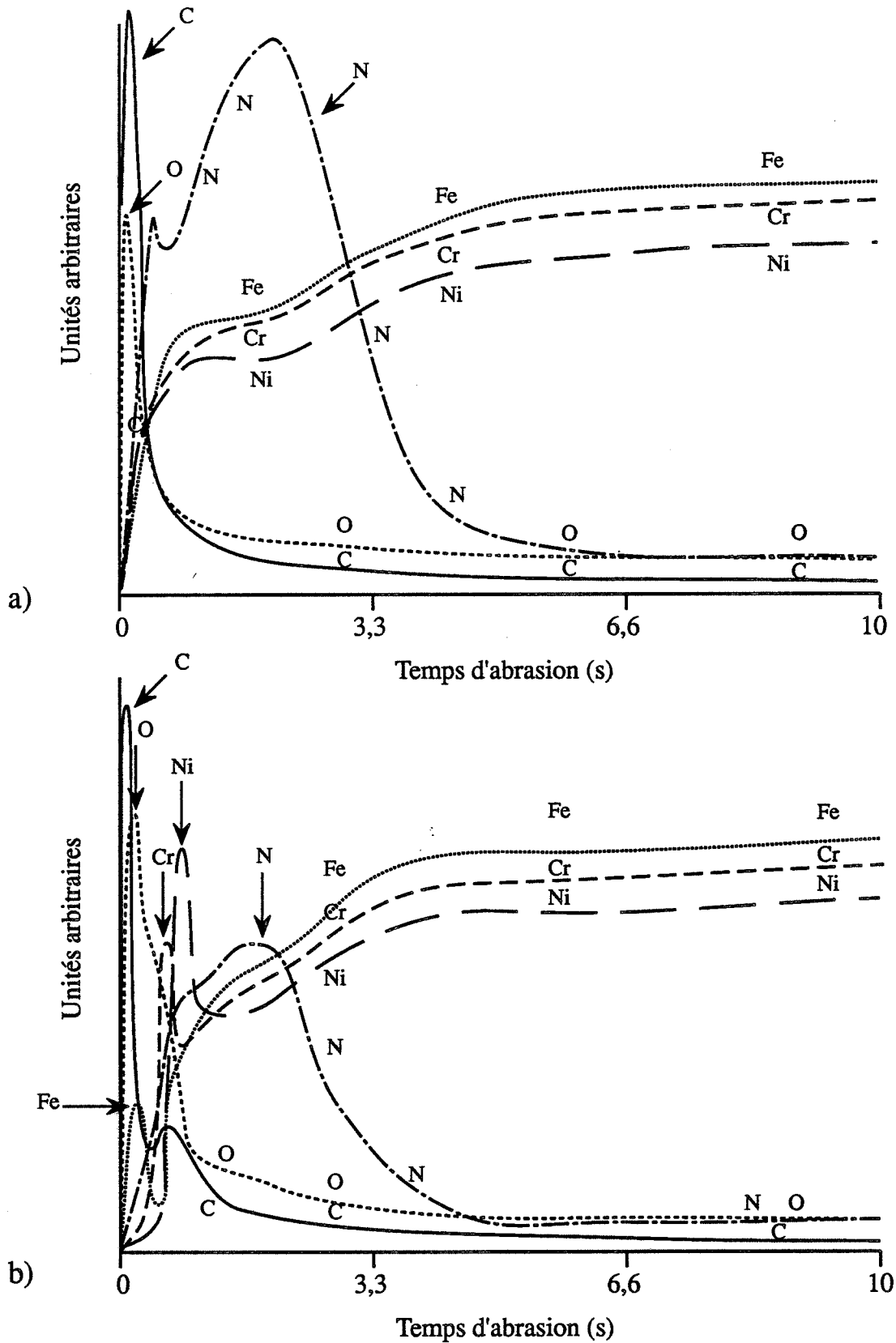


Figure 102 : Spectres SDL de la répartition en profondeur des différents éléments présents dans le 316L implanté en azote. Dose visée : $2 \cdot 10^{17}$ at.N/cm². a) conditions A, b) conditions B.

α (°)	0,10	0,15	0,20	0,30	0,35	0,40	0,45	0,50	0,60	0,80	1,00	1,50	2,00
$\Delta\theta_{\text{théo}}$ (°) (D6)	0,037	0,061	0,085	0,130	0,131	0,135	0,105	0,090	0,070	0,050	0,040		
$\Delta\theta_{\text{obs}}$ (°) (D6)					0,090	0,100		0,075		0,03		0,01	
$\Delta\theta_{\text{obs}}$ (°)			0,05	0,15				0,08			0,05		0,02

Tableau 9 : Variation des décalages angulaires sur les valeurs de θ en fonction de l'angle d'incidence α . Comparaison des valeurs observées expérimentalement avec celles de la littérature [128] et celles prévues par le calcul [128].

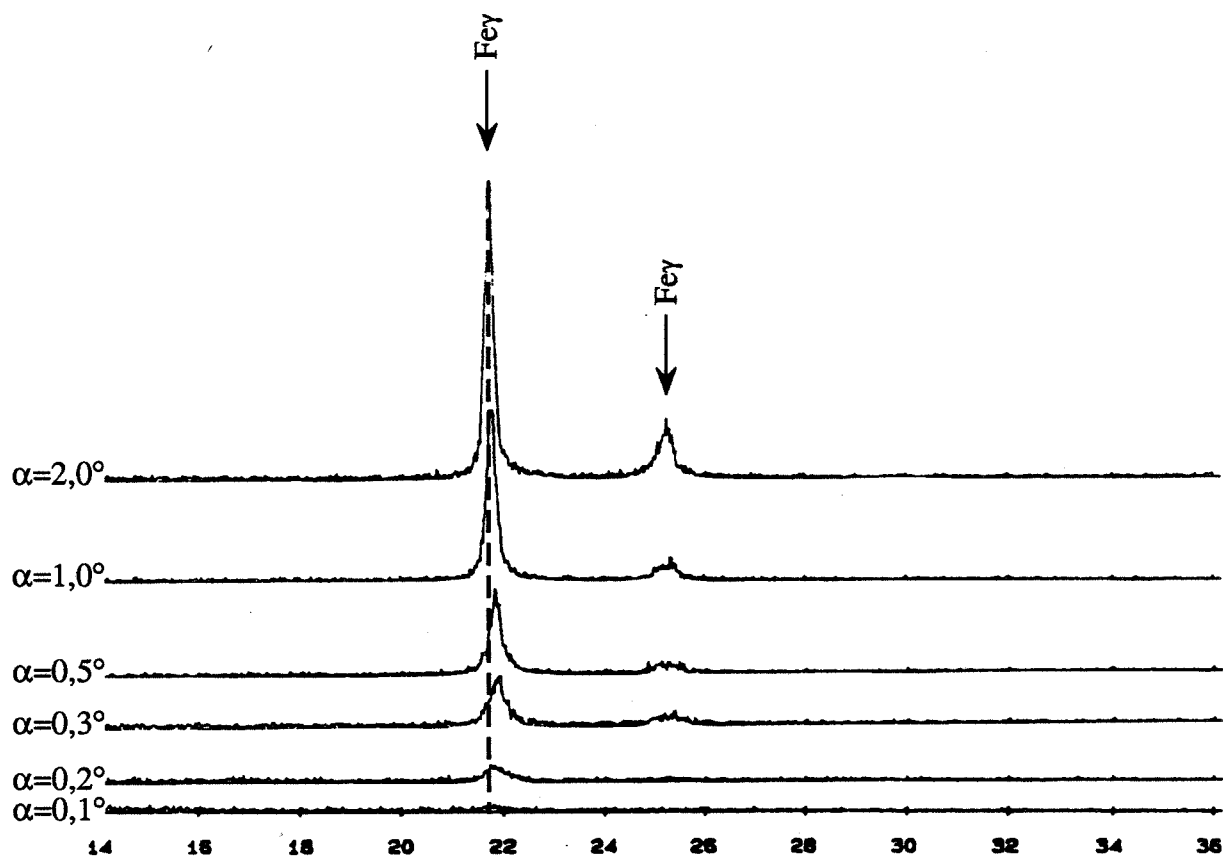


Figure 103 : Spectres de diffraction des rayons X en incidence rasante d'une surface de 316L non traitée, pour un domaine angulaire de $\theta=14^\circ$ à 36° , (incidences variant de $\alpha=0,1^\circ$ à $\alpha=2,0^\circ$, $\lambda=1,5418 \text{ \AA}$).

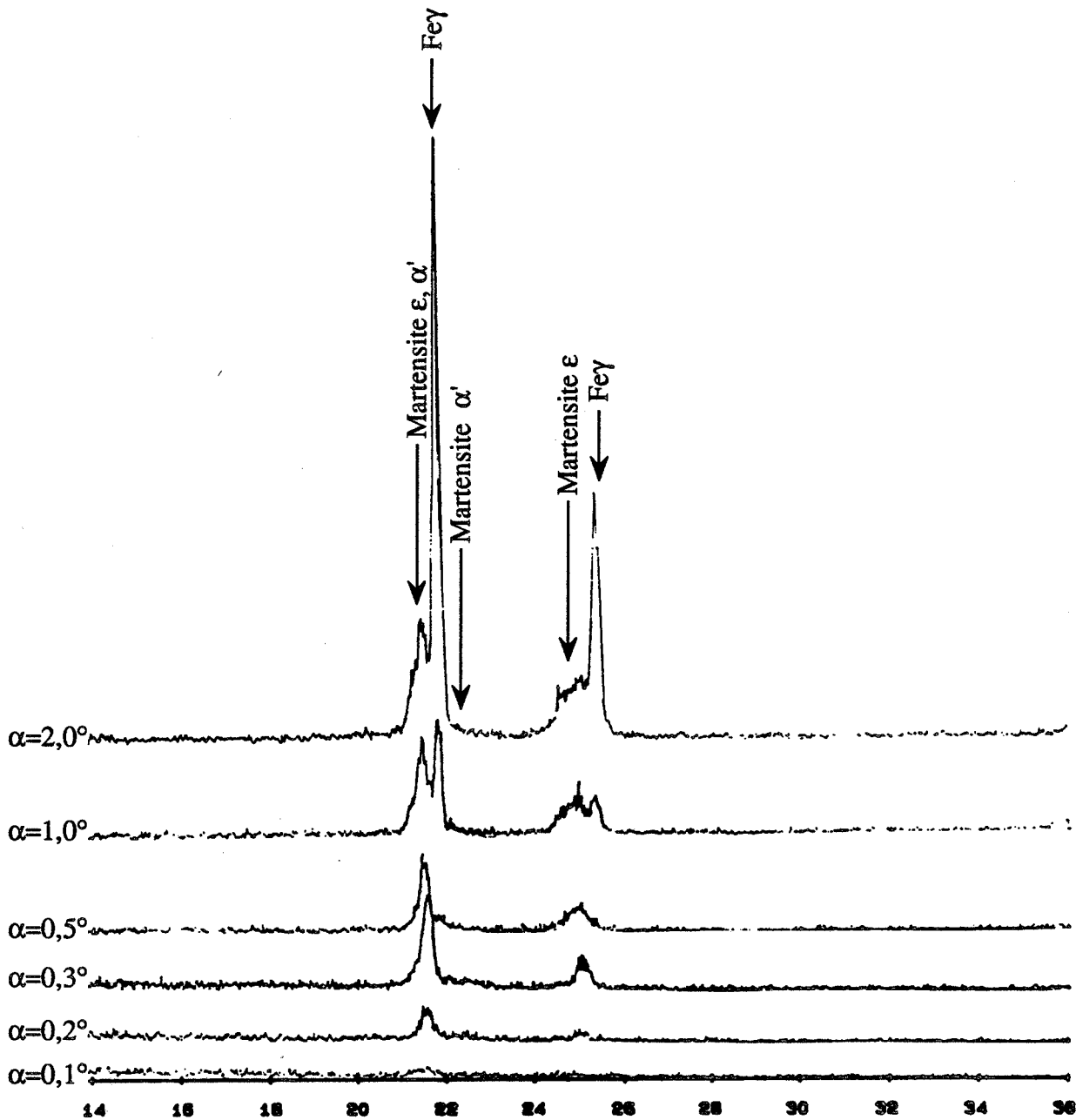


Figure 104 : Spectres de diffraction des rayons X en incidence rasante d'une surface de 316L implantée à 10^{17} at.N/cm² (implantation A), pour un domaine angulaire de $\theta=14^\circ$ à 36° , (incidences variant de $\alpha=0,1^\circ$ à $\alpha=2,0^\circ$, $\lambda=1,5418 \text{ \AA}$).

L'exploitation des spectres des surfaces implantées devient très délicate, ceci pour plusieurs raisons :

- les composés formés sont nombreux,
- les raies correspondantes sont souvent très voisines,
- les structures sont parfois texturées,
- les paramètres cristallins des composés varient en fonction de leur teneur en azote,
- les effets de réfraction évoqués précédemment font varier l'abscisse des pics.

Comme pour le TA6V, nous commencerons par présenter les structures obtenues pour les implantations à basse température et faible pression partielle en oxygène (A).

— Dose 10^{17} at.N/cm² , basse T, faible pO₂ (A)

Pour cette dose, on identifie en extrême surface, deux pics centrés autour de 21°40' et de 24°95' que l'on attribue à la martensite ϵ (figure 104). L'intensité de ces pics croît jusqu'à une incidence de $\alpha=1,0^\circ$ (700 Å°). Un épaulement vers 22°2' apparaît à $\alpha=0,3^\circ$. Il peut correspondre à la raie (110) de la martensite α' , la raie (101) de cette phase pouvant se superposer avec le pic situé à 21°4' de la martensite ϵ . L'absence des autres raies laisse supposer une texture des structures.

— Dose 2.10^{17} at.N/cm², basse T, faible pO₂ (A)

A 2.10^{17} at.N/cm², on retrouve en surface la martensite α' et ϵ dont les pics sont décalés vers les petits angles par rapport à la dose précédente (figure 105). Ils sont maintenant centrés vers 21°0' et 24°4'. Ces variations correspondent à une augmentation de la teneur en azote de ces phases. L'intensité de ces pics cesse de croître à partir de 1° d'incidence (700 Å°). La phase γ apparaît à partir de cette incidence. Toujours à partir de 1° d'incidence, apparaissent des épaulements vers 20°20' et 21°4', que l'on attribue au nitrure (Cr,Fe)₂N_{1-x}. Du Fe₄N peut être identifié par les épaulements situés à 20°6' et 34°7'.

— Dose 5.10^{17} at.N/cm², basse T, faible pO₂ (A)

Pour cette dose, le nitrure (Cr,Fe)₂N_{1-x} est la seule phase existante en surface (pics à 20°4', 21°6', 28°5' et 34°0') (figure 106). A 0,3° d'incidence, on détecte, également, de la martensite α' (épaulements à 21°6' et 22°5'). A 0,5°, l'intensité des pics (Cr,Fe)₂N_{1-x} n'augmente plus, et deux nouvelles phases apparaissent : le Cr₂N (18°7', 21°3', 33°7') et le ϵ -Fe₃N-Fe₂N (19°3', 20°3'). A 1,0°, les épaulements supplémentaires à 21°0' et 22°2' sont attribués au Ni₃N. L'austénite apparaît pour $\alpha=2,0^\circ$.

— Dose 5.10^{16} at.N/cm², T élevée, pO₂ élevée (B)

L'élévation de la température pendant l'implantation fait apparaître, aux plus faibles doses, un épaulement supplémentaire à 31°7', entre 0,2-0,3° d'incidence, qui correspond à la raie (220) du nitrure CrN (figure 107). On confirme ainsi que l'élévation de la température pendant le traitement favorise la précipitation des nitrures et que l'azote se lie préférentiellement avec le chrome, en accord avec le diagramme des enthalpies de formation des nitrures de la figure 97. Les raies de l'austénite sont visibles à partir de l'incidence 0,5°.

— Dose 10^{17} at.N/cm², T élevée, pO₂ élevée (B)

A partir de cette dose, il se forme en surface un oxyde de type spinelle Fe₃O₄ (raies à 17°7' et 31°4') dans lequel on trouve le nitrure CrN (raies à 22°0' et 31°8') (figure 108). Ces structures confirment les mesures effectuées par SDL où la formation d'un oxyde de fer enrichi

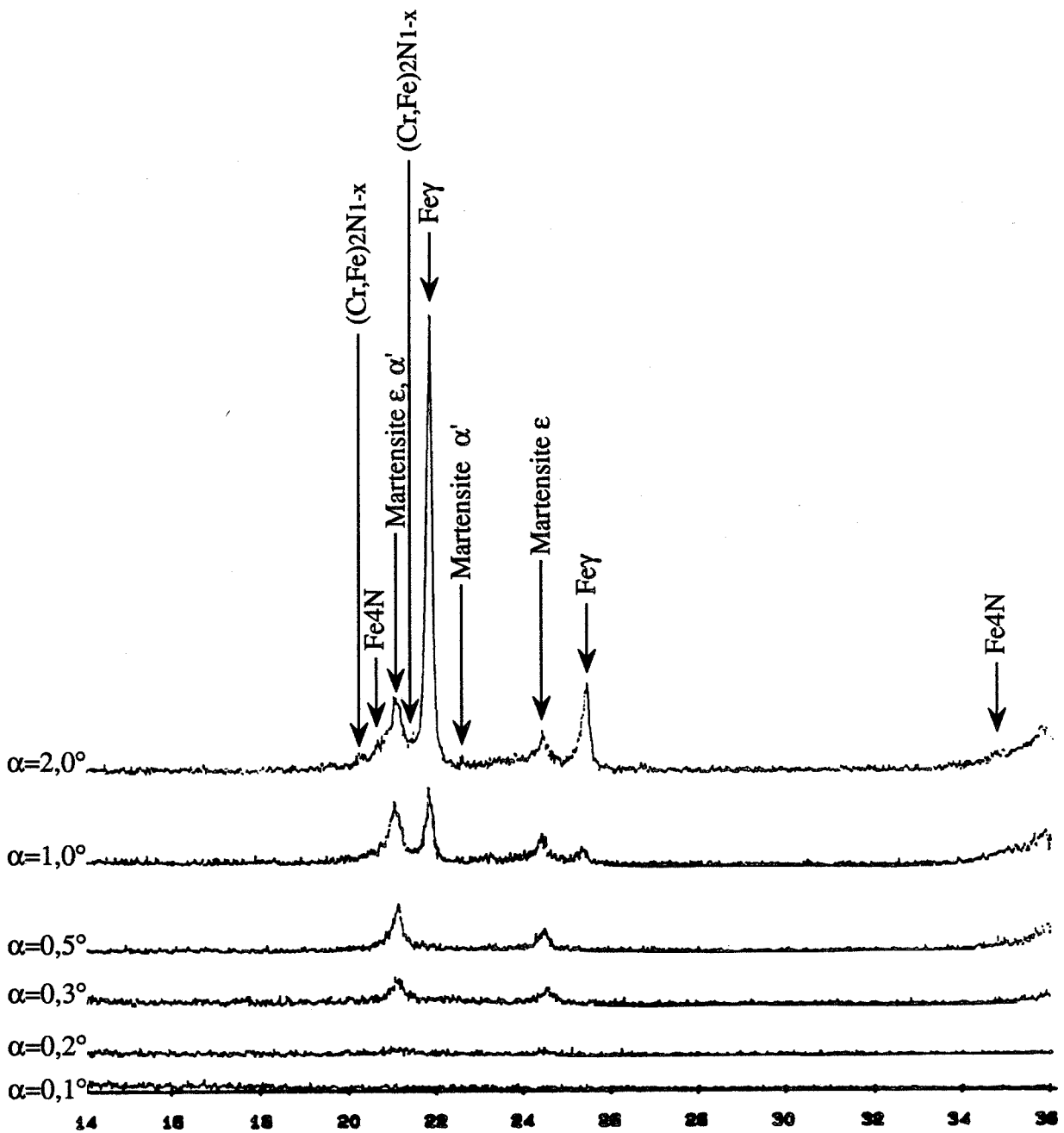


Figure 105 : Spectres de diffraction des rayons X en incidence rasante d'une surface de 316L implantée à 2.10^{17} at.N/cm² (implantation A), pour un domaine angulaire de $\theta=14^\circ$ à 36° , (incidences variant de $\alpha=0,1^\circ$ à $\alpha=2,0^\circ$, $\lambda=1,5418 \text{ \AA}$).

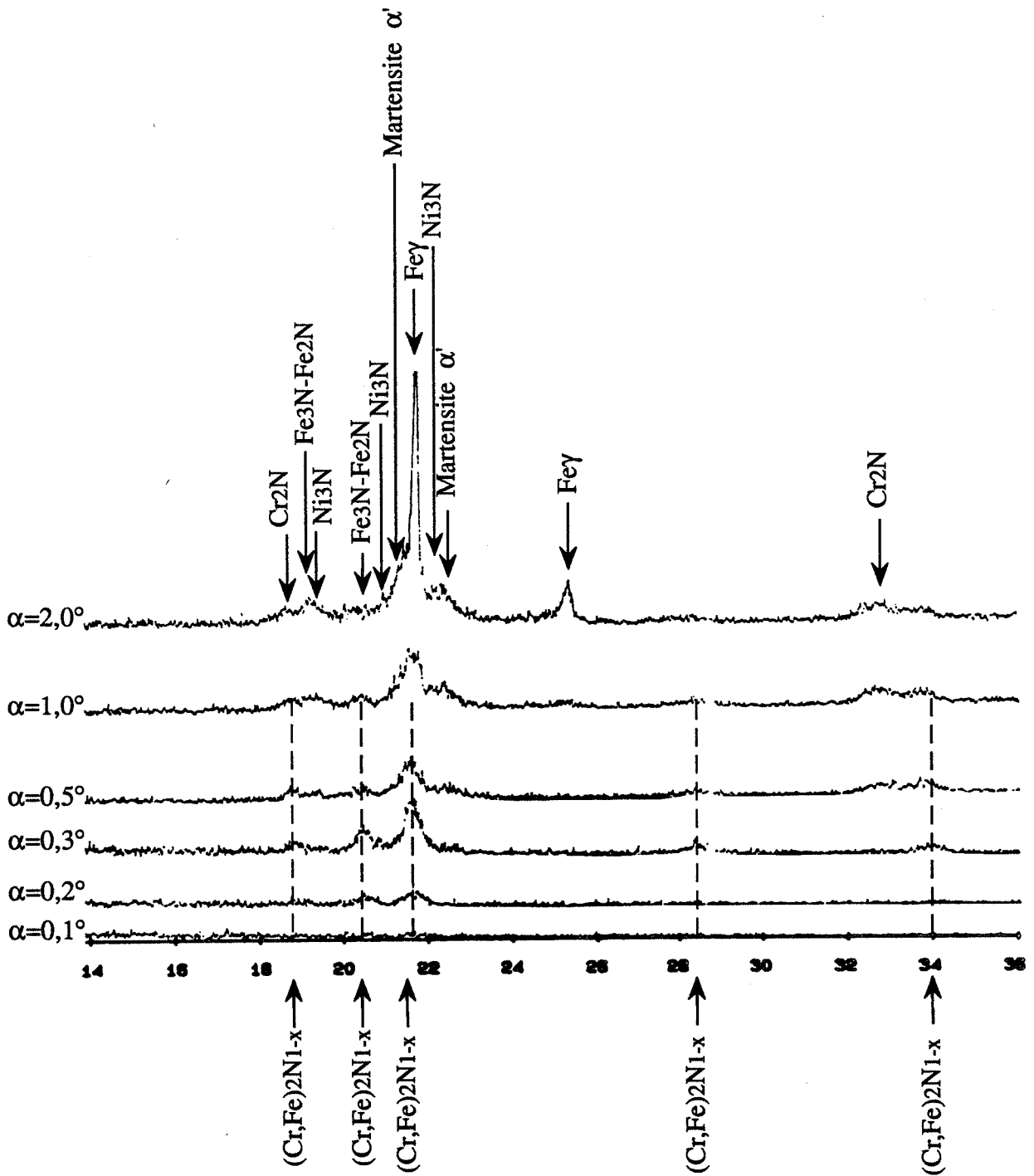


Figure 106 : Spectres de diffraction des rayons X en incidence rasante d'une surface de 316L implantée à $5 \cdot 10^{17}$ at.N/cm² (implantation A), pour un domaine angulaire de $\theta=14^\circ$ à 36° , (incidences variant de $\alpha=0,1^\circ$ à $\alpha=2,0^\circ$, $\lambda=1,5418 \text{ \AA}$).

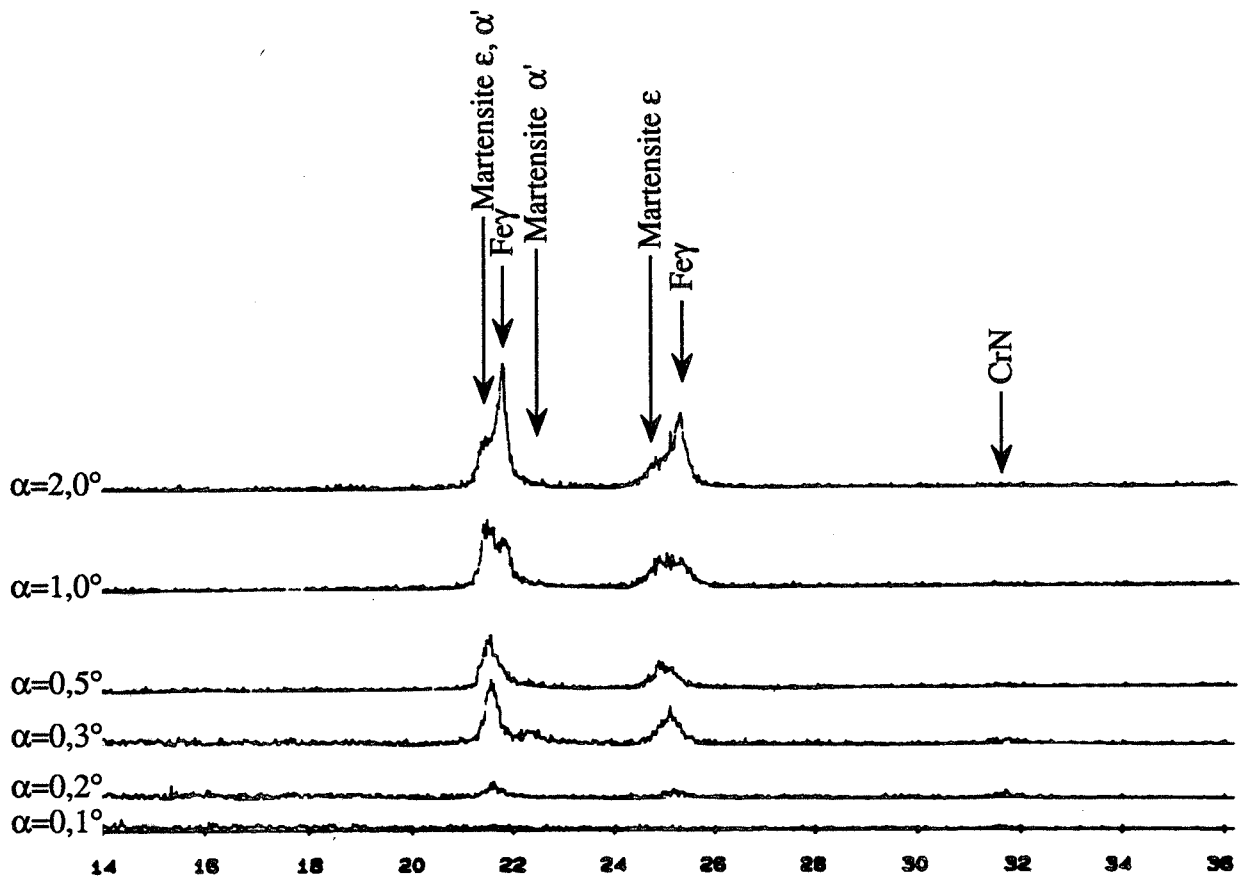


Figure 107 : Spectres de diffraction des rayons X en incidence rasante d'une surface de 316L implantée à $5 \cdot 10^{16}$ at.N/cm² (implantation B), pour un domaine angulaire de $\theta = 14^\circ$ à 36° , (incidences variant de $\alpha = 0,1^\circ$ à $\alpha = 2,0^\circ$, $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$).

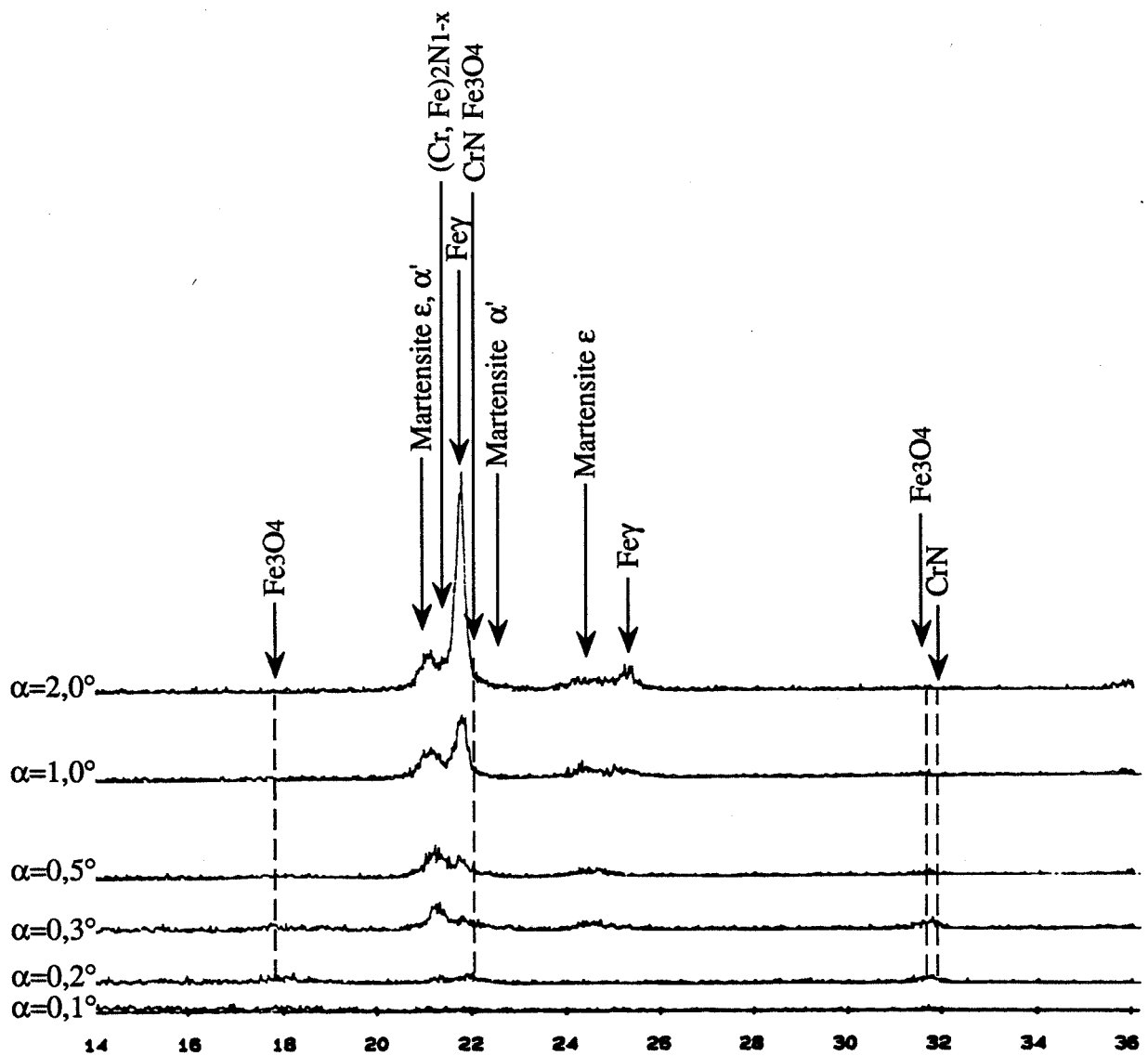


Figure 108 : Spectres de diffraction des rayons X en incidence rasante d'une surface de 316L implantée à 10^{17} at.N/cm² (implantation B), pour un domaine angulaire de $\theta=14^\circ$ à 36° , (incidences variant de $\alpha=0,1^\circ$ à $\alpha=2,0^\circ$, $\lambda=1,5418 \text{ \AA}$).

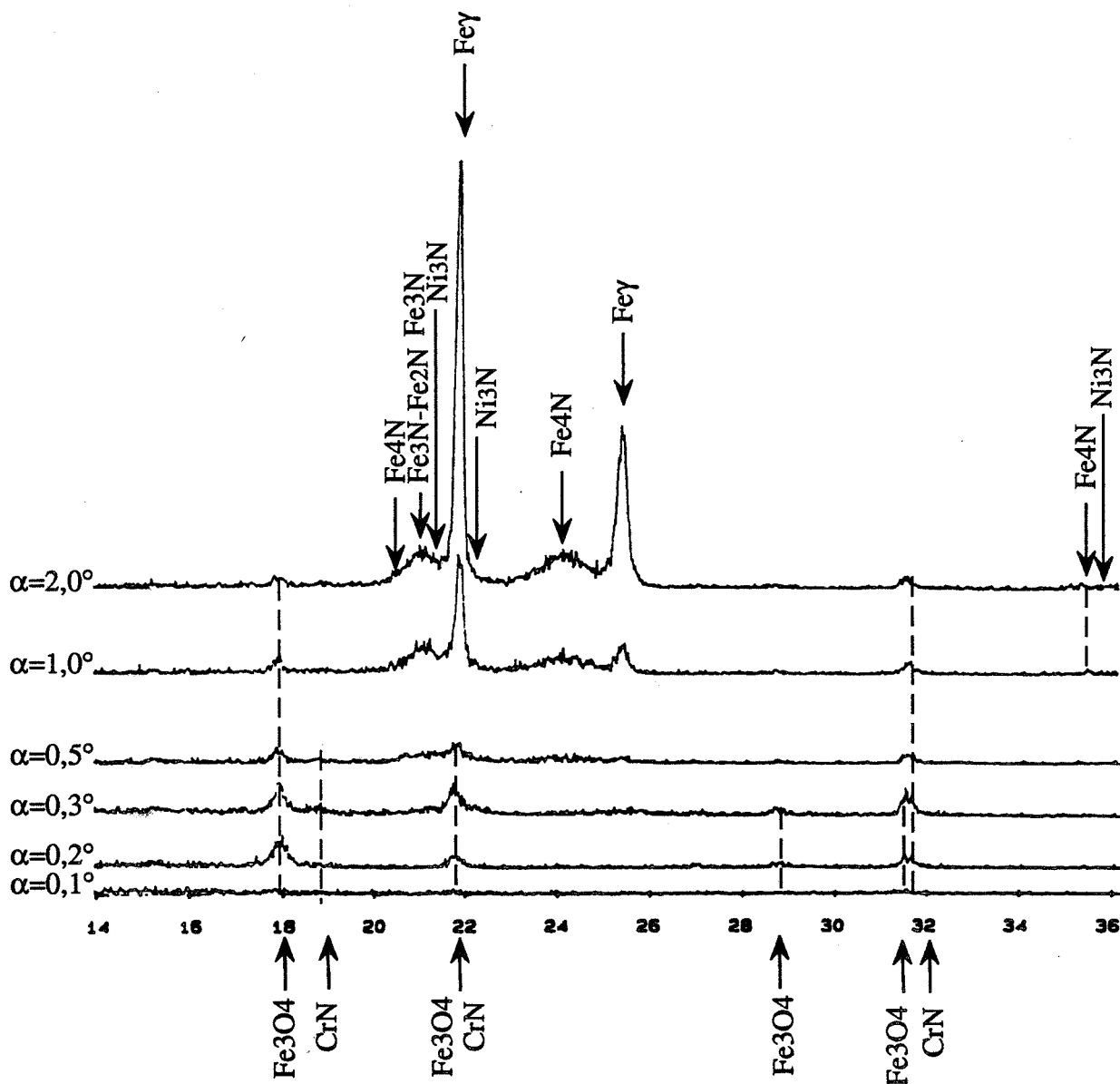


Figure 109 : Spectres de diffraction des rayons X en incidence rasante d'une surface de 316L implantée à $2,5 \cdot 10^{17}$ at.N/cm² (implantation B), pour un domaine angulaire de $\theta=14^\circ$ à 36° , (incidences variant de $\alpha=0,1^\circ$ à $\alpha=2,0^\circ$, $\lambda=1,5418 \text{ \AA}$).

en chrome a été observée. La martensite (ϵ et α') (pics centrés à $21^\circ 2$ et $24^\circ 5$) apparaît sous cette couche. La phase γ est visible à $0,5^\circ$. Plus en profondeur, à $2,0^\circ$ d'incidence, il se forme une petite quantité de nitrure $(\text{Cr,Fe})_2\text{N}_{1-x}$ (épaulement à $21^\circ 3$).

— Dose $2,5 \cdot 10^{17}$ at.N/cm², T élevée, pO₂ élevée (B)

Aux doses les plus élevées (figure 109), on retrouve l'oxydation de la surface sous la forme spinelle Fe₃O₄ (pics repérés à $17^\circ 8$, $21^\circ 7$, $28^\circ 7$, $31^\circ 4$). Sous cette couche, apparaissent des précipités du nitrure CrN ($18^\circ 7$, $21^\circ 9$, $31^\circ 6$). Conformément aux spectres SDL, l'épaisseur oxydée augmente avec la dose. Les pics du Fe₃O₄ croissent jusqu'à l'incidence $\alpha=0,5^\circ$. Il se forme alors un pic élargi dont le maximum varie de $21^\circ 6$ à $21^\circ 8$, avec des épaulements se prolongeant jusqu'à 20° et 22° . L'identification des nitrures devient très délicate. On peut attribuer le pic élargi à la superposition des raies (002) du ϵ -Fe₃N-Fe₂N, (101) du Fe₃N ainsi que (200) du CrN. A 1° , le fer γ apparaît. Les épaulements à $24^\circ 0$ et $35^\circ 3$ peuvent correspondre au Fe₄N. Du Ni₃N est aussi repéré par les épaulements à $22^\circ 2$ et $35^\circ 4$.

c) Modèle de répartition en profondeur des phases formées

Nos résultats, aux précisions des mesures près, sont en accord avec la littérature. Nos conclusions sont résumées sur les figures 110 et 111.

Malgré l'effet gammagène de l'azote, il se produit des transformations martensitiques. Pour les faibles doses d'implantation dose de ($5 \cdot 10^{16}$ at.N/cm² à 10^{17} at.N/cm²), on observe une couche superficielle où coexistent uniquement les phases ϵ et α' de la martensite, enrichies en azote. La forme ϵ de la martensite a déjà été relevée par microscopie électronique à transmission [127]. Toutefois, des spectres de diffraction des rayons X en incidence rasante [128], montrent la formation préférentielle de martensite α' , qui donne naissance à la forme ϵ . L'ambiguïté persiste à ce niveau.

Lorsque la quantité d'azote est suffisante (dose $\geq 2 \cdot 10^{17}$ at.N/cm²), le nitrure $(\text{Cr,Fe})_2\text{N}_{1-x}$ précipite à partir de la martensite au niveau du maximum de concentration en azote. La dose croissant, le domaine d'existence de ce nitrure se déplace vers la surface. Dans les zones de concentrations plus fortes en azote, $(\text{Cr,Fe})_2\text{N}_{1-x}$ donne naissance à son tour à ϵ -Fe₃N-Fe₂N et Cr₂N. Pour les plus fortes doses, des traces de Ni₃N sont détectées dans la partie interne de la couche implantée. Le pic superficiel de Ni, dû à la diffusion de cet élément vers la surface pendant l'implantation, ne donne pas lieu à la précipitation de nitrure de nickel visible par diffraction des rayons X. D'autres nitrures, de type Fe₃N, Fe₄N et CrN, sont éventuellement détectés mais leur identification présente de nombreuses difficultés : superposition de raies, effet de texture...

Des échauffements de l'ordre de 300°C , au cours du traitement sous pO₂ élevée, modifient essentiellement les structures en extrême surface (figure 111). Ils entraînent le développement d'un oxyde superficiel, croissant avec la dose d'implantation et dont la formation est facilitée par le décapage des ions incidents, sous une pression partielle en oxygène non négligeable. Les spectres SDL montrent que cet oxyde est principalement constitué de fer plutôt que de chrome. En effet, le chrome est déjà lié à l'azote. Il ne peut participer à la formation de l'oxyde. Par diffraction des rayons X, en accord avec la littérature [55,132], on identifie cet oxyde comme étant la forme spinelle Fe₃O₄ plutôt que la forme Fe₂O₃ qui se développe normalement pour ce domaine de température [132]. En outre, les échauffements favorisent aussi la précipitation de nitrures. Compte tenu de la très forte réactivité du chrome, les nitrures CrN et $(\text{Cr,Fe})_2\text{N}_{1-x}$ précipitent préférentiellement. On constate, également, que l'élévation de la température, pendant l'implantation, facilite la diffusion du nickel vers la surface (figure 102).

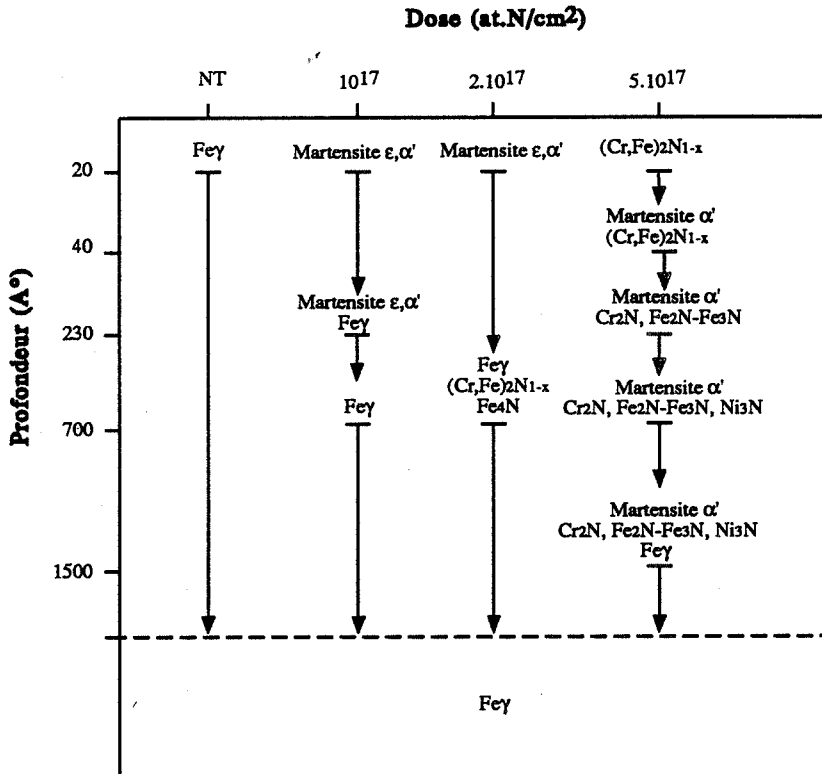


Figure 110 : Schéma récapitulatif de la répartition en profondeur des structures formées sur du 316L implanté en azote en fonction de la dose (implantation A).

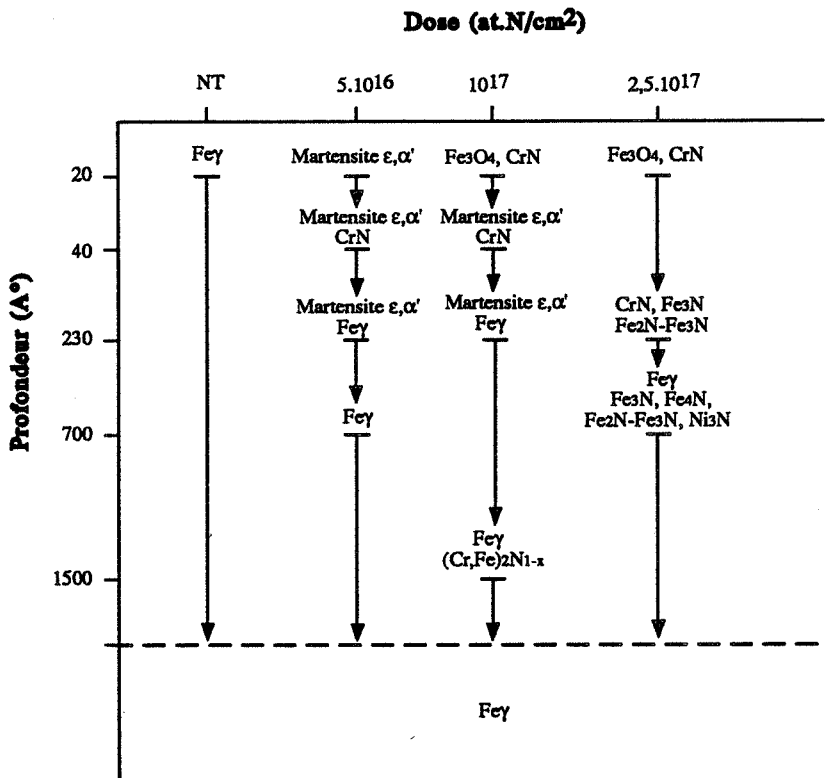


Figure 111 : Schéma récapitulatif de la répartition en profondeur des structures formées sur du 316L implanté en azote en fonction de la dose (implantation B).

Certaines de ces structures vont être testées en frottement contre du UHMWPE. Nous présentons, au préalable, le mode d'implantation des échantillons de frottement.

III.2. CONDITIONS D'IMPLANTATION DES ECHANTILLONS DE FROTTEMENT

Le traitement des échantillons plans par implantation ionique ne présente aucune difficulté. En revanche, lorsque la géométrie de la surface n'est plus plane, l'homogénéité du traitement dépend d'un certain nombre de paramètres. D'une part, toutes les surfaces à traiter doivent être exposées sous le faisceau. D'autre part, l'angle d'incidence sous lequel le matériau est implanté modifie la profondeur de pénétration des ions et donc l'épaisseur de la couche traitée. Pour finir, l'évacuation des calories emmagasinées en surface par l'apport énergétique du faisceau peut être plus ou moins facilitée par la géométrie de l'échantillon. Or, comme nous l'avons vu dans le paragraphe précédent, les structures formées sont très sensibles à la température de la surface pendant le traitement. Le cas du traitement des sphères nécessite donc certaines précautions si l'on veut obtenir une surface de structure homogène. Deux montages d'implantation, que nous décrivons maintenant, ont été mis au point. Une caractérisation de la répartition en azote sur les sphères sera entreprise ensuite. Nous verrons pour finir, et plus particulièrement dans le cas des sphères de TA6V, que le comportement en frottement des couches traitées est étroitement lié au mode d'implantation.

III.2.1. Implantation des sphères sous une inclinaison fixe

Un premier montage nous permet d'effectuer l'implantation d'une sphère tournant sur son axe incliné d'un angle fixe, de l'ordre de 45° (figure 112). L'axe du faisceau passe par le centre de la sphère. Les conditions d'implantation visées sont 80 kV, $40 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ et $2.10^{17} \text{at.N}/\text{cm}^2$. Ce mode d'implantation aboutit à une couche peu homogène (figure 113). Trois zones de couleurs différentes se distinguent :

- Une zone mauve correspondant à la calotte supérieure de la sphère,
- Une zone jaune allant jusqu'à l'équateur,
- Une zone non colorée débutant au-dessous de cette ligne.

Ces zones sont à relier à la variation de trois paramètres, dépendants de la latitude :

- Le temps d'exposition sous le faisceau,
- L'angle d'incidence,
- L'échauffement.

L'effet des échauffements sur le profil d'azote est difficile à quantifier. Par contre, à l'aide de surfaces étalons implantées sous des angles variables, et par le calcul du temps de passage sous le faisceau d'un point de la sphère au cours d'un cycle de rotation en fonction de sa position, il est possible de calculer l'évolution de la dose d'azote retenue en fonction la latitude.

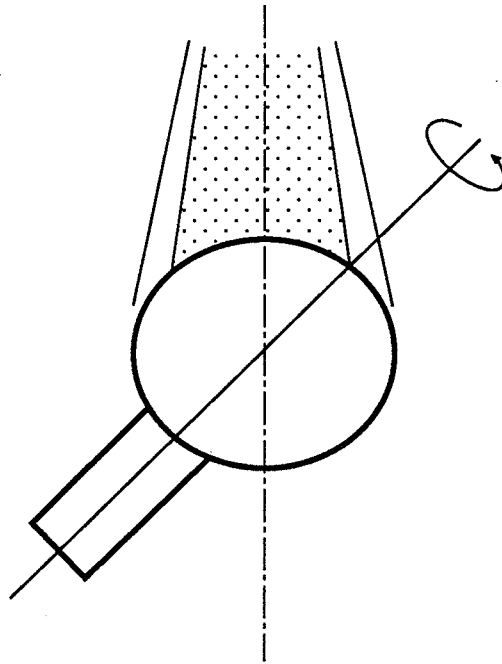


Figure 112 : Schéma de principe du dispositif d'implantation des sphères sous une inclinaison fixe.



Figure 113 : Sphère de TA6V après implantation d'azote à 80 kV, $40\mu\text{A}/\text{cm}^2$, $2 \cdot 10^{17} \text{at.N}/\text{cm}^2$ et sous une inclinaison fixe.

a) Calcul de la répartition en azote sur la sphère

Le calcul est effectué à partir des mesures effectuées par spectrométrie à décharge lumineuse. Des échantillons plans de TA6V sont implantés sous des incidences variables : 90° , 65° , 45° , 25° et 0° . Les profils d'azote sont reportés à la figure 114. Ils montrent un décalage vers la surface du pic d'azote et une diminution de la dose retenue lorsqu'on s'éloigne de l'incidence normale. Le calcul de la dose retenue (aire sous le pic d'azote) en fonction de l'angle β permet de placer les points expérimentaux de la figure 115. Ces points se situent entre les courbes $D=D_0.\cos \beta$ et $D=D_0.\cos^{8/3} \beta$. Nous choisissons une loi intermédiaire $D=D_0.\cos^2 \beta$.

Nous effectuons le calcul pour une sphère inclinée à 45° . En tout point M, situé sur un parallèle repéré par l'angle α , le faisceau pénètre dans le matériau avec un angle $\beta(\alpha)$, défini sur la figure 116 et variable au cours d'un cycle de rotation de la sphère. Cet angle varie entre deux valeurs extrêmes $\beta_1(\alpha)$ et $\beta_2(\alpha)$.

Pour $\alpha < \pi/4$,

$$\beta_1(\alpha) = \alpha - \frac{\pi}{4}$$

$$\beta_2(\alpha) = \alpha + \frac{\pi}{4}$$

Pour $\alpha > \pi/4$, la latitude considérée n'est exposée que partiellement sous le faisceau, soit :

$$\beta_1(\alpha) = \alpha - \frac{\pi}{4}$$

$$\beta_2(\alpha) = \frac{\pi}{2}$$

La dose d'azote retenue en tout point M d'une latitude α est donc :

$$D(\alpha) = A. \int_{\beta_1(\alpha)}^{\beta_2(\alpha)} T(\alpha). \cos^2 \beta \, d\beta$$

où A est un coefficient de proportionnalité et où $T(\alpha)$ est le temps pendant lequel le point M reçoit le faisceau avec l'angle β au cours d'un cycle de rotation de la sphère. $T(\alpha)$ est inversement proportionnel à la vitesse linéaire du point M. $T(\alpha)$ est donc inversement proportionnel à la longueur de l'arc de la latitude α :

$$L(\alpha) = 2\pi R. \sin \alpha \quad (\text{R rayon de la sphère})$$

soit

$$D(\alpha) = \frac{B}{\sin \alpha} \int_{\beta_1(\alpha)}^{\beta_2(\alpha)} \cos^2 \beta \, d\beta$$

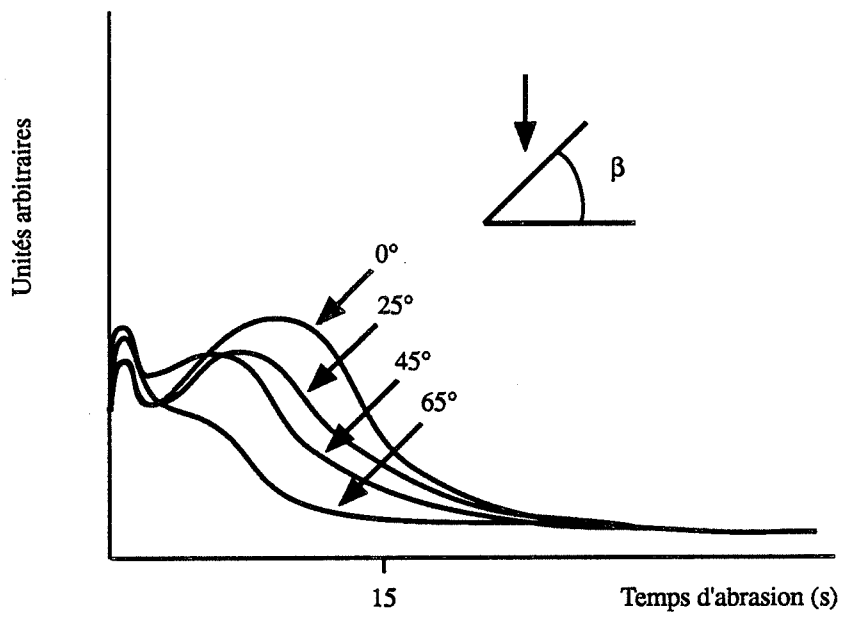


Figure 114 : Influence de l'angle d'incidence sur la répartition en profondeur de l'azote implanté sur du TA6V.

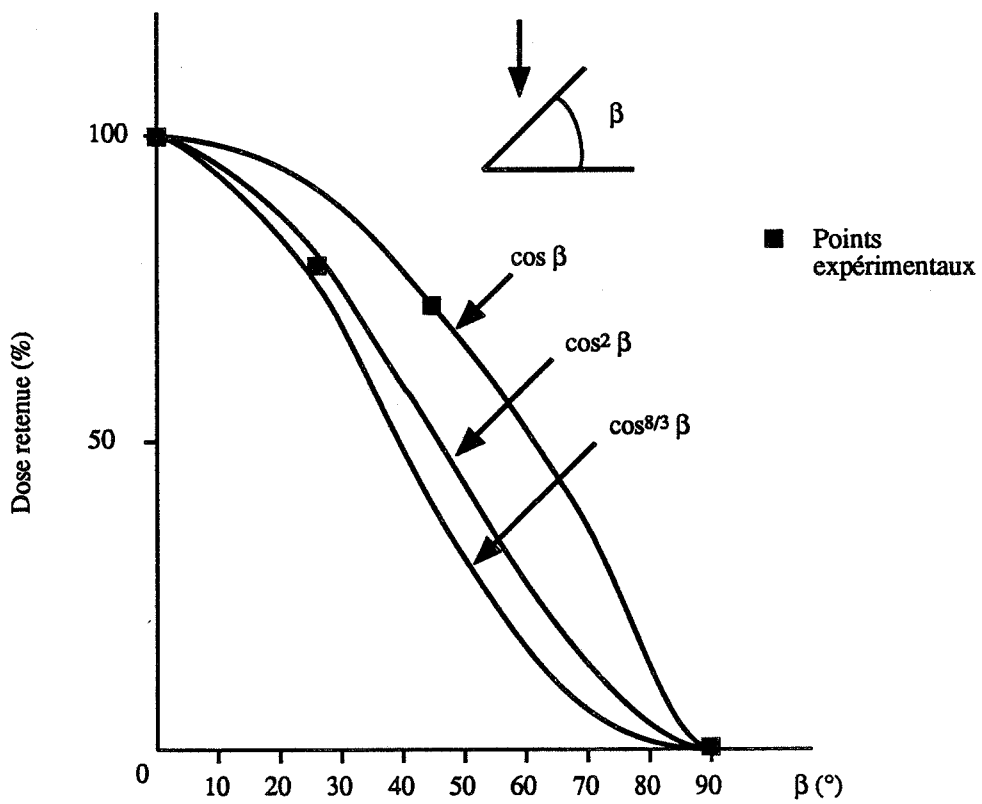


Figure 115 : Variation de la quantité d'azote retenue en fonction de l'angle d'incidence β .

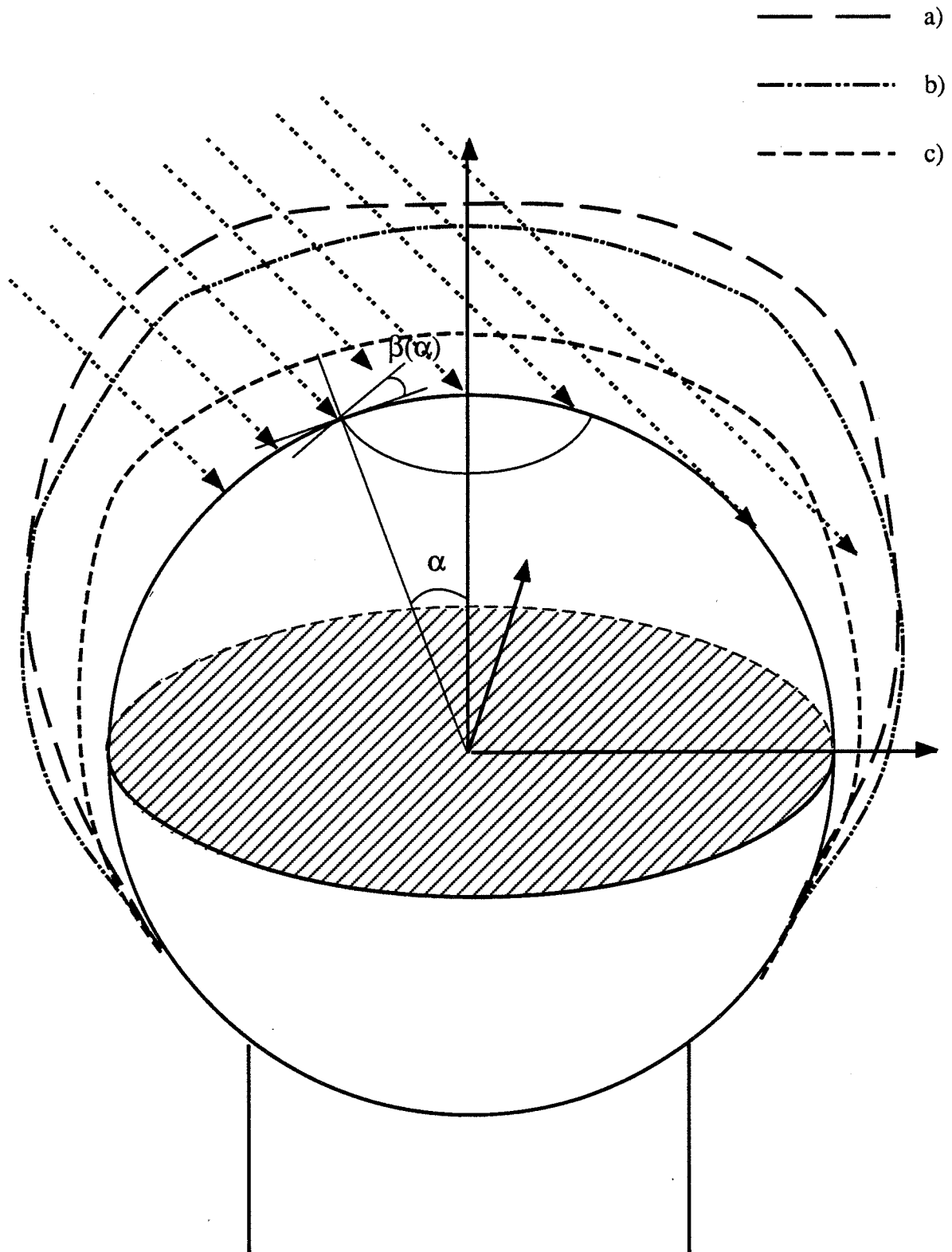


Figure 116 : Répartition en azote implanté : a) sur une sphère traitée sous une inclinaison fixe voisine de 45° , profil prévu par le calcul; b) sur une sphère traitée sous une inclinaison fixe voisine de 45° , profil mesuré par SDL; c) sur une sphère traitée sous une inclinaison variable, profil mesuré par SDL.

α (°)	β_1 (°)	β_2 (°)	$D(\alpha)/D_0$ calculé (%)	$D(\alpha)/D_0$ mesuré SDL (%)
0	45	45	100	100
10	35	55	103	
20	25	65	102	
30	15	75	105	102
40	5	85	109	
45	0	90	111	
50	5	90	91	
60	15	90	61	68
70	25	90	40	
80	35	90	25	
90	45	90	14	32
100	55	90	7	
110	65	90	3	
120	75	90	0,02	0
130	85	90	0	
135	90	90	0	

Tableau 10 : Répartition en azote implanté sur une sphère traitée à angle d'incidence fixe, voisin de 45°, en fonction de la latitude α . Comparaison entre les doses calculées et les mesures par SDL.

où B est un coefficient de proportionnalité.

Par intégration :

$$D(\alpha) = \frac{B}{4 \cdot \sin \alpha} \times \left[2 \cdot \beta_2(\alpha) - 2 \cdot \beta_1(\alpha) + \sin 2\beta_2 - \sin 2\beta_1 \right]$$

* pour $0 < \alpha < \pi/4$, d'après les expressions de β_1 et β_2 , on a :

$$D(\alpha) = \frac{4 \cdot B \cdot \alpha}{\sin \alpha}$$

pour $\alpha=0$ $D(0)=4 \cdot B=D_0$

d'où

$$D(\alpha) = \frac{D_0 \cdot \alpha}{\sin \alpha}$$

* pour $\alpha > \pi/4$

$$D(\alpha) = \frac{D_0}{4 \cdot \sin \alpha} \times \left[\frac{3 \cdot \pi}{2} - 2 \cdot \alpha + \cos 2\alpha \right]$$

Ce qui nous permet de remplir le tableau 10 et de reporter ces valeurs sur la sphère de la figure 116. On constate que du sommet de la sphère à la latitude 45° , la dose d'azote retenue est relativement homogène. Le maximum de concentration est atteint à la latitude 45° . Pour les angles α supérieurs, la dose décroît rapidement.

b) Vérification expérimentale

Une vérification expérimentale est effectuée par SDL. Le prélèvement d'échantillons à des latitudes variables sur une sphère implantée étant délicat, un montage, décrit à la figure 117, a donc été réalisé. Ce montage permet la fixation de pions plans destinés à la SDL. Ils sont disposés sur des parallèles d'angle α variable : 0° , 30° , 60° , 90° , 120° .

Le montage incliné à 45° est mis en rotation sous le faisceau de l'implanteur. La dose visée est de $2 \cdot 10^{17}$ at.N/cm² pour une énergie de 80 kV et une densité de courant de $40 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, sous un vide de $5 \cdot 10^{-2}$ Pa. De même que pour les échantillons de frottement, les pions se colorent en mauve au sommet de la sphère puis en jaune doré de moins en moins intense au fur et à mesure que α croît (figure 118). Les profils d'azote correspondant sont reportés sur la figure 119 a). Nous vérifions par une mesure de l'aire sous le pic que l'évolution de la dose retenue suit celle prévue par notre calcul (tableau 10, figure 116).

Une oxydation importante des pions situés à proximité du sommet de la sphère, décelable par leur coloration, est vérifiée par les profils d'oxygène de la figure 119b).

Cette procédure d'implantation conduit donc à une répartition en azote homogène jusqu'à la latitude 45° , vérifiée par le calcul. En revanche, les échauffements subis par la surface ne sont pas répartis de manière identique. Les températures maximales sont atteintes au sommet

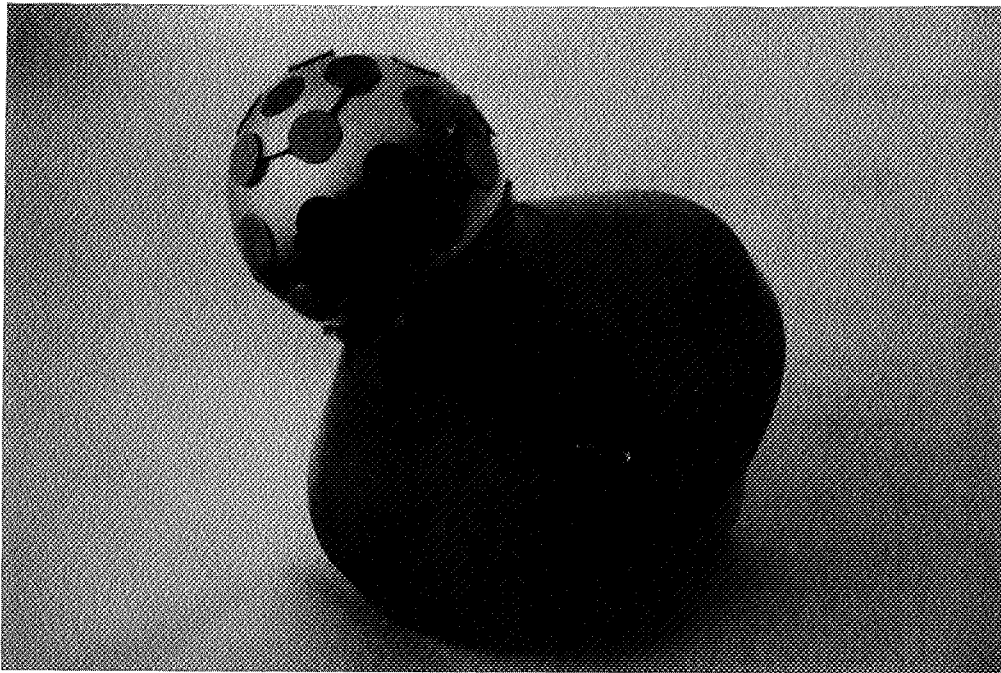


Figure 117 : Support sphérique d'implantation de pions destinés à l'analyse SDL.

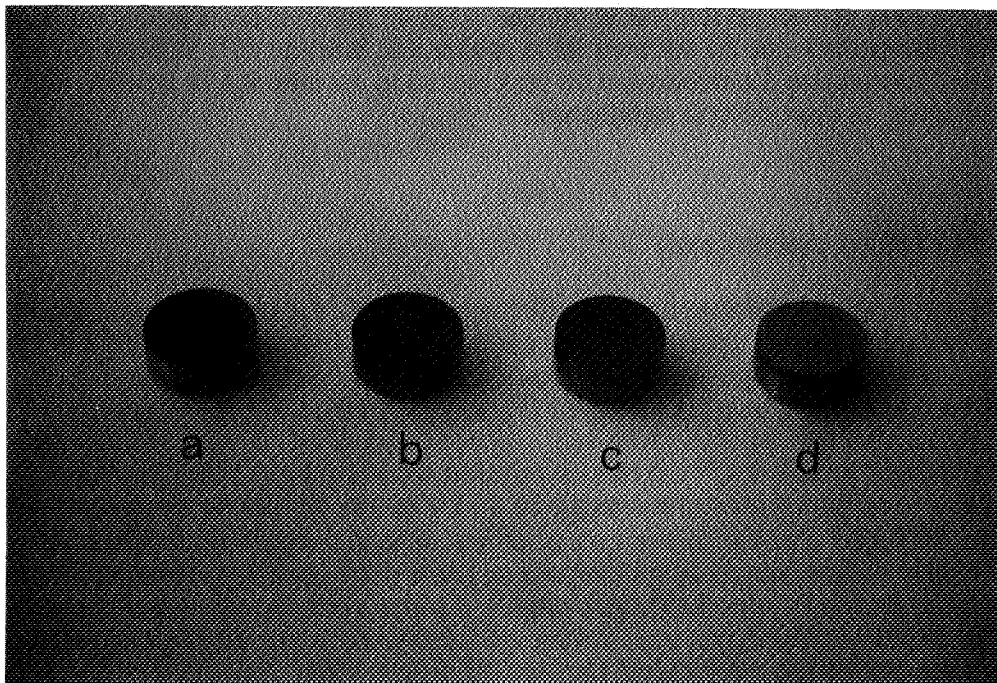


Figure 118 : Pions TA6V, destinés à l'analyse SDL, implantés sur le support sphérique sous une incidence fixe : a) latitude 0° , b) latitude 30° , c) latitude 60° , d) latitude 90° .

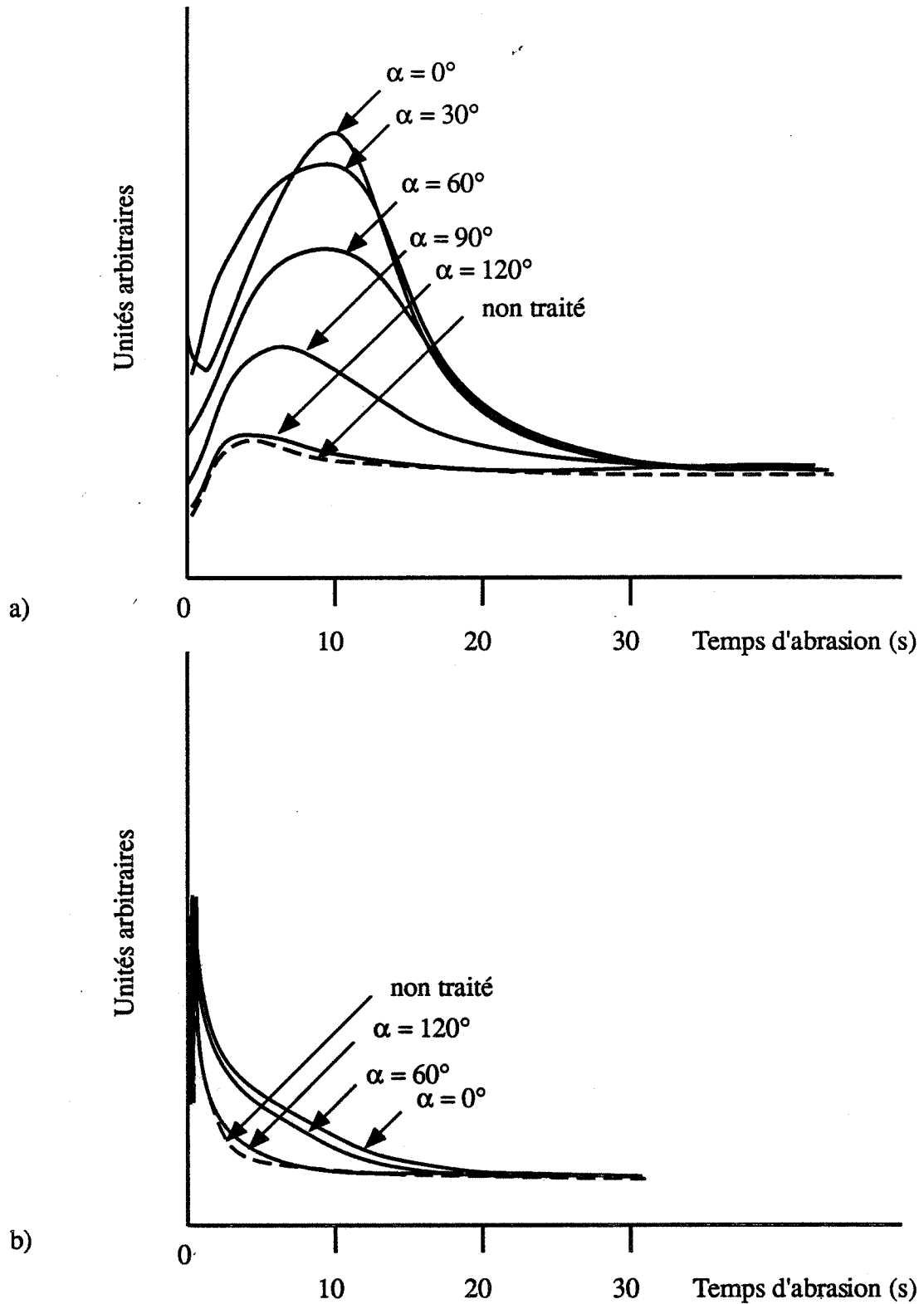


Figure 119 : Spectres SDL de la répartition en profondeur a) en azote, b) en oxygène, sur des pions de TA6V implantés en azote, sur le montage sphérique à angle d'inclinaison fixe, en fonction de la latitude.

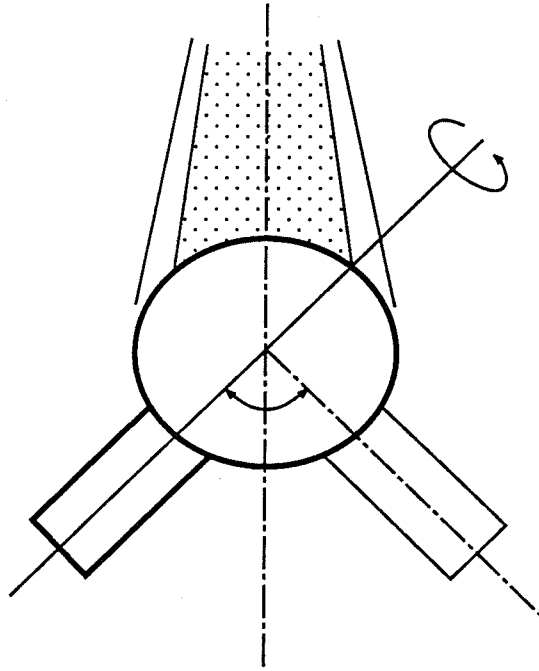


Figure 120 : Schéma de principe du dispositif d'implantation des sphères sous une incidence variable.

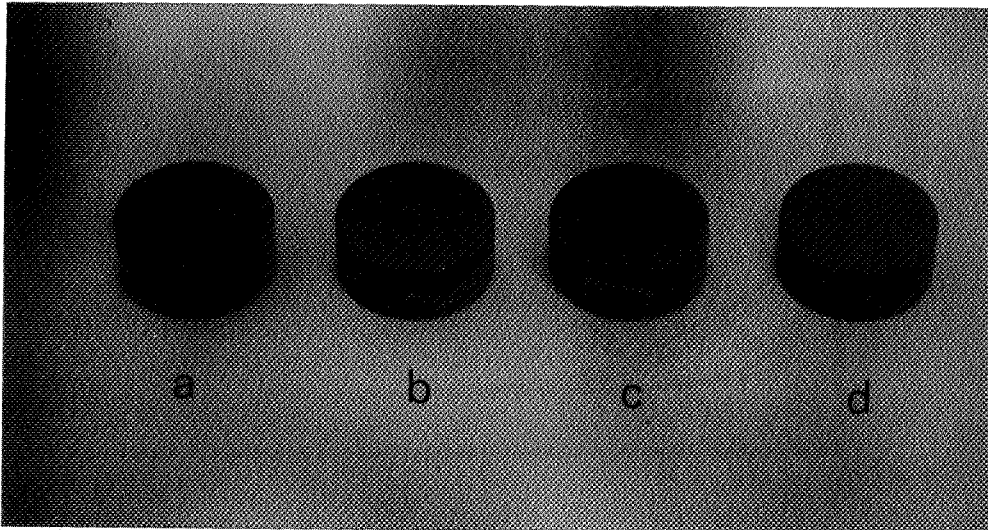


Figure 121 : Pions TA6V, destinés à l'analyse SDL, implantés sur le support sphérique sous une incidence variable : a) latitude 0°, b) latitude 30°, c) latitude 60°, d) latitude 90°.

de la sphère. En effet, la calotte supérieure de la sphère est en permanence exposée sous le faisceau. Elle ne peut se refroidir au cours du traitement. De plus, les calories emmagasinées au cours de l'implantation ionique étant essentiellement évacuées par conduction, les zones les plus éloignées du support se refroidissent plus lentement.

III.2.2 Implantation des sphères sous une inclinaison variable

Un second montage permet la mise en rotation de la sphère suivant trois axes (figure 120). Il assure ainsi la rotation de la sphère suivant son axe. L'angle d'inclinaison varie. Enfin, un 3ème mouvement de rotation permet à l'ensemble de la sphère de s'échapper du faisceau. Le montage présente alors l'avantage supplémentaire de rendre possible le traitement simultané de plusieurs sphères.

Après traitement pour des conditions similaires aux précédentes, la surface de la sphère prend une coloration jaune dorée homogène (figure 121). Le montage des pions SDL sur le dispositif présenté au paragraphe précédent, nous permet de vérifier la répartition en azote sur la sphère (figure 122). Celle-ci est peu différente de celle obtenue sur le précédent montage (figure 116). Par contre, les phénomènes d'échauffements sont atténués, comme le montrent les profils d'oxygène de la figure 123.

Ainsi, ce montage d'implantation, même si la répartition en azote sur la sphère ne semble pas très différent, conduit à des structures probablement différentes de celles produites avec le précédent montage, essentiellement en raison d'une meilleure répartition des échauffements.

III.3. COMPORTEMENT EN FROTTEMENT ET USURE DES SURFACES IMPLANTEES

III.3.1. TA6V

Comme dans le cas des métaux non traités, il ressort des résultats de la littérature que le comportement du TA6V implanté en azote dépend de la nature des phases en présence. Toutefois, les conditions expérimentales du frottement sont très différentes d'une publication à l'autre (nature de l'antagoniste, pression moyenne dans le contact, lubrifiant). Il est alors délicat de dégager un mécanisme général car on aboutit à certaines contradictions. Avant de présenter nos résultats expérimentaux nous ferons la synthèse des principaux points de la littérature. Les conditions expérimentales et les principaux résultats sont résumés dans le tableau 11.

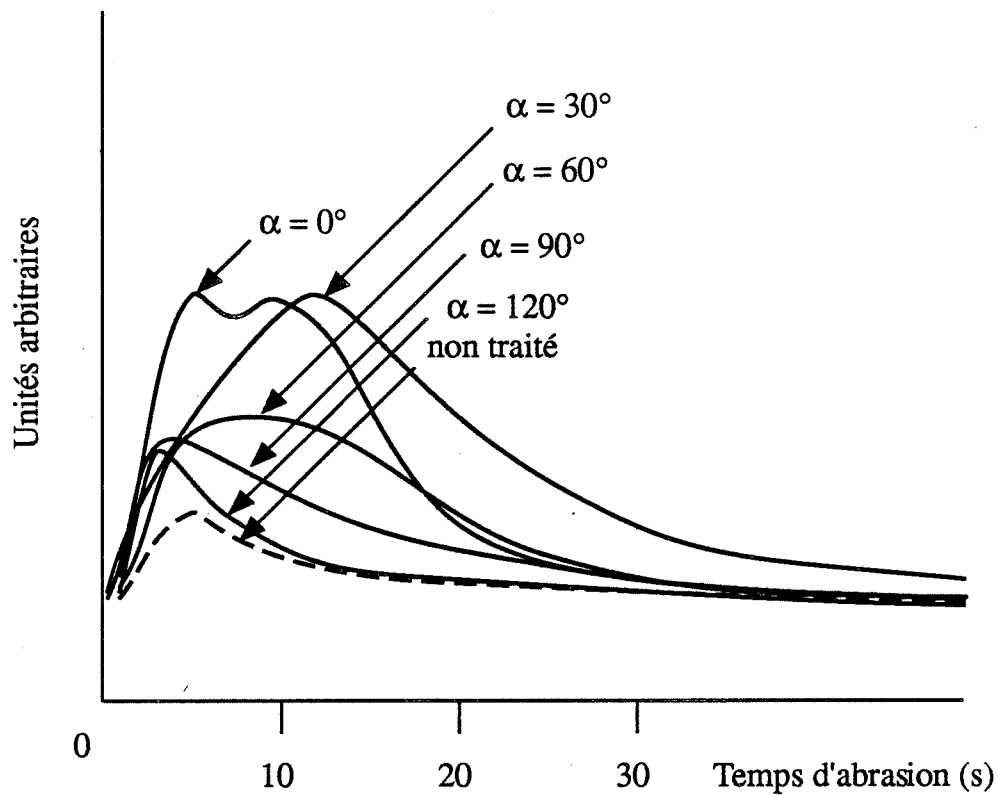


Figure 122 : Spectres SDL de la répartition en profondeur en azote sur des pions de TA6V traités sur le montage sphérique à angle d'inclinaison variable, en fonction de la latitude.

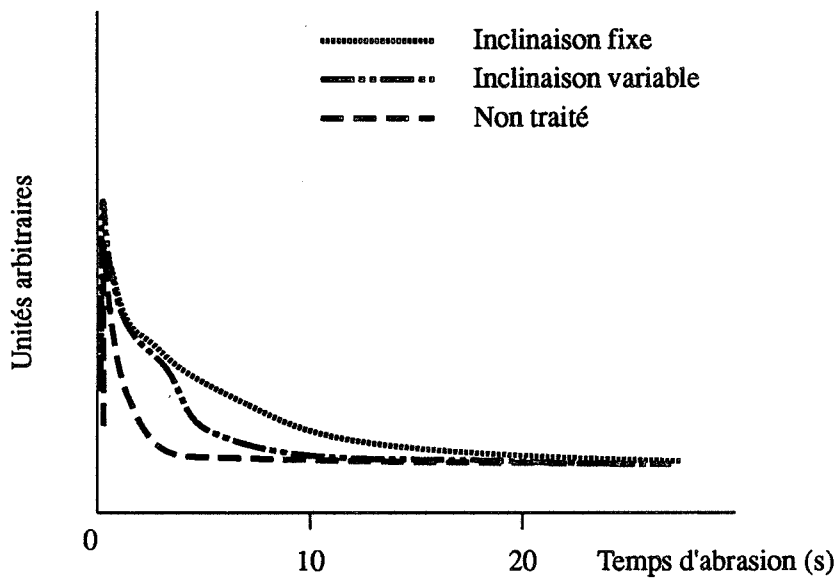


Figure 123 : Comparaison des spectres SDL de la répartition en profondeur en oxygène sur des pions de TA6V traités sur le montage sphérique, à angle d'inclinaison fixe et variable (latitude $\alpha = 60^\circ$).

a) Résultats de la littérature

Une première étude détaillée a montré une amélioration de la résistance à l'usure du TA6V en frottement contre une bille en rubis [113]. Le meilleur comportement du TA6V après implantation ionique se traduit par une modification du mode d'usure qui passe d'un régime d'usure abrasive à celui d'une usure par oxydation. Des débris d'usure de nature différente sont récupérés. Dans le cas de la surface non traitée, ils se présentent sous forme de grosses écailles pouvant adhérer au rubis antagoniste et perpétuant l'abrasion. Pour la surface implantée, seule des particules de dimensions inférieures au micron sont relevées. On constate, alors dans la trace de frottement, la formation d'un oxyde de type cubique TiO . Toutefois, l'effet bénéfique du traitement est de durée limitée. Au bout d'un certain nombre de cycles de frottement, il se produit une brusque augmentation de l'usure qui conduit au même mécanisme d'usure que celui de la surface non traitée. La durée de vie de la couche croît alors avec la dose d'implantation. Avant rupture de la couche protectrice, on remarque une diminution de l'azote et une augmentation de l'oxygène dans la piste de frottement (figure 124). Lorsque tout l'azote a disparu, on assiste à la destruction de la couche. Le mode d'usure correspond ensuite à celui du matériau non traité. L'interprétation fournie par les auteurs invoque l'effet de stabilisation chimique de la couche d'oxyde superficielle par l'azote, plutôt qu'une stabilisation mécanique, par augmentation de la dureté. En raison de la similitude des structures de l'oxyde TiO et du nitrure TiN , il se forme dans la piste un oxynitrure $Ti(N,O)$, résistant au frottement et à l'usure, dont la teneur relative en oxygène croît avec le nombre de cycles. Chaque fois que des microparticules de nitrure sont éliminées du contact, la réoxydation du métal résulte toujours en la création de l'oxyde de type cubique TiO , aussi longtemps que la réserve d'azote dans la couche traitée est suffisante. Quand tout l'azote est consommé, le régime d'usure redevient identique à celui du TA6V non traité. Ce mécanisme permet, en particulier, d'expliquer la durée de vie de la couche implantée d'autant plus longue que la dose est plus importante.

L'effet bénéfique de l'oxyde créé au cours du traitement est vérifié par ailleurs (tableau 11) [115]. De plus, si lors de l'implantation, la température de l'échantillon atteint entre 300 et 600°C, l'oxyde amorphe se forme. Il augmente la durée de vie de la couche implantée, et ceci de manière d'autant plus significative que la température est plus élevée. En outre, l'élévation de la température qui favorise la précipitation des nitrures retarde la rupture de la couche implantée (tableau 11) [116]. Il est cependant difficile de faire la part entre le rôle de l'oxydation et le rôle de la précipitation des nitrures au cours du traitement. Ces deux phénomènes sont le plus souvent simultanés.

Néanmoins, l'efficacité de l'implantation d'ions azote ne semble pas être vérifiée dans tous les cas. Pour des conditions d'implantation et de frottement comparables à celles de la première étude citée [113], aucune réduction de l'usure n'est mise en évidence (tableau 11) [133]. Dans la plus part des cas, le niveau des charges appliquées permet d'expliquer ce résultat. Par exemple, on observe, pour un contact sphère/plan, une usure immédiate de la couche implantée si les charges sont élevées (2 à 10 N) (tableau 11) [134]. Pour des charges faibles (0,5 à 1 N), la surface ne s'use pas immédiatement (tableau 11) [134]. On constate, alors, que plus la dose implantée est élevée, plus la durée de vie de la couche est grande. Pour les faibles doses, quand la solution solide de $Ti\alpha$ est la seule phase présente dans la couche implantée, il semble que celle-ci se comporte de manière peu différente de celle de la surface non traitée [134].

Plus récemment, une étude s'est attachée à définir le rôle des différentes structures (solution solide $Ti\alpha$, nitrure tétragonal Ti_2N , nitrure cubique TiN) [135,136]. Elle aboutit à des conclusions parfois distinctes de celles présentées précédemment. A l'aide d'implantations multi-énergies, des couches de 400 nm d'épaisseur et de composition variable, sont formées [119]. Ces surfaces, une fois testées en frottement contre une bille d'acier (tableau 11), ont un comportement étroitement lié aux structures produites au cours de l'implantation :

Références	Implantations	Tests de frottement	Phases observées	Résistance à l'usure
[113]	90 kV, 5 μ A/cm ² 0,5 à 4.10 ¹⁷ ions/cm ² N ⁺ et N ₂ ⁺	- bille rubis, Ø5mm - plan TA6V - 2,6 N - 6 cm/s - éthanol - Pm=400 MPa	- nitrure TiN à partir de 4.10 ¹⁷ at.N/cm ²	- réduction de l'usure - durée de vie de la couche croissant avec la dose - formation de TiO dans la piste
[115]	100 kV, 35 μ A/cm ² 5.10 ¹⁷ ions/cm ² N ⁺ et N ₂ ⁺ 2.10 ⁻⁶ Torr 300 à 600°C	- bille acier, Ø5mm - plan TA6V - 0,5 N - sec ou lubrifié - Pm=200 MPa	- film amorphe d'oxyde superficiel, croissant avec la température - nitrure TiN	- réduction de l'usure - durée de vie de la couche augmentant avec la température
[116]	100kV, 80 μ A/cm ² 5.10 ¹⁷ ions/cm ² N ⁺ 10 ⁻⁴ Pa 370 et 470°C	- plan acier - plan TA6V - S=13mm ² - 15 N - sec ou solvant organique - Pm=1 MPa	- précipitation des nitrures TiN pour le traitement à 470°C	- usure immédiate de la couche traitée à 370°C - retardement de l'usure pour le traitement à 470°C
[133]	100kV 2.10 ¹⁷ ions/cm ² N ⁺ 10 ⁻⁹ à 2.10 ⁻⁸ Torr T<150°C	- bille acier, Ø13mm - plan TA6V - 1N - 1,35cm/s - hexasadécane - Pm=200 MPa		- pas d'effet
[134]	140kV, qq μ A/cm ² 5,6.10 ¹⁷ ions/cm ² N ₂ ⁺ T<100°C	- bille acier, Ø10mm - plan TA6V - 0,5 à 10N - 1mm/s - sec - Pm=200-500 MPa	- couche amorphe - zone polycristal- line: sol.sol. Ti α et TiN suivant la dose - queue d'implanta- tion: sol.sol. Ti α	- à 10N, usure immédiate - à 1N, usure retardée de la couche croissant avec la dose
[135,136]	190+100+30kV 5 μ A/cm ² 10 ⁻⁷ Torr	- bille acier, Ø2m - plan TA6V - 0,1 à 0,5N - 14 mm/s - sec - Pm=4-8 MPa	- oxyde superficiel TiO ₂ - si 2 à 10% en N : sol.sol. Ti α - si 20% en N : nitrure ϵ -Ti ₂ N - si 50% en N : nitrure δ -TiN	- sol.sol. Ti α résiste au frottement par tribo- oxydation - TiN et Ti ₂ N s'usent durant la période de rodage

Tableau 11 : Récapitulation des résultats de la littérature sur le comportement en frottement du TA6V implanté en azote (Pm : ordre de grandeur de la pression moyenne de Hertz dans le contact).

- La solution solide de $Ti\alpha$ présente les caractéristiques mécaniques suffisantes pour résister à l'abrasion et réagit avec l'oxygène pour former un film d'oxyde protecteur.
- Le nitrure δ -TiN, inerte chimiquement, ne réagit pas avec l'oxygène. Sa dureté lui confère une bonne résistance à l'abrasion. Cependant, l'émission de particules de TiN pendant le période de rodage entraîne une abrasion des surfaces.
- Le ϵ -Ti₂N est moins inerte que le TiN. Il réagit donc avec l'oxygène. Il y a pourtant émission de particules abrasives au cours du rodage : étant moins dur que le TiN, il résiste moins bien que lui à cette abrasion.

Ainsi, le comportement des différentes structure est très discuté. Pour certains, la solution solide $Ti\alpha$ présente une meilleure résistance à l'usure [135,136]. Pour d'autres, non [134]. Certains confèrent au nitrure cubique TiN_x , la meilleure résistance à l'usure, en raison d'une dureté plus forte que celle du substrat [116]. Ils lui accordent un meilleur comportement en frottement pour les plus fortes teneurs en azote [113,115]. De manière générale, lorsqu'une amélioration est apportée, un film d'oxyde est créé au cours du frottement par tribo-oxydation ou pendant le traitement. Le domaine d'application du traitement est cependant restreint au frottement doux : pour les faibles charges de contact ou encore face à un polymère.

Tous les auteurs s'accordent pour relever une amélioration remarquable de la résistance à l'usure de la surface du TA6V face au UHMWPE par implantation d'ions azote [95,96,101,102,137,138]. Les dispositifs employés sont de type cylindre-cylindre [95,96], pion-disque [101,102,137], bague-disque [138], à sec ou en milieu lubrifié (eau distillée, solution physiologique artificielle). Après frottement, la surface de TA6V conserve son poli initial [95]. On relève une diminution d'un facteur 10 000 du courant de corrosion [95]. L'usure du polymère est également réduite [95,137,138]. Une modification de la nature de l'oxyde protecteur est encore invoquée [96]. A aucun moment, la couche implantée ne semble se rompre par le frottement contre le PE, même pour des essais jusqu'à 10⁶ cycles de frottement [102].

Aucun résultat concernant le comportement en frottement de sphères de TA6V implantées en azote, face au PE, n'est encore publié par d'autres auteurs que [P7]. Nous nous proposons donc maintenant de tester le TA6V, suivant les deux configuration de frottement de l'étude : pion-disque et sphère-cupule.

b) Résultats expérimentaux

* Dispositif pion-disque

Les essais de frottement sont toujours effectués dans les conditions standard citées au paragraphe I.4.3. Nous montrons une amélioration remarquable de la résistance à l'usure des disques de TA6V lorsqu'ils sont implantés d'ions azote à 80 kV, 40 μ A/cm² et 2.10¹⁷ at.N/cm². La surface n'est pas usée et garde son poli initial (figure 125). Les différents paramètres qui nous permettent de caractériser le frottement et l'usure sont résumés dans le tableau 12. On obtient des valeurs comparables à celles mesurées pour les disques de 316L sans traitement. Après 100 heures de frottement, soit 540000 cycles de passages de pion, seul le polyéthylène s'est usé (de l'ordre de 0,2 mg) entraînant un léger transfert sur le TA6V, sans altérer la rugosité du disque. Comme pour le 316L, après une période de rodage du polymère, le coefficient de frottement se stabilise vers 0,03. Après une légère dépasseivation de la surface, vers -300 et -350 mV (ECS), en début de frottement, le potentiel électrochimique remonte progressivement vers les valeurs positives. Il se stabilise vers sa valeur initiale (-100mV). Il

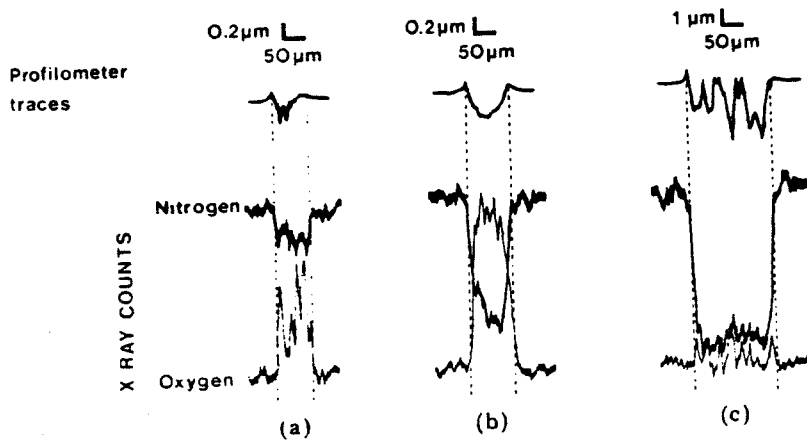


Figure 124 : Profils et traces EPMA à travers diverses pistes de frottement sur du TA6V implanté à une dose de $3,5 \cdot 10^{21}$ ions m^{-2} : (a) 1000 tours sans rupture; (b) 8000 tours sans rupture ; (c) 200 tours après rupture [113].

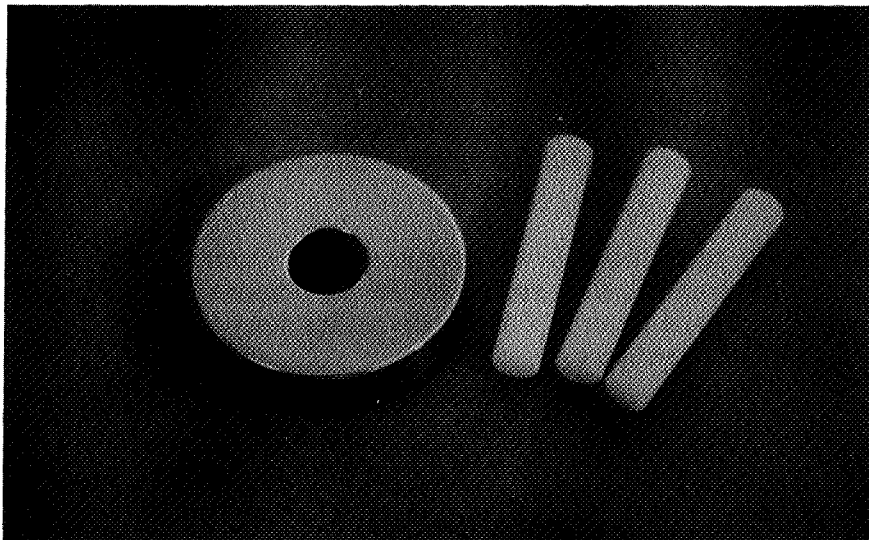


Figure 125 : Disque de TA6V implanté à 80 kV, $40 \mu A/cm^2$, $2 \cdot 10^{17}$ at.N/cm² et pions de UHMWPE ayant frotté 540000 cycles de passages de pion.

Δm_{TA6V} (mg)	Δm_{PE} (mg)	Ra TA6V (μm)	f	VECS (mv)
0,0	0,3	0,03	0,03	-50
0,0	0,3	0,03	0,03	-50
0,0	0,0	0,03	0,04	-100

Tableau 12 : Mesure des pertes de masse du disque de TA6V et des pions de UHMWPE, du Ra du TA6V, du coefficient de frottement et du potentiel libre du TA6V après 540000 cycles de passages de pions lorsque le TA6V est implanté à 80 kV, $40 \mu A/cm^2$, $2 \cdot 10^{17}$ at.N/cm².

n'est pas modifié lorsque la charge est supprimée, traduisant une repassivation totale de la surface au cours du frottement.

Les spectres de décharge lumineuse et de diffraction des rayons X sous incidence rasante ne montrent aucune différence significative entre les structures dans la piste de frottement et hors de celle-ci. Le profil d'azote n'est pas modifié : la couche implantée résistante à l'usure est stable et ne disparaît pas au cours du frottement. En outre, le pic d'oxygène n'est pas affecté par le frottement et l'abscisse du pic de diffraction des rayons X relatif à l'oxy-nitride ne varie pas. Nous ne décelons donc pas d'enrichissement en oxygène de la piste de frottement comme ce qui est parfois constaté dans la littérature.

Le comportement en frottement du disque est indépendant des conditions de l'implantation. Pour une dose de 2.10^{17} at.N/cm², que l'alliage soit implanté à une température ne dépassant pas 150°C sous une faible pression partielle en oxygène, ou qu'il soit traité à une température pouvant atteindre 300°C sous un vide moins poussé, on mesure toujours une usure négligeable du disque. De même, la dose d'implantation n'a pas d'effets sur les paramètres d'usure que nous mesurons, du moins entre 10^{17} et 10^{18} at.N/cm². Par exemple, pour une dose de 10^{18} at.N/cm², les pertes de masse du disque sont négligeables et le coefficient de frottement se stabilise vers 0,03. L'effet anti-usure de l'implantation d'azote sur un disque de TA6V en frottement contre des pions de UHMWPE commence à apparaître pour une dose de l'ordre de 5.10^{16} at.N/cm² (pour 10^6 cycles de passage de pion). A cette dose, on relève encore par diffraction des rayons X, un décalage vers les petits angles des pics du Ti α , de l'ordre de 0,1°, signifiant la mise en insertion de l'azote dans la maille de la phase α du titane. Aux doses plus faibles, le comportement est similaire à celui de l'alliage non traité. La formation de la solution solide Ti α n'est plus perceptible dans ce cas.

Si l'on remplace les pions de polyéthylène par des pions de 316L, les charges appliquées n'étant pas modifiées, l'usure du TA6V implanté à 2.10^{17} at.N/cm² est identique à celle d'un disque non traité. Au bout de 5400 cycles de passages de pion, la perte de masse du disque non traité est de 125 mg, celle du disque implanté 115 mg. Les surfaces ont le même aspect (figure 126). Le 3ème corps noir de TiO₂ n'apparaît plus dans la piste de frottement. L'épaisseur sollicitée dépasse non seulement celle de la couche passive, mais aussi celle de la couche d'implantation. Conformément à la littérature, l'implantation d'ions azote dans le TA6V n'est efficace que pour un frottement doux.

Afin de vérifier la pérennité de l'amélioration des propriétés de surface du TA6V face au UHMWPE, un test longue durée est entrepris pendant 4 millions de cycles de passages de pion. Le coefficient de frottement reste stabilisé vers 0,03 et la surface du TA6V conserve son poli initial. Le profil d'azote, déterminé par SDL est pratiquement identique à celui relevé hors de la piste de frottement (figure 127). Il en est de même pour le profil d'oxygène.

* dispositif sphère-cupule

Lorsque les sphères sont implantées sur le montage à inclinaison constante sous le faisceau, pour les conditions de traitement suivantes : 80 kV, 40 μ A/cm² et 2.10^{17} at.N/cm², les résultats sont dispersés (figure 128). On mesure une perte de masse des cupules de PE variant de 1 à 60 mg pour des couples de frottement de 1 à 3 m.N après 1 million de cycles de frottement, traduisant, dans certains cas une usure de la couche implantée, par le frottement contre le PE. L'usure du polymère est la conséquence de la rupture de la couche implantée. Elle s'amorce généralement au sommet de la sphère (figure 129). Dans cette zone, le Ra de la sphère augmente de 0,01-0,03 μ m, sa valeur initiale, à 0,2-0,4 μ m. L'aspect de la surface observé au microscope électronique à balayage laisse supposer l'arrachement de certains grains (figure 130) entraînant l'abrasion du polymère, ainsi que celle du métal. Pour des doses supérieures (5.10^{17} at.N/cm²) ou inférieures (5.10^{16} at.N/cm² et 10^{17} at.N/cm²), cette usure aléatoire intervient également.

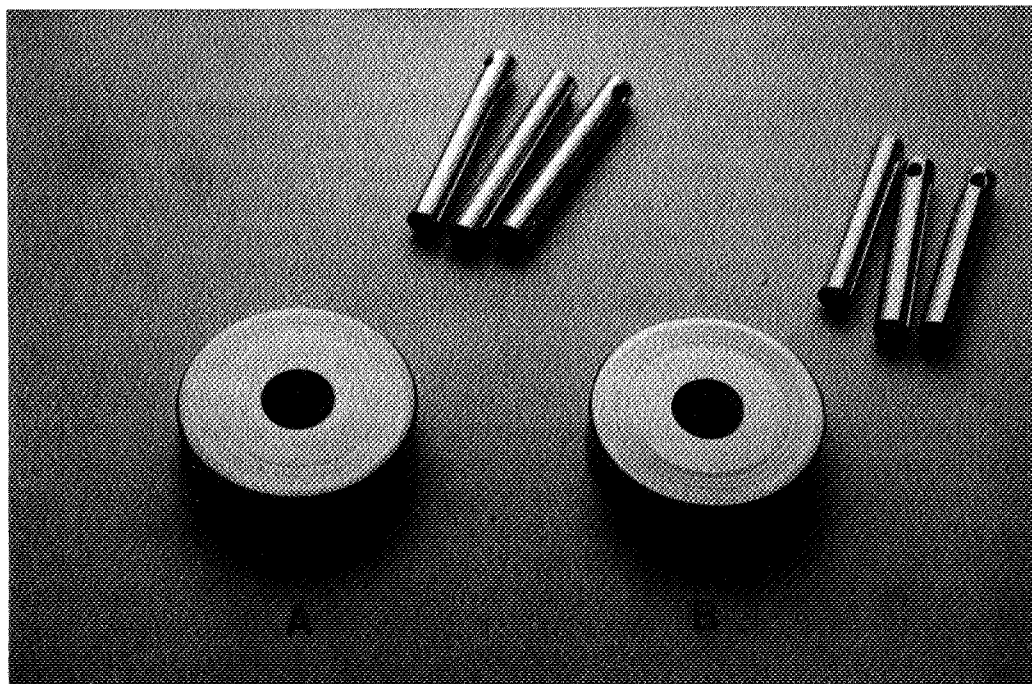


Figure 126 : Disques de TA6V après 5400 cycles de passages de pions de 316L :
a) TA6V non traité, b) TA6V implanté

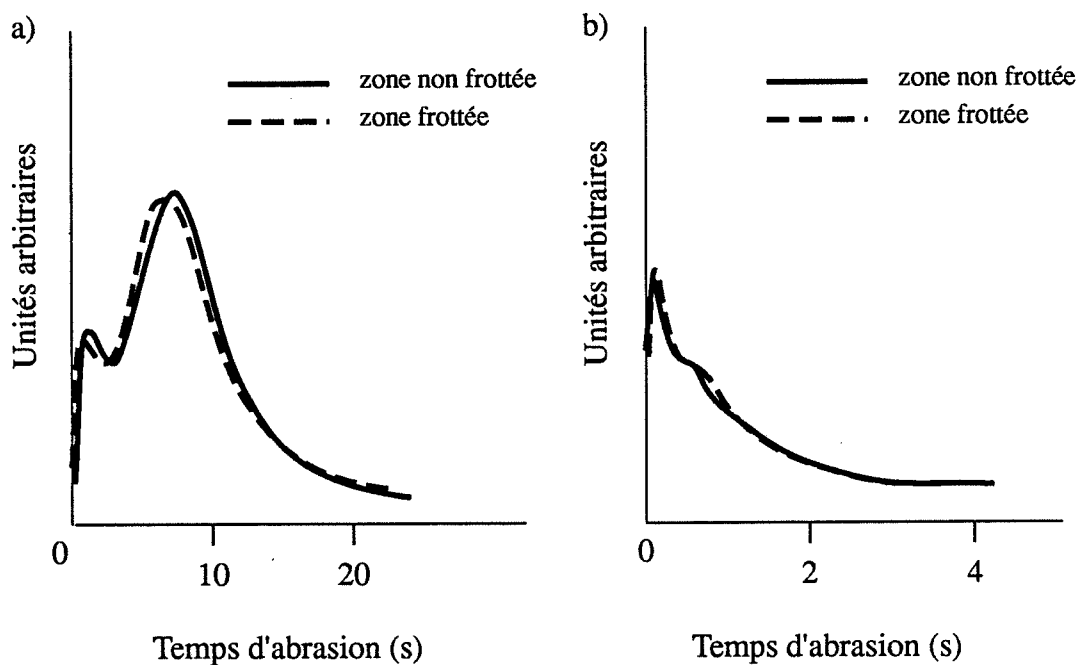
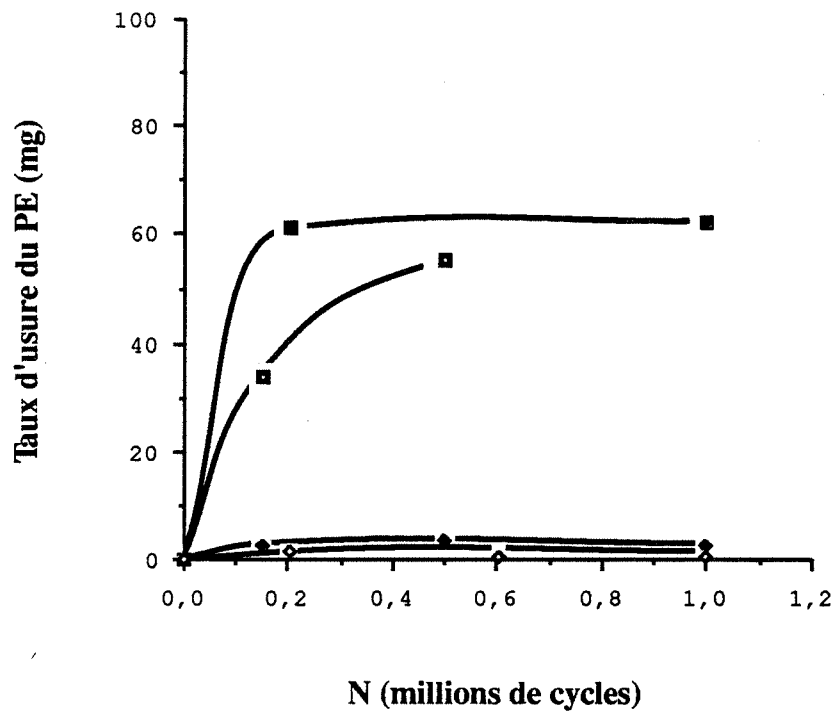
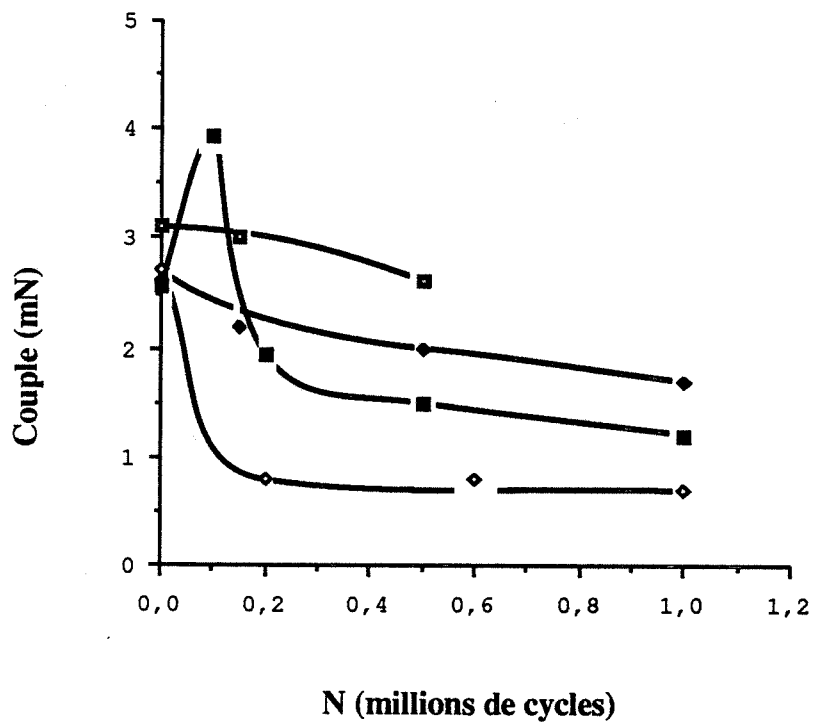


Figure 127 : Profils SDL de la répartition en profondeur : a) en azote, b) en oxygène, sur du TA6V implanté, avant et après $4 \cdot 10^6$ cycles de passages de pion de UHMWPE.



a)



b)

Figure 128 : Mesure en fonction du nombre de cycles de frottement : a) des pertes de masse de cupules de UHMWPE, b) du couple des forces de frottement, pour le couple de matériaux sphère TA6V implantée à 80 kV, $40 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, $2 \cdot 10^{17} \text{ at.N}/\text{cm}^2$, sous une incidence fixe/ cupule UHMWPE.



Figure 129 : Sphère de TA6V, implantée à 80 kV, $40 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, $2 \cdot 10^{17} \text{ at.N}/\text{cm}^2$, sous une incidence fixe, après un million de cycles de frottement contre une cupule de UHMWPE.

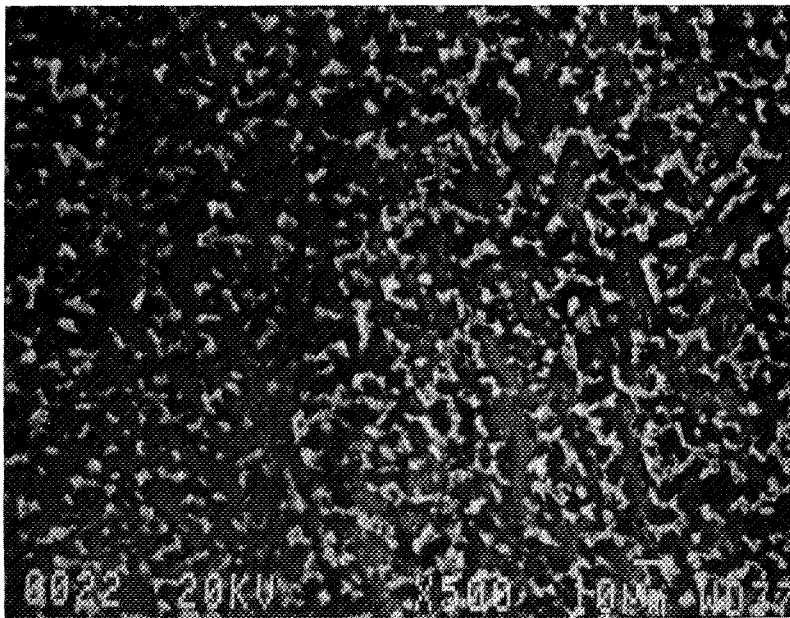


Figure 130 : Vue au MEB du sommet d'une sphère de TA6V, implantée à 80 kV, $40 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, $10^{17} \text{ at.N}/\text{cm}^2$, sous une incidence fixe, après un million de cycles de frottement contre une cupule de UHMWPE (zone usée).

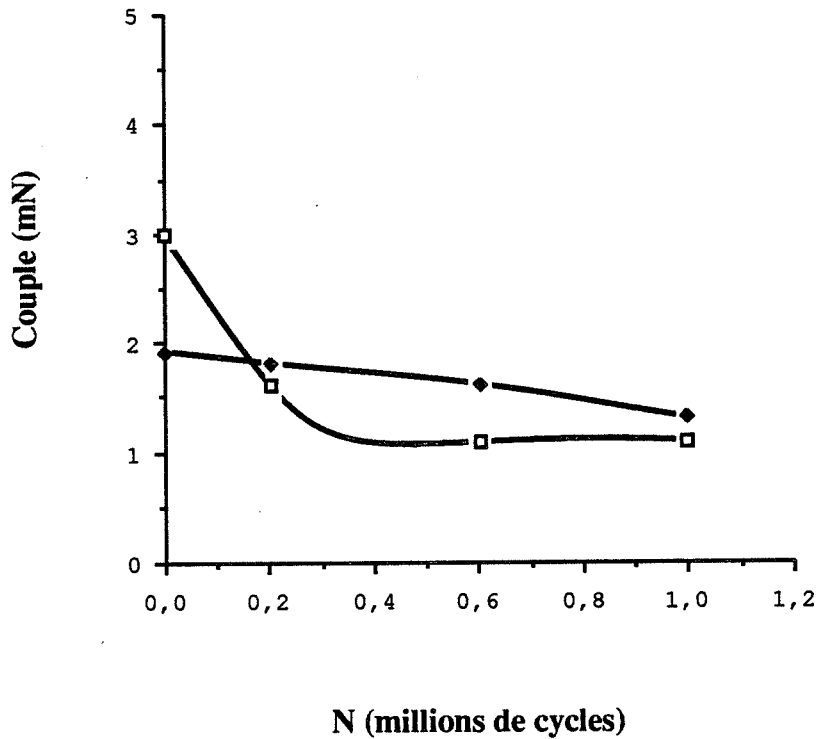
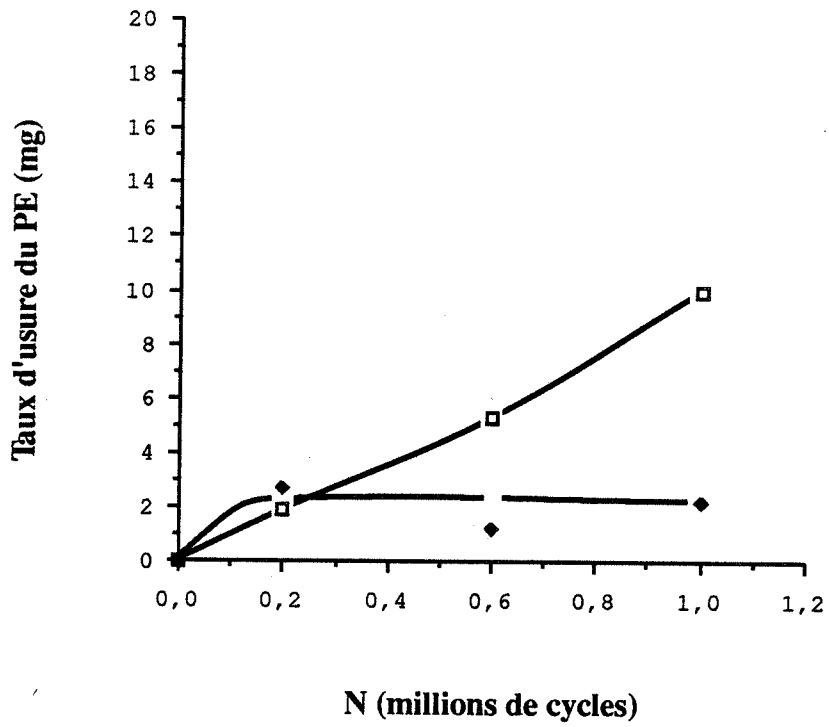


Figure 131 : Mesure en fonction du nombre de cycles de frottement : a) des pertes de masse de cupules de UHMWPE, b) du couple des forces de frottement, pour le couple de matériaux sphère TA6V implantée à 80 kV, $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, 10^{17} at.N/cm², sous une incidence fixe/ cupule UHMWPE.

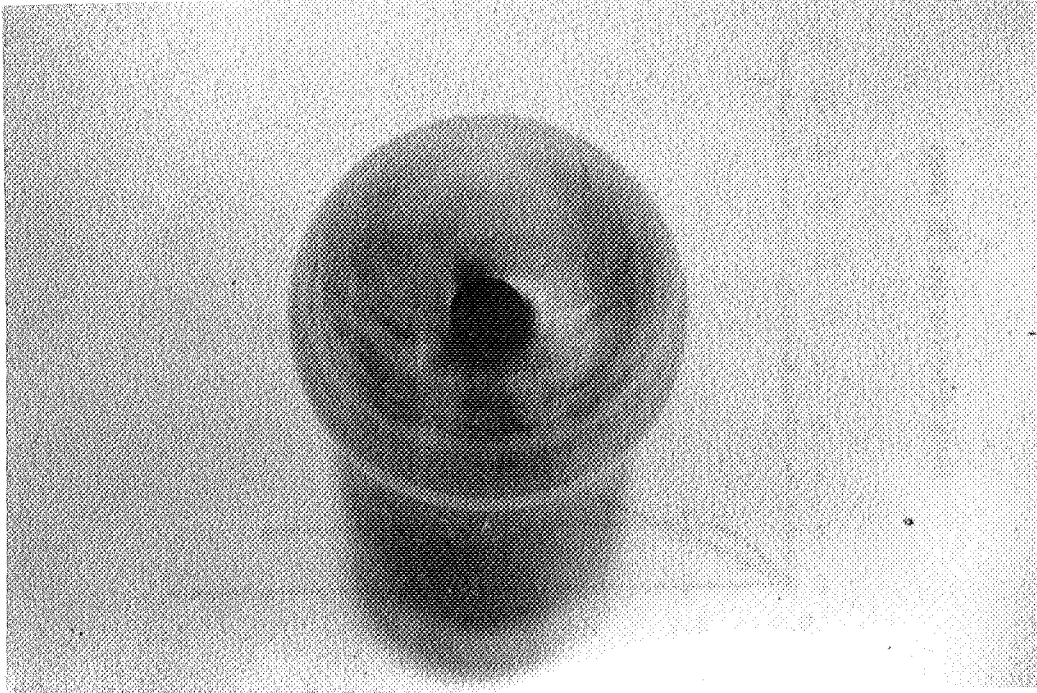


Figure 132 : Sphère de TA6V, implantée à 80 kV, $40 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, $10^{17} \text{ at.N}/\text{cm}^2$, sous une incidence variable, après un million de cycles de frottement contre une cupule de UHMWPE.

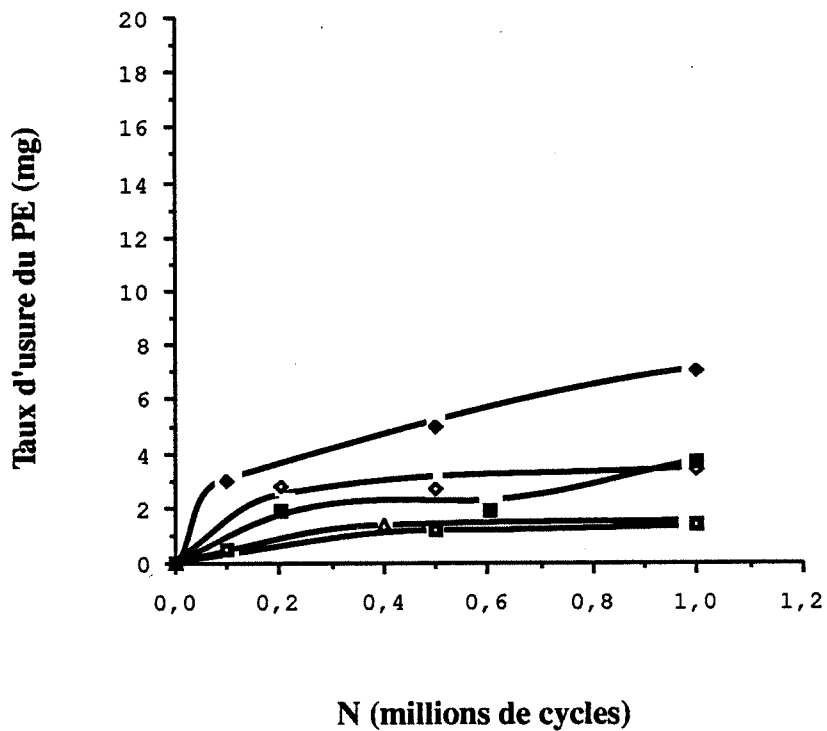


Figure 133 : Mesure en fonction du nombre de cycles de frottement des pertes de masse de cupules de UHMWPE, pour le couple de matériaux sphère TA6V implantée à 80 kV, $40 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, $10^{17} \text{ at.N}/\text{cm}^2$, sous une incidence variable/ cupule UHMWPE.

Si nous effectuons maintenant des implantations à densité de courant réduite ($10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$), pour une dose de $10^{17} \text{at.N}/\text{cm}^2$ et une énergie de 80 kV, on constate alors une diminution de l'usure des échantillons (figure 131) : les pertes de masse de la cupule sont inférieures à 10 mg et le couple se stabilise vers 1,5 m.N.

Lorsque les sphères sont implantées sur le montage à angle variable et par intermittences, pour des conditions comparables : 80 kV, $40 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, $10^{17} \text{at.N}/\text{cm}^2$. On relève alors une réduction remarquable de l'usure du TA6V. La sphère après frottement reste lisse (figure 132). Le Ra évolue peu. Par voie de conséquence, les pertes de masse du PE sont réduites (figure 133). Elles sont de l'ordre de 1 à 7 mg. Le couple des forces de frottement se stabilise vers une valeur moyenne de 1,5 m.N.

Dès lors, deux questions s'imposent. La première concerne les différences de résultats entre les deux dispositifs de frottement, le dispositif sphère-cupule semblant plus sévère et donc plus sélectif. La seconde concerne la compréhension des phénomènes déterminant l'optimum des conditions d'implantation. Nous répondrons à la première en déterminant, par un calcul plus élaboré que celui proposé au paragraphe I.4.2., les pressions dans le contact sphère-cupule. Des éléments de réponse à la seconde question seront apportés à l'aide de traitements de surface comparatifs visant à simuler l'un ou l'autre des phénomènes se produisant au cours de l'implantation d'ions azote.

c) Calcul des pressions dans le contact sphère-cupule à l'aide d'un modèle d'élasticité

Afin de connaître de façon plus précise les pressions appliquées dans le contact sphère-cupule, nous reprenons le problème d'élasticité posé par une charge appliquée sur une sphère en contact avec un coussinet de polyéthylène, lui-même placé dans un blindage métallique, suivant un modèle décrit sur la figure 134 [139]. La théorie de Hertz n'est pas la seule approximation pour ce problème et présente certaines limites. En effet, elle suppose que la surface de contact est plane et que les deux surfaces se déforment. Or, ici, seul le polyéthylène subit des déformations significatives. De plus, elle suppose les dimensions de la surface de contact très petites par rapport à celles des deux corps.

Pour effectuer le calcul, on note :

- r_b le rayon de la sphère,
- r_i et r_o les rayons intérieurs et extérieurs du coussinet en polyéthylène,
- r_o le rayon du blindage,
- F la charge appliquée.

En choisissant r_o suffisamment grand, nous nous rapprochons de la configuration de notre dispositif expérimental. La sphère et le blindage sont supposés rigides. Le problème est axisymétrique. Le déplacement de la sphère dans la cupule s'effectue donc le long de l'axe de symétrie. L'enfoncement de la sphère, maximal le long de l'axe de symétrie est noté Δ . On note b le déplacement radial, le long d'une ligne passant par 0, le centre de la cupule, et faisant un angle θ avec l'axe de symétrie. b varie entre la valeur maximale Δ pour $\theta=0$ et minimale 0 pour $\theta=\theta_{\text{max}}$ au bord de la zone de contact.

Le problème est traité en coordonnées sphériques (r, α, θ) l'origine étant le point 0. On définit les déplacements u_r, u_α, u_θ . Les dérivées de tous les déplacements selon la variable α sont nulles, le problème étant axisymétrique. De plus, nous supposons négligeables devant u_r les déplacements u_α et u_θ . Nous négligerons également les dérivées suivant la variable θ . Bien que cette approximation soit juste pour θ voisin de zéro, elle devient critiquable lorsque θ croît. Cependant, pour faciliter le calcul, nous retiendrons cette dernière approximation.

L'équation d'équilibre est donnée par la relation :

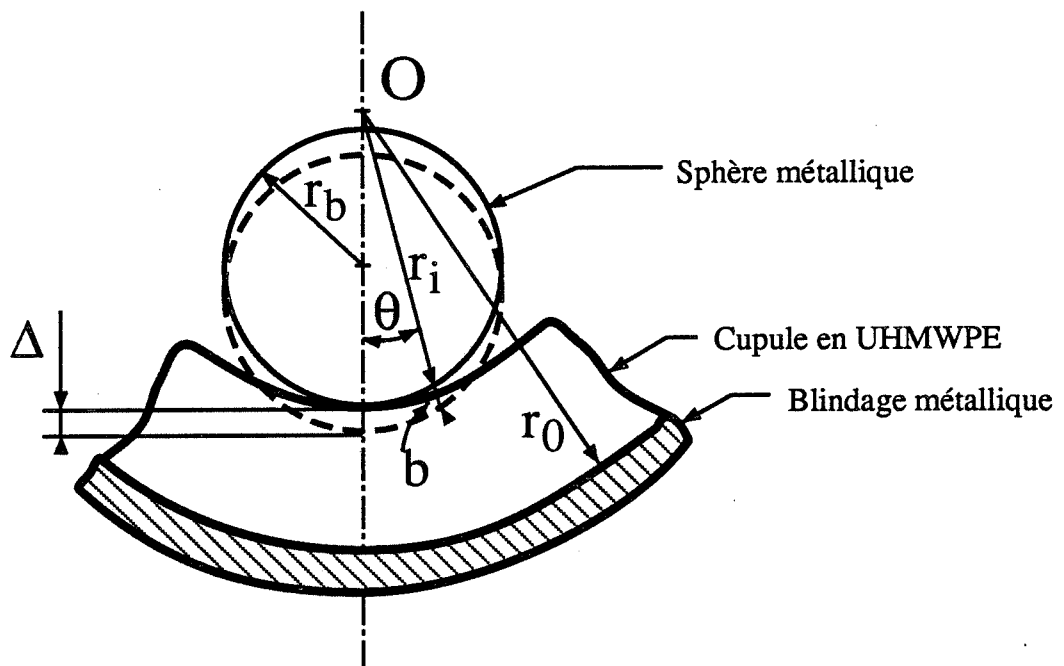


Figure 134 : Modèle d'élasticité du contact sphère-cupule [139].

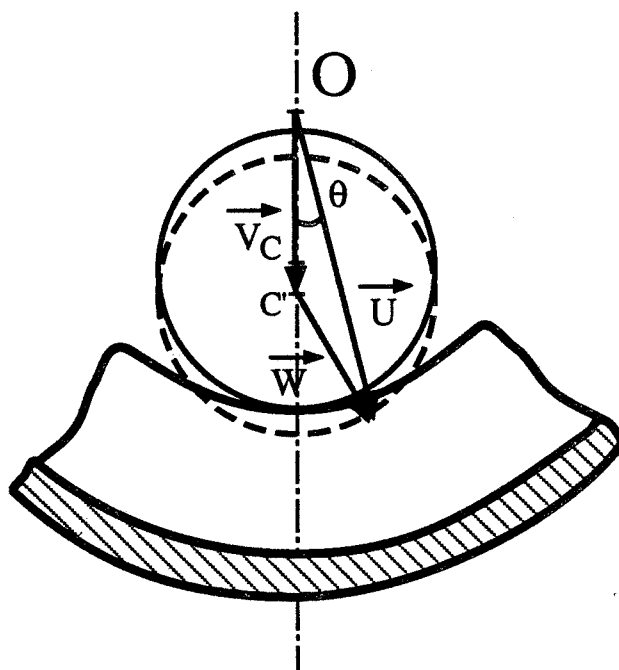


Figure 135 : Schéma de principe du calcul de l'enfoncement radial.

$$(\lambda + 2\mu) \Delta(\operatorname{div} \vec{u}) + \operatorname{div} \vec{f} = 0$$

Les forces volumiques étant nulles, l'équation d'équilibre devient :

$$\Delta(\operatorname{div} \vec{u}) = 0$$

soit

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} (\operatorname{div} \vec{u}) \right) = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} (r^2 \cdot u_r) \right) \right) = 0$$

par intégration

$$\left(\frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} (r^2 \cdot u_r) \right) \right) = \frac{C}{r^2}$$

$$\frac{C}{r^2} = \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{1}{r^2} (2r u_r + r^2 u_r) \right) = \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{2u_r}{r} + \frac{\partial u_r}{\partial r} \right)$$

$$\frac{C}{r^2} = \frac{2}{r} \frac{\partial u_r}{\partial r} - \frac{2}{r^2} u_r + \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{\partial u_r}{\partial r} \right)$$

si on prend la constante égale à 0, l'équation d'équilibre devient :

$$\frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{\partial u_r}{\partial r} \right) + \frac{2}{r} \frac{\partial u_r}{\partial r} - \frac{2}{r^2} u_r = 0$$

La solution générale est de la forme :

$$u_r = A r + \frac{B}{r^2}$$

Les constantes A et B sont définies par les conditions aux limites :

$$u_r(r_i) = b(\theta) \quad \text{et} \quad u_r(r_0) = 0$$

soit :

$$0 = A r_0 + \frac{B}{r_0^2}$$

et

$$b(\theta) = A r_i + \frac{B}{r_i^2}$$

d'où

$$A = -\frac{r_i^2}{r_0^3 - r_i^3} b(\theta) \quad \text{et} \quad B = \frac{r_0^3 r_i^2}{r_0^3 - r_i^3} b(\theta)$$

et donc

$$u_r = -\frac{r_i^2}{r_0^3 - r_i^3} b(\theta) r + \frac{r_0^3 \cdot r_i^2}{r_0^3 - r_i^3} \frac{b(\theta)}{r^2}$$

ou encore

$$u_r = \frac{b(\theta)}{r_i} \frac{1}{\left(\frac{r_0}{r_i}\right)^3 - 1} \left(\frac{r_0^3}{r^2} - r\right)$$

Notons que l'expression de u_r dépend de θ . Nous vérifions toutefois que la dérivée de θ au voisinage de zéro est nulle.

La loi de comportement

$$\sigma_{ij} = \lambda \varepsilon_{kk} \delta_{ij} + 2 \mu \varepsilon_{ij}$$

nous fournit l'expression de la contrainte radiale :

$$\sigma_r = (\lambda + 2 \mu) \varepsilon_r + \lambda (\varepsilon_\theta + \varepsilon_\alpha) = \frac{E}{1 + \nu} \left(\frac{1 - \nu}{1 - 2\nu} \right) \varepsilon_r + \frac{E\nu}{(1 + \nu)(1 - 2\nu)} (\varepsilon_\theta + \varepsilon_\alpha)$$

or

$$\varepsilon_r = \frac{\partial u_r}{\partial r} = \frac{1}{\left(\frac{r_0}{r_i}\right)^3 - 1} \frac{b(\theta)}{r_i} \left(-\frac{2 r_0^3}{r^3} - 1 \right) \quad \text{et} \quad \varepsilon_\theta = \varepsilon_\alpha = \frac{u_r}{r}$$

D'où

$$\sigma_r = - \left(\frac{1}{1 - 2\nu} + \frac{2}{1 + \nu} \left(\frac{r_0}{r}\right)^3 \right) \left(\frac{1}{\left(\frac{r_0}{r_i}\right)^3 - 1} \right) E \frac{b(\theta)}{r_i}$$

σ_r est proportionnel à $b(\theta)$. Nous nous intéressons à la valeur maximale de σ_r , c'est à dire pour $\theta = 0$, domaine angulaire où notre approximation est juste.

L'enfoncement radial $b(\theta)$ se calcule à l'aide des 3 vecteurs décrits par le schéma de la figure 135, (C et C' correspondent à la position du centre de la sphère avant et après enfoncement) :

$$|\vec{U}| = r_i + b$$

$$|\vec{V}| = r_i - r_b + \Delta$$

$$|\vec{W}| = r_b$$

et
$$\vec{W} = \vec{U} - \vec{V}$$

soit

$$|\vec{W}|^2 = r_b^2 = (r_i + b)^2 + (r_i - r_b + \Delta)^2 - 2(r_i + b)(r_i - r_b + \Delta) \cos \theta$$

L'équation étant quadratique en $r_i + b$, l'expression de b se calcule aisément :

$$b(\theta) = \left(\cos \theta + \sqrt{\left(\frac{r_b}{r_i - r_b + \Delta}\right)^2 - \sin^2 \theta} \right) (r_i - r_b + \Delta) - r_i$$

θ_{\max} est déterminé pour $b=0$

d'où

$$\theta_{\max} = \cos^{-1} \left(\frac{r_i^2 - r_b^2 + (r_i - r_b + \Delta)^2}{2 r_i (r_i - r_b + \Delta)} \right)$$

La valeur de Δ est alors obtenue à l'aide de l'expression de la charge appliquée :

$$F = \int_{S_{\text{contact}}} \vec{\sigma}_r \cdot \vec{dS} = \int_{S_{\text{contact}}} \sigma_r \cos \theta \cdot dS = 2\pi \int_{S_{\text{contact}}} \sigma_r (r_i + b)^2 \sin \theta \cos \theta \, d\theta$$

soit

$$F = \pi \int_0^{\theta_{\max}} \sigma_r (r_i + b)^2 \sin 2\theta \, d\theta$$

On résout l'intégrale à l'aide d'un programme dont le listing est présenté en annexe. Les résultats obtenus par ce calcul sont résumés sur le tableau 13 pour différentes valeurs de r_i . Les valeurs sont comparées avec celles calculées par la théorie de Hertz. Rappelons que par ce calcul :

- le rapprochement de 2 points infiniment éloignés correspond à l'enfoncement maximal Δ , est :

$$\alpha = \left(\frac{9 \pi^2}{16} W^2 (K_1 + K_2)^2 \frac{R_1 + R_2}{R_1 R_2} \right)^{\frac{1}{3}}$$

- le rayon de l'aire de contact :

$$a = \left(\frac{3 \pi}{4} W (K_1 + K_2) \frac{R_1 R_2}{R_1 + R_2} \right)^{\frac{1}{3}}$$

- la pression maximale :

$$q_0 = 1,5 \frac{W}{\pi a^2}$$

avec

		Hertz			Notre modèle			Valeurs expérimentales
rb (mm)	ri (mm)	α (mm)	a (mm)	q ₀ (MPa)	Δ (mm)	a (mm)	$\sigma_{\theta=0}$ (MPa)	a (mm)
11	11	0	$\infty!$	0	0,05	11,0	4,5	10,1
	11,03				0,07	10,5	6,4	
	11,05				0,08	10,2	7,2	
	11,1				0,10	9,6	8,8	
	11,2	0,25	12,5!	9,2	0,13	8,8	11,1	à
	11,5	0,34	9,3	16,7	0,19	7,7	15,5	
	12	0,42	7,5	25,7	0,25	6,9	19,8	
	13	0,52	6,1	38,8	0,35	6,3	24,8	
	14	0,58	5,5	46,7	0,42	6,0	27,6	
	16	0,66	4,8	62,2	0,54	5,7	30,5	
14	14	0	$\infty!$	0	0,04	14,0	2,8	13,2
	14,03				0,06	13,2	4,2	
	14,05				0,07	12,7	4,8	
	14,1	0,19	14,6!	6,7	0,09	11,8	6,0	à
	14,2	0,22			0,11	10,8	7,6	
	16	0,45	7,1	28,7	0,30	7,4	18,0	
16	16	0	$\infty!$	0	0,03	16,0	2,1	15,3
	16,03				0,05	15,0	3,3	
	16,05				0,06	14,3	3,8	
	16,1	0,16	20,1!	3,6	0,08	13,3	4,8	à
	16,2	0,20	16,0	5,6	0,10	11,8	6,2	

Tableau 13 : Comparaison des mesures de l'enfoncement, du rayon de l'aire de contact et des pressions maximales fournies par la théorie de Hertz et notre modèle d'élasticité ainsi que quelques mesures expérimentales du rayon de l'aire de contact.

$$K_i = \frac{1 - \nu_i^2}{\pi E_i}$$

et $R_i > 0$ pour la cupule
 $R_i < 0$ pour la sphère

On prend pour le polyéthylène

$$E_1 = 650 \text{ MPa}$$

$$\nu_1 = 0,3$$

et $K_1 + K_2 \approx K_1$ que la sphère soit en 316L ou en TA6V

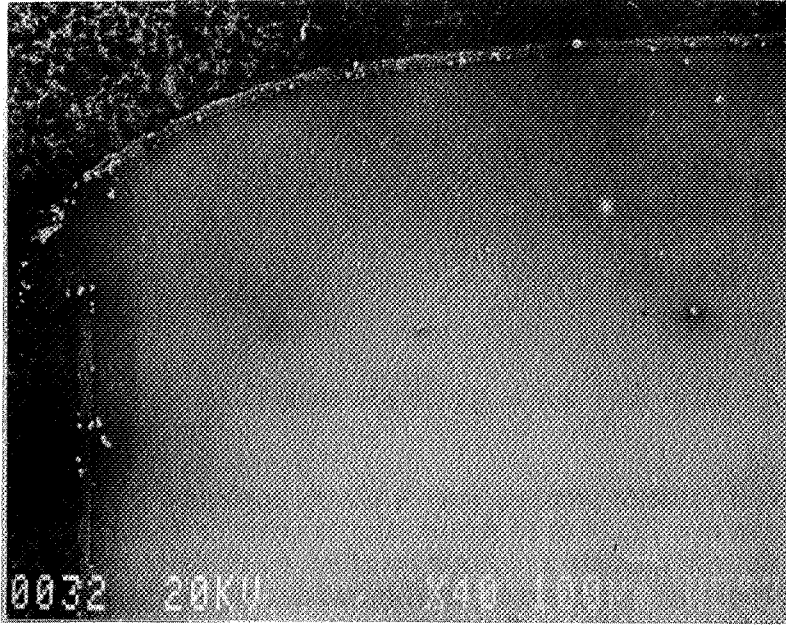
Le calcul est effectué en prenant, pour la charge appliquée $P = 3000 \text{ N}$, pour le rayon de la sphère métallique $r_b = 11, 14$ et 16 mm et pour le rayon extérieur de la cupule $r_o = 5000 \text{ mm}$ (valeur choisie de telle manière à négliger les effets du blindage métallique) (tableau 13). Nous comparons ces calculs avec des mesures directes des aires de contact. Après avoir placé un colorant sur une sphère, nous lui appliquons une cupule sous une charge de 3000 N , animée d'oscillations suivant l'axe vertical pendant une dizaine de cycles. La surface de contact correspond à la zone où la peinture est éliminée. Les valeurs sont portées sur le tableau 13.

On constate que, pour des écarts faibles entre r_i et r_b , la valeur du rayon de l'aire de contact calculée par la théorie de Hertz est infinie. Nous vérifions par la mesure directe du rayon de l'aire de contact, que les valeurs fournies par notre modèle d'élasticité sont très proches de celles relevées expérimentalement et ceci dans les trois cas de figures ($r_b = 11, 14, 16 \text{ mm}$). On constate, en particulier, que pour le dispositif de frottement (sphère de rayon 11 mm), la valeur expérimentale du rayon de l'aire de contact est de l'ordre de $9,9 \text{ mm}$. Pour une telle valeur, notre modèle prévoit alors une pression maximale dans le contact voisine de 9 MPa . De plus, si au cours du test de frottement l'écart entre r_i et r_b croît, sous l'effet de l'usure ou du fluage du polymère, les pressions dans le contact peuvent être alors de l'ordre de 15 MPa ou plus. Le dispositif sphère-cupule reproduit donc dans le contact, des charges plus élevées (essentiellement au niveau du sommet de la sphère) que celles appliquées par le dispositif pion-disque (4 MPa). Ce résultat permettrait d'expliquer un comportement plus sélectif de ce dispositif.

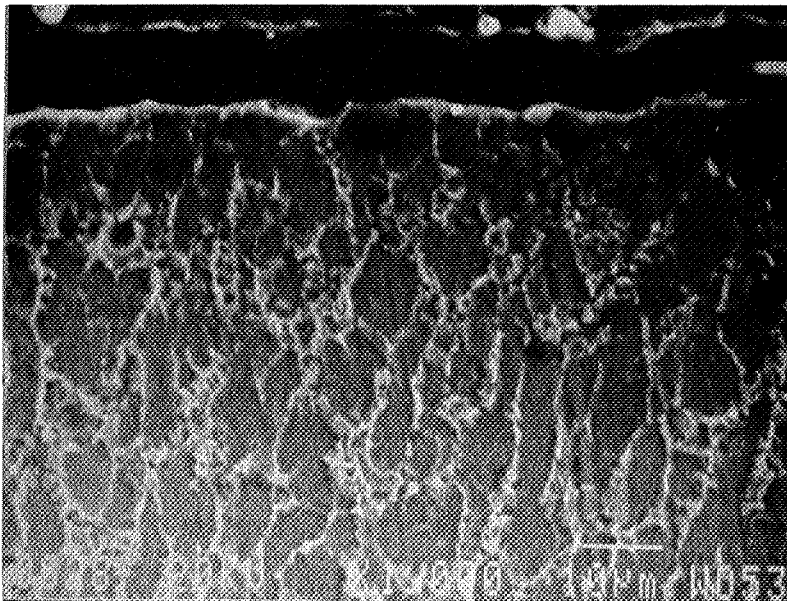
d) Comparaison avec d'autres traitements de surfaces du TA6V

Des essais comparatifs sont effectués à l'aide d'autres traitements de surface visant à reproduire l'un ou l'autre mécanisme intervenant au cours de l'introduction d'ions azote dans le TA6V. Pour des raisons de commodité de traitement et d'analyse des échantillons, les tests sont limités au dispositif pion-disque.

L'étude structurale du TA6V nous a montré que plusieurs phénomènes se produisaient au cours de l'implantation. Un premier phénomène pourrait être la conséquence d'un écrouissage dû à l'effet balistique des ions. Un traitement par microbillage de la surface est donc entrepris. Cet écrouissage est ensuite vérifié à l'échelle de l'implantation ionique par l'introduction d'ions Ti^+ . Pour finir, le rôle de l'oxygène étant souvent mis en avant, des implantations d'ions O^+ seront étudiées.



a)



b)

Figure 136 : Vues au MEB en coupe d'un disque de TA6V, après traitement par microbillage : a) vue générale, b) vue proche de la surface.

* Ecroissage par effet balistique

Le microbillage ou shot-peening est réalisé par la société Metal Improvement Company à Bayonne. Le traitement est effectué, tout d'abord, avec des billes d'acier afin d'écroir la surface, puis avec des billes de verre pour en améliorer l'état de surface final. Il conduit, toutefois, à une augmentation de la rugosité du disque : $R_a = 1,0 \mu\text{m}$. Une coupe métallographique révèle les déformations plastiques engendrées par le traitement (figure 136). L'accroissement de la rugosité rend délicats les relevés de microdureté directement en surface. Néanmoins, des mesures en coupe montrent une augmentation de la dureté, limitée à l'extrême surface du matériau. Jusqu'à $10 \mu\text{m}$ de la surface, la microdureté est estimée à 700 HV. Au delà de cette épaisseur, on retrouve la valeur de la dureté à coeur soit 300 HV. En accord avec les observations déjà effectuées, les spectres de diffraction des rayons X reportés sur la figure 137 confirment la disparition de la phase β du Ti, et une intensité plus forte de la raie (002) du $\text{Ti}\alpha$, traduisant une mise en compression de la surface.

En dépit de l'accroissement de la rugosité, le disque est testé contre des pions en polyéthylène. Il en découle une usure prévisible du polymère de 5 mg par pion au bout 70 h, soit 400000 cycles de passages de pion. Par contre, aucune perte de masse n'est décelée sur le disque.

L'écroissage par l'effet balistique est vérifié à l'échelle de l'implantation ionique par l'introduction d'ions Ti^+ , d'énergie 150 kV, avec une dose de $10^{17} \text{at.Ti}^+/\text{cm}^2$. On retrouve l'effet de texture dû à la mise sous contrainte de la surface (figure 138). Cependant, cette surface se comporte de manière peu différente de la surface non traitée. Bien que l'usure soit réduite en début de frottement (de l'ordre de 4 mg après 5400 passages de pion), les pertes de masse du TA6V s'accroissent (20 mg à 27000 cycles) pour rejoindre le taux d'usure du TA6V non traité lorsque le frottement continue.

Les contraintes résiduelles créées par grenailage sont issues de la compétition entre deux mécanismes (figure 139) [140]. Le premier consiste en un allongement plastique des couches très superficielles du matériau que l'on distingue très nettement sur la figure 136a). Il est le résultat de l'action des forces tangentielles provoquées par les nombreuses indentations sous l'impact des billes incidentes. Ces déformations plastiques génèrent par conséquent une répartition des contraintes résiduelles dont le maximum est situé en surface. Le second mécanisme est lié à la pression de Hertz exercée par les billes au moment du choc. La théorie de Hertz prévoit alors un cisaillement maximal se situant en sous couche à une profondeur proportionnelle au rayon de l'aire de contact grenaille/surface. L'élongation des couches superficielles observée à la figure 136a) laisse supposer que, dans le cas du TA6V, le premier mécanisme est prépondérant. L'épaisseur de matériau écroi par l'impact des ions est donc essentiellement limitée à l'extrême surface de la couche d'implantation et ne suffit pas pour supporter les efforts induits par le frottement. Ce mécanisme explique la réduction négligeable du taux d'usure du TA6V implanté en ions Ti^+ .

* Rôle de l'oxygène

L'effet bénéfique de l'oxygène introduit au cours du traitement ou pendant le frottement par tribo-oxydation est souvent avancé dans la littérature. Nous contrôlons que l'implantation d'ions O^+ ou N^+ aboutissent à des améliorations comparables des propriétés de surface du TA6V.

Par exemple si des ions O^+ sont implantés à une dose de $2 \cdot 10^{17} \text{at.N}/\text{cm}^2$ avec une énergie de 60kV. Les spectres SDL de la figure 140 révèlent la formation d'un double pic d'oxygène :

- un pic interne, en forme de gaussienne et centré à 14 s d'abrasion, conforme à ce que prévoit la théorie,
- un pic externe enrichi en carbone, qu'il faut expliquer.

Les spectres de diffraction des rayons X sous incidence rasante corroborent cette contamination en carbone qui a déjà été observée par de nombreux auteurs, dans des conditions

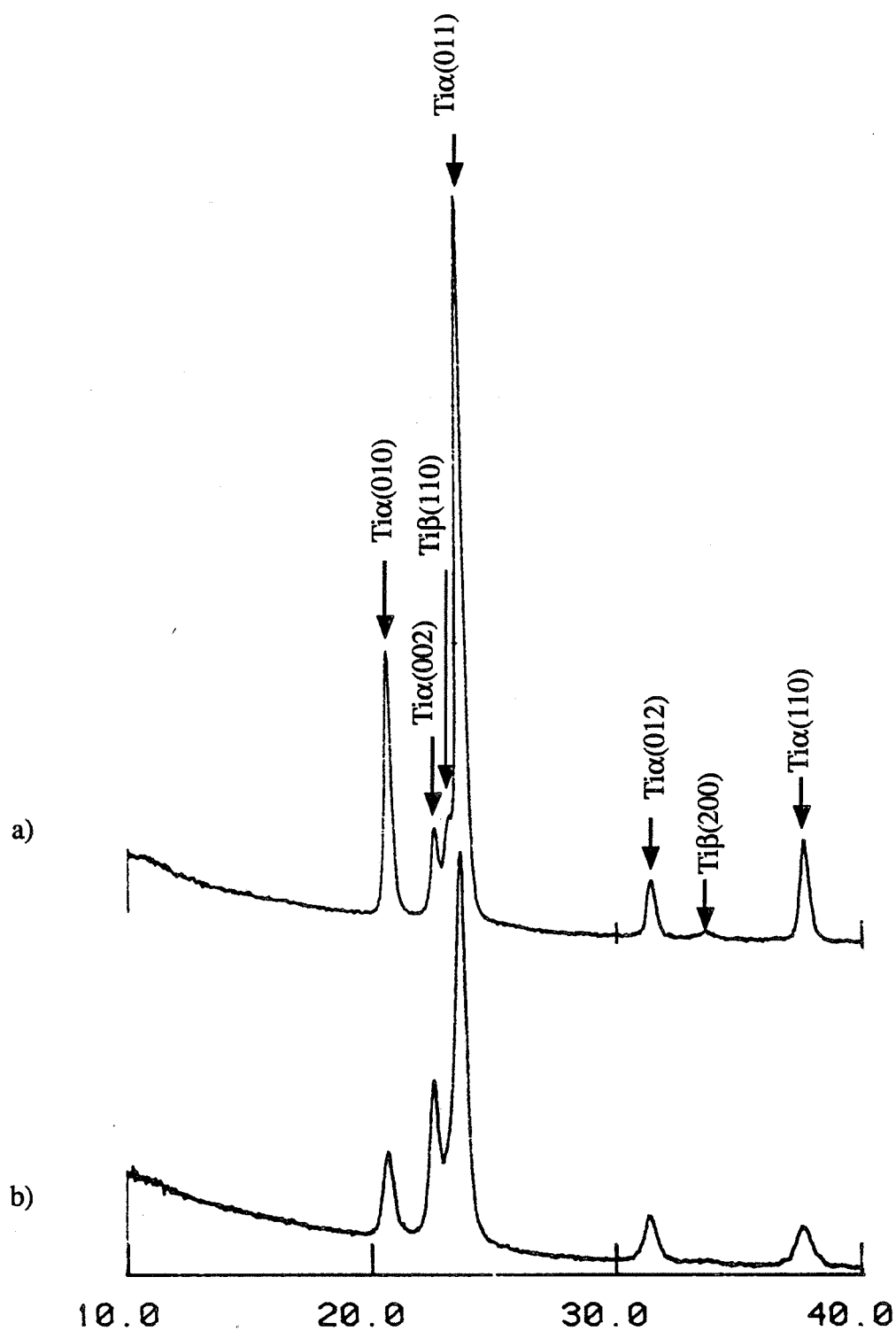


Figure 137 : Spectres de diffraction des rayons X pour une surface de TA6V : a) non traitée, b) après microbillage (domaine angulaire $\theta=10^\circ$ à 40° , $\lambda=1,790 \text{ \AA}$).

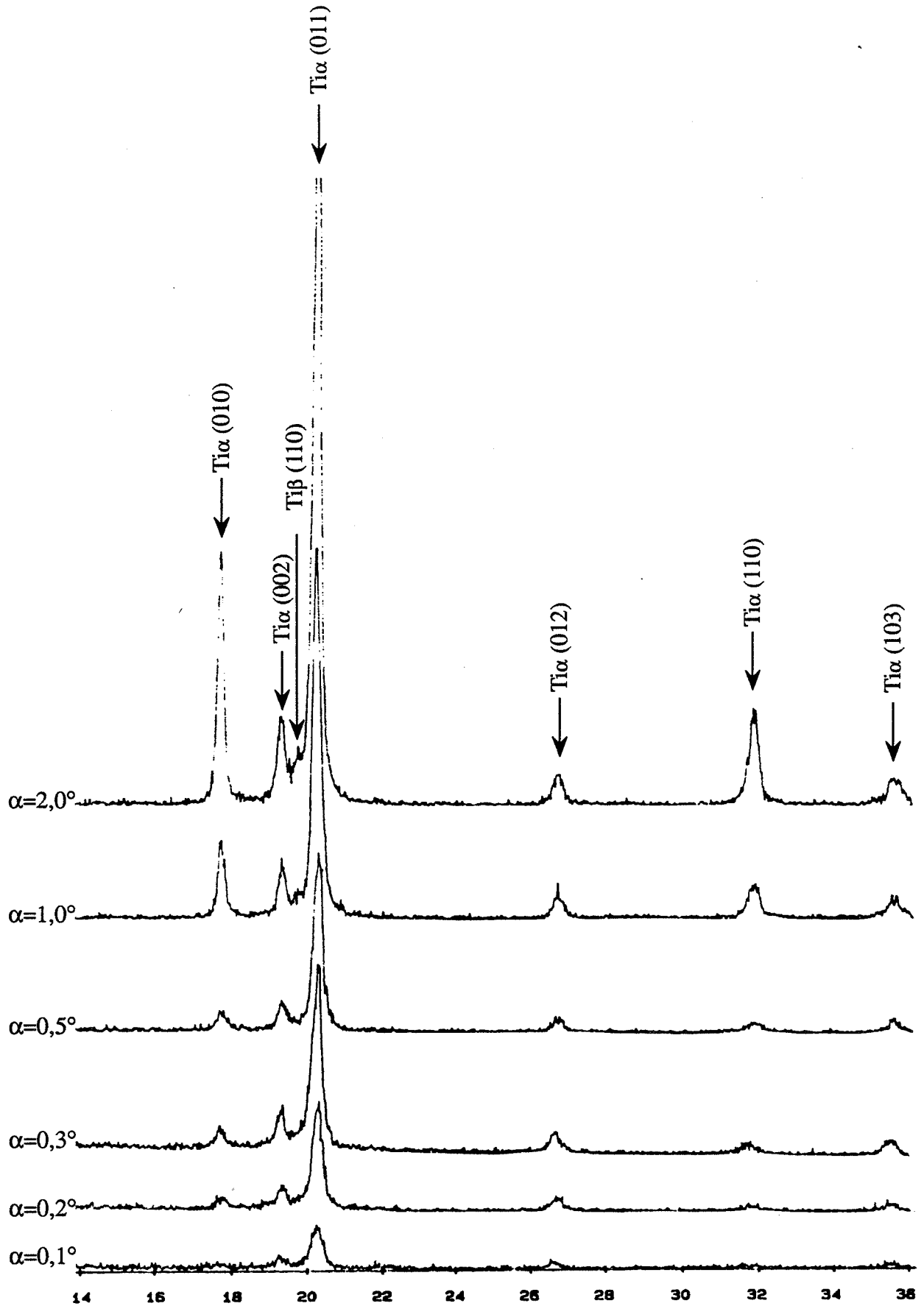


Figure 138 : Spectres de diffraction des rayons X en incidence rasante d'une surface de TA6V implantée en ions Ti^+ , pour un domaine angulaire de $\theta=14^\circ$ à 36° , (incidences variant de $\alpha=0,1^\circ$ à $\alpha=2,0^\circ$, $\lambda=1,5418\text{\AA}$).

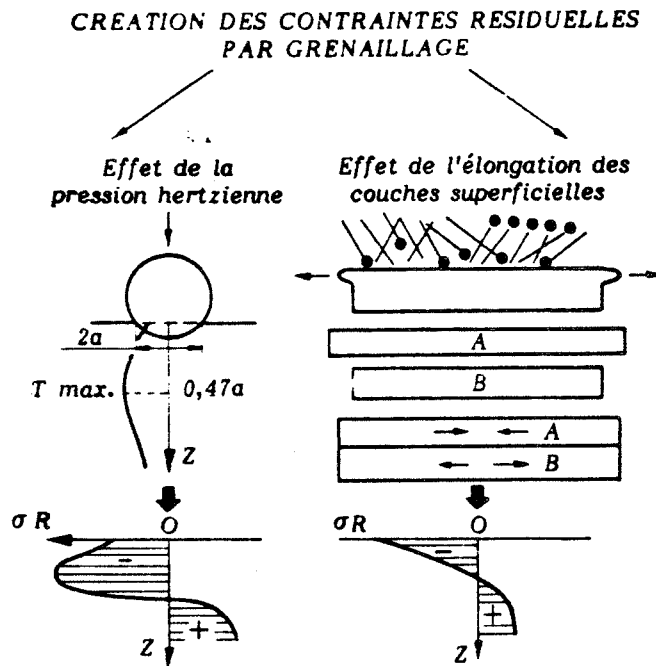


Figure 139 : Mécanismes de création de contraintes résiduelles par grenailage [140].

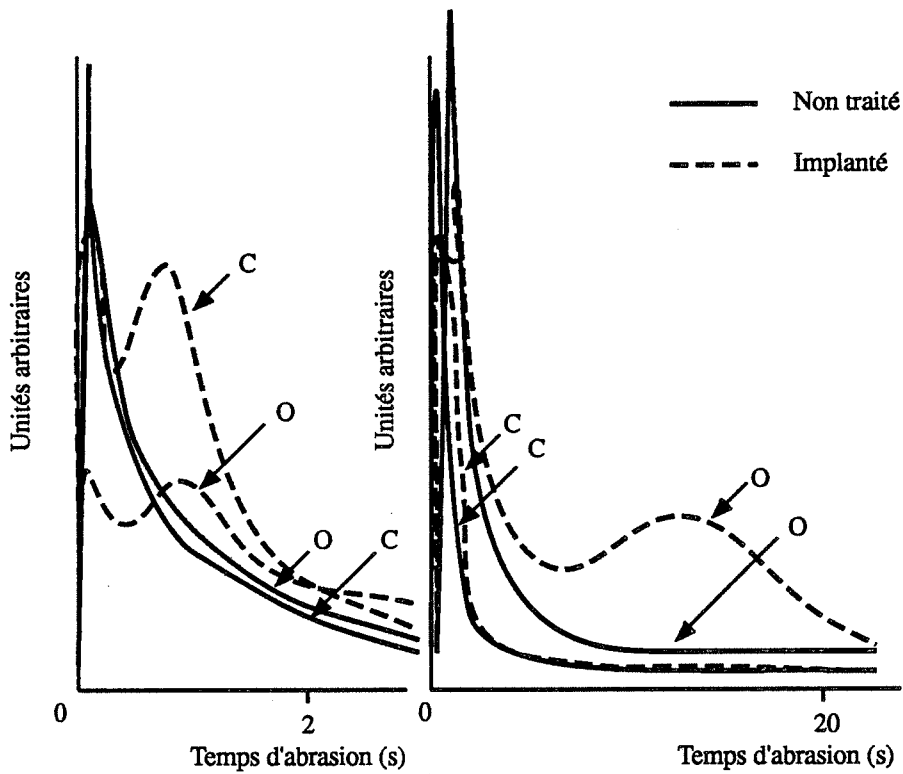


Figure 140 : Profils SDL de la répartition en profondeur en carbone et en oxygène sur du TA6V implanté en ions O^+ .

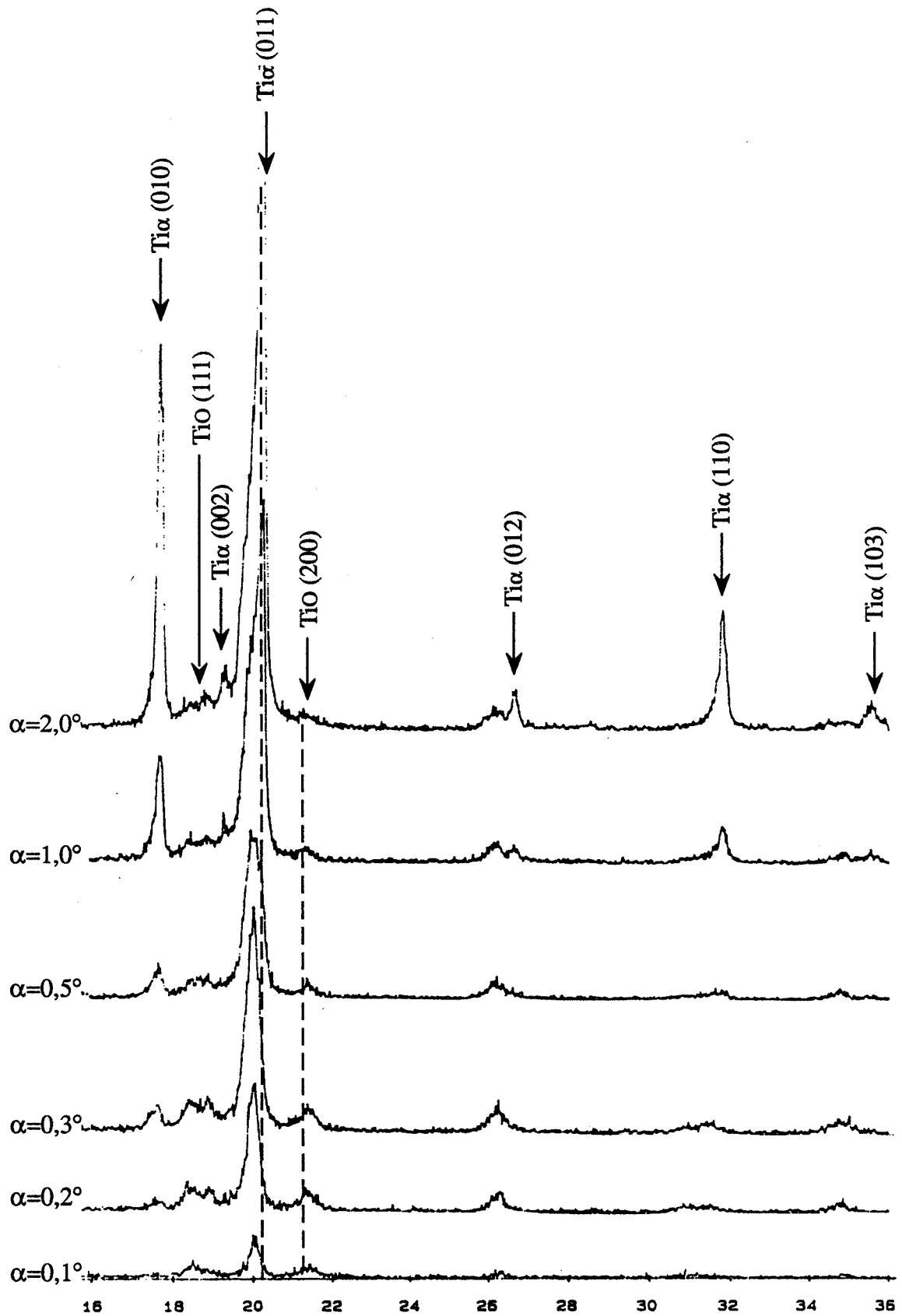


Figure 141 : Spectres de diffraction des rayons X en incidence rasante d'une surface de TA6V implantée en ions O^+ , pour un domaine angulaire de $\theta=14^\circ$ à 36° , (incidences variant de $\alpha=0,1^\circ$ à $\alpha=2,0^\circ$, $\lambda=1,5418\text{\AA}$).

Range of concentration within the implanted film (in the outer 400 nm)	Structure on the same range of depth	Hardness increase with respect to the Ti substrate ^a
1.5–1.9%	$\alpha\text{-Ti}_{1-x}\text{N}_x$	1.3
8.5–11.5%	$\alpha\text{-Ti}_{1-x}\text{N}_x$	1.5
15–23%	$\epsilon\text{-Ti}_2\text{N}_x$	1.9
20–28%	$\epsilon\text{-Ti}_2\text{N}_x$	2.0
30–38%	$\delta\text{-TiN}_x$	2.0–2.6
39–49%	$\delta\text{-TiN}_x$	2.0–3.0

^aThe absolute value of the substrate hardness was measured by means of a Vickers test: 2.5 GPa.

Tableau 14 : Dureté de la couche implantée en ions azote multi-énergie sur du TA6V, mesurée à l'aide d'un test de dureté submicroscopique [135].

Dose d'implantation (at.N/cm ²)	Mode d'implantation	Microdureté Knoop moyenne (kg/mm ²)	Augmentation de la microdureté moyenne
0		311	
5.10 ¹⁵	B	448	1,4
2,5.10 ¹⁶	B	422	1,4
10 ¹⁷	A	527	1,7
10 ¹⁷	B	660	2,1
5.10 ¹⁷	B	831	2,7

Tableau 15 : Mesure de la microdureté Knoop sous une charge de 1g de surfaces de TA6V implantées en ions azote en fonction de la dose et pour les deux modes d'implantation.

d'implantation très variables (figure 141). En effet, l'abscisse du pic (200) de l'oxyde TiO est située à $21^{\circ}4$ ce qui correspond à un paramètre de maille de $a=4,23A^{\circ}$. Les fiches ASTM donnent: $a=4,18A^{\circ}$ pour le TiO et $a=4,33A^{\circ}$ pour le TiC dont la structure est très voisine de celle du TiO . Le pic observé à la figure 141 correspond donc à une structure intermédiaire entre le TiO et le TiC . On relève également un décalage de $0,15^{\circ}$ vers les petits angles de la raie (011) du $Ti\alpha$, traduisant une mise en insertion de l'oxygène dans la maille de $Ti\alpha$. Les disques de TA6V ont alors un comportement tribologique identique à celui du TA6V implanté en azote.

e) Proposition d'un mécanisme

On constate tout d'abord que le durcissement de la surface sous l'effet balistique des ions, compte tenu de la faible aptitude à l'écroissage du TA6V, ne suffit pas pour rendre compte des propriétés tribologiques du TA6V implanté en azote. De même, l'effet de texture résultant de la mise en compression de la surface induite par l'introduction d'atomes étrangers dans le matériau ne permet pas d'expliquer la réduction du taux d'usure du TA6V.

La nature chimique de l'élément implanté intervient donc. En effet, l'azote se lie avec le titane pour former des nitrures cubiques de type TiN , réputés pour leurs excellentes caractéristiques en frottement. Ce phénomène est vérifié lorsque les charges ne sont pas trop élevées (4 MPa sur le dispositif pion-disque). L'azote peut également se mettre en insertion dans la maille de $Ti\alpha$ et former une solution solide qui peut être sursaturée. Les dilatations de la maille ainsi induites provoquent une mise en compression de la couche implantée lui conférant les caractéristiques mécaniques suffisantes pour résister au frottement contre le PE. Le niveau d'azote dans la couche implantée n'est pas modifié par le frottement. Les bonnes caractéristiques tribologiques de l'oxyde TiO produit par l'implantation d'ions O^+ sont également vérifiées.

Lorsque le test est plus sélectif (15 MPa ou plus, sur le dispositif sphère-cupule), le couple tribologique est sensible aux différentes structures produites par l'implantation d'ions azote. De manière générale, on constate que les structures issues d'implantations sous des températures élevées, vers $300^{\circ}C$, aboutissent à une rupture de la couche implantée dans les zones où les pressions dans le contact sont maximales. Notre interprétation fait intervenir l'accroissement de la dureté de la couche implantée.

Il est, en effet, montré dans la littérature que l'augmentation de la dureté est fonction de la nature des phases formées dans la couche (tableau 14) [135]. La dureté croît progressivement sous l'effet des défauts produits par l'irradiation, puis de la mise en insertion de l'azote dans la solution solide de $Ti\alpha$ et enfin par la précipitation de phases dures comme les nitrures TiN et Ti_2N . Nous vérifions ces résultats à l'aide d'un microdurimètre Knoop sous une charge de 1g (microdurimètre BUEHLER de type Micrometer II). Les échantillons sont implantés à des doses croissant de 5.10^{15} at.N/cm² à 5.10^{17} at.N/cm². pour les deux conditions extrêmes de température et de pression partielle en oxygène. Nous montrons dans le tableau 15, une augmentation de la dureté avec la dose d'implantation, pour des valeurs comparables à celles de la littérature [135]. Les mesures effectuées à 10^{17} at.N/cm², pour les deux modes d'implantation, montrent, également, que la température d'implantation favorise l'accroissement de la dureté.

L'étude structurale du TA6V implanté en azote, a mis en évidence que l'élévation de température au cours du traitement peut entraîner l'oxydation de la surface ainsi que la précipitation des nitrures à partir de la solution solide d'azote dans le $Ti\alpha$. La structure ainsi produite correspond à un oxy-nitride cubique $Ti(N_x,O_y)$. Il semble dans ce cas, que les précipités de $Ti(N_x,O_y)$ ne résistent pas à la période de rodage. Etant nettement plus dures que le substrat, les microparticules entraînent l'abrasion des deux surfaces antagonistes. Cette abrasion a déjà été observée dans la littérature [135,136].

Lorsque seule la solution solide se forme, les microparticules issues de la période de rodage n'ont pas la dureté suffisante pour entraîner l'abrasion du substrat et engendrer une

Lorsque seule la solution solide se forme, les microparticules issues de la période de rodage n'ont pas la dureté suffisante pour entraîner l'abrasion du substrat et engendrer une usure importante des matériaux. Ces particules peuvent s'oxyder provoquant le changement de couleur de la sphère après frottement (figure 132). Cette oxydation n'est pas observée sur le dispositif pion-disque : d'une part, les contraintes dans le contact sont moins élevées et n'entraînent pas l'émission de microparticules susceptibles de s'oxyder et d'autre part, la surface du disque est exposée de façon cyclique au liquide, réduisant les échauffements éventuels en cours de frottement. La tribo-oxydation est de ce fait limitée.

Toutefois, nos résultats de frottement ne semblent pas recouper pas tous ceux de la littérature. En effet, certaines études font état d'une durée de vie limitée de la couche implantée [113,115,116,134]. La durée de vie augmenterait lorsque la dose d'azote et la température d'implantation sont plus importantes. Dans la plupart des travaux présentés, les conditions de frottement sont en général plus sévères (P_m de l'ordre de 200 MPa, d'après le tableau 11) que celles employées ici ($P_m=4$ MPa). Le mode d'usure de la couche implantée est le mode de l'usure abrasive, réduite mais non annulée par un accroissement de la dureté superficielle et une oxydation de la surface. Il y a usure de la couche implantée mise en évidence sur la figure 124 [113]. Deux phénomènes interviennent alors : la dureté du nitrure TiN favorable à la réduction de l'usure sous l'effet de l'abrasion de la surface antagoniste, et la croissance d'un oxyde lubrifiant TiO dans la piste de frottement. Cet oxyde serait stabilisé par l'azote de la couche implantée. Lorsque la quantité d'azote en sous couche n'est plus suffisante pour assurer la stabilisation chimique de l'oxyde TiO, on retrouve le mode d'usure catastrophique du TA6V non traité.

Dans notre configuration de frottement doux, le mécanisme d'usure du TA6V non traité est essentiellement contrôlé par le comportement de la couche passive recouvrant l'alliage. Nous supposons alors que l'oxyde recouvrant le TA6V implanté en azote, de type cubique TiO, possède des caractéristiques physico-chimiques différentes lui permettant de résister au frottement contre le PE. Contrairement aux exemples le plus souvent cités dans la littérature, il n'y a pas ici de consommation du métal. Seul intervient un léger transfert de polymère sur le métal. La dureté de la couche implantée n'est plus un paramètre favorable. Une dureté trop élevée peut même être un inconvénient pendant la période de rodage des surfaces, si des microparticules sont émises. C'est parfois le cas avec des sphères ayant subi des traitements à fortes doses et sous des températures élevées. Une couche moins dure comme celle formée de la solution solide de Ti α pouvant éventuellement développer une couche d'oxyde lubrifiant dans la piste de frottement semble être la structure optimale pour le frottement du TA6V contre le PE dans une configuration s'approchant de celle de la hanche.

III.3.2. 316L

a) Résultats de la littérature

Le comportement en frottement des aciers implantés en azote est le plus souvent évalué en frottement sec, contre une surface antagoniste métallique. Aucun résultat concernant le frottement contre un polymère, en milieu salin, du 316L implanté en azote, n'est à l'heure actuelle publié. Nous rappelons ici les notions générales de la littérature sur les propriétés tribologiques des aciers implantés en azote.

L'augmentation de la résistance à l'usure des aciers est généralement attribuée à la formation de couches superficielles durcies par le traitement (formation de nitrures et

transformation martensitique). Elle dépend donc des différentes phases produites et par conséquent, des paramètres de l'implantation. On constate qu'une dose optimale peut être déterminée. Pour un acier austénitique 304 (18% Cr et 10% Ni) [141], elle est de l'ordre de 2.10^{17} ions/cm² avec une énergie de 40 kV. Pour des doses inférieures (5.10^{16} ions/cm²) ou supérieures (6.10^{17} ion/cm²) aucune amélioration n'est mesurée. Aux faibles doses, les phases durcissantes (martensite α' et nitrures) sont en trop faible quantité pour être efficaces. Aux plus fortes doses, la morphologie de la couche traitée présentant de nombreux défauts ne peut résister au frottement. Par contre, au voisinage de l'optimum, une couche régulière de nitrures est produite et protège de l'usure sévère. De même, un optimum de température pendant le traitement est déterminé. Il est de l'ordre de 150°C pour un acier implanté à 2.10^{17} ions /cm² [142]. Une modification de la texture des nitrures et de l'oxydabilité de la surface pourraient expliquer ce résultat. Ce dernier point sera commenté plus loin.

Par ailleurs, on constate que l'amélioration induite par l'implantation d'ions azote dépend de la nature de l'acier [143]. Pour des aciers inoxydables, une réduction de l'usure supérieure à un facteur 2 est obtenue. Dans des conditions similaires, pour un acier à faible taux de chrome, aucune amélioration n'est mesurée. La précipitation de nitrures de chrome est supposée induire d'importantes contraintes en compression dans la surface traitée. Ces dernières peuvent alors bloquer l'initiation et la propagation de microfissures vers la surface.

Il est donc couramment admis que l'amélioration de la résistance à l'usure des aciers implantés en azote est essentiellement due à un accroissement de la dureté superficielle. Elle est d'autant plus remarquable que la surface est soumise à l'abrasion. Ce durcissement résulte de la combinaison de plusieurs phénomènes [144] :

- précipitation de fines particules très dures (nitrures, carbonitrures...),
- transformation de certaines phases en structures plus dures (solution solide d'insertion, transformation martensitique),
- introduction de contraintes résiduelles en surface,
- blocage du mouvement des dislocations.

L'augmentation de dureté est toutefois insuffisante pour expliquer l'ensemble des résultats. On observe, par exemple, une persistance de la résistance à l'usure, même lorsque l'épaisseur de matière usée est 2 fois supérieure à celle de la couche implantée [145] ou plus [143]. Une migration de l'azote au cours de l'usure permettrait d'expliquer ce phénomène. Le processus invoqué comporte trois étapes [145]:

- la déstabilisation des nitrures et carbonitrures,
- la migration de l'azote non lié,
- la formation de nouveaux composés.

Il semble cependant que ce mécanisme, controversé, n'agisse que sur de faibles distances (moins de 1 μ m) et ne suffise pas pour interpréter les phénomènes relevés [146] : un effet bénéfique peut encore être constaté lorsque tout l'azote est consommé [147]. L'azote agirait plutôt au niveau de l'initiation qu'à celui de l'entretien d'un bon comportement tribologique.

D'autres mécanismes sont mis en évidence par implantation de bore sur un acier 304 [148]. La réduction de l'usure de l'acier implanté est attribuée à l'existence après implantation d'une couche de martensite suffisamment épaisse pour empêcher une dégradation immédiate de la surface et qui favorise le développement de la transformation martensitique en sous-couche au cours du test d'usure.

Les phénomènes précédents (durcissement, contraintes résiduelles, migration de l'azote...) contribuent sans doute à l'amélioration de la résistance à l'usure, mais il est probable que d'autres phénomènes interviennent également, comme une modification des cinétiques d'oxydation des surfaces. Il est en effet souvent noté un blocage de l'oxydation pendant le frottement [149-151]. Les couches implantées, très riches en nitrures ne réagissent pas à l'oxydation de la même façon que le métal initial. Le fer des couches superficielles étant partiellement lié à l'azote, réagit beaucoup moins avec l'oxygène adsorbé. De plus, les nitrures

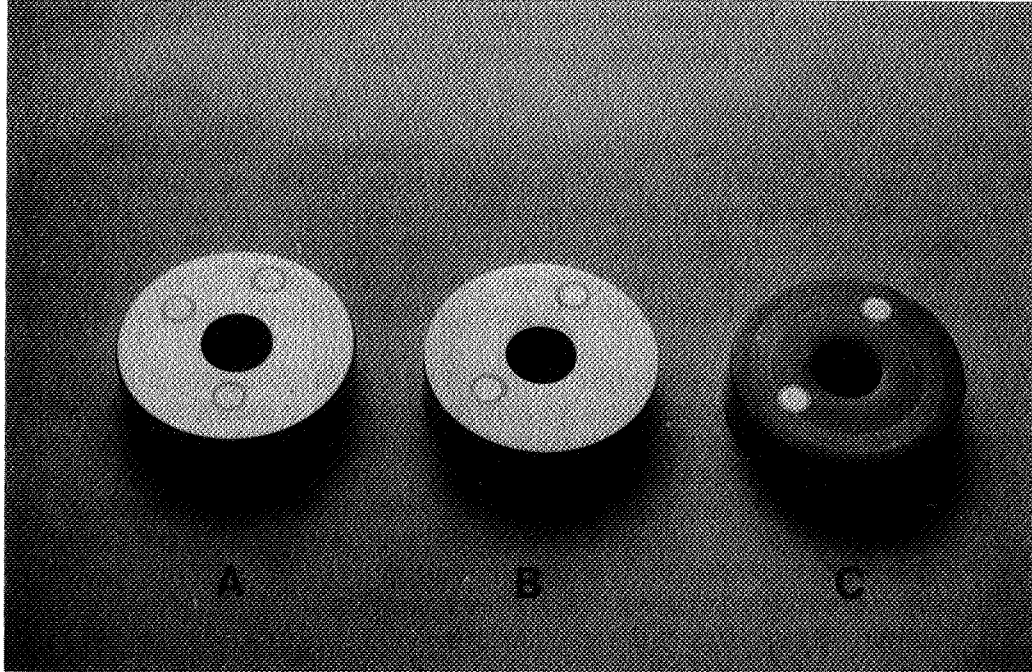


Figure 142 : Disques de 316L après 300000 cycles de frottement contre une bague de UHMWPE :

- a) 316L non traité,
- b) 316L implanté faisceau , $T < 150^{\circ}\text{C}$,
- c) 316L implanté faisceau , $T = 300^{\circ}\text{C}$.

modifient les cinétiques de diffusion de l'oxygène dans les couches implantées. La combinaison d'une inhibition chimique et d'un durcissement mécanique entraînerait la formation d'un oxyde plus fin et plus adhérent, résistant à la période du rodage dans les premiers stades du frottement. A l'inverse, dans le cas de l'acier inoxydable 316, il est montré que des oxydations à l'air à 200 et 500°C, pendant 5h, des surfaces implantées en azote à $2,5 \cdot 10^{17}$ ions/cm² et 100 kV aboutissent à des oxydes plus épais (600 Å pour le traitement à 500°C) que les surfaces non traitées (200 Å) [132]. Leur identification par ESCA et diffraction des rayons X montre que dans le cas de la surface non traitée, l'oxyde est essentiellement le Fe₂O₃. Dans le cas des surfaces implantées, il correspond au Fe₃O₄. Les auteurs supposent alors que l'implantation d'ions azote entraînant la précipitation de nitrures de chrome, favorise la croissance d'un oxyde de type spinelle Fe₃O₄, réputé pour ses bonnes caractéristiques tribologiques [152].

b) Résultats expérimentaux

* Dispositif pion-disque

Les paramètres de l'implantation choisis pour cette étude correspondent à ceux employés pour le TA6V : 80 kV, 40 µA/cm², $2 \cdot 10^{17}$ at.N/cm². Pour les conditions de frottement définies au paragraphe I.4.3., l'usure des pièces non traitées étant déjà très faible, aucune différence significative n'est mise en évidence. En revanche, lorsque le disque est mis en contact contre une bague de UHMWPE selon la configuration décrite sur la figure 80, une amélioration du comportement tribologique du 316L implanté apparaît alors (figure 142). Les surfaces implantées restent lisses. Aucune attaque par corrosion ne se produit. On note une réduction du Ra dans la piste de frottement qui passe de 0,07 µm à 0,03 µm. On relève également un coefficient de frottement légèrement plus faible $f=0,03$ au lieu de 0,04. Les vues au microscope électronique à balayage montrent essentiellement un transfert de polymère. Pour les échantillons implantés à température de l'ordre de 300°C et une pression partielle en oxygène plus élevée, la surface du disque présente une décoloration de la piste de frottement (figure 142). Les spectres SDL ne révèlent, toutefois, aucune modification significative de la composition chimique de la surface après frottement. Par contre, lorsque la température ne dépasse pas 150°C au cours de l'implantation, on constate sur les spectres SDL, une diminution des pics superficiels du nickel et du chrome, ainsi que la croissance d'un oxyde enrichi en fer, après 300000 cycles de frottement contre du polyéthylène (figure 143).

* Dispositif sphère-cupule

Les sphères implantées sous une incidence fixe ou variable conduisent à des comportements en frottement similaires. Les traces de corrosion remarquées sur l'alliage non traité après frottement n'apparaissent plus (figure 144). Le meilleur état de surface des sphères (le Ra varie de 0,03 à 0,1 µm) entraîne une réduction de l'usure du polymère antagoniste : les pertes de masse sont de l'ordre de 1 à 20 mg en fin d'essai (figure 145).

c) Caractérisation de résistance à la corrosion par crevasse

Nous avons vu, au paragraphe II.2.2., que le mode de dégradation du 316L était régi par un phénomène de corrosion proche de celui de la corrosion cavernueuse, activé par le frottement. Il semble que l'implantation ionique d'azote sur le 316L inhibe ce processus. Il est

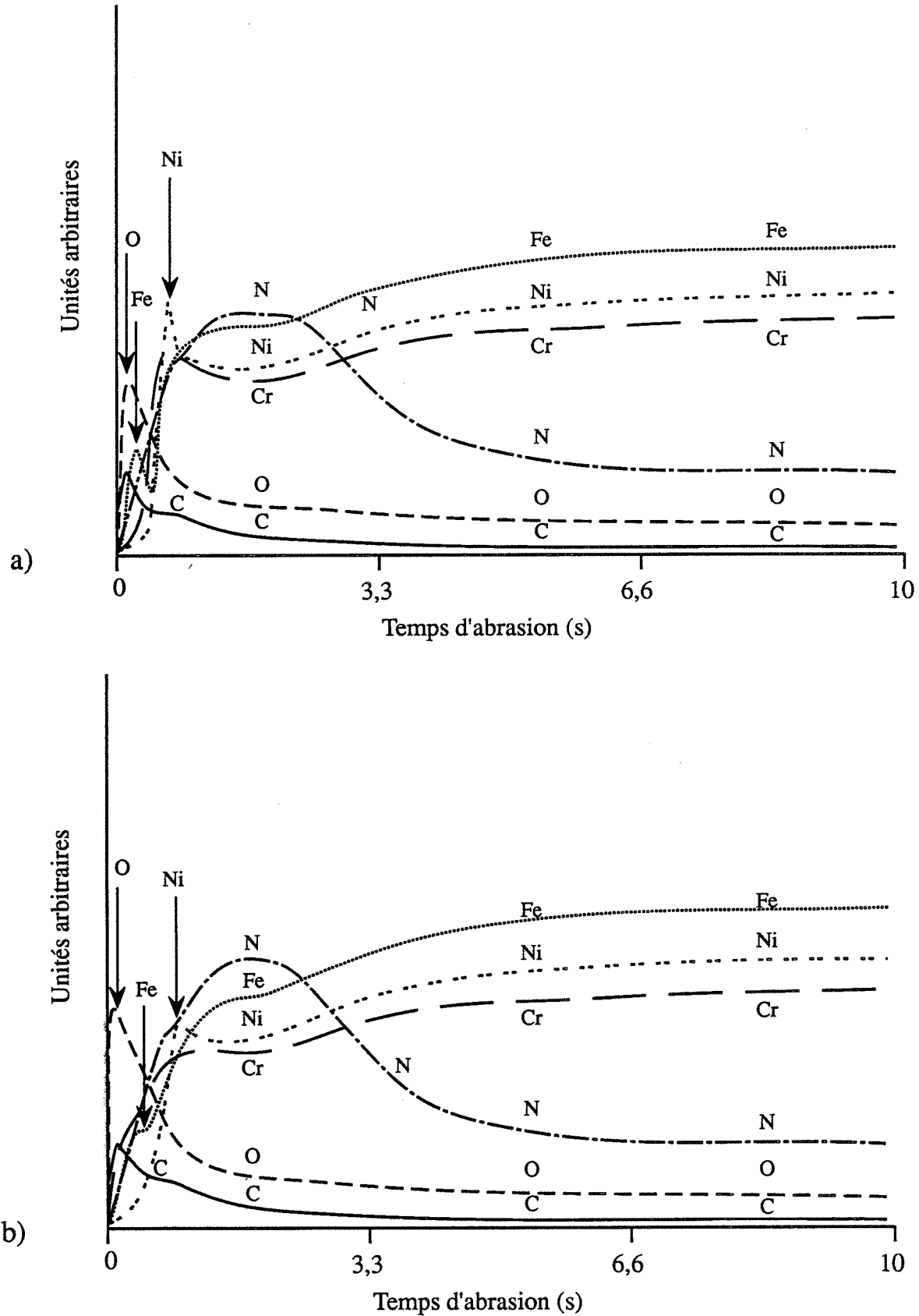


Figure 143 : Spectres SDL de la répartition en profondeur des différents éléments présents dans le 316L implanté en azote ($T < 150^{\circ}\text{C}$), après 300000 cycles de frottement contre une bague de UHMWPE : a) zone non frottée, b) zone frottée.

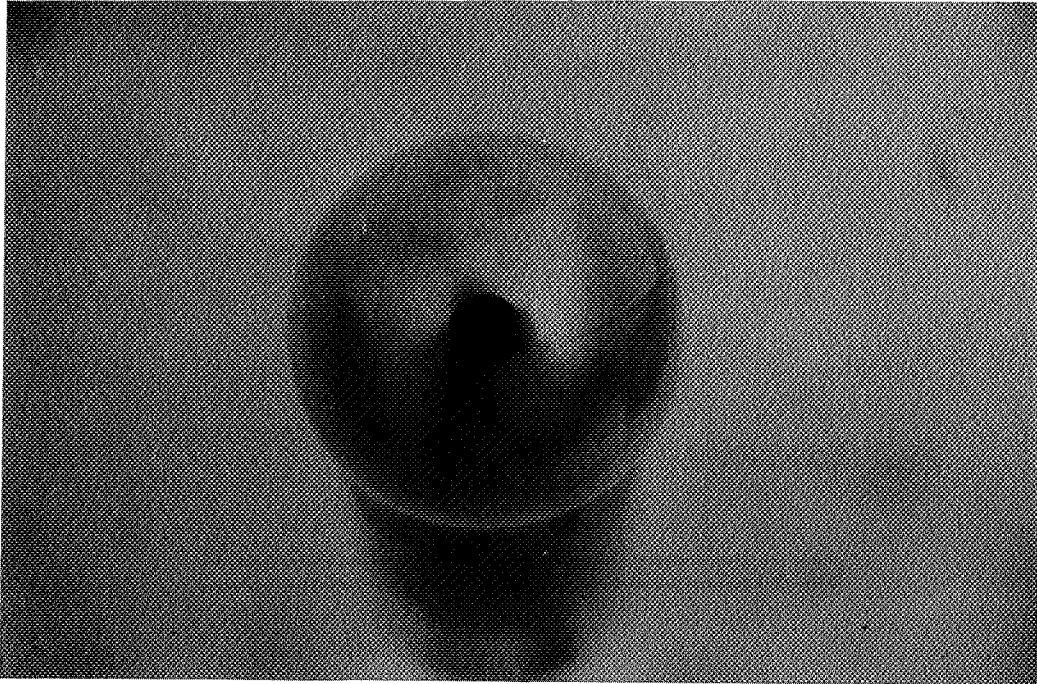


Figure 144 : Sphère de 316L, implantée à 80 kV, $40 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, 2.10^{17} at.N/cm², après un million de cycles de frottement contre une cupule de UHMWPE.

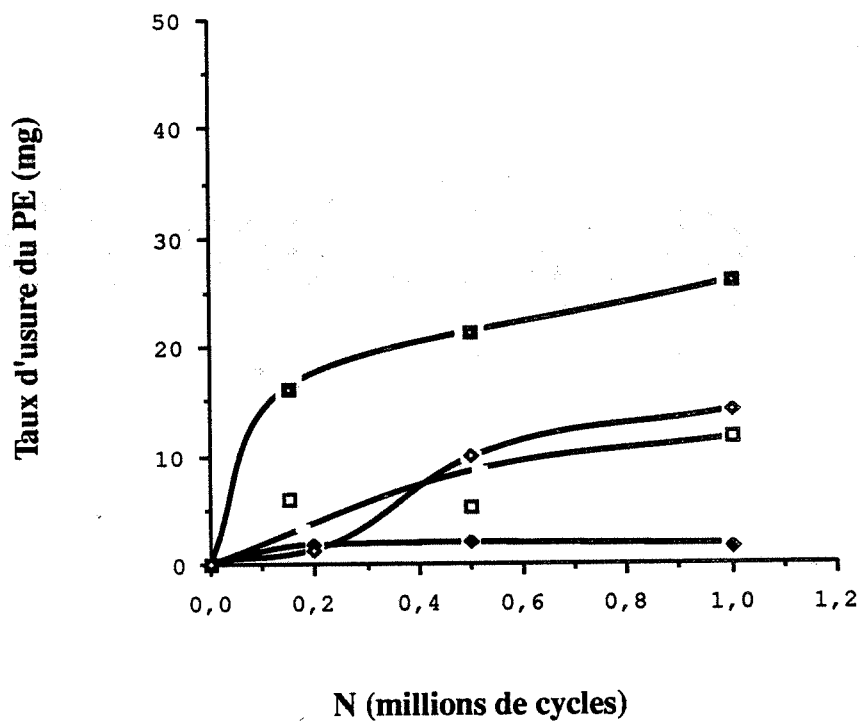


Figure 145 : Mesure en fonction du nombre de cycles de frottement des pertes de masse de cupules de UHMWPE, pour le couple de matériaux sphère 316L implantée à 80 kV, $40 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, 2.10^{17} at.N/cm² / cupule UHMWPE.

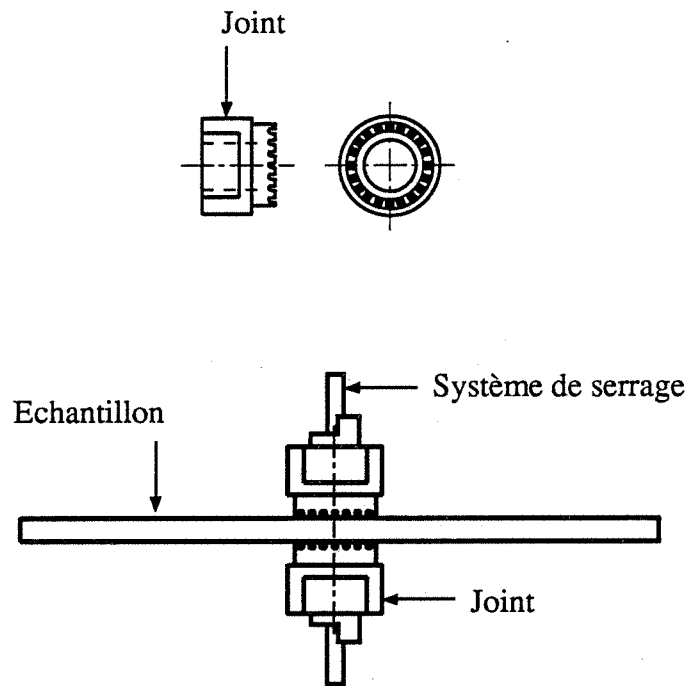


Figure 146 : Dispositif multicrevasse.

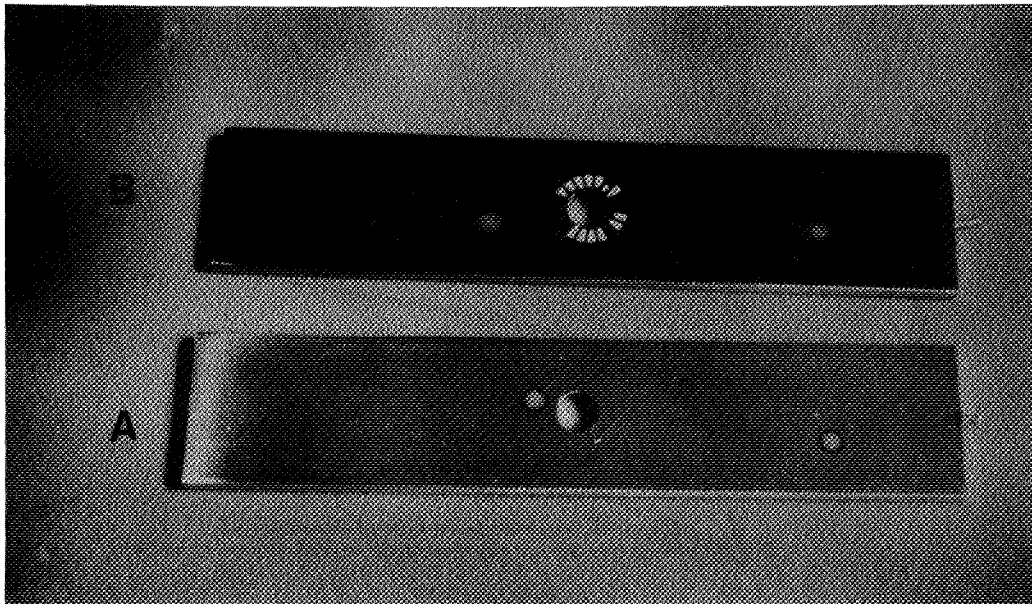
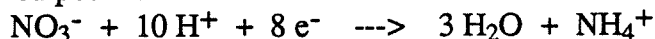


Figure 147 : Echantillons de multicrevasse de 316L : a) non traité, b) implanté 2.10^{17} at.N/cm² (T=300°C).

donc intéressant de tester la résistance à la crevasse du matériau traité et non traité en l'absence de tout frottement.

On trouve dans la littérature des résultats montrant que les implantations d'ions Al, Ti et Sc entraînent l'augmentation de la résistance à la crevasse du 316L, dans une solution neutre de NaCl [153]. Il est par ailleurs reconnu que l'apport d'azote peut également provoquer un accroissement de la résistance à la corrosion par piqûre d'aciers inoxydables [154,155]. Les auteurs invoquent une limitation de l'acidification de l'électrolyte en fond de piqûre. Une partie de l'azote contenu dans le matériau, une fois dissoute dans le liquide, pourrait réagir avec les protons du milieu pour former des ions ammonium. Des réactions du type :



pourraient aussi contribuer à la consommation de protons, entraînant une réduction de l'acidification du milieu.

La mise en évidence de ces phénomènes de crevasse est difficile car le processus peut mettre des mois avant de s'amorcer, en particulier dans des milieux neutres comme la solution de Ringer. C'est pourquoi, afin de réduire la période d'incubation, nous avons choisi de travailler avec une solution plus agressive : une solution à 60 g/l de NaCl de pH=4 [P3].

Le dispositif employé est un dispositif multi-crevasse dont le principe est donné sur la figure 146. Deux joints en téflon de Ø extérieur de 20 mm et de Ø intérieur de 10 mm sont appliqués sur une plaque de 316L (200 x 40 x 5 mm). La surface de contact est crénelée. Les sites de crevasse correspondent à la partie supérieure du créneau.

Le 316L non traité et implanté à 2.10^{17} at.N/cm², pour une température de l'ordre de 300°C, présentent des comportements très différents. Après 20 jours d'exposition à la solution, l'échantillon implanté a été attaqué dans un grand nombre de sites, alors que l'échantillon non traité ne présente qu'une seule amorce de crevasse (figure 147).

Ce comportement peut s'interpréter à l'aide de l'étude structurale entreprise au paragraphe III.1. Il en ressort que ces conditions d'implantation favorisent une précipitation préférentielle de nitrures de chrome. Celui-ci ne pouvant plus contribuer à la stabilisation de la couche passive, une diminution de la résistance à la corrosion par crevasse est alors mesurée.

Lorsqu'aucun nitrure de chrome ne se forme au cours de l'implantation (implantation à dose plus faible), le comportement du 316L implanté est alors identique à celui du métal non traité.

d) Proposition d'un mécanisme

Nous avons vu que le mécanisme de dégradation du 316L était essentiellement un effet de synergie entre le frottement et la corrosion, le mécanisme de dégradation par corrosion étant proche de celui de la corrosion par crevasse.

Les essais de caractérisation de la résistance à la crevasse du 316L implanté semblent être, à première vue, en contradiction avec les résultats de frottement. En effet, la précipitation des nitrures de chrome provoquée par l'implantation ionique crée des sites privilégiés d'amorce de crevasse. La période d'incubation des phénomènes de corrosion du test de multicrevasse s'en trouve donc réduite. En revanche, dans notre mécanisme de frottement-corrosion, la période d'incubation correspond à l'effet dépassivant du frottement qui est quasi-immédiat. Le test de frottement reproduit alors essentiellement le phénomène de propagation de la crevasse.

Or, bien que le chrome ait une action favorable pour la passivation, il est dangereux pour l'étape de propagation. Son aptitude à s'hydrolyser contribue à l'acidification du milieu [156,157]. On peut penser ainsi que, étant à l'état de nitrure, sa dissolution est bloquée. L'acidification du milieu et la dégradation ultérieure par corrosion sont donc limitées. Une étude plus spécifique de la propagation des crevasses en milieu chloruré sur du 316L implanté en azote est à programmer.

Parallèlement à ce mécanisme, un autre phénomène peut contribuer à la réduction de l'usure du 316L. En effet, des implantations d'azote effectuées sous un vide de $5 \cdot 10^{-2}$ Pa et à une température de l'ordre de 300°C semblent favoriser le développement de l'oxyde spinelle Fe_3O_4 réputé pour son bon comportement tribologique [132,152]. Les spectres SDL effectués sur les disques après frottement contre une bague de PE, montrent que cet oxyde ne se consomme pas. De plus, lorsque l'implantation est effectuée sous un vide de $3 \cdot 10^{-3}$ Pa et que la température n'excède pas 150°C , une modification de la chimie de surface est décelée par SDL. Bien que la pression partielle en oxygène soit faible, un oxyde enrichi en fer est observé. Il serait alors nécessaire d'identifier la nature de cet oxyde et de comprendre l'effet des paramètres (T, $p\text{O}_2$) sur le comportement tribologique des structures formées.

CONCLUSION

L'objectif de cette étude était la compréhension des mécanismes de réduction de l'usure de deux couples tribologiques, TA6V/UHMWPE et 316L/UHMWPE, par implantation ionique d'azote, en vue de leur utilisation comme composants des parties frottantes de prothèses articulaires.

L'analyse préliminaire des dégradations des matériaux non traités nous a permis de distinguer des comportements tribologiques différents des deux couples de matériaux étudiés :

- Le mécanisme d'usure du TA6V, face au UHMWPE, comporte trois étapes principales. L'étape initiale est attribuée à une rupture locale du film passif recouvrant l'alliage au niveau de défauts géométriques, de jonctions d'adhésions plus fortes entre le TA6V et le polymère ou encore de points de faiblesse de l'oxyde. L'étape suivante correspond au piégeage des particules d'oxyde dans le contact, dépendant du mouvement relatif des surfaces antagonistes. Dans le cas d'un mouvement unidirectionnel, elles sont essentiellement incrustées dans le polymère. La combinaison de mouvements croisés favorise leur capture dans les rugosités du métal. L'étape de propagation de l'usure est entretenue par l'abrasion ultérieure des deux surfaces, assurée de manière plus ou moins agressive par les particules d'oxyde : ce phénomène peut être atténué si les débris d'usure sont piégés dans les rugosités de la surface métallique.

- Les dégradations subies par le 316L, face au UHMWPE, en milieu chloruré, dépendent étroitement de la configuration du contact. Dans un contact "ouvert", lorsque le liquide est constamment renouvelé, on assiste principalement au polissage du polymère par le métal. Dans un contact "fermé", les dégradations sont essentiellement les conséquences d'un effet de synergie entre le frottement et la corrosion. Le mécanisme invoqué se rapproche de celui de la corrosion cavernueuse. Du fait de son confinement, le milieu lubrifiant s'acidifie. La dissolution du métal qui s'effectue initialement sous l'action du frottement, est alors accélérée. L'augmentation de rugosité de la surface métallique entraîne, ensuite, l'abrasion du polyéthylène.

Un traitement par implantation ionique d'azote est alors effectué sur l'antagoniste métallique.

L'analyse des microstructures obtenues après implantation est effectuée par spectrométrie à décharge lumineuse et diffraction des rayons X sous incidence rasante. Les paramètres de l'implantation que nous avons fait varier sont la dose, la nature du vide résiduel et la température au cours du traitement.

Les principales structures observées sur le TA6V sont : la solution solide $Ti\alpha$ enrichie en azote, l'oxy-nitride cubique $Ti(N_xO_y)$, ainsi que le nitride TiN_x et l'oxyde TiO_x . La température de l'échantillon au cours du traitement favorise la précipitation du nitride cubique TiN_x et la croissance d'un oxyde superficiel TiO_x .

L'analyse structurale du 316L implanté en azote est plus complexe. On détecte, aux plus faibles doses, une couche superficielle où coexistent la martensite ϵ et α' enrichies en azote. Pour des doses plus importantes, le nitride $(Cr,Fe)_2N_{1-x}$ est décelé. Aux plus fortes doses, les nitrures de type Fe_3N-Fe_2N , Cr_2N , CrN , Ni_3N sont identifiés. Une température d'implantation supérieure au cours du traitement aboutit au développement d'une couche d'oxyde spinelle Fe_3O_4 dans laquelle des précipités de CrN sont détectés.

Le comportement en frottement de ces structures nous permet de tirer les conclusions suivantes :

- Dans le cas du TA6V, lorsque les pressions moyennes dans le contact sont de l'ordre de 4 MPa, une réduction remarquable de la résistance à l'usure de l'alliage de titane est mesurée, pour toutes les structures obtenues par implantation. Par contre, pour des pressions de contact supérieures, 15 MPa ou plus, la structure optimale correspond à la solution solide $Ti\alpha$. En effet, une abrasion des surfaces peut être relevée lorsque les conditions d'implantation conduisent à une précipitation de nitrures. Nous supposons que les microparticules émises durant la période de rodage, étant plus dures que le substrat, entraînent l'abrasion des deux surfaces antagonistes. Une couche moins dure, comme la solution solide de $Ti\alpha$, semble mieux résister à la période de rodage.

- Dans le cas du 316L, la réduction de l'usure est principalement due à une modification de la résistance à la corrosion par crevasse. Bien que la période d'incubation de la crevasse soit réduite, la précipitation des nitrures de chrome constitue des sites privilégiés d'amorce. Nous supposons que l'introduction d'ions azote limite la propagation de la crevasse. Il est en effet reconnu que le chrome peut être dangereux dans la phase de propagation par son aptitude à l'hydrolyse. Notre hypothèse est, qu'étant à l'état de nitrure, la dissolution du chrome est réduite et limite de ce fait l'acidification du milieu. Parallèlement à ce mécanisme, le développement, au cours du traitement, d'un oxyde spinelle Fe_3O_4 , réputé pour ses bonnes propriétés tribologiques, pourrait également contribuer à la réduction des mécanismes d'usure.

Au cours de ce mémoire nous avons donné un certain nombre de valeurs numériques sur les paramètres d'implantation pour permettre la compréhension des changements de structure et qui expliquent les modifications des propriétés de surface. Ces valeurs ne doivent pas être considérées comme celles qui sont optimales pour le traitement industriel de pièces prothétiques. De plus, aucune donnée sur la technologie que nous avons grandement contribué à faire progresser, n'est citée.

Notre travail comprend de nombreux autres résultats. Certains sont déjà publiés [P1-P8]. D'autres seront publiés ultérieurement. Les résultats sur le PE ont en particulier conduit à un brevet français en 1988 et, en 1989 à son extension à l'Europe et à l'Amérique du Nord.

De très nombreux points mériteraient d'être complétés par les chercheurs qui poursuivront ce travail. En particulier :

- Effectuer une étude par MET des surfaces de TA6V implantées en azote après frottement, et plus précisément dans les zones qui ont pu s'user,
- Continuer l'étude de l'influence de la nature chimique de l'élément implanté (C, O par exemple) sur la résistance à l'usure du TA6V,
- Approfondir la caractérisation du comportement du 316L implanté à la corrosion en milieu chloruré,
- Poursuivre l'étude structurale menée sur le PE implanté.

ANNEXES :

ANNEXE 1 : Fiches JCPDS des différents composés observés par diffraction des rayons X

ANNEXE 2 : Listing du programme de calcul de la contrainte maximale et de l'enfoncement Δ_{\max} pour un contact sphère-cupule.

ANNEXE 1 : Fiches JCPDS des différents composés observés par diffraction des rayons X

Rayonnement : $\lambda_{K\alpha Cu} = 1,5418 \text{ \AA}$

Domaine angulaire : 12° à 36°

- TA6V

Ti α

5-0682

structure hexagonale compacte

$a = 2,950 \text{ \AA}$

$c = 4,686 \text{ \AA}$

d (Å°)	θ (°)	I/I ₁	hkl
2,557	17,54	30	010
2,342	16,22	26	002
2,244	20,10	100	011
1,726	26,53	19	012
1,475	31,51	17	110
1,332	35,36	16	103

Ti β

structure cubique centrée

$a = 3,3065 \text{ \AA}$

d (Å°)	θ (°)	I/I ₁	hkl
2,338	19,25	100	110
1,653	27,79	14	200
1,350	34,82	26	211

TiO 8E

8-117

système cubique

$a = 4,177 \text{ \AA}$

d (Å°)	θ (°)	I/I ₁	hkl
2,407	18,67	45	111
2,085	21,70	100	200
1,475	31,50	50	220

TiN 8E

6-0642

système cubique

$a = 4,240 \text{ \AA}$

d (Å°)	θ (°)	I/I ₁	hkl
2,44	18,42	75	111
2,12	21,32	100	200
1,496	31,01	55	220

Ti₂N 6T

17-386

système tétragonal

a= 4,9452 Å

c= 3,0342 Å

d (Å)	θ (°)	I/I ₁	hkl
3,50	14,89	20	110
2,586	17,34	10	101
2,473	18,16	80	200
2,292	19,65	100	111
2,211	20,40	50	210
1,788	25,52	50	211
1,749	26,15	50	220
1,517	30,54	50	002
1,448	32,17	80	301
1,390	33,68	80	311

TiC 8F

6-0614

système cubique

a= 4,3285 Å

d (Å)	θ (°)	I/I ₁	hkl
2,51	17,89	80	111
2,179	20,72	100	200
1,535	30,15	50	220
1,311	36,02	30	113

- 316L

Austénite γ

31-619

structure cubique à face centrée

a= 3,603 Å

d (Å)	θ (°)	I/I ₁	hkl
2,08	21,75	100	111
1,80	25,36	80	200

Martensite α

6-696

structure quadratique centrée
(dédoublment des raies
du Fer α)

d (Å)	θ (°)	I/I ₁	hkl
2,09	21,64	100	101
2,01	22,55	50	110
1,55	29,83	100	002
1,42	32,08	50	020

Martensite ϵ

34-529

d (A°)	θ (°)	I/I ₁	hkl
1,84	24,77	100	
1,97	23,04	80	
2,12	21,32	20	

Fe₃O₄

19-629

système cubique
a= 8,397A°

d (A°)	θ (°)	I/I ₁	hkl
2,967	15,06	30	220
2,532	17,73	100	311
2,099	21,54	20	400
1,6158	28,50	30	511
1,4845	31,29	40	440

Cr₂O₃

6-504

système hexagonal
a= 4,954 A°
c=13,584 A°

d (A°)	θ (°)	I/I ₁	hkl
3,633	12,25	75	012
2,666	16,80	100	104
2,479	18,11	95	110
2,264	19,91	12	006
2,176	20,74	40	113
2,048	22,11	10	202
1,816	25,13	40	024
1,672	27,46	90	116
1,579	29,22	14	122
1,465	31,75	25	214
1,431	32,59	40	300

 ξ Fe₂N

6-656

système orthorhombique
a= 5,523 A°
b= 4,830 A°
c= 4,425 A°

d (A°)	θ (°)	I/I ₁	hkl
2,207	20,44	20	002
2,110	21,43	100	021,211
1,626	27,83	25	022,212

ϵ -Fe₃N-Fe₂N

3-925

système hexagonal

a= 2,700 Å°

c= 4,371 Å°

d (Å°)	θ (°)	I/I ₁	hkl
2,34	19,24	100	100
2,19	20,61	100	002
2,06	21,98	100	101
1,59	29,00	100	102
1,34	35,12	100	110

Fe₃N

1-1236

système hexagonal

a= 2,695 Å°

c= 4,362 Å°

d (Å°)	θ (°)	I/I ₁	hkl
2,38	18,90	20	100
2,19	20,61	25	002
2,09	21,64	100	101
1,61	28,61	25	102
1,37	34,24	25	110

γ-Fe₄N

6-627

système cubique

a= 3,795 Å°

d (Å°)	θ (°)	I/I ₁	hkl
3,79	11,74	10	100
2,684	16,69	20	110
2,191	20,60	100	111
1,897	23,97	75	200
1,697	27,02	20	210
1,549	29,85	20	211
1,342	35,06	65	220

(Cr,Fe)₂N_{1-x}

19-330

système hexagonal

a= 4,800 Å°

c= 4,462 Å°

d (Å°)	θ (°)	I/I ₁	hkl
2,399	18,74	16	110
2,233	20,19	40	002
2,113	21,39	100	111
1,634	28,15	35	112
1,387	33,76	25	300

CrN

11-65

système cubique
 $a = 4,140 \text{ \AA}$

d (A°)	θ (°)	I/I ₁	hkl
2,394	18,79	80	111
2,068	21,89	100	200
1,463	31,80	80	220

 β Cr₂N

35-803

d (A°)	θ (°)	I/I ₁	hkl
3,052	14,63	4	
2,405	18,69	15	
2,242	20,11	21	
2,120	21,32	100	
2,083	21,72	1	
1,888	24,10	1	
1,640	28,04	19	
1,486	31,25	1	
1,389	33,71	15	

Ni₃N

10-280

système hexagonal
 $a = 2,670 \text{ \AA}$
 $c = 4,306 \text{ \AA}$

d (A°)	θ (°)	I/I ₁	hkl
2,311	19,48	30	100
2,144	21,07	30	002
2,035	22,26	100	101
1,5760	29,28	50	102
1,333	35,33	80	110

ANNEXE 2 : Listing du programme de calcul de la contrainte maximale et de l'enfoncement Δ_{\max} pour un contact sphère-cupule.

```

10  Po=-3000
    ro=5000
    rb=11
    ri=10,5
    c=20
    nu=.3
    E=650
    epsilon=1
20  Po=Po*.159: PRINT "Po/(π*2)=",Po
25  inc=.1
30  PRINT "delta:":INPUT D1
31  cso=1

40  cost=((ri^2-rb^2+(ri-rb+D1)^2)/(2*ri*(ri-rb+D1)))

41  cos2o=cost

45  a=cos2o
50  bb=1
130  g=a:GOSUB 1000
    i=x
140  d=(bb-a)/c:o=c/2
150  g=g+d:GOSUB 1000:i=i+x*4
160  g=g+d:GOSUB 1000:i=i+2*x
170  o=o-1 : IF o<>0 THEN 150
180  g=bb:GOSUB 1000:i=i-x
185  i=d*i/3
190  PRINT "I=";i;"  delta:":D1

200  p=i
210  IF ABS(p-po)<=epsilon THEN 300
220  cso=SGN(inc)
    IF (D1=0) OR (p>0) THEN 241

    IF (po-p<=0) AND (D1< SQR(ri^2+rb^2) -ri+rb) THEN 240

230  IF (D1<0) THEN 240
    inc=-ABS(inc):GOTO 250
240  inc=ABS(inc):GOTO 250
241  inc=ABS(inc):PRINT "*"
250  IF SGN(inc)=cso THEN 270

260  inc=inc/2
270  D1=D1+inc
280  GO TO 40

```

```
300 b=Dl
    sigr=-1/(1-2*nu)+2/(1+nu)*(ro/(ri+b))^3/((ro/ri)^3-1)*E*b/ri
320 PRINT "sigma r=";sigr,"Delta=";Dl

330 INPUT "ri: ";ri:GOTO 25

1000 b= (SQR((g+1)/2)+SQR((rb/(ri-rb+Dl))^2-(1-g)/2))*(ri-rb+Dl)-ri
1001 sigr=-1/(1-2*nu)+2/(1+nu)*(ro/(ri+b))^3/((ro/ri)^3-1)*E*b/ri
1002 x=sigr*(ri+b)^2
1003 RETURN
```

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] D.H. BUCKLEY "Adhesion of metals to a clean iron surface studied with LEED and Auger emission" *Wear*, 20,(1972),89-103
- [2] D.TABOR "Wear. A critical synoptic view" *Wear of materials-ASME-* (1977), 1-11
- [3] S.M. SKINNER, R.L. SAVAGE, J.E. RUTZLER "Electrical phenomena in adhesion : I Electron atmospheres in dielectrics" *J. Appl. Phys.*,24,(1953),438-453
- [4] B.V. DERJAGIN, J.P. TOPOROV, I.N. ALIENKOVA, L.N. BURTAGAPANOVITCH "Investigation on the adhesion of polymer particles to the surface of a semi-conductor" *Journal of Adhesion*,4,(1972),65-71
- [5] H.LEIDHEISER, P.D. DECK "Chemistry of the metal/polymer interface region" *Science*, 241,(1988),1176-1181
- [6] A.I. SVIRIDYONOK, V.A. BELYI, V.A. SMURUGOV, V.G. SAVKIN "A study of transfer in frictional interaction of polymers" *Wear*,25,(1973),301-308
- [7] V.A. BELYI, V.G. SAVKIN, V.A. TRUK "Effect of counterface origin in tribochemical phenomena in metal/polymer contacts" *Eurotrib 85*, ed."La Société Française de Tribologie" Elsevier Science Publishers BV (1985),section 5.1.,1-5
- [8] J.F. ARCHARD "Contact and rubbing of flat surfaces" *J. Appl. Phys.*, 24,(1953),981-988
- [9] J.J. BIKERMAN "Adhesion in friction" *Wear*,39,(1976),1-13
- [10] R.P. STEIJN "The sliding surface of polytetrafluoroethylene, an investigation with the electron microscope" *Wear*,12,(1968),193-212
- [11] C.M. POOLEY, D. TABOR "Transfer of PTFE and related polymers in a sliding experiment" *Nature Phys. Sci.*,237,(1972),88-90
- [12] B.J. BRISCOE, A.K. POGOSIAN, D. TABOR "The friction and wear of high density polyethylene : the action of lead oxide and copper oxide fillers" *Wear*,27,(1974),19-34
- [13] M.K. KAR, S. BAHADUR "Micromechanism of wear at polymer-metal sliding interface" *Wear of Materials, ASME*, (1977),501-509
- [14] A.K. POGOSIAN "Wear mechanism and transfer film of polymers" *Eurotrib 85*, Ed. "La Société Française de Tribologie" Elsevier Science Publishers BV,(1985),541-543

- [15] D. DOTHEE, J.M. VIGOUREUX, M. CAMELOT "Application of attenuated total reflection (ATR) infrared spectroscopy to the study of microstructural changes in high density polyethylene during sliding friction" *Polym. Degradation Stab.*,22,(1988),161-174
- [16] K.J. BROWN, J.R. ATKINSON, D. DOWSON, V. WRIGHT "The wear of UHMWPE and preliminary study of its relation to the in vivo behaviour of replacement hip joints" *Wear*,40,(1976),255-264
- [17] H. NUSBAUM, R. ROSE, I. PAUL, A. CRUGNOLA, E. RADIN "Wear mechanism of UHMWPE in total hip prostheses" *J.Appl.Polym.Sci.*, 23,(1979), 777-789
- [18] J.R. ATKINSON, D. DOWSON, G.H. ISAAC, B.M. WROBLEWSKI "Laboratory wear tests and clinical observations of the penetration of femoral heads into acetabular cups in total replacement hip joints II : a microscopical study of the surfaces of Charnley polyethylene acetabular sockets" *Wear*,104,(1985),217-224
- [19] M. ZAKI, D. DOWSON "The influence of surface roughness and electrical potential upon the friction and wear of polyethylene" *Biomaterials and Clinical Applications*, Ed. A. Pizzocerrato, P.G. Marchetti, A; Ravaglioli, A.J.C. Lee, Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam,(1987),497-502
- [20] E. RABINOWICZ "Abrasive wear resistance as a materials test" *Lubr. Eng.*, (1977),378-381
- [21] J.T. HAGAN "Impossibility of fragmenting small particles : brittle-ductile transition" *J. Mater. Sci.*,16,(1981),2905-2911
- [22] D. DOWSON, S. TAHERI, N.C. WALLBRIDGE "The role of counterface imperfection in the wear of polyethylene" *Wear*,119,(1987),277-293
- [23] N.P. SUH "An overview of the delamination theory of wear" *Wear*,44,(1977),1-16
- [24] F.F. TAO "A study of oxidation phenomena in corrosive wear" *ASLE Trans.*,12,(1969),97-105
- [25] T.F.J. QUINN "Oxidational wear" *Wear*,18,(1971),413-419
- [26] H. ABD-EL-KADER, S.M. EL-RAGHY "Wear-corrosion mechanism of stainless steel in chloride meddia" *Corros. Sci.*,26 (8),(1986),647-653
- [27] MING-KAI TSE, N.P. SUH "Chemical effects in sliding wear of aluminium" *Wear*,44,(1977),145-162
- [28] Y. TREMOUREUX, A. CAUCHER, H. PEUVERGNE "Amélioration du comportement tribologique d'un couple frottant en ambiance d'eau" *Eurotrib 85*, Ed. "La Société Française de Tribologie", Elsevier Science Publishers B.V.,(1985),section 3.3.,1-7
- [29] A.B. IJZERMANS "Corrosive wear of chromium and steel in textile machinery" *Wear*,14,(1969),397-404
- [30] A. DESESTRET, G. VALLIER, G.H. WAGNER "Corrosion frottement des aciers inoxydables en milieu eau de mer" *Mécanique*,296/297,(1974),3-13

- [31] J.P. AUDOUARD, A. DESESTRET, G. VALLIER, P. GUIRALDENQ, D. TREHEUX "Etude des phénomènes d'usure et de frottement corrosion des aciers inoxydables" *Met. Corr. Indus.*,649,(1979),3-23
- [32] B.R. PEARSON, P.A. BROOK, R.B. WATERHOUSE "Influence of electrochemical potential on the wear of metals, particularly nickel" *Tribology Int.*,21(4),(1988),191-197
- [33] B.R. PEARSON, P.A. BROOK, R.B. WATERHOUSE "Fretting in aqueous media, particularly of roping steels in sea water" *Wear*,106,(1985),225-260
- [34] Y. NAERHEIM, M.W. KENDIG "The influence of electrochemical potential on wear" *Wear*,104,(1985),139-150
- [35] M.P. SHERWIN, D.E. TAYLOR, R.B. WATERHOUSE "An electrochemical investigation on fretting corrosion in stainless steel" *Corros. Sci.*,11,(1971),419-429
- [36] M. GODET, D. PLAY, D. BERTHE "An attempt to provide a uniform theory of tribology through load carrying capacity, transport and continuum mechanics" *J. Lubr. Technol.*,102,(1980),153-164
- [37] M. GODET "Extrapolation in tribology" *Wear*,77,(1982),29-44
- [38] M. GODET "The third body approach : a mechanical view of wear" *Wear*, 100,(1984),437-452
- [39] D. PLAY, M. GODET "Self-protection of high wear materials" *ASLE Trans.*, 22(1),(1979),56-64
- [40] C. COLLOMBIE, Y. BERTHIER, A FLOQUET, L. VINCENT, M. GODET "Fretting : load-carrying capacity of wear debris" *J. Tribology*,106,(1984),194-201
- [41] D. PLAY, M. BRENDLE, B. MONASSE, D. DOTHEE, C. ROQUES-CARMES "Frottement et usure du polyéthylène UHMWPE. Comportement du 3ème corps : rhéologie en fonction de la température et conditions aux limites" *Eurotrib 85*, Ed. "La Société Française de Tribologie" Elsevier Science Publishers B.V., (1985), section 5.1.3.,1-10
- [42] K. TANAKA, Y. UCHIYAMA, S. TOYOOKA "The mechanism of wear of polytetrafluoroethylene" *Wear*,23,(1973),153-172
- [43] M.K. KAR, S. BAHADUR "Micromechanism of wear at polymer-metal sliding interface" *Wear of Materials,ASME*,(1977),501-509
- [44] K. RACHEL MAKINSON, D. TABOR "The friction and wear of PTFE" *Proc. Roy. Soc. (London) Ser.A*,281,(1964),49-61
- [45] D.A. RIGNEY, J.P. HIRTH "Plastic deformation and sliding friction of metals" *Wear*,53,(1979),345-370
- [46] H. WILMAN "Abrasion and surface structure" *Wear*,14,(1969),249-254
- [47] P.J. BLAU "Interpretation of the friction and wear break-in behavior of metals in sliding contact" *Wear*,71,(1981),29-43

- [48] H. KRAUSE, E. OCALAN "The development of textures in metallic materials under tribological loading conditions" Eurotrib 85, Ed "La Société Française de Tribologie" Elsevier Science Publishers B.V.,(1985),section 5.4.4.,1-6
- [49] B.C. ARKLES, M.J. SCHIRESON "The molecular weight of PTFE wear debris" *Wear*,39,(1976),177-180
- [50] J. LINDHARD, M. SCHRAFF, H.E. SCHIOTT "Range concepts and heavy ion ranges" *Mat. Fys. Medd. Dan. Vid. Selsk.*,33(14),(1963),3-42
- [51] T. BARNAVON "Implantation d'azote des aciers : rôle de la fluence et de la température" Thèse Université Cl. Bernard,Lyon I, (1982)
- [52] P. SIGMUND "Theory of sputtering.I. Sputtering yield of amorphous and polycrystalline targets" *Phys. Rev.*,184(2),(1969),383-415
- [53] A. WITTKOWER, J.K. HIRVONEN "Some practical aspects of ion implantation for wear reduction" *Nucl.Inst.Phys.Res.*,B6,(1985),78-87
- [54] F.A. SMIDT, B.D. SARTWELL, S.N. BUNKER "U.S. Navy manufacturing technology program on ion implantation" *Mat.Sci.Eng.*,90,(1987),385-397
- [55] S. FAYEULLE "Etude microstructurale de l'usure des matériaux implantés d'ions d'azote" Thèse Ecole Centrale de Lyon (1984)
- [56] O.M. GOKTEPE "Multiple-energy ion implantation effects on distribution profiles : a Monte-Carlo case study" *Mater. Sci. Eng.*,69,(1985),13-20
- [57] W. JAGER "Displacement cascades in metals and their investigation by transmission electron microscopy" *J. Microsc. Spectrosc. Electron.*,6,(1981),437-462
- [58] M.M. GUIMAN, H.H. KINNEY "Molecular dynamic calculations of energetic displacement cascades" *J. Nucl. Mater.*,103/104,(1981),1319-1324
- [59] J.L. BRIMHALL, H.E. KINSSINGER, L.A. CHARLOT "Amorphous phase formation in irradiated intermetallic compounds" *Rad. Eff.*,77,(1983),273-293
- [60] E.M. SCHULSON "The ordering and disordering of solid solutions under irradiation" *J. Nucl. Mater.*,83,(1979),239-264
- [61] D.M. FOLLSTEADT "Metastable phase formation in ion-implanted metals" *Nucl. Inst. Meth.Phys.Res.*,B7/8,(1985),11-19
- [62] P. WAND, D.A. THOMPSON, W.W. SMELTZER "Implantation of Ni thin films and single crystals with Ag ions" *Nucl. Inst. Meth.Phys.Res.*,B7/8,(1985),97-102
- [63] C.W. WHITE, G.C. FARLOW, C.J. MAC HARGUE, P.S. SKILAD, M.P. ANGELINI, B.R. APPLETON "Formation of amorphous layers in Al₂O₃ by ion implantation" *Nucl. Inst. Meth.Phys.Res.*,B7/8,(1985),473-478
- [64] J.A. KNAPP, D.M. FOLLSTAEDT, B.L. DOYLE "Characterization of amorphous surface layers in Fe implanted with Ti and C" *Nucl. Inst. Meth.Phys.Res.*,B7/8,(1985),38-43
- [65] K. HOHMUTH, B. RAUSCHENBACH, A. KOLITSCH, E. RICHTER "Formation of compounds by metalloïd ion implantation in iron" *Nucl. Inst. Meth.Phys.Res.*,209/210,(1983),249-257

- [66] S.T. PICRAUX "Ion implantation in metals" *Ann.Rev.Mater.Sci.*,14, (1984), 335-372
- [67] S.T. PICRAUX, P.S. PEERCY "Ion implantation of surfaces" *Sci.Am.*, 252 (3),(1985),102-113
- [68] V. ASHWORTH, D. BAXTER, W.A. GRANT, R.P.M. PROCTER "The effect of ion implantation on the corrosion behaviour of pure iron-II. Chromium ion implantation" *Corros.Sci.*,16,(1976),775-786
- [69] B.S. COVINO, P.B. NEEDHAM, G.R. CONNER "Anodic polarization behavior of Fe-Ni alloys fabricated by ion implantation" *J.Electrochem.Soc.*,125(3), (1978),370-372
- [70] K.V. JATA, J. HAN, E.A. STARKE, K.O. LEGG "Ion implantation on fatigue crack initiation in Ti-24V" *Scr.Metall.*,17,(1983),479-483
- [71] R.G. VARDIMAN, R.A. KANT "The improvement of fatigue life in Ti-6Al-4V by ion implantation" *J.Appl.Phys.*,53(1),(1982),690-694
- [72] E.L. RADIN "Bilan de l'utilisation du polyéthylène en orthopédie" GRECO,Le Mont Saint Michel,10 et 11 Juin 1983,94
- [73] C. MICHAUD "Généralités sur le polyéthylène" GRECO,Le Mont Saint Michel,10 et 11 Juin 1983,76-86
- [74] J.P. TROTIGNON, J. VERDU, M. PIPERAUD, A. DOBRACZYNSKI "Précis de Matières Plastiques" AFNOR,4ème édition,40
- [75] J.H. DUMBLETON "Tribology of natural and artificial joints" *Tribology Series*,3,Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam, (1981)
- [76] C. RUMELHART, J.J. COMTET, J. BAHUAUD, B. MOYEN "The use of a hip simulator for pressure measurement at the interface of total hip prostheses" *Evaluation of Biomaterials*, Ed. G.D. Winter, J.L. Leray, K. de Groot, John Wiley and sons Ltd,(1980),157-165
- [77] A. CAPPOZO, L. CINI, A. PIZZOFERRATO, C. TRENTANI, S.S. CORTESI "Evaluation of hip arthroprostheses by means of body environment simulators" *J. Biomed. Mater. Res.*,11,(1977),657-669
- [78] H.A. Mc KELLOP, I.C. CLARKE "Degradation and wear of ultra-high-molecular-weight polyethylene" *Corrosion and Degradation of Implant Materials : Second Symposium*,ASTM STP 859,(1985),351-368
- [79] T.P. HOAR, D.C. MEARS "Corrosion-resistant alloys in chloride solutions : materials for surgical implants" *Proc.Roy.Soc. London Ser.A*294,(1966),486-510
- [80] P. SURY "Corrosion behaviour of cast and forged implant materials for artificial joints, particularly with respect to compound designs" *Corros.Sci.*,17,(1977),155-169
- [81] K.M. SPECK, A.C. FRAKER "Anodic polarization behaviour of Ti-Ni and Ti-6Al-4V in simulated physiological solutions" *J.Dent.Res.*,59(10),(1980),1590-1595

- [82] J.R. CAHOON, C.T.F. CHEUNG "The susceptibility of metallic surgical implant materials to crevice corrosion" *Canadian Metallurgical Quarterly*,21(3),(1982),289-292
- [83] A.A. TORRANCE "The metallography of worn surfaces and some theories of wear" *Wear*,50,(1978),169-182
- [84] A. MOUGINOT "Crack formation beneath sliding spherical punches" *J. Mater. Sci.*,22,(1987),989-1000
- [85] R. STRIBECK "Die Wesentlichen Eigenschaften der gleit und rollenlager" *VDI-Zeitschrift*,46,(1902),1341,1432,1463
- [86] D. DOWSON, G.R. HIGGINSON, A.V. WHITAKER "Elastohydrodynamic lubrication. A survey of isothermal solutions" *J. Mech. Eng. Soc.*,4,(1962),121-126
- [87] K.L. JOHNSON, J.A. GREENWOOD, S.Y. POON "A simple theory of asperity contact in elastohydrodynamic lubrication" *Wear*,19,(1972),91-108
- [88] G. BRANCHE, M. ROTHAN "Excitation spectrographique : décharge lumineuse" *Techniques de l'Ingénieur : Mesures et Analyses*,2715,1-12
- [89] H. HOCQUAUX, R. LEVEQUE "Analyse des surfaces par spectrométrie à décharge lumineuse. Application à la tribologie" *Galvano-Organo-Trait. Surf.*,550,(1984),837-841
- [90] L. OHANNESIAN "Analyse des surfaces par spectrométrie à décharge lumineuse : zone cathodique et rendement de pulvérisation" *Thèse Université Cl. Bernard,Lyon I*,(1986)
- [91] R. BERNERON, J. MANENC "Application de la spectrométrie à décharge lumineuse à l'analyse superficielle des aciers" *Mém. Scient. Rev. Mét.*,75(1),(1978),1-11
- [92] M. BRUNEL, F. DE BERGEVIN "Diffraction d'un faisceau de rayons X en incidence très rasante" *Acta Cryst.*,A42,(1986),299-303
- [93] E.S. MACHLIN, W.R. YANKEE "Friction of clean metals and oxides with special reference to titanium" *J.Appl.Phys.*,25(5),(1954),576-581
- [94] T.S. EYRE, H. ALSALIM "Effect of boronising on adhesive wear of titanium alloys" *Wear of materials,ASME*,(1977),344-349
- [95] J.M. WILLIAMS, R.A. BUCHANAN "Ion implantation of surgical Ti-6Al-4V" *Mater.Sci.Eng.*,69,(1985),237-246
- [96] R.A. BUCHANAN,E.D. RIGNEY,J.M. WILLIAMS "Wear-accelerated corrosion of Ti-6Al-4V and nitrogen-ion-implanted Ti-6Al-4V : mechanisms and influence of fixed-stress magnitude" *J.Biomed.Mater.Res.*,21,(1987),367-377
- [97] S.R. SHEPARD, N.P. SUH "The effects of ion implantation on friction and wear of metals" *J.Lubr.Technol.*,104,(1982),29-38
- [98] I.C. CLARKE, H.A. Mc KELLOP, P. Mc GUIRE, R. OKUDA, A. SARMIENTO "Wear of Ti-6Al-4V implant alloy and ultra high molecular weight polyethylene combinations" *Titanium Alloys in Surgical Implants,ASTM STP 796*,(1983),136-147

- [99] J.O. GALANTE, W. ROSTOKER "Wear in total hip prostheses" *Acta Orthop. Scand., Supplement, 145, (1973), 3-46*
- [100] W. ROSTOKER, J.O. GALANTE "Some new studies of the wear behaviour of ultra high molecular weight polyethylene" *J. Biomed. Mater. Res., 10, (1976), 303-310*
- [101] F.D. MATTHEWS, K.W. GREER, D.L. AMSTRONG "The effect of nitrogen ion implantation on the abrasive wear resistance of the Ti-6Al-4V/UHMWPE couple" *Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 55, (1986), 243-252*
- [102] ZHANG JIANQIANG, ZHANG XIAOZHONG, GUO ZINTANG, LI HENGDE "Comparison of wear resistance of ion implanted surgical Ti-6Al-4V with other alloys" *Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 55, (1986), 229-235*
- [103] D.A. MILLER, R.D. AINSWORTH, J.H. DUMBLETON, D. PAGE, E.H. MILLER, CHI SHEN "A comparative evaluation of the wear of ultra high molecular weight polyethylene abraded by Ti-6Al-4V" *Wear, 28, (1974), 207-216*
- [104] H. Mc KELLOP "Wear of artificial joint materials" *Eng. Med., 3, (1981), 123-136*
- [105] W. ROSTOKER, E.Y.S. LHAO, J.O. GALANTE "The appearances of wear on polyethylene. A comparison of in vivo wear surfaces" *J. Biomed. Mater. Res., 12, (1978), 317-335*
- [106] P. EYERER, M. KURTH, H.A. Mc KELLOP, T. MITTLMEIER "Characterization of UHMWPE hip cups run on joint simulators" *J. Biomed. Mater. Res., 21, (1987), 275-291*
- [107] R. CASTRO, L. SERAPHIN "Contribution à l'étude métallographique et structurale de l'alliage de titane TA6V" *Mémoires Scientifiques Rev. Métallurg., LXIII, 12, (1966), 1025-1058*
- [108] A. TANABE, T. NISHIMURA, M. FUKUDA, K. YOSHIDA, J. KIHARA "The formation of hot rolled texture in commercially pure titanium and Ti-6Al-4V alloy sheets" *Titanium '80, Science and Technology, Ed. H. Kimura et O. Izumi, Met. Soc. AIME, New York, (1980), 937-945*
- [109] T.R. BECK "Electrochemistry of freshly-generated titanium surfaces-I : Scraped-rotating disk experiments" *Electrochim. Acta, 18, (1973), 807-814*
- [110] M. POURBAIX "Atlas d'équilibres électrochimiques" *Centre Belge d'Etude de la Corrosion CEBELCOR, Gauthiers-Villars éd., Paris, (1963)*
- [111] I.I. PHILLIPS, P. POOLE, L.L. SHREIR "Hydride formation during cathodic polarization of Ti- I : Effect of current density on kinetics of growth and composition of hydride" *Corros. Sci., 12, (1972), 855-866*
- [112] R. HUTCHINGS "A TEM investigation of the structure of nitrogen-implanted Ti-6Al-4V" *Mater. Lett., 1(5-6), (1983), 137-140*
- [113] R. HUTCHINGS, W.C. OLIVER "A study of the improved wear performance of nitrogen-implanted Ti-6Al-4V", *Wear, 92, (1983), 143-153*
- [114] E.D. RIGNEY "The effect of nitrogen and carbon ion implantation on the corrosive-wear resistance of Ti-6Al-4V in serum solution" *Thèse de l'Université d'Alabama, Birmingham (USA), (1985)*

- [115] R. MARTINELLA, S. GIOVANARDI, G. CHEVALLARD, M. VILLARI, A. MOLINARI, C. TOSELLO "Wear behaviour of nitrogen-implanted and nitrided Ti-6Al-4V alloy" *Mat.Sci.Eng.*,69,(1985),247-252
- [116] R. MARTINELLA, G. CHEVALLARD, C. TOSELLO "Wear behaviour and structural characterization of nitrogen implanted Ti-6Al-4V alloy at different temperatures" *Mat.Res.Soc.Symp.Proc.*,27,(1984),711-716
- [117] K. HOHMUTH, B. RAUSCHENBACK "High fluence implantation of nitrogen ions into titanium" *Mat.Sci.Eng.*,69,(1985),489-499
- [118] D. FLECHE, J.P. GAUTHIER, J. PIVOT, J.A. ROGER "Variation en profondeur de la structure cristallographique de substrats de titane implantés en azote : étude corrélative par rétrodiffusion de particules α et microscopie électronique" *J.Microsc.Spectrosc.Electron.*,10,(1985),219-234
- [119] J.C. PIVIN, F. PONS, J. TAKADOUM, H.M. POLLOCK, G. FARGES "Study of the correlation between hardness and structure of nitrogen-implanted titanium surfaces" *J.Mater.Sci.*,22,(1987),1087-1096
- [120] A.M. DE BECDELIEVRE, Y. ARNAUD, N. MESBAHI, M. BRUNEL, J. DE BECDELIEVRE, M. ROMAND "Oxydation anodique de l'alliage de titane TA6V en milieu acide sulfurique 1M : influence de l'implantation d'ions azote" soumis à *J.Chim.Phys.* (Juin 1988)
- [121] J.M. MOLARIUS, A.S. KORHONEN, E.D. RISTOLAINEN "Ti-N phases formed by reactive ion plating" *J.Vac.Sci.Technol.*,A3(6),(1985),2419-2425
- [122] T. BARNAVON "Implantation d'azote dans les aciers : rôle de la fluence et de la température" Thèse de l'Université Cl.Bernard, Lyon I,(1982).
- [123] S. NAGAKURA, T. KUSUROKI, F. KAKIMOTO, Y. HIROTSU "Lattice parameter of the non-stoichiometric compound TiN_x " *J.Appl.Cryst.*,8,(1975),65-66
- [124] G. MAREST, N. MONCOFFRE, S. FAYEULLE "Nitrogen evolution study after wear in an implanted 42CD4 steel" *Application of Surface Science*,20,(1985),205-214
- [125] N. MONCOFFRE, M. BRUNEL, P. DEYDIER, J. TOUSSET "Grazing incidence X-ray diffraction of an AISI 1006 nitrogen implanted steel" *Surf.Interface Anal.*,9,(1986),139-143
- [126] Y. ARNAUD, M. BRUNEL, A.M. DE BECDELIEVRE, M. ROMAND, P. THEVENARD, M. ROBELET "Use of grazing incidence X-ray diffraction for the study of nitrogen implanted stainless steels" *Appl.Surf.Sci.*,26,(1986),12-26
- [127] S. FAYEULLE, D. TREHEUX "Friction and wear of nitrogen implanted austenitic stainless steel" *IBMM 86, Catania, Italy*,(1986)
- [128] Y. ARNAUD, M. BRUNEL "Application de la diffraction rasante (GIXD) à l'étude cinétique de l'implantation d'azote sur acier austénitique" *Analisis*,16(7),(1988),389-395
- [129] J.L. WHITTON, G.T. EWAN, M.M. FERGUSON, T. LAURSEN, I.V. MITCHELL, H.H. PLATTNER, M.L. SWANSON, A.V. DRIGO, G. CELOTTI,

- W.A. GRANT "Chromium nitride and martensite formation in nitrogen implanted single crystal stainless steel" *Mat.Sci.Eng.*,69,(1985),111-116
- [130] E. JOHNSON, A. JOHANSEN, L. SARHOLT-KRISTENSEN, H. ROY-POULSEN, A. CHRISTIANSEN "Ion implantation and martensitic transformation in a 17/7 stainless steel" *Nucl.Inst.Phys.Res.*,B7/8,(1985),212-218
- [131] E. JOHNSON, A. JOHANSEN, L. SARHOLT-KRISTENSEN, L. GRAABAEK, N. HAYASHI, I. SAKAMOTO "Mössbauer and TEM study of martensitic transformations in ion implanted 17/7 stainless steel" *Nucl.Inst.Phys.Res.*, B19/20,(1987),171-176
- [132] H. HONG, W.B. CARTER, R.F. HOCHMAN "Effect of nitrogen implantation on the oxidation behaviour of AISI 316 stainless steel" *Corros.Sci.*, 44(9),(1988),611-614
- [133] R.G. VARDIMAN "Wear improvement in Ti-6Al-4V by ion implantation" *Mat.Res.Soc.Symp.Proc.*,27,(1984),699-704
- [134] D. FLECHE, J.P. GAUTHIER, P. KAPSA "Implantation d'azote et de soufre dans l'alliage TA6V : comportement en frottement" *Eurotrib 85*,ed. "La Société Française de Tribologie"Elsevier Science Publishers BV,(1985),section 1.4.,1-7
- [135] F. PONS, J.C. PIVIN, G. FARGES "Inhibition of tribo-oxidation preceding wear, by single-phased TiN_x films formed by ion implantation into Ti-6Al-4V" *J.Mater.Res.*,2(5),(1987),580-587
- [136] 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
- [137] P. SIOSHANSI, R.W. OLIVER, F.D. MATTHEWS "Wear improvement of surgical alloys by ion implantation" *J.Vac.Sci.Technol.*,A3(6),(1985),2670-2674
- [138] D. MARTINELLA, S. GIOVANARDI, G. PALOMBARINI, M. CORCHIA, P. DELOGU, R. GIORGI, C. TOSELLO "Wear behaviour of the couple polyethylene Ti-6Al-4V : effects of the metallic surface preparation and nitrogen implantation" *IBMM 86,Catagnia,Italy*,(9-13 Juin 1986)
- [139] D.L. BARTEL, A.H. BURSTEIN, M.D. TODA, D.L. EDWARDS "The effect of conformity and plastic thickness on contact stresses in metal-backed plastic implants" *J.Biomed.Eng.*,107,(1985),193-199
- [140] J.L. FLAVENOT, S. PARENT-SIMONIN "Le grenailage de précontrainte : application aux fontes à graphite nodulaire" *Fonderie Fondateur Aujourd'hui*, 66,(1987),11-23
- [141] S. FAYEULLE, D. TREHEUX "Friction and wear of nitrogen-implanted austenitic stainless steel" *IBMM 86, Catania, Italy*,(1986)
- [142] S. FAYEULLE, D. TREHEUX, N. MONCOFFRE "Microstructure et frottement d'un acier à roulement implanté d'ions azote" *J.Chimie Physique*,84(2), (1987), 335-340
- [143] H. DIMIGEN, K. KOBBS, R. LEUTENECKER, H. RYSSEL, P. EICHINGER "Wear resistance of nitrogen-implanted steels" *Mat.Sci.Eng.*,69,(1985),181-190

- [144] N. MONCOFFRE "Nitrogen impantation into steels" *Mat.Sci.Eng.*,90,(1987),99-109
- [145] G. MAREST, N. MONCOFFRE, S. FAYEULLE "Nitrogen evolution study after wear in an implanted 42 CD 4 steel" *Appl.Surf.Sci.*,20,(1985), 205-214
- [146] S. FAYEULLE "Tribological behaviour of nitrogen-implanted materials" *Wear*,107,(1986),61-70
- [147] T.J. SOMMERER, E.B. HALE, K.W. BURRIS, R.A. KOHSER "Characterization of wear modes in ion-implanted steel from Auger measurements" *Mat.Sci.Eng.*,69,(1985),149-154
- [148] S. RAUD "Etude microstructurale et tribologique d'aciers inoxydables traités par implantation d'ions légers et mélange ionique dynamique" Thèse Université de Poitiers,(1989)
- [149] J.T.A. POLLOCK, M.D. SCOTT, M.J. KENNY, P.J.K. PATERSON, C.J. VEITCH "Concentration/depth profiling and wear resistance of nitrogen implanted steels" *Appl.Surf.Sci.*,22/23,(1985),128-135
- [150] J.T.A. POLLOCK, R.A. CLISSOD, P.J. PATERSON,C.J. VEITCH "Nitrogen implanted steels-aspects of oxidation and diffusion during wear" *Nucl.Inst.Meth.Phys.Res.*,B19/20,(1987),263-267
- [151] B.L. DOYLE, D.M. FOLLSTAEDT, S.T. PICRAUX, F.G. YOST, L.E. POPE, J.A. KNAPP "Nuclear microprobe analysis of wear tracks on 14N-implanted steels" *Nucl.Inst.Meth.Phys.Res.*,B7/8,(1985),166-170
- [152] T.F.J. QUINN, D.M. ROWSON, J.L. SULLIVAN "Application of the oxidational theory of mild wear to the sliding wear of low alloy steel" *Wear*, 65,(1980),1-20
- [153] G. BOMBARA, M. CAVALLINI, G. DEARNALEY, P.D. GOODE, R. FRATESI "The effect of ion implantation on the resistance of 316L stainless steel to crevice corrosion" *Surf.Technol.*,18,(1983),21-30
- [154] R. BANDY, D. VAN ROOYEN "Pitting-resistant alloys in highly concentrated chloride media" *Corrosion*,6(39),(1983),227-235
- [155] R. BANDY, D. VAN ROOYEN "Properties of nitrogen containing stainless alloy designed for high resistance to pitting" *Corrosion* 84, 2-6 Avril 1984, New Orleans, Louisiana (USA)
- [156] J.W. OLDFIELD "Crevice corrosion of stainless steels-the importance of crevice geometry and alloy composition" *Cercle d'Etude des Métaux*, St-Etienne (France),XIV-9(1980),19.1-19.11
- [157] A. DESESTRET "Corrosion localisée des aciers inoxydables dans l'eau de mer" *Matériaux et Techniques*, Juillet-Août,(1986),317-324

PUBLICATIONS

- [P1] A.PICHAT, J.RIEU, C.CHABROL, A.RAMBERT "Effet de l'implantation ionique sur la résistance à l'usure et à la fatigue de matériaux pour applications orthopédiques" Proceed.Colloque international sur les matériaux résistants à l'usure. Ed. Cercle d'Etude des Métaux, Saint-Etienne, EV-14, (1987), 9.1-9.12
- [P2] A.PICHAT, J.RIEU, C.CHABROL, R.LEVEQUE, A.RAMBERT, G.BOUSQUET "Effet d'un traitement de surface par implantation ionique sur les matériaux pour prothèses osseuses" Innov. Tech. Biol. Med., vol. 9, n° 5, (1988), 513-524
- [P3] L.M.RABBE "Etude du comportement en frottement -corrosion du couple métal-polymère. Effets des traitements de surface par implantation d'ions" Diplôme d'Etudes Approfondies de Sciences des Matériaux et Métallurgie, Ecole des Mines de Saint-Etienne/Institut National Polytechnique de Grenoble, Septembre 1989.
- [P4] A.PICHAT, L.M.RABBE, J.RIEU, C.CHABROL, R.LEVEQUE, G.BOUSQUET, A.RAMBERT "Ion implantation on metal and polymer component for joint prostheses" 8th European Conference on Biomaterials, European Society for Biomaterials, Hiedelberg, 7-9 Septembre 1989
- [P5] A.PICHAT, L.M.RABBE, J.RIEU, C.CHABROL, R.LEVEQUE, G.BOUSQUET, A.RAMBERT "Effect of ion implantation on the titanium alloy-polyethylene friction couple in joint prostheses." Euromat 89, Federation of European Materials Societies, Aix La Chapelle, 22-24 Nov. 1989
- [P6] A.PICHAT, L.M.RABBE, J.RIEU, C.CHABROL, M.ROBELET, M.BRUNEL "Nitrogen and oxygen ion implantation on titanium alloys : structural modifications and tribological properties." Proceed. International Conference on Titanium & Aluminium, Ed. IITT-International, Paris, (1990), 71-75
- [P7] A.PICHAT, L.M.RABBE, J.RIEU, , A.RAMBERT, C.CHABROL, M.ROBELET "Effect of ion implantation on the titanium alloy/ 316L stainless steel - polyethylene friction couples running in joint prostheses." European Materials Research Society, Symposium D : Metallurgical Coatings and Materials Surface Modifications, Strasbourg, 29 Mai-1^{er} Juin 1990 A paraître dans Surface and Coatings Technology
- [P8] J.RIEU, A.PICHAT, L.M.RABBE, C.CHABROL, M.ROBELET "Deterioration mechanisms of joint prosthesis materials. Several solutions by ion implantation surface treatments" Biomaterials,11,(1990),51-54



ECOLE NATIONALE SUPERIEURE
DES MINES DE SAINT-ETIENNE

ECOLE NATIONALE SUPERIEURE
DES MINES DE PARIS

N° D'ORDRE : 44TD
ANNEE : 1990

Nom : NEDELEC épouse PICHAT Anne

Titre de la thèse : Etude du couple métal-polymère pour applications orthopédiques.
Influence d'un traitement de surface par implantation ionique.

Spécialité : Sciences et Génie des matériaux.

Mots clés :

- frottement	- biomatériaux
- frottement-corrosion	- TA6V
- usure	- 316L
- implantation ionique	- UHMWPE

Résumé :

Le comportement en frottement et usure de deux couples tribologiques, TA6V/UHMWPE et 316L/UHMWPE, est étudié en vue de leur utilisation comme composants des parties frottantes de prothèses articulaires. Un traitement par implantation d'ions azote est effectué sur l'antagoniste métallique. La connaissance des nouvelles phases formées et la compréhension des mécanismes de réduction de l'usure sont alors recherchées.

En ce qui concerne l'alliage de titane, l'amorçage du mécanisme d'usure du métal non traité est la conséquence de la rupture locale de l'oxyde passif. Le comportement des particules d'oxyde dans le contact contrôle l'usure ultérieure des pièces. Les principales phases produites par implantation d'ions azote sur le TA6V sont: la solution solide de Ti alpha enrichie en azote, l'oxy-nitride cubique $Ti(N_x, O_y)$, le nitride TiN_x et l'oxyde TiO_x . La solution solide semble être la structure optimale pour le frottement du TA6V contre le UHMWPE, dans une configuration s'approchant de celle de la hanche.

Dans le cas de l'acier inoxydable, le mécanisme de dégradation de la surface métallique est proche de celui de la corrosion par crevasse, activé par le frottement. L'implantation d'ions azote sur le 316L entraîne, suivant les paramètres de l'implantation, la formation de nombreux composés : nitrures de chrome, nitrures de fer, nitrures de nickel et oxydes de fer. Des transformations martensitiques sont aussi relevées. Une réduction de l'usure par frottement-corrosion est alors mesurée.